

**DIN EN 17322**

ICS 13.030.01; 13.030.10; 13.030.20; 13.080.10

Ersatz für  
DIN 38414-20:1996-01,  
DIN EN 15308:2016-12 und  
DIN EN 16167:2019-06

**Feststoffe in der Umwelt –  
Bestimmung von polychlorierten Biphenylen (PCB) mittels  
Gaschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (GC-MS)  
oder Elektronen-Einfang-Detektion (GC-ECD);  
Deutsche Fassung EN 17322:2020**

Environmental Solid Matrices –  
Determination of polychlorinated biphenyls (PCB) by gas chromatography – mass  
selective detection (GC-MS) or electron-capture detection (GC-ECD);  
German version EN 17322:2020

Matrices solides environnementales –  
Dosage des polychlorobiphényles (PCB) par chromatographie en phase  
gazeuse-spectrométrie de masse (CG-SM) ou chromatographie en phase gazeuse avec  
détection par capture d'électrons (CG-ECD);  
Version allemande EN 17322:2020

Gesamtumfang 57 Seiten

DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW)

## Nationales Vorwort

Dieses Dokument (EN 17322:2020) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 444 „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).

Bezeichnung des Verfahrens:

Bestimmung von polychlorierten Biphenylen (PCB) mittels Gaschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (GC-MS) oder Elektronen-Einfang-Detektion (GC-ECD) (S 34):

### Verfahren DIN EN 17322 — S 34

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

ISO 5667-12 siehe DIN ISO 5667-12

ISO 5725-2 siehe DIN ISO 5725-2

ISO 18512 siehe DIN ISO 18512

Aktuelle Informationen zu diesem Dokument können über die Internetseiten von DIN ([www.din.de](http://www.din.de)) durch eine Suche nach der Dokumentennummer aufgerufen werden.

## Änderungen

Gegenüber DIN EN 15308:2016-12 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Boden, Schlamm und behandelter Bioabfall wurden in den Anwendungsbereich aufgenommen;
- b) Abschnitt zur Herstellung der Standardlösungen wurde hinzugefügt;
- c) Extraktionsverfahren für Proben, bei denen Aceton/Petrolether/Natriumchlorid und Schütteln angewendet werden, wurden hinzugefügt;
- d) Reinigungsverfahren mit Gelpermation wurde hinzugefügt;
- e) Reinigung durch DMSO/*n*-Hexan Verteilung wurde entfernt;
- f) Anhang A.3 „Homogenität und Stabilität“ wurde entfernt;
- g) Anhang B „Beispiele für GC-MS-Chromatogramme einer Kalibrierstandardlösung und einer kontaminierten Bodenprobe“ wurde entfernt;
- h) Anhang C „Beispiele für GC-ECD-Chromatogramme einer Kalibrierstandardlösung und einer Kabelschredderprobe“ wurde entfernt;
- i) Tabelle D.2 „Auflistung handelsüblicher PCB-Mischungen nach Herstellern und handelsüblichen Benennungen“ wurde entfernt.

Gegenüber DIN EN 16167:2019-06 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Abfall wurde in den Anwendungsbereich aufgenommen;
- b) „Reinigungsverfahren mit DMF/Hexan Verteilung“ und „Reinigungsverfahren mit konzentrierter Schwefelsäure“ wurden entfernt;
- c) neue Tabelle A.4 „Ergebnisse der Ringversuche zur Bestimmung von polychlorierten Biphenylen (PCB) durch GC-MS und GC-ECD von Abfall und kontaminiertem Boden“ wurde hinzugefügt;
- d) Tabelle C.1 „Codierung der PCB-Kongenere“ wurde überarbeitet;
- e) Tabelle C.2 „Liste technischer Gemische von PCB nach Herstellern und Handelsbezeichnungen“ wurde entfernt.

Gegenüber DIN 38414-20:1996-01 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) die Bestimmung der PCB wurde um GC-MS erweitert;
- b) weitere Reinigungsverfahren und Extraktionsverfahren wurden aufgenommen.

