

DIN EN 16190



ICS 13.030.01; 13.080.10

Ersatz für
DIN CEN/TS 16190
(DIN SPEC 91267):2012-05

**Boden, behandelter Bioabfall und Schlamm –
Bestimmung von Dioxinen und Furanen sowie Dioxin-vergleichbaren
polychlorierten Biphenylen mittels Gaschromatographie und
hochauflösender massenspektrometrischer Detektion (HR GC-MS);
Deutsche Fassung EN 16190:2018**

Soil, treated biowaste and sludge –

Determination of dioxins and furans and dioxin-like polychlorinated biphenyls by gas chromatography with high resolution mass selective detection (HR GC-MS);

German version EN 16190:2018

Sols, bio-déchets traités et boues –

Dosage des dioxines et furanes et polychlorobiphényles de type dioxine par chromatographie en phase gazeuse avec spectrométrie de masse à haute résolution (HR CG-SM);

Version allemande EN 16190:2018

Gesamtumfang 48 Seiten

DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (EN 16190:2018) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 444 „Prüfverfahren für die umweltbezogene Charakterisierung fester Matrices“ erarbeitet, dessen Sekretariat von NEN (Niederlande) gehalten wird.

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

Für die Anwendung in Deutschland wird folgender Hinweis gegeben:

In Abschnitt 5 Kurzbeschreibung der englischen Fassung von EN 16190:2018 sind in einem Satz die Begriffe Kongener und Isomer vertauscht. Diese Vertauschung wurde in der deutschen Fassung beibehalten.

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

Für die in diesem Dokument zitierten internationalen Dokumente wird im Folgenden auf die entsprechenden deutschen Dokumente hingewiesen:

ISO 5725-2 siehe DIN ISO 5725-2

Änderungen

Gegenüber DIN CEN/TS 16190 (DIN SPEC 91267):2012-05 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Aktualisierung der normativen Verweisungen;
- b) neuer Abschnitt 3 „Begriffe“;
- c) neuer Abschnitt 11 „Angabe der Ergebnisse“;
- d) neue Daten für die Wiederholpräzision und die Vergleichpräzision wurden hinzugefügt;
- e) alle Abschnitte wurden redaktionell überarbeitet.

Frühere Ausgaben

DIN CEN/TS 16190 (DIN SPEC 91267): 2012-05

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN ISO 5725-2, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen — Teil 2: Grundlegende Methode für Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens*

— Leerseite —

Deutsche Fassung

**Boden, behandelter Bioabfall und Schlamm —
Bestimmung von Dioxinen und Furanen sowie Dioxin-
vergleichbaren polychlorierten Biphenylen mittels
Gaschromatographie und hochauflösender
massenspektrometrischer Detektion (HR GC-MS)**

Soil, treated biowaste and sludge —
Determination of dioxins and furans and dioxin-like
polychlorinated biphenyls by gas chromatography with
high resolution mass selective detection (HR GC-MS)

Sols, bio-déchets traités et boues —
Dosage des dioxines et furanes et polychlorobiphényles de
type dioxine par chromatographie en phase gazeuse avec
spectrométrie de masse à haute résolution (HR CG-SM)

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 23. Oktober 2018 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 CEN-CENELEC-Management-Zentrum 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, Serbien, 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: Rue de la Science 23, B-1040 Brüssel

