

Emissionen aus stationären Quellen
Bestimmung der Massenkonzentration von PCDD/PCDF
 Teil 2: Extraktion und Reinigung
 Deutsche Fassung EN 1948-2 : 1996

DIN
EN 1948-2

ICS 13.040.40

Deskriptoren: Luftreinhaltung, PCDD, PCDF, Emissionsmessung, Massenkonzentration

Stationary source emissions – Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs –

Part 2: Extraction and clean-up

German version EN 1948-2 : 1996

Emissions de sources fixes – Détermination de la concentration massique en PCDDs/PCDFs –

Partie 2: Extraction et purification

Version allemande EN 1948-2 : 1996

Die Europäische Norm EN 1948-2 : 1996 hat den Status einer Deutschen Norm.

Nationales Vorwort

Die Europäischen Normen in der Reihe EN 1948 wurden im Europäischen Komitee für Normung (CEN) in der Arbeitsgruppe 1 "Dioxine" (Sekretariat und Obmannschaft: Deutschland) des Technischen Komitees CEN/TC 264 "Luftbeschaffenheit" (Sekretariat: Deutschland) unter intensiver Mitwirkung deutscher Experten, die vom Arbeitsausschuß "Messen von Dioxinen (Emission)" der Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) im VDI und DIN benannt worden sind, ausgearbeitet.

Fortsetzung 18 Seiten EN

Normenausschuß Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) im VDI und DIN Deutsches Institut für Normung e. V.
 VDI/DIN Handbuch Reinhaltung der Luft, Band 5

ICS 13.040.40

Deskriptoren: Luft, Qualität, Immission, Gasabsaugung, Emission, Bestimmung, Konzentration, PCDD, PCDF, Probe, Extraktion, Güteüberwachung, Reinheit

Deutsche Fassung

Emissionen aus stationären Quellen Bestimmung der Massenkonzentration von PCDD/PCDF Teil 2: Extraktion und Reinigung

Stationary source emissions – Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs – Part 2: Extraction and clean-up

Emissions de sources fixes – Détermination de la concentration massique en PCDDs/PCDFs – Partie 2: Extraction et purification

Diese Europäische Norm wurde von CEN am 1996-12-27 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 Zentralsekretariat 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 Zentralsekretariat mitgeteilt worden ist, hat den gleichen Status wie die offiziellen Fassungen.

CEN-Mitglieder sind die nationalen Normungsinstitute von Belgien, Dänemark, Deutschland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Luxemburg, Niederlande, Norwegen, Österreich, Portugal, Schweden, Schweiz, Spanien und dem Vereinigten Königreich.

CEN

EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG
European Committee for Standardization
Comité Européen de Normalisation

Zentralsekretariat: rue de Stassart 36, B-1050 Brüssel

Inhalt

	Seite		Seite
Vorwort	2	6.3 Reinigung	6
Einleitung	3	7 Probenvorbehandlung und Extraktion	6
1 Anwendungsbereich	3	7.1 Zugabe der Extraktionsstandards	6
2 Normative Verweisungen	3	7.2 Probenlagerung	6
3 Definitionen und Abkürzungen	3	7.3 Extraktion	6
3.1 Definitionen	3	7.4 Reinigung	7
3.2 Abkürzungen	4	7.5 Letzte Einengung des Probenextraktes	7
4 Prinzip des Extraktions- und Reinigungsverfahrens	4	7.6 Zugabe von Spritzenstandards	7
5 Geräte, Materialien und ¹³C₁₂-markierte Standards	5	8 Report	7
5.1 Geräte und Materialien	5	Anhang A (informativ) Ausführungsbeispiele für Extraktions- und Reinigungsverfahren	8
5.2 ¹³ C ₁₂ -markierte Standards	5	Anhang B (informativ) Literaturhinweise	18
6 Verfahrensvalidierung und Qualitätsprüfungsanforderungen	5	Anhang C (informativ) Abschnitte in dieser Europäischen Norm, die grundlegende Anforderungen oder andere Vorgaben von EU-Richtlinien betreffen	18
6.1 Gebrauch ¹³ C ₁₂ -markierter Standards	5		
6.2 Probenvorbehandlung	6		

Vorwort

Diese Europäische Norm wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 264 "Luftbeschaffenheit" erarbeitet, dessen Sekretariat vom DIN gehalten wird.