#### **Frühere Ausgaben**

DIN 38414-20: 1996-01  
DIN EN 15308: 2008-05, 2016-12  
DIN EN 16167: 2012-11, 2019-06

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 von zusätzlichen Randbedingungen erforderlich ist.

Die vorliegende Norm enthält das vom DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW) und von der Wasserchemischen Gesellschaft —Fachgruppe in der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh) — gemeinsam erarbeitete Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung:

Bestimmung von polychlorierten Biphenylen (PCB) mittels Gaschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (GC-MS) oder Elektronen-Einfang-Detektion (GC-ECD) (S 34).

Die als DIN-Normen veröffentlichten Deutschen Einheitsverfahren sind bei der Beuth Verlag GmbH einzeln oder zusammengefasst erhältlich. Außerdem werden die genormten Deutschen Einheitsverfahren in der Loseblattsammlung „Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung“ gemeinsam von der Beuth Verlag GmbH und der Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA publiziert.

Normen oder Norm-Entwürfe mit dem Gruppentitel „*Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung*“ sind in folgende Gebiete (Haupttitel) aufgeteilt:

Allgemeine Angaben (Gruppe A)

Sensorische Verfahren (Gruppe B)

Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C)

Anionen (Gruppe D)

Kationen (Gruppe E)

Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F)

Gasförmige Bestandteile (Gruppe G)

Summarische Wirkungs- und Stoffkenngößen (Gruppe H)

Mikrobiologische Verfahren (Gruppe K)

Testverfahren mit Wasserorganismen (Gruppe L)

Biologisch-ökologische Gewässeruntersuchung (Gruppe M)

Einzelkomponenten (Gruppe P)

Schlamm und Sedimente (Gruppe S)

Suborganismische Testverfahren (Gruppe T)

Über die bisher erschienenen Teile dieser Normen gibt die Geschäftsstelle des Normenausschusses Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Telefon 030 2601–2448, oder die Beuth Verlag GmbH, 10772 Berlin, Auskunft.

## Nationaler Anhang NA (informativ)

### Literaturhinweise

DIN ISO 5667-12, *Wasserbeschaffenheit — Probenahme — Teil 12: Anleitung zur Probenahme von Sedimenten aus Fließgewässern, Seen und Ästuarbereichen*

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

DIN ISO 18512, *Bodenbeschaffenheit — Anleitung für die Lang- und Kurzzeitlagerung von Bodenproben*

— Leerseite —

Deutsche Fassung

**Feststoffe in der Umwelt —  
Bestimmung von polychlorierten Biphenylen (PCB)  
mittels Gaschromatographie und  
massenspektrometrischer Detektion (GC-MS) oder  
Elektronen-Einfang-Detektion (GC-ECD)**

Environmental Solid Matrices —  
Determination of polychlorinated biphenyls (PCB) by  
gas chromatography - mass selective detection (GC-MS)  
or electron-capture detection (GC-ECD)

Matrices solides environnementales —  
Dosage des polychlorobiphényles (PCB) par  
chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de  
masse (CG-SM) ou chromatographie en phase gazeuse avec  
détection par capture d'électrons (CG-ECD)

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 15. Juni 2020 angenommen.

Diese Europäische Norm wurde korrigiert und vom CEN-CENELEC-Management-Zentrum am 9. September 2020 neu herausgegeben.

