

DIN EN 15308

ICS 13.030.10; 13.030.20; 13.080.10

Ersatz für
DIN EN 15308:2008-05

**Charakterisierung von Abfällen –
Bestimmung ausgewählter polychlorierter Biphenyle (PCB) in festem
Abfall mittels Gaschromatographie mit Elektroneneinfang-Detektion oder
massenspektrometrischer Detektion;
Deutsche Fassung EN 15308:2016**

Characterization of waste –

Determination of selected polychlorinated biphenyls (PCB) in solid waste by gas
chromatography with electron capture or mass spectrometric detection;

German version EN 15308:2016

Caractérisation des déchets –

Détermination de polychlorobiphényles (PCB) sélectionnés dans les déchets solides par
chromatographie en phase gazeuse avec détection par capture d'électrons ou spectrométrie
de masse;

Version allemande EN 15308:2016

Gesamtumfang 51 Seiten

DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (EN 15308:2016) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 444 „Prüfverfahren für die umweltbezogene Charakterisierung fester Matrices“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom NEN (Niederlande) gehalten wird.

Das zuständige nationale Normungsgremium ist der Arbeitskreis NA 119-01-02-02-05 AK „Organische Analytik“ im Unterausschuss NA 119-01-02-02 UA „Chemische und physikalische Verfahren“ im DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW).

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

Für die in diesem Dokument zitierten Internationalen Normen wird im Folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen hingewiesen, wobei die EN-ISO-Normen nur dann genannt sind, wenn sie nicht als DIN-EN-ISO-Normen mit gleicher Nummer veröffentlicht sind:

ISO 11464 siehe DIN 19747

ISO 14507 siehe DIN 19747

ISO 22892 siehe DIN EN ISO 22892

Änderungen

Gegenüber DIN EN 15308:2008-05 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) neues Verfahren zur Berechnung für die Abschätzung des PCB-Gesamtgehaltes in normativen Anhang D hinzugefügt;
- b) die Norm wurde redaktionell überarbeitet.

Frühere Ausgaben

DIN EN 15308: 2008-05

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

- [1] DIN 19747, *Untersuchung von Feststoffen — Probenvorbehandlung, -vorbereitung und -aufarbeitung für chemische, biologische und physikalische Untersuchungen*
- [2] DIN EN ISO 22892, *Bodenbeschaffenheit — Anleitungen für die Identifizierung von Zielverbindungen durch Gaschromatographie und Massenspektrometrie*

Deutsche Fassung

Charakterisierung von Abfällen —
Bestimmung ausgewählter polychlorierter Biphenyle (PCB) in
festem Abfall mittels Gaschromatographie mit
Elektroneneinfang-Detektion oder massenspektrometrischer
Detektion

Characterization of waste —
Determination of selected polychlorinated biphenyls
(PCB) in solid waste by gas chromatography with
electron capture or mass spectrometric detection)

Caractérisation des déchets —
Détermination de polychlorobiphényles (PCB)
sélectionnés dans les déchets solides par
chromatographie en phase gazeuse avec détection par
capture d'électrons ou spectrométrie de masse

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 21. September 2016 angenommen.

Die CEN-Mitglieder sind gehalten, die CEN/CENELEC-Geschäftsordnung zu erfüllen, in der die Bedingungen festgelegt sind, unter denen dieser Europäischen Norm ohne jede Änderung der Status einer nationalen Norm zu geben ist. Auf dem letzten Stand befindliche Listen dieser nationalen Normen mit ihren bibliographischen Angaben sind beim Management-Zentrum des CEN-CENELEC oder bei jedem CEN-Mitglied auf Anfrage erhältlich.

Diese Europäische Norm besteht in drei offiziellen Fassungen (Deutsch, Englisch, Französisch). Eine Fassung in einer anderen Sprache, die von einem CEN-Mitglied in eigener Verantwortung durch Übersetzung in seine Landessprache gemacht und dem Management-Zentrum mitgeteilt worden ist, hat den gleichen Status wie die offiziellen Fassungen.