Diese Europäische Norm muß den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis Juni 1997, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Juni 1997 zurückgezogen werden.

Diese Europäische Norm wurde unter einem Mandat erarbeitet, das die Europäische Kommission und die Europäische Freihandelszone dem CEN erteilt haben, und unterstützt grundlegende Anforderungen der EU-Richtlinien.

Zusammenhang mit EU-Richtlinien siehe informativen Anhang C, der Bestandteil dieser Norm ist.

Entsprechend der CEN/CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen:

Belgien, Dänemark, Deutschland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Luxemburg, Niederlande, Norwegen, Österreich, Portugal, Schweden, Schweiz, Spanien und das Vereinigte Königreich.

Diese Europäische Norm wurde erarbeitet von

AENOR (Spanien)	NSF (Norwegen)
AFNOR (Frankreich)	ON (Österreich)
BSI (Vereinigtes Königreich)	SFS (Finnland)
DIN (Deutschland)	SIS (Schweden)
DS (Dänemark)	SNV (Schweiz)
NNI (Niederlande)	UNI (Italien)

Die Präzision und die Verfahrenskenngrößen wurden in vier Vergleichs- und Validierungsversuchsreihen an Müllverbrennungsanlagen bestimmt, die von der Europäischen Kommission, der Europäischen Freihandelszone und dem deutschen Umweltbundesamt finanziell unterstützt wurden.

Diese Europäische Norm EN 1948 : 1996 besteht aus drei Teilen, die die Bestimmung der Massenkonzentration von PCDD und PCDF in Emissionen aus stationären Quellen behandeln:

Teil 1: Probenahme

Teil 2: Extraktion und Reinigung

Teil 3: Identifizierung und Quantifizierung

Alle drei Teile werden für die Ausführung von Dioxinmessungen benötigt.

Die Europäische Norm wurde unter Zugrundelegung der folgenden nationalen Normen und Richtlinien erarbeitet:

NF X 43-313 : 1991

Luftbeschaffenheit – Emissionen aus stationären Quellen – Bestimmung von PCDD/PCDF

Nordische Methode: 1987

Empfohlenes Verfahren für Dioxinmessungen an Abgasen von Müllverbrennungen, Schwedische Umweltschutz-Agentur

Unichim Methode N° 825 : 1989

Emissionsmessungen aus stationären Quellen – Geführte Gasströme – Probenahme und Bestimmung organischer Ultra-
spuren

- Probenahme
- PAH-Bestimmung
- PCDD- und PCDF-Bestimmung
- PCB-Bestimmung

VDI 3499 Blatt 1 : 1990 (Entwurf)

Messen von Emissionen – Messen von Reststoffen – Messen von polychlorierten Dibenzodioxinen und -furanen im Rein- und Rohgas von Feuerungsanlagen mit der Verdünnungsmethode – Bestimmung in Filterstaub, Kesselasche und in Schlacken

VDI 3499 Blatt 2 : 1993 (Entwurf)

Messen von Emissionen – Messen von polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen (PCDD) und Dibenzofuranen (PCDF) – Filter/
Kühler-Methode

VDI 3499 Blatt 3 : 1996 (Entwurf)

Messen von Emissionen – Messen von polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen (PCDD) und Dibenzofuranen (PCDF) – Gekühltes-
Absaugrohr-Methode

Einleitung

Als polychlorierte Dibenzodioxine (PCDD) und polychlorierte Dibenzofurane (PCDF) werden zwei Gruppen verwandter chlorierter aromatischer Ether bezeichnet; sie setzen sich aus insgesamt 210 einzelnen Substanzen (Kongeneren) zusammen: 75 PCDD und 135 PCDF.