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, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, den Niederlanden, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, der Republik Nordmazedonien, 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 Kurzbeschreibung .....                                                                                  | 9     |
| 5 Störungen .....                                                                                         | 9     |
| 5.1 Störungen bei Probenahme und Extraktion .....                                                         | 9     |
| 5.2 Störungen bei der GC .....                                                                            | 9     |
| 6 Sicherheitshinweise .....                                                                               | 10    |
| 7 Reagenzien .....                                                                                        | 10    |
| 7.1 Allgemeines .....                                                                                     | 10    |
| 7.2 Reagenzien für die Extraktion .....                                                                   | 11    |
| 7.3 Reagenzien für die Reinigung .....                                                                    | 11    |
| 7.4 Gaschromatographische Analyse .....                                                                   | 14    |
| 7.5 Standards .....                                                                                       | 15    |
| 7.6 Herstellung von Standardlösungen .....                                                                | 16    |
| 8 Geräte .....                                                                                            | 17    |
| 8.1 Extraktions- und Aufreinigungsverfahren .....                                                         | 17    |
| 8.2 Gaschromatograph .....                                                                                | 18    |
| 9 Lagerung und Konservierung von Proben .....                                                             | 19    |
| 9.1 Lagerung der Proben .....                                                                             | 19    |
| 9.2 Probenvorbehandlung .....                                                                             | 19    |
| 10 Durchführung .....                                                                                     | 20    |
| 10.1 Blindwertbestimmung .....                                                                            | 20    |
| 10.2 Extraktion .....                                                                                     | 20    |
| 10.3 Einengen .....                                                                                       | 23    |
| 10.4 Aufreinigen des Extrakts .....                                                                       | 23    |
| 10.5 Zugabe des Injektionsstandards .....                                                                 | 27    |
| 10.6 Gaschromatographische Analyse (GC) .....                                                             | 27    |
| 10.7 Massenspektrometrie (MS) .....                                                                       | 28    |
| 10.8 Elektroneneinfangdetektion (ECD) .....                                                               | 32    |
| 11 Verfahrenskenndaten .....                                                                              | 35    |
| 12 Präzision .....                                                                                        | 35    |
| 13 Prüfbericht .....                                                                                      | 35    |
| Anhang A (informativ) Daten zur Wiederhol- und Vergleichpräzision .....                                   | 36    |
| A.1 Ringversuchsmaterialien .....                                                                         | 36    |
| A.2 Ergebnisse der Ringversuche .....                                                                     | 38    |
| Anhang B (informativ) Beispiele für gaschromatographische Bedingungen und Retentionszeiten von PCBs ..... | 42    |

|                                                                                                 |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Anhang C (informativ) Berechnungsverfahren zur Schätzung des Gesamtgehalts an PCBs .....</b> | <b>43</b> |
| <b>Literaturhinweise.....</b>                                                                   | <b>51</b> |

## **Europäisches Vorwort**

Dieses Dokument (EN 17322:2020) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 444 „Umweltbezogene Charakterisierung fester Matrices“ erarbeitet, dessen Sekretariat von NEN gehalten wird.

Diese Europäische Norm muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis Januar 2021, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Januar 2021 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 EN 15308:2016, EN 16167:2018+AC:2019.

Dieses Dokument ist das Ergebnis der Zusammenführung von EN 16167:2018+AC:2019 und EN 15308:2016 mit geringfügigen technischen Änderungen.

Entsprechend der CEN-CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen: Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, die Republik Nordmazedonien, 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

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

Dieses Dokument wurde durch Zusammenführung von EN 16167:2018+AC:2019, die anfänglich als Technische Spezifikation des CEN im Rahmen des europäischen Projektes „HORIZONTAL“ erarbeitet und von CEN/TC 400 mit der Unterstützung der BAM validiert wurde, mit EN 15308, die von CEN/TC 292 herausgegeben wurde.

Im Hinblick auf die verschiedenen Matrices und möglichen Störverbindungen enthält dieses Dokument nicht eine einzig mögliche Arbeitsweise. Es gibt mehrere Auswahlmöglichkeiten, insbesondere in Bezug auf die Reinigung. Sowohl MS-Detektion als auch ECD-Detektion sind möglich. Es werden zwei verschiedene Extraktionsverfahren und 9 Aufreinigungsverfahren beschrieben. Die Verwendung von internen Standards und Injektionsstandards wird beschrieben, um eine interne Überprüfung der Auswahl des Extraktions- und Aufreinigungsverfahrens zu ermöglichen. Das Verfahren stimmt möglichst weit mit dem für PAK beschriebenen Verfahren (EN 16181:2018 und EN 15527:2008) überein. Es wurde auf Robustheit geprüft.

Dieses Dokument ist für verschiedene Arten von Matrices, wie in Tabelle 1 angegeben, anwendbar und validiert (siehe auch Anhang A zu den Ergebnissen der Validierung).