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	4
Einleitung	5
1 Anwendungsbereich	6
2 Normative Verweisungen	7
3 Begriffe	7
4 Abkürzungen	7
5 Kurzbeschreibung	8
6 Reagenzien	8
6.1 Chemikalien	8
6.2 Standards	8
7 Geräte und Materialien	9
8 Probenlagerung und Probenvorbehandlung	10
8.1 Probenlagerung	10
8.2 Probenvorbehandlung	10
9 Extraktion und Reinigung	11
9.1 Allgemeines	11
9.2 Extraktion	11
9.3 Reinigung	12
9.3.1 Allgemeines	12
9.3.2 Gelpermeationschromatographie	13
9.3.3 Mehrschichtsäule	13
9.3.4 Schwefelsäurebehandlung	13
9.3.5 Aktivkohlesäule	13
9.3.6 Aluminiumoxidsäule	13
9.3.7 Entfernen von Schwefel	13
9.4 Endkonzentration des gereinigten Probenextrakts	13
9.5 Hinzugabe des Wiederfindungsstandards	14
10 HRGC/HRMS-Analyse	14
10.1 Allgemeines	14
10.2 Gaschromatographische Analyse	14
10.3 Massenspektrometrische Detektion	15
10.4 Mindestanforderungen an die Identifizierung von PCDF/PCDD und PCB	16
10.5 Mindestanforderungen an die quantitative Bestimmung von PCDF/PCDD und PCB	17
10.6 Kalibrierung des HRGC/HRMS-Systems	18
10.6.1 Allgemeines	18
10.6.2 Kalibrierung für 2,3,7,8-Kongenere	18
10.6.3 Kalibrierung für Summe homologer Gruppen	19
10.7 Quantitative Bestimmung der HRGC/HRMS-Ergebnisse	19
10.7.1 Quantitative Bestimmung der Konzentrationen von 2,3,7,8-Kongeneren	19
10.7.2 Quantitative Bestimmung der Wiederfindungsraten von ¹³ C-markierten Standards	20
10.7.3 Quantitative Bestimmung der Summe homologer Gruppen	20
10.7.4 Berechnung des Toxizitätsäquivalents	21

10.7.5	Berechnung der Nachweisgrenze und der Bestimmungsgrenze	21
11	Angabe der Ergebnisse	22
12	Präzision	22
13	Analysenbericht	22
Anhang A (informativ) Toxizitätsäquivalenzfaktor (TEF)		23
Anhang B (informativ) Beispiele für Extraktions- und Reinigungsverfahren		25
B.1	Beispiel A	25
B.1.1	Allgemeines	25
B.1.2	Chemikalien	25
B.1.3	Durchführung	26
B.2	Beispiel B: Zulässige Reinigungsverfahren	31
Anhang C (informativ) Ausführungsbeispiele für die GC/HRMS-Bestimmung — Beispiel		33
C.1	Allgemeines	33
C.2	Gaschromatographische Analyse	33
C.3	Massenspektrometrische Detektion	34
Anhang D (informativ) Daten für die Wiederhol- und Vergleichpräzision		37
D.1	Im Ringversuch verwendete Materialien	37
D.2	Ergebnisse des Ringversuches	37
D.3	Berechnung von Toxizitätsfaktoren auf der Grundlage von Ringversuchsdaten	41
Literaturhinweise		44

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (EN 16190:2018) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 444 „Prüfverfahren für die umweltbezogene Charakterisierung fester Matrices“ erarbeitet, dessen Sekretariat von NEN gehalten wird.

Dieses Dokument muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis Juni 2019, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Juni 2019 zurückgezogen werden.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. CEN ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Dieses Dokument ersetzt CEN/TS 16190:2012.

Dieses Dokument wurde unter einem Normungsauftrag erarbeitet, der durch die Europäische Kommission und die Europäische Handelsorganisation an CEN erteilt wurde.

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, Serbien, Slowakei, Slowenien, Spanien, Tschechische Republik, Türkei, Ungarn, Vereinigtes Königreich und Zypern.

Einleitung

Es gibt zwei Gruppen verwandter chlorierter aromatischer Ether, die polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxine (PCDD) und die polychlorierten Dibenzofurane (PCDF); sie bestehen aus insgesamt 210 Einzelsubstanzen (Kongenere): 75 PCDD und 135 PCDF.

Eine Gruppe chlorierter aromatischer Verbindungen, die derjenigen der polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxine (PCDD) und der polychlorierten Dibenzofurane (PCDF) ähnlich ist, sind die polychlorierten Biphenyle (PCB), die 209 Einzelsubstanzen umfassen.

PCDD und PCDF können bei der Verbrennung organischer Stoffe entstehen; sie treten außerdem als unerwünschte Nebenprodukte bei der Herstellung oder Weiterverarbeitung chlorierter organischer Chemikalien auf. Auf diesen Emissionswegen und durch Verwendung kontaminierter Materialien gelangen PCDD/PCDF in die Umgebung. In sehr geringen Konzentrationen sind sie eigentlich ständig präsent. Die 2,3,7,8-substituierten Kongenere sind toxikologisch signifikant. Toxikologisch bedeutend weniger signifikant als die tetrachlorierten bis octachlorierten Dibenzo-*p*-dioxine/Dibenzofurane sind die 74 monochlorierten bis trichlorierten Dibenzo-*p* dioxine/Dibenzofurane.