PCDD und PCDF können sich bei der Verbrennung organischen Materials bilden; sie treten auch als unerwünschte Nebenprodukte bei der Herstellung oder Weiterverarbeitung chlorierter organischer Chemikalien auf. PCDD/PCDF gelangen über diese Emissionspfade und durch die Anwendung kontaminierter Materialien in die Umwelt. Sie sind in sehr geringen Konzentrationen überall vorhanden. Die 2,3,7,8-chlorsubstituierten Kongenere sind toxikologisch signifikant. Von wesentlich geringerer toxikologischer Bedeutung als die tetra- bis octachlorierten Dibenzodioxine/Dibenzofurane sind die 74 mono- bis trichlorierten homologen Dibenzodioxine/Dibenzofurane (Toxizitätsäquivalentfaktoren, siehe Anhang A der EN 1948-1 : 1996).

Nur entsprechend ausgebildetes Bedienungspersonal, das im Umgang mit hochtoxischen Stoffen Erfahrungen hat, sollte diese Norm anwenden.

1 Anwendungsbereich

Der vorliegende Teil dieser Norm legt das Extraktions- und Reinigungsverfahren für die gesammelten PCDD/PCDF fest. Er ist integraler Bestandteil des vollständigen Meßverfahrens. Die Anwendung der anderen beiden Teile EN 1948-1 : 1996 und EN 1948-3 : 1996, die die Probenahme bzw. die Identifizierung und Quantifizierung beschreiben, ist notwendig für die Bestimmung der PCDD und PCDF.

Diese Norm ist für die Messung von PCDD/PCDF-Emissionskonzentrationen von stationären Quellen im Bereich von 0,1 ng I-TEQ/m³ konzipiert.

In dieser Norm werden sowohl die Verfahrensvalidierung als auch ein Rahmen für die Qualitätskontrollanforderungen, die von allen anzuwendenden Verfahren zur Extraktion und Reinigung der PCDD/PCDF erfüllt werden müssen, festgelegt. Einige Verfahren werden im Anhang A als Beispiele erprobter Verfahren ausführlich beschrieben.

Zur Vervollständigung des Meßverfahrens kann jedes der drei Probenahmeverfahren (Teil 1) mit der Extraktion und Reinigung (Teil 2) und Identifizierung und Quantifizierung (Teil 3) kombiniert werden. Anhand von Vergleichsmessungen an städtischen Müllverbrennungsanlagen bei einer PCDD/PCDF-Emission von 0,1 ng I-TEQ/m³ wurden diese drei Verfahren innerhalb des erwarteten Unsicherheitsbereiches für gleichwertig erachtet. Die Validierungsmessungen wurden im Abgas von städtischen Müllverbrennungsanlagen im PCDD/PCDF-Emissionsbereich von etwa 0,1 ng I-TEQ/m³ und einer Staubbeladung von 1 mg/m³ bis 15 mg/m³ durchgeführt.

Grundsätzlich ist es nicht möglich, die Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Emissionsmessungen zu beurteilen. Die Internen und Externen Streuungen wurden für den betrachteten Prozeß im Anschluß an die Validierungsmessungen berechnet und sind im Abschnitt 13 von EN 1948-3 : 1996 wiedergegeben. Diese Streuungen geben einen Hinweis auf die bei der Anwendung dieser Norm ermittelten Streuungen und sollten bei der Ergebnisangabe berücksichtigt werden.

Das in den drei Teilen der EN 1948 : 1996 beschriebene Verfahren legt Anforderungen für die Bestimmung der 17 Kongenere fest, die zur Berechnung des Gesamt-I-TEQ benötigt werden (siehe Tabelle A.1 von EN 1948-1 : 1996).

2 Normative Verweisungen

Diese Europäische Norm enthält durch datierte oder undatierte Verweisungen Festlegungen aus anderen Publikationen. Diese normativen Verweisungen sind an den jeweiligen Stellen im Text zitiert, und die Publikationen sind nachstehend aufgeführt. Bei datierten Verweisungen gehören spätere Änderungen oder Überarbeitungen dieser Publikationen nur zu dieser Europäischen Norm, falls sie durch Änderung oder Überarbeitung eingearbeitet sind. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe der in Bezug genommenen Publikation.