**Tabelle 1 — Matrices, für die diese Europäische Norm anwendbar und validiert ist**

| Matrix    | Für die Validierung verwendete Materialien                                                                                         |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Boden     | sandiger Boden<br>Gemisch aus Boden aus der Nähe von Berlin, Deutschland, und PCB-freiem Referenzboden aus Deutschland             |
| Schlamm   | Gemisch aus kommunalem Klärschlamm aus Nordrhein-Westfalen, Deutschland                                                            |
| Bioabfall | Gemisch aus Kompost aus der Nähe von Berlin, Deutschland, und Schlamm aus Nordrhein-Westfalen, Deutschland                         |
| Abfall    | Verunreinigter Boden, Bauschutt, Holzabfälle, Dichtungsmaterial, Elektronikschrott, Schredderleichtfraktion, Kabelschredder-Abfall |

**WARNUNG** — Personen, die dieses Dokument anwenden, sollten mit der üblichen Laborpraxis vertraut sein. Dieses Dokument erhebt nicht den Anspruch, auf alle Sicherheitsprobleme hinzuweisen, die gegebenenfalls mit der Anwendung des Dokuments verbunden sind. Es liegt in der Verantwortung des Arbeitgebers, angemessene Sicherheits- und Schutzmaßnahmen zu treffen.

**WICHTIG** — Es ist erforderlich, bei den Untersuchungen nach diesem Dokument Fachleute oder Facheinrichtungen einzuschalten.

## 1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt Verfahren für die quantitative Bestimmung von sieben ausgewählten polychlorierten Biphenylen (PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 118, PCB 138, PCB 153 und PCB 180) in Boden, Schlamm, Sediment, behandeltem Bioabfall und Abfall unter Anwendung der GC-MS und GC-ECD fest (siehe Tabelle 2).

**Tabelle 2 — Zielanalyten dieser Europäischen Norm**

| Zielanalyt                                                      |                                     | CAS-RN <sup>a</sup> |
|-----------------------------------------------------------------|-------------------------------------|---------------------|
| PCB 28                                                          | 2,4,4'-Trichlorbiphenyl             | 7012-37-5           |
| PCB 52                                                          | 2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl        | 35693-99-3          |
| PCB 101                                                         | 2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl      | 37680-73-2          |
| PCB 118                                                         | 2,3',4,4',5-Pentachlorbiphenyl      | 31508-00-6          |
| PCB 138                                                         | 2,2',3,4,4',5'-Hexachlorbiphenyl    | 35065-28-2          |
| PCB 153                                                         | 2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl    | 35065-27-1          |
| PCB 180                                                         | 2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl | 35065-29-3          |
| <sup>a</sup> CAS-RN Chemical Abstracts Service Registry Number. |                                     |                     |

Die Nachweisgrenze hängt von den zu bestimmenden Stoffen, den verwendeten Geräten, der Qualität der für die Extraktion der Probe verwendeten Chemikalien und der Reinigung des Extrakts ab.

Unter den in diesem Dokument festgelegten Bedingungen kann eine untere Anwendungsgrenze zwischen 1 µg/kg (angegeben als Trockenmasse) für Böden, Schlamm und Bioabfall und 10 µg/kg (angegeben als Trockenmasse) für Feststoffabfall erreicht werden. Bei einigen speziellen Proben kann die Grenze von 10 µg/kg nicht erreicht werden.

Schlamm, Abfall und behandelter Bioabfall können sich hinsichtlich ihrer Eigenschaften sowie hinsichtlich der erwarteten Kontaminationsniveaus von PCB und der Anwesenheit von störenden Stoffen unterscheiden. Aufgrund dieser Unterschiede ist es unmöglich, ein allgemeines Verfahren zu beschreiben. Dieses Dokument enthält Entscheidungstabellen, die auf den Eigenschaften der Probe und den anzuwendenden Extraktions- und Aufreinigungsverfahren basieren.

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

Das Verfahren kann für die Analyse weiterer, nicht im Anwendungsbereich festgelegter PCB-Kongenere angewendet werden, vorausgesetzt, seine Eignung wurde durch geeignete laborinterne Validierungsuntersuchungen nachgewiesen.

## 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 ISO 5667-15, *Wasserbeschaffenheit — Probenahme — Teil 15: Anleitung zur Konservierung und Handhabung von Schlamm- und Sedimentproben (ISO 5667-15)*

EN ISO 16720, *Bodenbeschaffenheit — Vorbehandlung von Proben durch Gefriertrocknung für die anschließende Analyse (ISO 16720)*

EN ISO 22892, *Bodenbeschaffenheit — Anleitungen für die Identifizierung von Zielverbindungen durch Gaschromatographie und Massenspektrometrie (ISO 22892)*

ISO 8466-1, *Water quality — Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics — Part 1: Statistical evaluation of the linear calibration function*

ISO 18512, *Soil quality — Guidance on long and short-term storage of soil samples*

## 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:

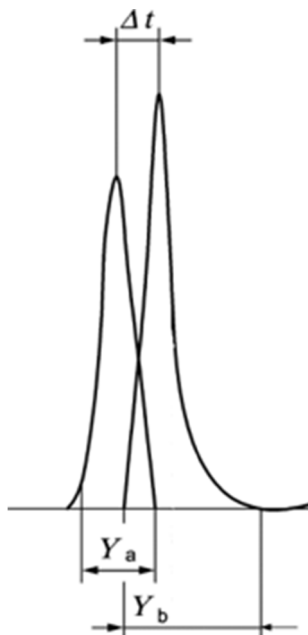
— IEC Electropedia: verfügbar unter <http://www.electropedia.org/>

— ISO Online Browsing Platform: verfügbar unter <https://www.iso.org/obp>

### 3.1

#### **kritisches Paar**

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



$$R = 2 \times \frac{\Delta t}{Y_a + Y_b} (x) \quad (1)$$

Dabei ist

$R$  die Auflösung;

$\Delta t$  die Differenz der Retentionszeiten der beiden Peaks a und b, in Sekunden (s);

$Y_a$  die Peakbreite an der Basis von Peak a, in Sekunden (s);

$Y_b$  die Peakbreite an der Basis von Peak b, in Sekunden (s).

**Bild 1 — Beispiel eines Chromatogramms eines kritischen Paares**

**3.2**  
**Kongener**  
Teil derselben Art, Klasse oder Gruppe von Chemikalien, z. B. ein beliebiges der zweihundertneun einzelnen PCB

ANMERKUNG 1 zum Begriff: Die Kongener-Nummern nach IUPAC dienen der einfachen Identifizierung; sie repräsentieren nicht die Reihenfolge der chromatographischen Elution.

**3.3**  
**Injektionsstandard**  
 $^{13}\text{C}_{12}$ -markiertes oder anderes PCB, das aller Voraussicht nach nicht in Proben vorliegt und dem Probenextrakt vor der Injektion in den Gaschromatographen hinzugefügt wird, um die Variabilität der Geräteresponses und die Wiederfindungsrate der internen Standards zu überwachen

**3.4**  
**interner Standard**  
 $^{13}\text{C}_{12}$ -markiertes oder anderes PCB, das aller Voraussicht nach nicht in Proben vorliegt und diesen vor der Extraktion hinzugefügt wird, um den PCB-Anteil zu quantifizieren

### 3.5

#### **polychloriertes Biphenyl**

#### **PCB**

Biphenyl, das ein bis zehn Chloratome als Substituenten enthält

### 3.6

#### **Sediment**

sowohl mineralischer als auch organischer Feststoff, der sich am Grund eines Gewässers abgesetzt hat

[QUELLE: ISO 5667-12:2017]

## **4 Kurzbeschreibung**

Da die vorliegende Europäische Norm auf mehrere Matrices eingeht, ist die Anwendung verschiedener Verfahren für verschiedene Schritte (Module) zulässig. Welche Module angewendet werden sollten, hängt von der Probe ab. Diesbezüglich wird in diesem Dokument eine Empfehlung gegeben. Leistungskriterien werden beschrieben, und es liegt in der Verantwortung der Labore, die dieses Dokument anwenden, zu zeigen, dass diese Kriterien erfüllt werden. Die Verwendung von internen Standards erlaubt eine Gesamtüberprüfung der Effizienz einer spezifischen Modulkombination für eine bestimmte Probe. Sie liefert jedoch nicht zwangsläufig Informationen bezüglich der umfassenden Effizienz der Extraktion der matrixgebundenen nativen PCB.

Nach der Vorbehandlung wird die Probe mit einem geeigneten Lösemittel extrahiert.

Der Extrakt wird durch Verdampfung eingengt. Falls notwendig, werden vor der Einengungsstufe Störverbindungen mit einem für die jeweilige Matrix geeigneten Aufreinigungsverfahren entfernt.

Der Extrakt wird durch Gaschromatographie analysiert. Die verschiedenen Verbindungen werden unter Anwendung einer Kapillarsäule mit einer stationären Phase niedriger Polarität aufgetrennt. Die Detektion erfolgt mittels Massenspektrometrie (MS) oder mit einem Elektroneneinfangdetektor (ECD).

PCB werden identifiziert und quantitativ bestimmt, indem relative Retentionszeiten und relative Peakhöhen (oder Peakflächen) mit denen der zugesetzten internen Standards verglichen werden. Die Effizienz des Verfahrens hängt von der Zusammensetzung der untersuchten Matrix ab.

## **5 Störungen**

### **5.1 Störungen bei Probenahme und Extraktion**

Es werden Probenahmebehälter aus Werkstoffen (vorzugsweise Stahl, Aluminium oder Glas) verwendet, die die Probe nicht beeinträchtigen, während sie mit dieser in Berührung kommen. Kunststoffe und andere organische Werkstoffe sind bei der Probenahme, Probenlagerung oder Extraktion zu vermeiden. Die Proben sind vor direkter Sonneneinstrahlung und längerer Lichteinwirkung zu schützen.

Während der Lagerung der Proben können infolge einer Adsorption an den Behälterwänden Verluste an PCB auftreten. Das Ausmaß der Verluste hängt von der Lagerungsdauer ab.

### **5.2 Störungen bei der GC**

Stoffe, die mit dem Ziel-PCB koeluieren, können die PCB-Bestimmung stören. Diese Störungen können unvollständig aufgelöste Signale nach sich ziehen und, in Abhängigkeit von deren Größenordnung, die Genauigkeit und Präzision der Analysenergebnisse beeinträchtigen. Eine Peaküberlappung lässt keine Auswertung des Ergebnisses zu. Unsymmetrische Peaks und Peaks, die breiter als die entsprechenden Peaks des Referenzstoffes sind, deuten auf Störungen hin.

Die chromatographische Trennung der folgenden Paare kann kritisch sein.

- PCB 28 – PCB 31
- PCB 52 – PCB 73
- PCB 101 – PCB 89/PCB 90
- PCB 118 – PCB 106
- PCB 138 – PCB 164/PCB 163

Das kritische Paar PCB 28 und PCB 31 wird für die Auswahl der Kapillarsäule (siehe 8.2.2) verwendet. Falls unterschiedliche molekulare Massen vorliegen, kann eine quantitative Bestimmung mittels der massenselektiven Detektion vorgenommen werden. Anderenfalls oder falls ECD angewendet wird, wird das spezifische PCB als Summe aller im Peak vorliegenden PCBs angegeben. Üblicherweise sind die Konzentrationen der koeluiierenden Kongenere im Vergleich zu denen der Zielkongenere gering. Wenn es zu einer unvollständigen Auflösung kommt, muss die Peakintegration überprüft und, falls erforderlich, korrigiert werden.

Das Vorhandensein von Tetrachlorbenzyltoluol (TCBT)-Gemischen oder Schwefel kann die Bestimmung der PCB mittels GC-ECD stören.

Ein hoher Mineralölgehalt kann auch die Bestimmung der PCB mittels GC-MS stören.