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



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

CEN-CENELEC Management-Zentrum: Avenue Marnix 17, B-1000 Brüssel

Inhalt

	Seite
Einleitung	5
1 Anwendungsbereich	6
2 Normative Verweisungen	6
3 Begriffe	6
4 Kurzbeschreibung	7
5 Reagenzien	8
5.1 Allgemeines	8
5.2 Reagenzien für die Extraktion und das Trocknen	8
5.3 Reagenzien für die Reinigungsverfahren	8
5.4 Reagenzien für die gaschromatographische Analyse	10
5.5 Standardverbindungen	10
5.5.1 Kalibrierstandards	10
5.5.2 Interne Standards und Injektionsstandards	10
6 Geräte	11
6.1 Extraktions- und Reinigungsverfahren	11
6.1.1 Allgemeines	11
6.1.2 Extraktionsverfahren	11
6.1.3 Reinigungsverfahren	12
6.2 Gaschromatograph	12
6.3 Kapillarsäulen	12
7 Sicherheitsvorkehrungen	13
8 Interferenzen	13
9 Lagerung der Proben	13
10 Vorbehandlung	13
10.1 Allgemeines	13
10.2 Trocknung	13
10.3 Korngrößenverringern	14
11 Durchführung	14
11.1 Blindwertbestimmung	14
11.2 Extraktion	14
11.2.1 Extraktion durch Schütteln oder Ultraschall	14
11.2.2 Soxhlet-Extraktion	15
11.3 Reinigung	15
11.3.1 Allgemeines	15
11.3.2 Reinigung mit Aluminiumoxid	15
11.3.3 Reinigung mit Silica-Kartusche	16
11.3.4 Reinigung mit Silica/H ₂ SO ₄	16
11.3.5 Reinigung mit Florisil	16
11.3.6 Reinigung mit TBA	16
11.3.7 Reinigung mit pyrogenem Kupfer	16
11.3.8 Reinigung mit AgNO ₃ /Silica	17
11.3.9 Reinigung durch DMSO/ <i>n</i> -Hexan-Verteilung	17

11.3.10	Reinigung mit Benzensulfonsäure/Silica-Kartusche	17
11.4	Gaschromatographische Analyse	18
11.4.1	Allgemeines	18
11.4.2	Optimieren des Gaschromatographen	18
11.4.3	Detektoren	18
11.4.4	Überprüfen des Leistungsvermögens des Verfahrens	19
11.4.5	GC-MS-Bestimmung	20
11.4.6	GC-ECD-Bestimmung	22
12	Berechnung	23
13	Prüfbericht	23
Anhang A	(informativ) Verfahrenskenndaten	24
A.1	Allgemeines	24
A.2	Art der Proben und Probenvorbereitung	24
A.3	Homogenität und Stabilität	25
A.4	Extraktion	26
A.5	Reinigung	26
A.6	Detektor	26
A.7	PCB-Standardlösung	26
Anhang B	(informativ) Beispiele für GC-MS-Chromatogramme einer Kalibrierstandardlösung und einer kontaminierten Bodenprobe	29
Anhang C	(informativ) Beispiele für GC-ECD-Chromatogramme einer Kalibrierstandardlösung und einer Kabelschredderprobe	36
Anhang D	(informativ) Verfahren zur Berechnung für die Abschätzung des PCB-Gesamtgehaltes	38
Anhang E	(informativ) Zusammenfassung der allgemeinen Anforderungen und Empfehlungen	48
Literaturhinweise		49

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (EN 15308:2016) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 444 „Umweltbezogene Charakterisierung“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom NEN gehalten wird.

Diese Europäische Norm muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis April 2017, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis April 2017 zurückgezogen werden.

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

Dieses Dokument ersetzt EN 15308:2008.

Entsprechend der CEN-CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen: Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, Schweiz, Slowakei, Slowenien, Spanien, Tschechische Republik, Türkei, Ungarn, Vereinigtes Königreich und Zypern.

Einleitung

Polychlorierte Biphenyle (PCB) werden in großem Umfang als Additive bei industriellen Anwendungen eingesetzt, wo chemische Stabilität erforderlich ist. Diese Stabilität wiederum verursacht Umweltprobleme, wenn PCB schließlich in die Umwelt abgegeben werden. Da einige dieser PCB-Verbindungen in hohem Maß giftig sind, wird ihre Anwesenheit in der Umwelt (Luft, Wasser, Boden, Sediment und Abfall) regelmäßig überwacht und kontrolliert. Gegenwärtig wird die Bestimmung von PCB in diesen Matrices in den meisten Routinelaboren im Anschluss an die vorangehenden Schritte für Probenahme, Vorbehandlung, Extraktion, Reinigung durch Messung spezifischer PCB mittels Gaschromatographie mit massenspektrometrischer Detektion (GC-MS) oder Gaschromatographie mit Elektroneneinfang-Detektor (GC-ECD) durchgeführt.

Diese Europäische Norm enthält keine einzelne mögliche Arbeitsweise, da die unterschiedlichen Matrices und mögliche interferierende Verbindungen berücksichtigt werden. Mehrere Optionen sind möglich, insbesondere in Bezug auf die Reinigung. Der Nachweis ist sowohl mit Elektroneneinfang als auch mit Massenspektrometer möglich. Es werden zwei Extraktionsverfahren und neun Reinigungsverfahren beschrieben. Die Anwendung von internen und Injektions-Standards wird beschrieben, um eine interne Prüfung bezüglich der Wahl des Extraktions- und Reinigungsverfahrens zu haben. Diese Europäische Norm wurde für sieben feste Abfälle, die üblicherweise mit PCB belastet sind (Bauschutt, Kabelschredder, kontaminierter Boden, Elektronikschrott, Abfall von Dichtungsmasse, Schredderleichtfraktion und Abfallholz), validiert. Daten zur Validierung sind in Anhang A (informativ) aufgeführt.