EN 1948-1 : 1996

Emissionen aus stationären Quellen – Bestimmung der Massenkonzentration von PCDD/PCDF – Teil 1: Probenahme

EN 1948-3 : 1996

Emissionen aus stationären Quellen – Bestimmung der Massenkonzentration von PCDD/PCDF – Teil 3: Identifizierung und Quantifizierung

Literaturhinweise sind im Anhang B (informativ) aufgeführt.

3 Definitionen und Abkürzungen

3.1 Definitionen

Für die Anwendung dieser Norm gelten die folgenden Definitionen:

3.1.1 Dotieren: Zugabe ¹³C₁₂-markierter PCDD- und PCDF-Standards.

3.1.2 isokinetische Probenahme: Probenahme, bei der das in die Probenahmesonde einströmende Gas die gleiche Geschwindigkeit und Richtung hat wie das Gas am Probenahmepunkt im Kamin [ISO 9096 : 1992].

3.1.3 betriebliche Verfahrenskenngrößen: Kenngrößen, die den Einfluß der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Umgebung und die mit der Wartung verbundenen Probleme, z. B. Netzspannung, Temperatur, Zuführung von gewissen Substanzen, Rüstzeit, Wartungsintervall, behandeln.

3.1.4 statistische Verfahrenskenngrößen: Kenngrößen, die die möglichen Abweichungen, die sich für die Meßwerte aus dem zufälligen Anteil des Meßvorgangs ergeben, quantifizieren; statistische Verfahrenskenngrößen sind beispielsweise die Wiederholbarkeit oder die Instabilität.

3.1.5 Kontrollblindwertprobe: Probe, die an der Anlage in identischer Weise wie die normalen Proben genommen wird. Eingeschlossen ist die Dotierung; ausgenommen ist das Einführen der Sonde in den Abgasstrom und das Absaugen von Luft durch die Probenahmeapparatur. Alle Teile bis einschließlich der letzten Sammelstufe müssen gespült oder in normaler Weise extrahiert werden.

3.1.6 Extraktionsblindwertprobe: Blindwertprobe, die dem vollständigen analytischen Verfahren unterworfen wurde, einschließlich Extraktion, Reinigung, Identifizierung und Quantifizierung, wobei alle relevanten Reagenzien und Materialien enthalten sind.

3.1.7 Probenahmestandard: $^{13}\text{C}_{12}$ -markierte 2,3,7,8-chlorsubstituierte PCDD/PCDF, die vor der Probenahme hinzugefügt werden.

3.1.8 Extraktionsstandard: $^{13}\text{C}_{12}$ -markierte 2,3,7,8-chlorsubstituierte PCDD/PCDF, die vor der Extraktion hinzugefügt werden. Diese Standards dienen auch zur Berechnung der Ergebnisse.