PCB wurden über einen Zeitraum von etwa 50 Jahren bis Ende der 1990er Jahre für unterschiedliche Verwendungszwecke in offenen und geschlossenen Systemen hergestellt, z. B. als Isolierstoffe oder Dielektrika in Kondensatoren und Transformatoren, als spezielle Hydraulikflüssigkeiten, als Weichmacher in Dichtstoffen. Weltweit wurde mehr als eine Million Tonnen PCB produziert.

PCDD/PCDF und PCB werden im Verlauf von thermischen Verfahren, z. B. bei der Abfallverbrennung, freigesetzt. Im Jahr 1997 legte eine Expertengruppe der Weltgesundheitsorganisation (WHO) Toxizitätsäquivalenzfaktoren (TEF) für PCDD sowie für 12 PCB — die dioxinähnlichen PCB — fest (siehe Anhang A). Diese 12 dioxinähnlichen PCB bestehen aus vier Nicht-*ortho*-PCB und acht Mono-*ortho*-PCB (kein oder nur ein Chloratom in 2-, 2'-, 6- und 6'-Stellung) mit einer planaren oder überwiegend planaren Struktur. Dioxinähnliches PCB kann erheblich zum Gesamt-WHO-TEQ beitragen.

Das in diesem Dokument beschriebene Verfahren sollte nur von Fachpersonal durchgeführt werden, das im Umgang mit hochgiftigen Verbindungen geschult ist.

Dieses Dokument ist für verschiedene Arten von Matrices anwendbar und für kommunalen Klärschlamm validiert (siehe auch Anhang A für die Ergebnisse der Validierung).

WARNUNG — Die Anwender dieses Dokumentes sollten mit der üblichen Laborpraxis vertraut sein. Dieses Dokument beansprucht nicht, sämtliche mit ihrer Anwendung verbundenen Sicherheitsprobleme, soweit diese gegeben sind, zu behandeln. Es liegt in der Verantwortung des Anwenders, die angemessenen Maßnahmen in Bezug auf den Gesundheits- und Arbeitsschutz einzuleiten und die Einhaltung jeglicher nationaler gesetzlicher Vorschriften sicherzustellen.

WICHTIG — Es ist unbedingt notwendig, dass Untersuchungen nach diesem Dokument von entsprechend ausgebildetem Personal durchgeführt werden.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt ein Verfahren fest zur quantitativen Bestimmung von 17 2,3,7,8-chlorsubstituierten Dibenzo-*p*-dioxinen und Dibenzofuranen sowie dioxinähnlichen polychlorierten Biphenylen in Schlamm, behandeltem Bioabfall und Boden mittels flüssigchromatographischer Reinigungsverfahren und GC/HRMS.

Die nach diesem Dokument zu bestimmenden Analyten enthält Tabelle 1.

Tabelle 1 — Analyten und deren Abkürzungen

Substanz	Abkürzung
Tetrachlordibenzo- <i>p</i> -dioxin	TCDD
Pentachlordibenzo- <i>p</i> -dioxin	PeCDD
Hexachlordibenzo- <i>p</i> -dioxin	HxCDD
Heptachlordibenzo- <i>p</i> -dioxin	HpCDD
Octachlordibenzo- <i>p</i> -dioxin	OCDD
Tetrachlordibenzofuran	TCDF
Pentachlordibenzofuran	PeCDF
Hexachlordibenzofuran	HxCDF
Heptachlordibenzofuran	HpCDF
Octachlordibenzofuran	OCDF
polychloriertes Biphenyl	PCB
Trichlorbiphenyl	TCB
Tetrachlorbiphenyl	TeCB
Pentachlorbiphenyl	PeCB
Hexachlorbiphenyl	HxCB
Heptachlorbiphenyl	HpCB
Decachlorbiphenyl	DecaCB

Die Nachweisgrenze hängt von der Art der Probe, vom Kongener, von den verwendeten Geräten und von der Qualität der zur Extraktion und zur Reinigung (Clean-up) verwendeten Chemikalien ab. Unter den in diesem Dokument festgelegten Bedingungen können Nachweisgrenzen erreicht werden, die besser als 1 ng/kg (angegeben als Trockenmasse) sind.

Dieses Verfahren ist „leistungsorientiert“. Es ist zulässig, das Verfahren abzuändern, wenn alle für dieses Verfahren angegebenen Leistungskriterien erfüllt sind.