1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm legt ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung von sieben polychlorierten Biphenyl-Kongeneren (PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-118, PCB-138, PCB-153 und PCB-180) in festem Abfall unter Anwendung der hochauflösenden Gaschromatographie mit Elektroneneinfang- oder massenspektrometrischer Detektion fest. Der Inhalt dieser Norm entspricht grundsätzlich dem der horizontalen PCB-Norm und ist daher auch auf Boden, Schlamm und behandelten biogenen Abfall anwendbar. Die Detektion und die Quantifizierungsgrenzen in diesem Verfahren sind von der Probenaufnahme, dem Interferenzniveau sowie den instrumentellen Beschränkungen abhängig. Unter den in dieser Norm festgelegten Bedingungen können typischerweise Mindestmengen einzelner PCB-Kongenerer von 0,01 mg/kg Trockenmasse oder darüber bestimmt werden, wenn keine Interferenzen vorliegen.

ANMERKUNG Für die Analyse von PCB in Isolierflüssigkeiten, Mineralölerzeugnissen, Gebrauchttölen und wässrigen Proben wird jeweils auf EN 61619, EN 12766-1 und EN ISO 6468 verwiesen.

Das Verfahren darf auf die Analyse weiterer, nicht im Anwendungsbereich festgelegter, PCB-Kongenerer angewendet werden, seine Anwendbarkeit sollte jedoch mit geeigneten laborinternen Validierungsuntersuchungen nachgewiesen werden.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente, die in diesem Dokument teilweise oder als Ganzes zitiert werden, 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 12766-1, *Mineralölerzeugnisse und Gebrauchttöle — Bestimmung von PCBs und verwandten Produkten — Teil 1: Trennung und Bestimmung von ausgewählten PCB Congeneren mittels Gaschromatographie (GC) unter Verwendung eines Elektroneneinfang-Detektors (ECD)*

EN 12766-2, *Mineralölerzeugnisse und Gebrauchttöle — Bestimmung von PCBs und verwandten Produkten — Teil 2: Berechnung des Gehaltes an polychlorierten Biphenylen (PCB)*

EN 14346, *Charakterisierung von Abfällen — Berechnung der Trockenmasse durch Bestimmung des Trockenrückstandes oder des Wassergehaltes*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

3.1 polychloriertes Biphenyl PCB

Biphenyl, das ein bis zehn Chloratome als Substituenten enthält

3.2 Kongener

Teil derselben Art, Klasse oder Gruppe von Chemikalien

Anmerkung 1 zum Begriff: Jedes der zweihundertneun einzelnen PCB.

Anmerkung 2 zum Begriff: Die Kongener-Nummern nach IUPAC dienen der einfachen Identifizierung; sie repräsentieren nicht die Reihenfolge der chromatographischen Elution.

3.3

Kalibrierstandard

aus einem Sekundärstandard und/oder Stammlösungen nativer polychlorierter Biphenyl-Kongenere (PCB) hergestellte Lösung, angewendet zur Kalibrierung des Responses des Geräts in Bezug auf die Analytkonzentration

3.4

interner Standard

$^{13}\text{C}_{12}$ -markiertes oder anderes PCB, das wahrscheinlich nicht in Abfallproben vorliegt und diesen vor der Extraktion hinzugefügt wird, um den PCB-Anteil zu quantifizieren

3.5

Injektionsstandard

$^{13}\text{C}_{12}$ -markiertes oder anderes PCB, das wahrscheinlich nicht in Abfallproben vorliegt und dem Probenextrakt vor der Injektion in den Gaschromatographen hinzugefügt wird, um die Variabilität des Geräteresponses und die Wiederfindungsrate der internen Standards zu überwachen

3.6

kritisches Paar

Congener-Paar, das bis zu einem festgelegten Grade aufgetrennt werden muss (z. B. $R = 0,5$) um sicherzustellen, dass die chromatographische Trennung die Mindestqualitätskriterien erfüllt

3.7

Auflösung

R_s

Differenz der Retentionszeiten zwischen den Maxima der beiden Peaks i und j , die das kritische Paar bilden, geteilt durch das arithmetische Mittel der Peakbreiten von i und j an der Basis, berechnet wie folgt:

$$R_s = \frac{2(t_{Rj} - t_{Ri})}{(w_{bi} + w_{bj})} \quad (1)$$

Dabei ist

t_{Rj} und t_{Ri} die Retentionszeiten der beiden Peaks i und j (s) sowie

w_{bi} und w_{bj} die Peakbreiten von i und j (s) an der Basis.