## **6 Sicherheitshinweise**

PCBs sind hochtoxisch und müssen mit äußerster Vorsicht gehandhabt werden. Der Kontakt mit Feststoffen, Lösemittelextrakten und PCB-Standardlösungen ist zu vermeiden. Es sollte verhindert werden, dass Standardlösungen mit dem Körper in Kontakt kommen. Es wird dringend empfohlen, die Standardlösungen zentral in entsprechend ausgestatteten Laboren herzustellen oder von Lieferanten zu beziehen, die auf deren Herstellung spezialisiert sind.

Lösemittellösungen, die PCB enthalten, und Proben müssen auf die für die Entsorgung von toxischen Abfällen zulässige Art und Weise entsorgt werden.

Beim Umgang mit Hexan müssen wegen dessen neurotoxischen Eigenschaften Sicherheitsvorkehrungen getroffen werden.

Nationale Bestimmungen, die über die gemachten Anforderungen hinausgehen, müssen in allen Belangen dieses Verfahrens angewendet werden.

## **7 Reagenzien**

### **7.1 Allgemeines**

Alle Reagenzien müssen von anerkannter Analysenreinheit sein. Die Reinheit der verwendeten Reagenzien muss durch eine Blindwertbestimmung nach 10.1 geprüft werden. Der Blindwert muss weniger als 50 % der niedrigsten Bestimmungsgrenze betragen.

## 7.2 Reagenzien für die Extraktion

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

**7.2.2 *n*-Heptan,**  $\text{C}_7\text{H}_{16}$ .

**7.2.3 Petrolether,** Siedebereich 40 °C bis 60 °C.

Hexanähnliche Lösemittel mit einem Siedebereich zwischen 30 °C und 98 °C sind zulässig.

**7.2.4 Natriumsulfat,**  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Das wasserfreie Natriumsulfat muss sorgfältig verschlossen aufbewahrt werden.

**7.2.5 Destilliertes Wasser** oder Wasser gleichwertiger Qualität,  $\text{H}_2\text{O}$ .

**7.2.6 Natriumchlorid,**  $\text{NaCl}$ .

**7.2.7 Keeper,** Hochsiedende Verbindung, d. h. Octan, Nonan.

## 7.3 Reagenzien für die Reinigung

### 7.3.1 Reinigungsverfahren A mit Aluminiumoxid

**7.3.1.1 Aluminiumoxid,**  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Basisch oder neutral, spezifische Oberfläche 200 m<sup>2</sup>/g, Aktivität Super I [13].

#### 7.3.1.2 Deaktiviertes Aluminiumoxid

Deaktiviert mit etwa 10 % Wasser.

Zu 90 g Aluminiumoxid (7.3.1.1) werden etwa 10 g Wasser (7.2.5) hinzugefügt. Es wird geschüttelt, bis sich alle Klumpen gelöst haben. Das Aluminiumoxid wird vor der Verwendung luftdicht verschlossen etwa 16 h konditionieren gelassen und höchstens zwei Wochen verwendet.

ANMERKUNG 1 Die Aktivität hängt vom Wassergehalt ab. Es kann erforderlich sein, den Wassergehalt anzupassen.

ANMERKUNG 2 Es können auch handelsübliche Aluminiumoxide mit einem Wassergehalt von 10 % (Massenanteil) verwendet werden.

### 7.3.2 Reinigungsverfahren B mit Kieselgel 60 für Säulenchromatographie

**7.3.2.1 Kieselgel 60,** Korngröße 63 µm bis 200 µm.

**7.3.2.2 Kieselgel 60,** Wassergehalt (Massenanteil):  $w(\text{H}_2\text{O}) = 10 \%$ .

Kieselgel 60 (7.3.2.1), mindestens 3 h bei 450 °C erhitzt, abgekühlt und in einem Exsikkator mit Magnesiumperchlorat oder einem anderen geeigneten Trockenmittel lagern. Vor der Verwendung mindestens 5 h bei 130 °C in einem Trockenschrank erhitzen. Anschließend in einem Exsikkator abkühlen lassen, in einen Kolben überführen und 10 % Wasser (Massenanteil) (7.2.5) hinzufügen. Den Kolben 5 min intensiv von Hand schütteln, bis alle Klumpen gelöst sind, und anschließend 2 h in einer Schüttelvorrichtung schütteln. Das deaktivierte Kieselgel unter Luftausschluss lagern und höchstens zwei Wochen verwenden.

### 7.3.3 Reinigungsverfahren C mit Gelpermeationschromatographie (GPC)<sup>1</sup>

7.3.3.1 **Bio-Beads**<sup>®2</sup> S-X3.

7.3.3.2 **Ethylacetat**, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>.

7.3.3.3 **Cyclohexan**, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>.

Vorbereitung für GPC, z. B.: 50 g Bio-Beads<sup>®</sup>S-X3 (7.3.3.1) werden in einen 500-ml-Erlenmeyerkolben gegeben, und es werden 300 ml Elutionsgemisch aus Cyclohexan (7.3.3.3) und Ethylacetat (7.3.3.2) 1:1 (Volumenanteil) zum Quellen der Bio-Beads hinzugefügt; nach kurzem Umrühren, bis keine Klumpen mehr vorhanden sind, wird der Kolben für 24 h verschlossen gehalten. Der dünnflüssige Brei wird in die GPC-Chromatographiesäule gefüllt. Nach etwa drei Tagen werden die Druckstempel der Säule so eingedrückt, dass eine Füllhöhe von etwa 35 cm erreicht wird. Um das Gel weiter zu komprimieren, etwa 2 l Elutionsgemisch mit einer Durchflussrate von 5 ml · min<sup>-1</sup> durch die Säule pumpen und die Druckstempel so eindrücken, dass eine Füllhöhe von etwa 33 cm erreicht wird.

### 7.3.4 Reinigungsverfahren D mit Florisil<sup>®3</sup>

7.3.4.1 **Florisil**<sup>®</sup>, 2 h bei 600 °C erhitzt. Korngröße 150 µm bis 750 µm.

7.3.4.2 **Iso-Octan**, C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>.

7.3.4.3 **Toluol**, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>.

7.3.4.4 **Iso-Octan/Toluol**, 95/5 Volumenanteil.

### 7.3.5 Reinigungsverfahren E mit Kieselgel/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Kieselgel/NaOH

7.3.5.1 **Kieselgel**, SiO<sub>2</sub>, mit einer Korngröße von 70 µm bis 230 µm, mindestens 1 h bei 180 °C erhitzen und in einer vorgereinigten Glasflasche mit Schraubverschluss, der vor Feuchte schützt, lagern.

7.3.5.2 **Schwefelsäure**, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 95 % bis 97 % Massenanteil.

7.3.5.3 **Kieselgel**, behandelt mit Schwefelsäure.

56 g Kieselgel (7.3.5.1) und 44 g Schwefelsäure (7.3.5.2) miteinander vermischen.

7.3.5.4 **Natriumhydroxidlösung**, c(NaOH) = 1 mol/l.

---

1 GPC ist auch als SEC (en: size exclusion chromatography; Größenausschlusschromatographie) bekannt.

2 Bio-Beads<sup>®</sup> ist ein Beispiel für ein geeignetes handelsübliches Produkt. Diese Angabe dient nur zur Unterrichtung der Anwender dieser Europäischen Norm und bedeutet keine Anerkennung dieses Produkts durch CEN. Gleichwertige Produkte können eingesetzt werden, wenn nachgewiesen werden kann, dass sie zu den gleichen Ergebnissen führen.

3 Florisil<sup>®</sup> ist der Handelsname für eine künstliche, überwiegend aus wasserfreiem Magnesiumsilicat bestehende Kieselgur. Diese Angabe dient nur zur Unterrichtung der Anwender dieser Europäischen Norm und bedeutet keine Anerkennung dieses Produkts durch CEN. Gleichwertige Produkte können eingesetzt werden, wenn nachgewiesen werden kann, dass sie zu den gleichen Ergebnissen führen.