ANMERKUNG Grundsätzlich kann dieses Verfahren auch auf Sedimente, mineralische Abfälle und Pflanzen angewendet werden. Der Anwender dieses Dokuments ist dafür verantwortlich, die Anwendung für diese Matrices zu validieren. Für Messungen komplexer Matrices, wie z. B. an Pflanzen adsorbierte Flugasche, kann eine erweiterte Reinigung erforderlich sein. Dies kann auch für Sedimente und mineralische Abfälle zutreffen.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente werden im Text in solcher Weise in Bezug genommen, dass einige Teile davon oder ihr gesamter Inhalt Anforderungen des vorliegenden Dokuments darstellen. 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 15934, *Schlamm, behandelter Bioabfall, Boden und Abfall — Berechnung des Trockenmassenanteils nach Bestimmung des Trockenrückstands oder des Wassergehalts*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

ISO und IEC stellen terminologische Datenbanken für die Verwendung in der Normung unter den folgenden Adressen bereit:

- IEC Electropedia: verfügbar unter <http://www.electropedia.org/>
- ISO Online Browsing Platform: verfügbar unter <http://www.iso.org/obp>

3.1

interner Standard

$^{13}\text{C}_{12}$ -markiertes 2,3,7,8-PCDD/PCDF-Analogon, das den Proben vor der Extraktion zugesetzt wird und anhand dessen die Konzentrationen der nativen PCDD und PCDF berechnet werden

[QUELLE: ISO 18073:2004, 3.1.5]

3.2

Wiederfindungsstandard

$^{13}\text{C}_{12}$ -markierte 2,3,7,8-chlorsubstituierte PCDD/PCDF, die vor der GC-Injektion hinzugefügt werden

[QUELLE: ISO 18073:2004, 3.1.12]

4 Abkürzungen

I-TEF NATO/CCMS	Der im Jahr 1988 vom NATO-CCMS vorgeschlagene internationale Toxizitätsäquivalenzfaktor (ausführliche Beschreibung siehe Anhang A).
I-TEQ	Das internationale Toxizitätsäquivalent, das erhalten wird durch Multiplizieren der bestimmten Masse mit dem entsprechenden I-TEF, einschließlich PCDD und PCDF (ausführliche Beschreibung siehe Anhang A). Sollte nur zum Vergleich mit älteren Daten verwendet werden.
PCDD/PCDF oder PCDD/F	polychlorierte Dibenzo- <i>p</i> -dioxine/Dibenzofurane
WHO-TEF	Toxizitätsäquivalenzfaktor, der im Jahr 2005 von der WHO vorgeschlagen wurde (ausführliche Beschreibung siehe Anhang A).
WHO-TEQ	Das Toxizitätsäquivalent, das erhalten wird durch Multiplizieren der bestimmten Masse mit dem entsprechenden WHO-TEF, einschließlich PCDD, PCDF und PCB (ausführliche Beschreibung siehe Anhang D). Zur Unterscheidung der unterschiedlichen Verbindungsklassen sollten WHO-TEQ _{PCB} bzw. WHO-TEQ _{PCDD/PCDF} verwendet werden.

5 Kurzbeschreibung

Dieses Dokument beruht auf der Anwendung von Gaschromatographie/Massenspektrometrie in Verbindung mit dem Isotopenverdünnungsverfahren, um die Trennung, den Nachweis und die quantitative Bestimmung von PCDD/PCDF und dioxinähnlichem PCB in Schlämmen, Bioabfällen und Böden zu ermöglichen. Für das Isotopenverdünnungsverfahren werden 17 markierte PCDD/PCDF- und 12 markierte interne PCB-Standards verwendet. Die Extrakte für die GC-MS-Messungen enthalten einen oder zwei Wiederfindungsstandards. Die gaschromatographischen Parameter bieten Informationen, die eine Identifizierung von Kongeneren (Stellung der Chlor-Substituenten) ermöglichen, wogegen die massenspektrometrischen Parameter eine Unterscheidung zwischen Isomeren^{N1)} mit unterschiedlicher Anzahl von Chlor-Substituenten sowie zwischen Dibenzo-*p*-dioxinen, Furanen und PCB ermöglichen.

Vor der Extraktion und der HRGC/HRMS-Messung werden ¹³C₁₂-markierte PCDD/PCDF- und PCB-Kongeneren hinzugegeben. Verluste während der Extraktion und der Reinigung werden nachgewiesen und kompensiert, indem diese hinzugefügten Kongeneren als interne Standards zur quantitativen Bestimmung in Verbindung mit unmittelbar vor der HRGC/HRMS-Analyse hinzugegebenen Wiederfindungsstandards verwendet werden. Für die Bestimmung dieser Substanzen ist es erforderlich, PCB von PCDD/PCDF zu trennen und umgekehrt.

Hauptzweck der Reinigung des Probenrohextrakts ist die Beseitigung von Probenmatrixkomponenten, die das Trennverfahren überlasten und die quantitative Bestimmung stören oder auf sonstige Weise die Durchführung des Verfahrens der Identifizierung und quantitativen Bestimmung sowie die Trennung von PCDD/PCDF von dioxinähnlichem PCB stark beeinträchtigen können. Darüber hinaus wird so die Anreicherung der Analyten im endgültigen Probenextrakt erreicht. Die Extraktionsverfahren beruhen in der Regel auf der Soxhlet-Extraktion oder gleichwertigen Verfahren zur Extraktion getrockneter, vorzugsweise gefriergetrockneter Proben. Die Probenreinigung erfolgt üblicherweise mittels Mehrsäulen-Flüssigchromatographie unter Verwendung unterschiedlicher Adsorptionsmittel. Die Bestimmung von PCDD/PCDF und PCB beruht auf einer quantitativen Bestimmung mittels Isotopenverdünnung unter Anwendung von HRGC/HRMS.

6 Reagenzien

6.1 Chemikalien

Die zur Extraktion und zur Reinigung verwendeten Lösemittel müssen von Pestizidqualität oder gleichwertiger Reinheit sein und auf Blindwerte überprüft werden. Adsorptionsmittel wie Aluminiumoxid, Kieselgel, Kieselgur usw. zur Reinigung müssen analysenrein oder reiner sein und gegebenenfalls vorgereinigt und aktiviert werden.

ANMERKUNG Eine genaue Auflistung der Lösemittel und Chemikalien ist in Anhang B enthalten.

6.2 Standards

- ¹³C-Aufstocklösung für PCDD/PCDF (interner Standard);
- ¹³C-Aufstocklösung für PCB (interner Standard);
- Kalibrierlösungen PCDD/PCDF;
- Kalibrierlösungen PCB;
- Wiederfindungsstandard PCDD/PCDF;
- Wiederfindungsstandard PCB.

ANMERKUNG Beispiele für die Konzentrationen der Standardlösungen werden in Anhang B gegeben.

N1) Nationale Fußnote: in diesem Satz sind in der englischen Fassung von EN 16190:2018 die Begriffe Kongener und Isomer vertauscht. Diese Vertauschung wurde in der deutschen Fassung beibehalten.

7 Geräte und Materialien

Die nachstehend aufgeführten Geräte und Materialien sind die Mindestanforderungen für eine „konventionelle“ Probenbehandlung mittels Soxhlet-Extraktion und säulenchromatographischer Reinigung. Bei anderen Verfahren der Probenextraktion und -reinigung können zusätzliche Geräte und Materialien erforderlich sein.

7.1 Geräte zur Probenvorbereitung:

7.1.1 Labor-Abzugshaube, die ausreichend groß ist, um die nachstehend aufgeführten Geräte zur Probenvorbereitung abzudecken.

7.1.2 Exsikkator.

7.1.3 Waagen, eine Analysenwaage, mit der 0,1 mg eingewogen werden kann, und eine Oberschalige Waage, mit der 10 mg eingewogen werden können.

7.2 Soxhlet-Extraktionsapparat:

7.2.1 Soxhlet-Aufsatz, Innendurchmesser 50 mm, Fassungsvermögen 150 ml oder 250 ml, mit einem 500 ml fassenden Rundkolben.

7.2.2 Extraktionshülse, 43 mm × 123 mm, passend zum Soxhlet-Aufsatz.

7.2.3 Halbkugelförmiger Heizmantel für den 500 ml fassenden Rundkolben.

7.3 Reinigungsvorrichtung:

7.3.1 Einmalpipetten, entweder Einmal-Pasteur-Pipetten oder serologische Einmalpipetten.

7.3.2 Chromatographiesäulen aus Glas der folgenden Größen:

- Länge 150 mm, Innendurchmesser 8 mm, mit grober Glasfritte oder Glaswollestopfen, 250-ml-Behälter und Glas- oder Polytetrafluorethylen-PTFE-)Absperrventil;
- Länge 200 mm, Innendurchmesser 15 mm, mit grober Glasfritte oder Glaswollestopfen, 250-ml-Behälter und Glas- oder PTFE-Absperrventil;
- Länge 300 mm, Innendurchmesser 25 mm, mit grober Glasfritte oder Glaswollestopfen, 300-ml-Behälter und Glas- oder PTFE-Absperrventil.

7.3.3 Ofen, der eine Temperatur im Bereich von 105 °C bis 450 °C zum Wärmebehandeln und Lagern von Absorptionsmitteln konstant (± 5 °C) halten kann.

7.4 Vorrichtung zum Einengen:

7.4.1 Rotationsverdampfer, mit Wasserbad mit veränderlicher Temperatur und:

- Vakuumquelle für den Rotationsverdampfer mit Absperrventil am Verdampfer und mit Vakuummeter;
- Umlaufwasserpumpe und Kühler zur Bereitstellung von Kühlwasser mit einer Temperatur von (9 ± 4) °C (bei Verwendung von Leitungswasser zum Kühlen des Verdampfers werden große Mengen von Wasser verschwendet, und die Leistung kann aufgrund der schwankenden Wassertemperatur und schwankender Drücke inkonsistent sein);
- Rundkolben, 100 ml und 500 ml oder größer, mit Anschlussstück aus geschliffenem Glas für den Rotationsverdampfer.

7.4.2 Stickstoffausblasvorrichtung, mit einem im Bereich von 30 °C bis 60 °C regelbaren Wasserbad oder einem erwärmten Strom von Stickstoff oder einem anderen geeigneten inerten Gas in einer Abzugshaube.

7.4.3 Kuderna-Danish¹⁾-Konzentrator.

7.4.4 Probenfläschchen, folgende Arten:

- Braunglas, angegebenes Fassungsvermögen 2 ml bis 5 ml, mit Schraubkappe mit PTFE-Auskleidung;
- Glas, 0,3 ml, konisch, mit Schraubkappe mit PTFE-Auskleidung oder mit Bördelkappe.

7.5 Sonstige Geräte:

7.5.1 Gaschromatograph, ausgerüstet mit einem Splitlos- oder On-Column- oder temperaturprogrammierten Injektionsblock zur Verwendung mit Kapillarsäulen und mit einem Ofentemperaturprogramm, das ein isothermes Verweilen ermöglicht.

7.5.2 GC-Säule für PCDD/PCDF und isomerspezifisch für 2,3,7,8-TCDD (z. B. Quarzkapillarsäule mit gebundener Phase aus 5 % Phenyl-, 94 % Methyl-, 1 % Vinylsilicon und einer Länge von 60 m, einem Innendurchmesser von 0,32 mm, einer Filmdicke von 0,25 µm,).

7.5.3 Massenspektrometer mit 28-eV- bis 80-eV-Elektronenstoßionisation, das in der Lage ist, mindestens 12 genaue Massen bei hoher Auflösung (> 10 000) über einen Zeitraum von etwa 1 s wiederholt selektiv zu überwachen.

7.5.4 Datensystem, das in der Lage ist, massenspektrometrische Daten zu erfassen, aufzuzeichnen und zu speichern.

8 Probenlagerung und Probenvorbehandlung

8.1 Probenlagerung

Die Proben sollten in geeigneten Behältern mit geeignetem Verschlussmaterial wie z. B. Polytetrafluorethylen (PTFE) gelagert werden. Einzufrierende Proben dürfen in Aluminiumbehältern gelagert werden, die durch Erhitzen auf 450 °C über mindestens 4 h oder durch Spülen mit einem nicht chlorierten Lösemittel vorgereinigt wurden.

Die Proben sollten kühl (< 8 °C) und im Dunkeln aufbewahrt werden. Die Probenvorbehandlung sollte innerhalb von 3 Tagen nach Probenahme erfolgen. Wenn dies nicht möglich ist, dürfen Proben direkt nach der Probenahme eingefroren (–18 °C) werden und bis zur Probenvorbehandlung eingefroren bleiben.

8.2 Probenvorbehandlung

Sofern nicht anders vorgeschrieben, sollten Trocknung und Homogenisierung nach EN 16179 erfolgen. Das gemahlene Material in einem Exsikkator oder einem fest verschlossenen Glasbehälter lagern.

Die Bestimmung des Wassergehalts muss nach EN 15934 erfolgen.

1) Kuderna Danish ist ein Beispiel für ein geeignetes handelsübliches Produkt. Diese Angabe dient nur zur Unterrichtung der Anwender dieses Dokuments und bedeutet keine Anerkennung dieses genannten Produktes durch CEN.

9 Extraktion und Reinigung

9.1 Allgemeines

In diesem Dokument sind die zu erfüllenden Mindestanforderungen an die Extraktion und die Reinigung sowie entsprechende Ausführungsbeispiele beschrieben. Der Analytiker darf jedes der nachstehend und in Anhang C beschriebenen Verfahren oder geeignete alternative Verfahren anwenden.

Die Bestimmung von PCDD/PCDF basiert auf der quantitativen Bestimmung mittels des Isotopenverdünnungsverfahrens unter Anwendung von HRGC/HRMS. Zu unterschiedlichen Zeitpunkten des gesamten Verfahrens werden $^{13}\text{C}_{12}$ -markierte 2,3,7,8-chlorsubstituierte PCDD/PCDF-Kongenere hinzugegeben. Verluste während der Extraktion und der Reinigung können nachgewiesen und kompensiert werden, indem diese hinzugefügten Kongenere als interne Standards zur quantitativen Bestimmung in Verbindung mit unmittelbar vor der HRGC/HRMS-Analyse hinzugegebenen Wiederfindungsstandards verwendet werden. Aufgrund der möglichen Unterschiede der Bindungs- und Adsorptionsmerkmale der nativen PCDD/PCDF und der $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten Kongenere, die während der Analyse hinzugegeben werden, ist eine vollständige Untermauerung der Extraktionseffizienz und Kompensation von Verlusten während der Reinigung jedoch nicht sichergestellt. Daher müssen die angewendeten Verfahren zusätzlich sorgfältig validiert werden. Beispiele für hinreichend bewährte Extraktions- und Reinigungsverfahren sind in Anhang C gegeben.

Hauptzweck der Reinigung des Probenrohextrakts ist die Beseitigung von Probenmatrixkomponenten, die das Trennverfahren überlasten und die quantitative Bestimmung stören oder auf sonstige Weise die Durchführung des Verfahrens der Identifizierung und quantitativen Bestimmung sowie die Trennung von dioxinähnlichem PCB von PCDD/PCDF stark beeinträchtigen könnten. Darüber hinaus wird so eine Anreicherung der Analyten im endgültigen Probenextrakt erreicht. Die Extraktionsverfahren beruhen in der Regel auf der Soxhlet-Extraktion der Fraktion < 2 mm der trockenen und gemahlenen oder gesiebten festen Probe. Die Probenreinigung erfolgt üblicherweise mittels Mehrsäulen-Flüssigchromatographie unter Verwendung unterschiedlicher Adsorptionsmittel.

Grundsätzlich kann jedes Reinigungsverfahren angewendet werden, bei dem die Analyten in ausreichender Menge wiedergefunden werden. Der endgültige Probenextrakt darf die Leistung des analytischen Systems oder des Quantifizierungsschritts nicht beeinträchtigen. Alle angewendeten Verfahren müssen jedoch sorgfältig geprüft werden und eine Reihe von verfahrensbezogenen Validierungsanforderungen erfüllen, bevor sie angewendet werden können (siehe Anhang D). Darüber hinaus muss die Verifizierung der Verfahrensleistung für jede einzelne Probe Teil des angewendeten Qualitätssicherungsprotokolls sein.

9.2 Extraktion

Die für die Extraktion verwendete Probenmenge kann, je nach erwartetem Verunreinigungsgrad, 5 g bis 50 g betragen.

Der aus den in Tabelle 2 aufgeführten $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten Kongeneren bestehende interne Standard ist vor der Extraktion direkt auf die Probe zu geben.

Die Extraktion wird als Soxhlet-Extraktion mit Toluol durchgeführt. Die Extraktionsdauer sollte der Art und der Menge der verwendeten Probe entsprechen. Es sind mindestens 50 Extraktionszyklen oder etwa 12 h erforderlich.

Auch andere Lösemittel und andere Verfahren können angewendet werden, z. B. PLE (en: pressurized liquid extraction), mit diesen muss sich jedoch nachweislich die gleiche Leistung erzielen lassen.