4 Kurzbeschreibung

Unter Anwendung eines geeigneten Extraktionsverfahrens (z. B. Schütteln, Soxhlet, Ultraschall) wird mit einem Gemisch aus organischen Lösemitteln eine geeignete Prüfmenge extrahiert, anschließend wird mit Wasser eine Phasentrennung vorgenommen, und die organische Schicht wird abgetrennt. Die erhaltenen Extrakte werden eingengt und, wenn erforderlich, gereinigt. Proben-Reinigungsverfahren können die Behandlung mit Schwefelsäure, die Dimethylsulfoxid/ n -Hexan-Verteilung und die Säulenchromatographie auf Aluminiumoxid und Silica umfassen. Für das Entfernen des Schwefels kann, falls erforderlich, Tetrabutylammoniumsulfat (TBA) oder Kupfer verwendet werden. Der Extrakt wird durch Gaschromatographie mit massenspektrometrischer (GC-MS) oder Elektroneneinfang-Detektion (GC-ECD) analysiert. Im Falle der GC-MS-Analyse wird die quantitative Bestimmung mit dem Isotopen-Verdünnungsverfahren durchgeführt. Im Falle der GC-ECD werden die Extrakte unter Anwendung von zwei Säulen mit unterschiedlicher Polarität analysiert. Die quantitative Bestimmung wird nach dem Verfahren der internen Standards durchgeführt.

Bei Kunststoffschredder sollte für die Extraktion ein reines, unpolares Lösemittel verwendet werden, um das Auflösen der Polymermatrix so weit wie möglich zu verhindern.

5 Reagenzien

5.1 Allgemeines

Alle Reagenzien müssen von anerkannter Analysenreinheit sein. Mithilfe einer Blindwertbestimmung nach 11.1 ist die Reinheit der verwendeten Reagenzien zu prüfen.

5.2 Reagenzien für die Extraktion und das Trocknen

5.2.1 Aceton (2-Propanon), $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$.

5.2.2 Hexanähnliche Lösemittel mit einem Siedebereich von 36 °C bis 98 °C, z. B. Petrolether, *n*-Hexan, *n*-Heptan.

5.2.3 Wasserfreies Natriumsulfat, für mindestens 6 h auf 550 °C $\pm$ 20 °C aufgeheizt, dann im Ofen auf etwa 200 °C abgekühlt und schließlich in einem Exsikkator, der Magnesiumperchlorat oder ein sonstiges geeignetes Trockenmittel enthält, auf Umgebungstemperatur abgekühlt.

Das wasserfreie Natriumsulfat ist in einem sorgfältig geschlossenen Behälter aufzubewahren.

5.3 Reagenzien für die Reinigungsverfahren

5.3.1 Reinigung mit Aluminiumoxid:

5.3.1.1 Für die Reinigung von Probenextrakten kann eine von zwei Aluminiumoxidarten, sauer oder basisch, verwendet werden:

- saures Aluminiumoxid, durch Aufheizen auf 130 °C über eine Dauer von mindestens 12 h aktivieren;
- basisches Aluminiumoxid, durch Aufheizen auf 600 °C über eine Dauer von mindestens 24 h aktivieren.

Für die Herstellung des deaktivierten Aluminiumoxides wird dieses mit 10 % Wasser deaktiviert. Zu 90 g Aluminiumoxid (5.3.1.1) 10 g Wasser hinzugeben. Schütteln, bis sich alle Klumpen aufgelöst haben. Vor dem Gebrauch ist das Aluminiumoxid für etwa 16 h in einem luftdicht abgeschlossenen Behälter zu konditionieren.

ICN Alumina Super I oder ein gleichwertiges Aluminiumoxid darf ohne Aktivierung angewendet werden.

5.3.2 TBA-Sulfit-Reagenz für das Entfernen des Schwefels:

5.3.2.1 Tetrabutylammonium-Reagens (TBA-Sulfit-Reagens): eine Tetrabutylammonium-Hydrogensulfat-Lösung in einem Gemisch, das zu gleichen Teilen aus Wasser und 2-Propanol besteht, $c((\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NHSO}_4) = 0,1 \text{ mol/l}$, mit Natriumsulfit sättigen.

Für 100 ml Lösung sollten 25 g Natriumsulfit ausreichen.

5.3.3 Pyrogenes Kupfer für das Entfernen des Schwefels:

WARNUNG — Pyrogenes Kupfer kann sich spontan entzünden. Es sollten geeignete Sicherheitsmaßnahmen eingeleitet werden.

5.3.3.1 Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

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

5.3.3.3 Zinkgranulat, Zn, Korngröße 0,3 mm bis 1,4 mm.

5.3.3.4 Wässrige Lösung eines anionischen Tensides (z. B. Massenkonzentration m/V von 35 % an Natriumsalz der *n*-Dodecan-1-Sulfonsäure ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_3\text{Na}$)).

5.3.3.5 Sauerstofffreies Wasser.

5.3.4 Silica – Reinigung mit Silbernitrat:

5.3.4.1 Silicagel, Korngröße 60 μm bis 200 μm .

5.3.4.2 Silbernitrat, AgNO_3 .

5.3.4.3 Herstellung von mit Silbernitrat imprägniertem Silicagel.

10 g AgNO_3 in 40 ml Wasser auflösen und dieses Gemisch in Teilmengen zu 90 g Silica geben. Das Gemisch schütteln, bis es homogen ist, und 30 min stehen lassen. Das Gemisch bei 70 °C in einen Trockenofen geben. Die Temperatur innerhalb von 5 h von 70 °C auf 120 °C erhöhen. Das Gemisch für 15 h bei 125 °C aktivieren. Das Gemisch in Braunglasflaschen lagern.

5.3.5 Handelsübliche Benzensulfonsäure/Silicagel-Kartuschen, 3 ml.

5.3.6 Dimethylsulfoxid/*n*-Hexan-Verteilung:

5.3.6.1 Dimethylsulfoxid (DMSO).

5.3.6.2 *n*-Hexan, C_6H_{14} .

5.3.7 Reinigung mit Schwefelsäure:

5.3.7.1 Schwefelsäure, H_2SO_4 , 95%ig bis 97%ig.

5.3.8 Reinigung mit Silicagel/Schwefelsäure:

5.3.8.1 Silica/ H_2SO_4 44 %: 28 g aktiviertes Silica und 22 g Schwefelsäure in einen Kolben geben, mit einem Stopfen luftdicht verschließen und gründlich schütteln, bis sich alle Agglomerate aufgelöst haben.

5.3.8.2 Silica/ NaOH 33 % 1 mol/l: 33,5 g aktiviertes Silica und 16,5 g 1 mol/l NaOH in einen Kolben gießen, mit einem Stopfen luftdicht verschließen und gründlich schütteln, bis sich alle Agglomerate aufgelöst haben.

5.3.9 Handelsübliche Silica-Kartuschen, 3 ml oder 6 ml.

5.3.10 Reinigung mit Florisil:

5.3.10.1 Florisil®¹⁾, 100 mesh bis 200 mesh, aktiviert durch Erhitzen auf 600 °C für mindestens 2 h.

5.3.10.2 Iso-Octan, C_8H_{18} .

1) Florisil® ist eine Herstellerbezeichnung für eine speziell aufbereitete Diatomeenerde, die überwiegend aus wasserfreiem Magnesiumsilikat besteht. Diese Angabe dient nur zur Unterrichtung der Anwender dieser Europäischen Norm und bedeutet keine Anerkennung des genannten Produktes durch CEN. Gleichwertige Produkte dürfen verwendet werden, wenn sie nachweisbar zu vergleichbaren Ergebnissen führen.

5.3.10.3 Iso-Octan/Toluol 95/5.

5.4 Reagenzien für die gaschromatographische Analyse

5.4.1 Arbeitsgase für die Gaschromatographie, von hoher Reinheit und entsprechend den Spezifikationen des Herstellers.

5.5 Standardverbindungen

5.5.1 Kalibrierstandards

Die folgenden PCB für die Kalibrierung verwenden:

- PCB-28: 2,4,4'-Trichlorbiphenyl (CAS-Nummer: 7012-37-5);
- PCB-52: 2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl (CAS-Nummer: 35693-99-3);
- PCB-101: 2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl (CAS-Nummer: 37680-37-2);
- PCB-118: 2,3',4,4',5-Pentachlorbiphenyl (CAS-Nummer: 31508-00-6);
- PCB-138: 2,2',3,4,4',5'-Hexachlorbiphenyl (CAS-Nummer: 35056-28-2);
- PCB-153: 2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl (CAS-Nummer: 35065-27-1);
- PCB-180: 2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl (CAS-Nummer: 35065-29-3).

5.5.2 Interne Standards und Injektionsstandards

5.5.2.1 MS-Detektion

Die markierten und als interne Standards anzusehenden PCB-Kongenerere sind nachstehend aufgeführt.

- ¹³C-2,4,4'-Trichlorbiphenyl (PCB-28);
- ¹³C-2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl (PCB-52);
- ¹³C-2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl (PCB-101);
- ¹³C-2,3',4,4',5-Pentachlorbiphenyl (PCB-118);
- ¹³C-2,2',3,4,4',5'-Hexachlorbiphenyl (PCB-138);
- ¹³C-2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl (PCB-153);
- ¹³C-2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl (PCB-180).

¹³C-2,2',3,3',5,5',6-Heptachlorbiphenyl (PCB-178), andere ¹³C-markierte PCB oder PCB, deren Vorkommen in Abfallproben unwahrscheinlich ist, dürfen auch als interne Standards und Injektionsstandards verwendet werden.

Die Anwendung der Isotopenverdünnungs-Massenspektrometrie wird empfohlen, die Zugabe von ¹³C-markierten internen Standards zur Prüfmenge vor der Extraktion ist jedoch mit hohen Kosten verbunden. Daher stellt es möglicherweise eine gute Option zur Sicherstellung einer hohen Analysequalität und zur Verringerung der Kosten dar, nur einen aliquoten Anteil des Extrakts der Reinigung unter Zugabe von ¹³C-markierten internen Standards zu unterziehen.

5.5.2.2 ECD-Detektion

Auch bei der ECD-Detektion sind interne Standards und Injektionsstandards hinzuzufügen. Mindestens einen der folgenden Standards, deren Vorkommen in Abfallproben unwahrscheinlich ist und die keine gegenseitige Beeinflussung mit den Analyten aufweisen, als internen Standard anwenden:

- PCB-29 – 2,4,5-Trichlorbiphenyl (CAS-Nummer: 15862-07-4);
- PCB-30 – 2,4,6-Trichlorbiphenyl (CAS-Nummer: 35693-92-6);
- PCB-143 – 2,2',3,4,5,6'-Hexachlorbiphenyl (CAS-Nummer: 68194-15-0);
- PCB-155 – 2,2',4,4',6,6'-Hexachlorbiphenyl (CAS-Nummer: 33979-03-2);
- PCB-198 – 2,2',3,3',4,5,5',6-Octachlorbiphenyl (CAS-Nummer: 68194-17-2);
- PCB-207 – 2,2',3,3',4,4',5,6,6'-Nonachlorbiphenyl (CAS-Nummer: 52663-79-3);
- PCB-209 – 2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-Decachlorbiphenyl (CAS-Nummer: 2051-24-3).

Für die quantitative Bestimmung werden (die internen Standards) PCB-198 und PCB-209 empfohlen, da mit ihnen in der Praxis wenig Interferenzen auftreten. Die Anwendung von PCB-30 und PCB-209 für die relative Retention wird empfohlen, siehe EN 12766-1.

5.5.2.3 PCB-Kongenere für die Überprüfung der Auflösung

- PCB-28 – 2,4,4'-Trichlorbiphenyl (CAS-Nummer: 7012-37-5);
- PCB-31 – 2,4',5-Trichlorbiphenyl (CAS-Nummer: 16862-07-4).

6 Geräte

6.1 Extraktions- und Reinigungsverfahren

6.1.1 Allgemeines

6.1.1.1 Übliche Laborgeräte aus Glas.

Alle Glasgeräte und Materialien, die mit der Probe oder dem Extrakt in Berührung kommen, müssen frei von PCB und interferierenden Verbindungen sein.

6.1.2 Extraktionsverfahren

6.1.2.1 Probenflaschen aus Glas von angemessener Größe entsprechend der Probengröße, mit Glasstopfen oder Schraubverschluss und Polytetrafluorethen-Dichtung (PTFE).

6.1.2.2 Schüttelvorrichtung.

Für horizontale Bewegung (200 min^{-1} bis 300 min^{-1}).

6.1.2.3 Wasserbad, auf bis zu 100°C einstellbar.

6.1.2.4 Scheidetrichter mit angemessenem Fassungsvermögen.

6.1.2.5 Erlenmeyer-Kolben mit angemessenem Fassungsvermögen.

6.1.2.6 Soxhlet-Extraktionseinrichtung, bestehend aus einem Rundkolben, z. B. 100 ml, Soxhlet-Extraktoren und Extraktionshülsen nach Soxhlet, z. B. $27 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$, Vertikalkühler, z. B. 300 mm, mit Wasserbad oder Heizmantel als Heizgerät.

6.1.2.7 Verdampfer.

Kuderna-Danish-Verdampfer oder sonstige Verdampfer, z. B. Rotationsverdampfer.

6.1.2.8 Analysenwaage.

6.1.3 Reinigungsverfahren

6.1.3.1 Quarzwolle oder silanisierte Glaswolle.

WARNUNG — Beim Arbeiten mit Quarzwolle besteht ein Gesundheitsrisiko durch die Freisetzung feiner Quarzpartikel. Das Einatmen dieser Partikel sollte durch die Verwendung einer Abzugshaube und das Tragen einer Staubmaske verhindert werden.

6.1.3.2 Siedesteinchen, Glas- oder Porzellanperlen.

6.1.3.3 Kalibrierte Reagenzgläser mit einem Fassungsvermögen von 10 ml bis 15 ml und mit Schliffstopfen.

6.1.3.4 Chromatographiesäulen aus Glas mit einer Länge von z. B. 600 mm und einem Innendurchmesser von 5 mm.

6.1.3.5 Leere SPE-Kartusche mit einem Fassungsvermögen von z. B. 6 ml.

6.2 Gaschromatograph

Ausgestattet mit einer Kapillarsäule, einem Massenspektrometrie-Detektor (MS) oder einem Elektroneneinfang-Detektor (ECD) auf der Basis von ^{63}Ni . Bei dem Injektor muss es sich entweder um einen On-Column-Injektor, einen Split-/Splitlos-Injektor oder einen temperaturprogrammierbaren Verdampfungsinjektor handeln.

ANMERKUNG 1 Die Arbeit mit einer eingekapselten radioaktiven Quelle, wie sie beim ECD vorliegt, erfordert eine Genehmigung entsprechend den jeweils geltenden nationalen Strahlenschutzbestimmungen.