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

3.1.10 Keeper: Lösemittel mit hohem Siedepunkt, das zu der Extraktionsstandardlösung hinzugefügt wird.

3.1.11 Kongener: Jedes der 210 individuellen PCDD/PCDF.

3.1.12 PCDD/PCDF-Isomere: PCDD oder PCDF mit identischer chemischer Zusammensetzung, aber unterschiedlicher Struktur.

3.1.13 Muster: Chromatographischer Ausdruck einer jeden Abfolge von PCDD/PCDF-Isomeren.

3.1.14 Profil: Graphische Darstellung der Summen der PCDD/PCDF-Isomeren-Konzentrationen.

3.2 Abkürzungen

3.2.1 I-TEQ: Internationales Toxizitätsäquivalent (genaue Beschreibung, siehe Anhang A der EN 1948-1 : 1996).

3.2.2 I-TEF: Internationaler Toxizitätsäquivalentfaktor (genaue Beschreibung, siehe Anhang A der EN 1948-1 : 1996).

3.2.3 GC/MS: Gaschromatographie/Massenspektrometrie.

3.2.4 TCDD: Tetrachlordibenzo-p-dioxin.

3.2.5 PeCDD: Pentachlordibenzo-p-dioxin.

3.2.6 HxCDD: Hexachlordibenzo-p-dioxin.

3.2.7 HpCDD: Heptachlordibenzo-p-dioxin.

3.2.8 OCDD: Octachlordibenzo-p-dioxin.

3.2.9 TCDF: Tetrachlordibenzofuran.

3.2.10 PeCDF: Pentachlordibenzofuran.

3.2.11 HxCDF: Hexachlordibenzofuran.

3.2.12 HpCDF: Heptachlordibenzofuran.

3.2.13 OCDF: Octachlordibenzofuran.

3.2.14 PCDD/PCDF: Polychloriertes Dibenzo-p-dioxin/Dibenzofuran.

3.2.15 PTFE: Polytetrafluorethylen.

4 Prinzip des Extraktions- und Reinigungsverfahrens

Die Bestimmung der PCDD/PCDF basiert auf der Quantifizierung durch die Isotopenverdünnungstechnik unter Gebrauch der GC/MS. $^{13}\text{C}_{12}$ -markierte 2,3,7,8-chlorsubstituierte PCDD/PCDF-Kongenerere werden in unterschiedlichen Stadien des gesamten Verfahrens hinzugefügt. Verluste, die während der Extraktion und Reinigung auftreten, können nachgewiesen und kompensiert werden. Hierzu verwendet man zur Quantifizierung die zugegebenen Kongenerere als interne Standards zusammen mit den Spritzenstandards, die unmittelbar vor der GC/MS-Analyse hinzuzugeben sind. Aufgrund möglicher Unterschiede in den Bindungs- und Adsorptionscharakteristiken nativer PCDD/PCDF und der hinzugefügten $^{13}\text{C}_{12}$ -markierte Kongenerere ist jedoch eine vollständige Kontrolle der Extraktionseffektivität und Kompensation der Verluste während der Reinigung nicht sichergestellt. Deshalb müssen die angewandten Verfahren zusätzlich sorgfältig validiert werden. Beispiele gut bewährter Extraktions- und Reinigungsverfahren sind ausführlich im Anhang A beschrieben.

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

Grundsätzlich kann jedes Reinigungsverfahren angewendet werden, das die zu analysierenden Verbindungen in ausreichenden Mengen wiederfindet. Darüber hinaus darf der letzte Probenextrakt die Leistung des analytischen Systems oder den Quantifizierungsschritt nicht beeinträchtigen. Die angewandten Verfahren müssen sorgfältig geprüft werden und eine Reihe von Verfahrensvaliditätsanforderungen erfüllen, bevor sie für die Emissionsüberwachung eingesetzt werden können. Außerdem muß die Kontrolle der Leistung des Verfahrens bei jeder einzelnen Probe Bestandteil des verwendeten Qualitätssicherungsprotokolls sein. Dieser Teil der Norm beschreibt den Rahmen der Verfahrensvalidierung und der Qualitätsprüfungsanforderungen, die bei jedem angewandten Verfahren erfüllt werden müssen.

In der vorliegenden Norm werden die zu erfüllenden Anforderungen für Extraktion und Reinigung und auch Ausführungsbeispiele beschrieben.

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

5.1 Geräte und Materialien

Siehe Ausführungsbeispiele im Anhang A.

5.2 $^{13}\text{C}_{12}$ -markierte Standards

Die Extraktionsstandards (siehe Tabelle 1) müssen den verschiedenen Probenahmemedien sofort nach Ankunft der Proben im Labor hinzugefügt werden. Diese $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten

Tabelle 1: $^{13}\text{C}_{12}$ -markierte 2,3,7,8-chlorsubstituierte PCDD/PCDF-Kongenere, die der Probe bei verschiedenen Stufen des Verfahrens hinzuzufügen sind, für 0,1 ng I-TEQ/ m^3 und 10 m^3 Probenahmevolumen (trockenes Gas)