ANMERKUNG 2 Bei Anwendung des ECD sind für diese Analyse Gaschromatographen mit zwei Detektoren und mit Vorrichtungen für den Anschluss von zwei Kapillarsäulen an dasselbe Injektionssystem sehr gut geeignet; mit einer derartigen Einrichtung kann gleichzeitig die Bestätigungsanalyse durchgeführt werden.

6.3 Kapillarsäulen

Die Säulen bestehen aus einer Quarzglas-Kapillarsäule oder einer gleichwertigen Säule mit chemisch gebundener Phase mit einer unpolaren stationären Phase, beschichtet mit z. B. 5 % Phenyl-Methylsilicon. Es ist ein Chromatogramm einer Standardlösung zu verwenden, die PCB-28 und PCB-31 (5.5.2.3) in gleichen Konzentrationen enthält. Der Test ist unter den gleichen Bedingungen durchzuführen wie bei den Proben zur Bestimmung der Auflösung des kritischen Paares PCB-28/PCB-31. Die Auflösung dieses Paares muss besser als 0,5 sein. Im Allgemeinen sollten die Säulenlängen 25 m bis 60 m, der Innendurchmesser 0,18 mm bis 0,32 mm und die Filmdicke 0,1 µm bis 0,5 µm betragen.

Bei der ECD-Detektion ist zur Bestätigung des mit der unpolaren Säule erhaltenen Ergebnisses eine zweite Säule zu verwenden, die eine mäßig polare Phase enthält, z. B. CP-Sil 19, OV 1701 oder Gleichwertiges. Liegt das Analysenergebnis weit unter dem gesetzlich festgelegten Wert, ist keine Bestätigungsanalyse mit einer zweiten Säule erforderlich.

7 Sicherheitsvorkehrungen

Alle mit der Analyse von Abfällen und Schlämmen befassten Personen müssen sich der unabhängig von den zu bestimmenden Parametern für diese Art von Materialien typischen Risiken bewusst sein. Abfall- und Schlammproben können gefährliche (z. B. toxische, reaktionsfähige, entflammbare und infektiöse) Stoffe enthalten, die zu biologischer und/oder chemischer Aktivität neigen können. Daher wird empfohlen, diese Proben mit besonderer Vorsicht zu handhaben. Die durch die mikrobiologische oder chemische Aktivität möglicherweise entstehenden Gase sind potentiell entflammbar und erzeugen Druck in verschlossenen Flaschen. Beim Explodieren von Flaschen entstehen wahrscheinlich gefährliche Splitter, Staub und/oder Aerosole. Im Hinblick auf alle mit diesem Verfahren verbundenen Gefährdungen sollten die nationalen Bestimmungen beachtet werden.

8 Interferenzen

Einige organische chlorierte Verbindungen (z. B. Tetrachlorbenzyltoluole, polychlorierte Naphthalene, polychlorierte Terphenyle, Toxaphene, auch Schwefel) führen zu Interferenzen, da sie sich während der Probenreinigung und gaschromatographischen Trennung ähnlich wie PCB verhalten. Mehrere PCB-Kongenere können innerhalb eines Peaks koeluieren. Auf vielen Kapillarsäulen koeluiert PCB-138 mit PCB-160, PCB-163 und PCB-164. Daher kann die PCB-138-Konzentration die Summe dieser Kongenere repräsentieren (auch bei der massenspektrometrischen Detektion). Dasselbe gilt für PCB-101 und PCB-90. Typischerweise sind die Konzentrationen der koeluierenden Kongenere im Vergleich zu denen der Ziel-Kongenere gering.

Das Vorhandensein beträchtlicher Mengen an Mineralöl in der Probe kann die quantitative Bestimmung der PCB bei der GC-MS-Analyse stören. In derartigen Fällen stellt die GC-ECD möglicherweise das zu bevorzugende Verfahren dar, oder es wird eine Reinigung des Probenextrakts nach 11.3.8 unter Anwendung der DMSO/*n*-Hexan-Verteilung zur Entfernung des Mineralöls aus dem Probenextrakt empfohlen.

9 Lagerung der Proben

Grundsätzlich sind die Proben so bald wie möglich nach der Probenahme zu analysieren. Dies gilt insbesondere für die Untersuchung von mikrobiologisch aktiven Feststoffen. Feldfeuchte Proben können bei einer Temperatur von $4\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ an einem dunklen Ort für maximal eine Woche in Probenbehältern gelagert werden. Kann die Probe nicht innerhalb von sieben Tagen verarbeitet werden, ist sie bei unter -18 °C zu lagern. Getrocknete Proben sind bei Raumtemperatur an einem dunklen Ort zu lagern.

10 Vorbehandlung

10.1 Allgemeines

Das Ziel der Vorbehandlung besteht darin, eine Prüfprobe herzustellen, in der der Anteil an PCB-Kongeneren im Vergleich zur Laborprobe nicht signifikant verändert ist. Aufgrund der unterschiedlichen Eigenschaften der verschiedenen Materialarten besteht kein allgemeingültiges Verfahren. Empfehlungen für die Probenvorbehandlung sind in EN 15002 und ISO 14507 angegeben.

10.2 Trocknung

In Abhängigkeit vom Charakter des Probenmaterials und des anzuwendenden Extraktionslösemittels kann ein Trocknungsschritt erforderlich sein. Ist ein derartiger Schritt erforderlich, die gesamte Probe an der Luft oder bei 40 °C in einem Trockenschrank mit zirkulierender Luft oder in einem Gefriertrockner trocknen. Die Trocknungsdauer hängt vom gewählten Verfahren und dem Charakter der Probe ab.

Bei Schlamm wird ausschließlich die Gefriertrocknung angewendet.

10.3 Korngrößenverringierung

Um eine homogene und repräsentative Prüfmenge zu erhalten, kann(können) ein oder mehrere Schritt(e) zur Verringerung der Korngröße erforderlich sein. Die Auswahl des Verfahrens hängt vom Charakter der Probe und der erforderlichen Korngröße ab. Typischerweise ist die Korngrößenverringierung ein Vorgang, der aus mehreren Schritten besteht und eine Reihe verschiedener Vorgehensweisen wie Zerkleinern, Zerschneiden oder Mahlen umfasst.

Das Mahlen von Proben mit kunststoff- oder pastenartiger Beschaffenheit erfordert eine Versprödung mit flüssigem Stickstoff und eine Korngrößenverringierung auf weniger als 0,5 mm, z. B. unter Anwendung einer Ultrazentrifugalmühle.

Bei Kunststoffmaterialien (z. B. Kabelschredder) wird das zu granulierende Material in Teilmengen in flüssigen Stickstoff gegeben und in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Zentrifugalmühle (10 000 min⁻¹ bis 15 000 min⁻¹) gemahlen. Es sollte darauf geachtet werden, die Mühle durch Zugabe von flüssigem Stickstoff in kurzen Abständen kontinuierlich zu kühlen. Das Kunststoffmaterial sollte kontinuierlich in kleinen Teilmengen in die Mühle gegeben werden, ohne dass sich dabei eine wesentliche Verlangsamung des Zerkleinerers ergibt.

11 Durchführung

11.1 Blindwertbestimmung

Entsprechend der Beschreibung des auf die Proben angewendeten Verfahrens (ausgewählte Extraktion und Reinigung) ist eine Blindwertbestimmung durchzuführen. Es sind die gleichen Mengen von Reagenzien anzuwenden wie bei der Vorbehandlung, der Extraktion, der Reinigung und der Analyse der Proben. Die Blindprobe ist unmittelbar vor den Proben zu analysieren, um zu zeigen, dass keinerlei Verunreinigungen vorliegen.

11.2 Extraktion

11.2.1 Extraktion durch Schütteln oder Ultraschall

Eine Prüfmenge von 10 g bis 25 g auf 0,1 g in einen mit einem Stopfen verschließbaren Kolben einwiegen. Ein bestimmtes Volumen der internen Standardlösung hinzugeben. Isotopenmarkierte interne Standards dürfen nach der Extraktion zu einem aliquoten Anteil des Extrakts hinzugegeben werden, wenn dies angemessen ist. Typischerweise beträgt die Konzentration der einzelnen internen Standards im Endextrakt 0,1 µg/ml. 50 ml Aceton zur Prüfprobe hinzugeben. Durch kräftiges Schütteln für 30 min auf einer Schüttelvorrichtung oder durch Ultraschall extrahieren. Anschließend 50 ml eines hexanähnlichen Lösemittels (5.2.2) hinzugeben und erneut 30 min gründlich extrahieren. Nach dem Absetzen der Feststoffe die überstehende Flüssigkeit dekantieren. Die verbliebenen Feststoffe mit 50 ml hexanähnlichem Lösemittel (5.2.2) waschen und erneut dekantieren. Die Extrakte in einem Scheidetrichter auffangen und das Aceton durch zweimaliges Schütteln mit 400 ml Wasser entfernen. Den Extrakt über wasserfreiem Natriumsulfat trocknen. Den Extrakt filtrieren oder dekantieren, das Natriumsulfat dreimal mit 10 ml hexanähnlichem Lösemittel (5.2.2) spülen und die Spüllösungen dem Extrakt hinzufügen. Das Volumen des Extrakts entsprechend dem angewendeten Reinigungsverfahren verringern.

Bei Abfallmaterial mit einem hohen Anteil an Kunststoff, z. B. Kunststoffschredder, führt die Extraktion mit einem acetonhaltigen Lösemittel zu einer großen Menge an Begleitstoffen. In diesen Fällen sollte die Extraktion zweimal mit 50 ml des hexanähnlichen Lösemittels (5.2.2) durchgeführt werden.