Lösung: Gesamtvolumen (in μl): (z. B. Toluol, n-Nonan)	Gesamtmenge in pg, hinzuzufügen vor:		
	Probenahme (Probenahme- standard)	Extraktion (Extraktions- standard)	GC-Injektion Spritzenstandard zur Wiederfindung
	100	100	25
Hinzugefügte Kongenere			
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TCDF $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-TCDD $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TCDD		400 400	400
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDF $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-PeCDF $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDD	400	400 400	
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDF $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDF $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDF $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,6,7,8-HxCDF $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDD $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDD $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDD	400	400 400 400 400 400 400	400
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	800	800 800	
$^{13}\text{C}_{12}$ -OCDF $^{13}\text{C}_{12}$ -OCDD		800 800	

Kongenere verhalten sich während der Reinigung aufgrund ihrer ähnlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften genauso wie die extrahierten nativen PCDD/PCDF. Folglich werden sie für die Quantifizierung benutzt.

Die Mengen der $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten Kongenere, die für eine Probenahme bei einem Konzentrationsniveau von 0,1 ng I-TEQ/ m^3 und 10 m^3 Probenahmevolumen (trockenes Gas) je Probe hinzuzufügen sind, sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Wenn eine beträchtlich höhere oder geringere Masse an nativen PCDD/PCDF in der Probe erwartet wird, so sind die Massen der $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten Standards entsprechend anzupassen.

6 Verfahrensvalidierung und Qualitätsprüfungsanforderungen

6.1 Gebrauch $^{13}\text{C}_{12}$ -markierter Standards

$^{13}\text{C}_{12}$ -markierte 2,3,7,8-chlorsubstituierte PCDD/PCDF werden vor der Probenahme (Probenahmestandards), vor der Extraktion (Extraktionsstandards) und unmittelbar vor der GC-Injektion (Spritzenstandards) zugesetzt. Bei den Spritzenstandards wird vorausgesetzt, daß sie auf das analytische System ohne jeglichen Verlust übertragen werden und daß sie die Bestimmung der Wiederfindungen (oder Verluste) der in einem früheren Verfahrensschritt zugesetzten Kongenere erlauben.

Die Probenahmestandards werden der Probenahmeapparatur vor Beginn der Probenahme hinzugefügt. Die $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten Kongenere, die bei diesem Schritt aufgegeben

wurden, unterliegen möglicherweise nicht genau den gleichen Verlustmechanismen wie die nativen PCDD/PCDF, die während der Probenahmezeitdauer gesammelt werden. Erstens sind die markierten Kongenere während der gesamten Probenahmezeit dem Gasstrom ausgesetzt, während dies für die nativen PCDD/PCDF im Durchschnitt nur für die Hälfte der Zeit gilt. Zweitens ist ein bedeutender Anteil der gesammelten nativen PCDD/PCDF an Partikeln gebunden. Aus diesem Grunde können sie unterschiedlich anfällig gegenüber Reaktionen und Mechanismen sein, die zu Verlusten führen können. Folglich können die vor der Probenahme zugegebenen $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten Kongenere Verlustmechanismen unterworfen sein, wie verschiedene Studien gezeigt haben. Ihr Gebrauch als interne Standards zur Quantifizierung kann zur Überschätzung der ermittelten Konzentrationen führen. Daher besteht der einzige Zweck der isotonenmarkierten Standards, die vor der Probenahme hinzugefügt werden (siehe Tabelle 1), darin, Anomalien während der Probenahme zu identifizieren. Sie werden nicht zur Quantifizierung herangezogen.

6.2 Probenvorbehandlung

Die Effektivität aller angewandten Extraktionsverfahren ist als Teil der Verfahrensbeschreibung zu dokumentieren. Sie ist regelmäßig und immer dann, wenn Änderungen vorgenommen werden, zu prüfen. Das folgende Validierungskriterium muß für alle Teile der Probenahmeapparatur erfüllt sein, die einen Teil der Probe enthalten können, wie z. B. (wo zutreffend) Filter, Ab-/Adsorbenzien, Kondensat, Gefäße und Oberflächen des Probenahmeapparates: