

Emissionen aus stationären Quellen
Bestimmung der Massenkonzentration von PCDD/PCDF
 Teil 3: Identifizierung und Quantifizierung
 Deutsche Fassung EN 1948-3 : 1996

DIN
EN 1948-3

ICS 13.040.40

Deskriptoren: Luftreinhaltung, PCDD, PCDF, Emissionsmessung, Massenkonzentration

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

Part 3: Identification and quantification;

German version EN 1948-3 : 1996

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

Partie 3: Identification et quantification;

Version allemande EN 1948-3 : 1996

Die Europäische Norm EN 1948-3 : 1996 hat den Status einer Deutschen Norm.

Nationales Vorwort

Die Europäischen Normen in der Reihe DIN 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.

Für die im Abschnitt 2 zitierte Internationale Norm bzw. den zitierten Literaturhinweis wird im folgenden auf die entsprechende Deutsche Norm bzw. den Literaturhinweis hingewiesen:

ISO 6879 siehe DIN ISO 6879

ISO Guide : 1995 siehe Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN ISO 6879

Luftbeschaffenheit – Verfahrenskenngrößen und verwandte Begriffe für Meßverfahren zur Messung der Luftbeschaffenheit (ISO 6879 : 1995)

Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen, erste Auflage 1995, DIN, Beuth: Berlin

Fortsetzung 21 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, Identifizierung, Quantitätskontrolle, Gaschromatographie, Massenspektrometrie

Deutsche Fassung

Emissionen aus stationären Quellen

Bestimmung der Massenkonzentration von PCDD/PCDF

Teil 3: Identifizierung und Quantifizierung

Stationary source emissions – Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs – Part 3: Identification and quantification

Emissions de sources fixes – Détermination de la concentration massique en PCDDs/PCDFs – Partie 3: Identification et quantification

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	12 Analysenbericht	8
Einleitung	3	13 Verfahrenskenngrößen	8
1 Anwendungsbereich	3	13.1 Allgemeine Aspekte	8
2 Normative Verweisungen	4	13.2 Intra-Labor-Ergebnisse	9
3 Definitionen und Abkürzungen	4	13.3 Inter-Labor-Ergebnisse	9
3.1 Definitionen	4	13.4 Nachweisgrenzen	9
3.2 Abkürzungen	4	14 Störungen	9
4 Prinzip der Identifizierung und Quantifizierung	4	Anhang A (informativ) Ausführungsbeispiele Gaschromatographie/Massenspektrometrie zur Analyse der PCDD/PCDF in Emissionsproben	10
5 Reagenzien, Materialien und Ausrüstung	4	Anhang B (informativ) Literaturhinweise	14
6 Sicherheitsmaßnahmen	4	Anhang C (informativ) Massen gemessener PCDD/PCDF-Ionen	14
7 Qualitätssicherungsanforderungen für die Identifizierung und Quantifizierung	5	Anhang D (informativ) Relative Häufigkeitsverteilung der Chlorisotopenionen und deren Verhältnis für die PCDD/PCDF-Kongenere, die 4 bis 8 Chlorsubstituenten enthalten	15
7.1 Anforderungen für die Identifizierung von PCDD/PCDF-Kongeneren	5	Anhang E (informativ) Weitere allgemeine Empfehlungen zur Trennung, Bestimmung und Quantifizierung der PCDD/PCDF	15
7.2 Summen der Isomeren von PCDD/PCDF-Kongeneren	5	Anhang F (informativ) Bestimmung der Streuung, basierend auf den Ergebnissen des Validierungstests	16
7.3 Anforderungen für die Quantifizierung	5	Anhang G (informativ) Abschnitte in dieser Europäischen Norm, die grundlegende Anforderungen oder andere Vorgaben von EU-Richtlinien betreffen	21
8 Qualitätssicherungskriterien für die Extraktions-, Reinigungs-, Quantifizierungsverfahrensblindwerte	6		
9 Kalibrierung der GC/MS	6		
10 Quantifizierung der GC/MS-Ergebnisse	7		
10.1 Quantifizierung der Probe	7		
10.2 Berechnung der Wiederfindungsraten der Extraktionsstandards	7		
10.3 Berechnung der Wiederfindungsraten für die Probenahme-standards	7		
11 Kalkulation der Meßergebnisse	8		

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 G, 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 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.

Diese 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

Empfohlene Methode für Dioxinmessungen an Abgasen von Müllverbrennungen, Schwedische Umweltschutz-Agentur

Unichim Methode N° 825 : 1989

Emissionsmessungen aus stationären Quellen – Geführte Gasströme – Probenahme und Bestimmung organischer Ultrasuren

- 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

Diese Europäische Norm wurde erarbeitet von

AENOR (Spanien)

AFNOR (Frankreich)

BSI (Vereinigtes Königreich)

DIN (Deutschland)

DS (Dänemark)

NNI (Niederlande)

NSF (Norwegen)

ON (Österreich)

SFS (Finnland)

SIS (Schweden)

SNV (Schweiz)

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.

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 von EN 1948-1 : 1996).

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

1 Anwendungsbereich

Der vorliegende Teil der Norm legt das Identifizierungs- und Quantifizierungsverfahren für die gesammelten PCDD/PCDF fest. Er ist integraler Bestandteil des vollständigen Meßverfahrens. Die Anwendung der anderen beiden Teile dieser Norm EN 1948-1 : 1996 und EN 1948-2 : 1996, die die Probenahme bzw. die Extraktion und Reinigung 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 Verfahrenvalidierung als auch ein Rahmen für die Qualitätskontrollanforderungen, die von allen anzuwendenden Verfahren zur Identifizierung und Quantifizierung der PCDD/PCDF erfüllt werden müssen, festgelegt. Im Anhang A werden einige Verfahren als geprüfte Ausführungsbeispiele ausführlich beschrieben.

Jedes der drei Probenahmeverfahren (Teil 1) kann mit der Extraktion und Reinigung (Teil 2) und der Identifizierung und Quantifizierung zur Vervollständigung des Meßverfahrens 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 Staubbelastung 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 wiedergegeben. Diese Streuungen geben einen Hinweis auf die bei der Anwendung dieser Norm ermittelten Streuungen und müssen bei der Ergebnisangabe berücksichtigt werden.

Das in den drei Teilen von EN 1948 : 1996 beschriebene Verfahren legt Anforderungen für die Bestimmung jedes einzelnen 2,3,7,8-chlorsubstituierten PCDD/PCDF-Kongeners fest, das zur Berechnung des Gesamt-I-TEQ benötigt wird (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 1948-2 : 1996

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

ISO 5725-2 : 1994

Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results – Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method

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 $^{13}\text{C}_{12}$ -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 [ISO 6879 : 1995].

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 [ISO 6879 : 1995].

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 von EN 1948-1 : 1996).

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

3.2.3 GC/MS: Gaschromatographie/Massenspektrometrie.

3.2.4 HRGC: Hochauflösende Gaschromatographie.

3.2.5 HRMS: Hochauflösende Massenspektrometrie.

3.2.6 TCDD: Tetrachlordibenzo-p-dioxin.

3.2.7 PeCDD: Pentachlordibenzo-p-dioxin.

3.2.8 HxCDD: Hexachlordibenzo-p-dioxin.

3.2.9 HpCDD: Heptachlordibenzo-p-dioxin.

3.2.10 OCDD: Octachlordibenzo-p-dioxin.

3.2.11 TCDF: Tetrachlordibenzofuran.

3.2.12 PeCDF: Pentachlordibenzofuran.

3.2.13 HxCDF: Hexachlordibenzofuran.

3.2.14 HpCDF: Heptachlordibenzofuran.

3.2.15 OCDF: Octachlordibenzofuran.

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

3.2.17 PTFE: Polytetrafluorethylen.

4 Prinzip der Identifizierung und Quantifizierung

Das in dieser Norm festgelegte Verfahren basiert auf der Anwendung der Gaschromatographie/Massenspektrometrie in Verbindung mit der Isotopenverdünnungstechnik zur Trennung, Detektion und Quantifizierung von PCDD/PCDF in Emissionsproben. Diese Extrakte werden nach EN 1948-2 : 1996 hergestellt und enthalten die beiden Spritzenstandards. Die gaschromatographischen Parameter liefern die Information zur Identifizierung von Isomeren (Position der Cl-Substituenten), wohingegen die massenspektrometrischen Parameter die Differenzierung zwischen den Kongeneren mit unterschiedlicher Anzahl an Chlor-Substituenten und den Substanzklassen (Dibenzo-p-dioxine und Furane) ermöglichen.

5 Reagenzien, Materialien und Ausrüstung

Siehe Ausführungsbeispiele im Anhang A.

6 Sicherheitsmaßnahmen

Alle relevanten nationalen Sicherheitsvorschriften sollten beachtet werden. Die 2,3,7,8-chlorsubstituierten PCDD/PCDF gehören zu den toxischsten Chemikalien. Daher erfordern alle

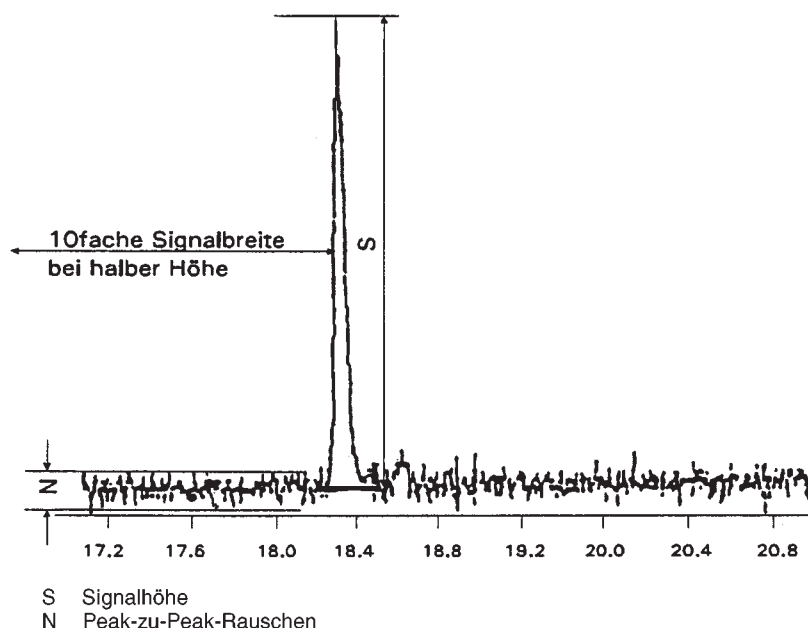


Bild 1: Bestimmung des Signal-Rausch-Verhältnisses

Arbeiten mit PCDD/PCDF äußerster Sorgfalt; die nationalen Sicherheitsmaßnahmen, die denen für toxische Substanzen entsprechen, sollten strikt eingehalten werden.

7 Qualitätssicherungsanforderungen für die Identifizierung und Quantifizierung

7.1 Anforderungen für die Identifizierung von PCDD/PCDF-Kongeneren

Die hochauflösende Gaschromatographie/hochauflösende Massenspektrometrie mit einer Auflösung von größer bzw. gleich 10 000 wird derzeit benötigt, um eine ausreichende Empfindlichkeit und Selektivität zu erreichen und den Einsatz aller $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten Standards zu ermöglichen. Die Auflösung im Bereich 6 000 bis 10 000 ist zulässig, wenn dokumentiert ist, daß keine Störungen auftreten. Andere Techniken, mit denen nachgewiesen wird, daß sie die in dieser Norm beschriebenen Anforderungen erfüllen, dürfen angewendet werden.

Für jedes 2,3,7,8-chlorsubstituierte Kongener müssen mindestens zwei Ionen des Molekül-Isotopen-Clusters sowohl für die nativen als auch für die hinzugefügten $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten Kongenere aufgezeichnet werden (siehe Anhang C). Eine positive Identifizierung eines Kongeners ist gegeben, wenn alle folgenden Anforderungen erfüllt sind:

- a) Das Isotopenverhältnis zwischen den zu überwachenden Ionen muß dem theoretischen Wert $\pm 20\%$ entsprechen (siehe Anhang D).
- b) Die Retentionszeit eines nativen 2,3,7,8-chlorsubstituierten Isomers ($\text{Cl}_4\text{-Cl}_6$ -Kongenere) muß innerhalb eines Zeitfensters von $+3_0^0$ s liegen, bezogen auf die Retentionszeit des entsprechenden $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten Isomers in der Probe. Bei Hepta- und Octachlorkongeneren sind Abweichungen von $\pm 3_2^0$ s akzeptabel. Alternativ können die relativen Retentionszeiten, bezogen auf 1,2,3,7,8-PeCDF, berechnet werden. Im Vergleich zum Kalibrierungsstandard darf die Differenz nicht mehr als 0,25 % betragen.
- c) Das Signal-Rausch-Verhältnis der Rohdaten muß, wie in Bild 1 wiedergegeben, mindestens 3 : 1 für das zur Quantifizierung angewandte Signal betragen.

Das Rauschen der Grundlinie wird in einem signalfreien Fenster entsprechend der 10fachen Signalbreite bei halber Signalhöhe vor einem Signal gemessen. Die Signal-zu-Signal-Werte werden verwendet.

7.2 Summen der Isomeren von PCDD/PCDF-Kongeneren

Falls die Summenkonzentrationen der Isomeregruppen benötigt werden, müssen die folgenden Anforderungen erfüllt werden:

- a) Die Retentionszeit für alle Isomere einer Isomeregruppe muß mit einer Lösung gemessen werden, die alle nativen PCDD/PCDF enthält. Ein Flugascheextrakt läßt sich zu diesem Zweck verwenden. Jede Isomeregruppe (Tetra- bis Octaisomere) sollte durch die relativen Retentionszeiten definiert werden (und zwar das zentrale Isomer zuerst). Das Muster der überlappenden Fenster (Tetra-/Pentaisomere) sollte während einer Meßserie konstant sein; die Abweichungen der relativen Retentionszeiten dürfen nicht größer als $\pm 10\%$ sein.
- b) Die Retentionszeiten aller Kongenere, die zu einer Isomeregruppe gehören, müssen innerhalb des Zeitfensters des ersten und zuletzt eluierenden Isomers liegen.

7.3 Anforderungen für die Quantifizierung

Zusätzlich zu den Identifizierungsanforderungen müssen die folgenden Punkte als Quantifizierungsanforderungen erfüllt sein:

- a) Derzeit gibt es keine Chromatographie-Säule, die in der Lage ist, alle 2,3,7,8-chlorsubstituierten Kongeneren von allen nicht-2,3,7,8-chlorsubstituierten Kongeneren zu trennen. Eine vollständige Trennung läßt sich durch Mehrfachanalyse der Probe mit verschiedenen Säulen unterschiedlicher Art (Polarität) erreichen. Zur Vermeidung arbeits- und kostenaufwendiger Laborverfahren wird in dieser Norm ein Ergebnis als gültig angenommen, wenn bewiesen wird, daß der Beitrag der nichttoxischen Kongenere zum ermittelten I-TEQ weniger als 5 % beträgt.
- b) Die Peakform des gaschromatographischen Signals eines Kongeners muß zehn oder mehr Meßpunkte (Scan-Einheiten) enthalten.
- c) Die gaschromatographische Trennsäule muß die 2,3,7,8-chlorsubstituierten Kongenere mit "90 % Tal" relativ zum höchsten Signal von störenden Isomeren trennen. 2,3,7,8-TCDF muß von allen anderen störenden Isomeren mit "25 % Tal" unterhalb der Spitze des kleineren Peaks hinsichtlich der Höhe dieses Peaks getrennt werden.

d) Die Wiederfindungsrate jedes einzelnen 2,3,7,8-chlor-substituierten PCDD/PCDF der Extraktionsstandards muß innerhalb folgender Bereiche liegen:

- 1) 50 % bis 130 % für die tetra- bis hexachlorierten Kongenere;
- 2) 40 % bis 130 % für die hepta- bis octachlorierten Kongenere.

Falls die oben erwähnten Bereiche überschritten werden, müssen die Wiederfindungsraten im unten genannten Bereich liegen, vorausgesetzt, daß die Summe der Beiträge zu dem Gesamt-I-TEQ von allen Kongeneren, deren Wiederfindungen nicht in den oben genannten Bereichen liegen, 10 % nicht überschreitet:

- 3) 30 % bis 150 % für die tetra- bis hexachlorierten Kongenere;
- 4) 20 % bis 150 % für die hepta- und octachlorierten Kongenere.
- e) Das Signal-Rausch-Verhältnis des Signals der für die Quantifizierung verwendeten $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten Kongenere muß $> 20 : 1$ sein.
- f) Der Meßbereich (zumindest über einen Konzentrationsbereich mit einem Faktor 100) muß linear sein. Die Standardabweichung bei der Steigung der Regressionsgeraden darf ± 10 % nicht überschreiten und muß zumindest auf fünf Meßpunkten über den gesamten Bereich basieren.
- g) Eine Kontrollblindwertprobe ist anzufertigen. Der Blindwert aller 2,3,7,8-chlorsubstituierten Kongenere muß gleich oder kleiner sein als die Nachweisgrenze des Verfahrens. Alternativ müssen die ermittelten Konzentrationen zumindest um den Faktor 10 unter den niedrigsten gemessenen Konzentrationen in den Probenreihen liegen.
- h) Die zulässigen Nachweisgrenzen (LOD), mit einem Signal-Rausch-Verhältnis wie in 7.1 definiert, müssen

für das einzelne Kongener i wie folgt sein, ausgedrückt in pg/m^3 :

$$\text{LOD}_i \leq \frac{0,5}{I - \text{TEF}_i} \text{ in } \text{pg}/\text{m}^3 \quad (1)$$

8 Qualitätssicherungskriterien für die Extraktions-, Reinigungs-, Quantifizierungsverfahrensblindwerte

Der Extraktionsblindwert aller 2,3,7,8-chlorsubstituierten Kongenere muß durch eine Blindwertprobe gemessen werden, die das vollständige analytische Verfahren einschließlich Extraktion, Reinigung und Quantifizierung abdeckt, wenn eine der folgenden Situationen eintritt:

- a) Nach einer Serie von nicht mehr als 10 Proben.
- b) Nach größeren Änderungen im Extraktions- oder Reinigungsverfahren, wie z. B.:
 - 1) Gebrauch neuer oder reparierter Ausrüstung,
 - 2) Gebrauch neuer Chargen von Lösemitteln oder Adsorbentien.
- c) Nach der Analyse einer Probe mit ungewöhnlich hohen Werten, die das Durchschnitts-Konzentrationsniveau um einen Faktor von 10 überschreiten.

Ein Extraktionsblindwert kann akzeptiert werden, wenn alle in Abschnitt 7 aufgeführten Anforderungen erfüllt sind.

Weitere Empfehlungen, die zur Trennung, Identifizierung und Quantifizierung beachtet werden sollten, sind im Anhang E (informativ) aufgeführt.

9 Kalibrierung der GC/MS

Die Kalibrierung wird mit zumindest 5 Kalibrierlösungen durchgeführt. Diese Lösungen enthalten alle nativen PCDD/PCDF in genau definierten Mengen und alle $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten Standards (Probenahme-, Extraktions- und Spritzenstandards). Der Kalibrierbereich sollte die PCDD/PCDF-Konzen-

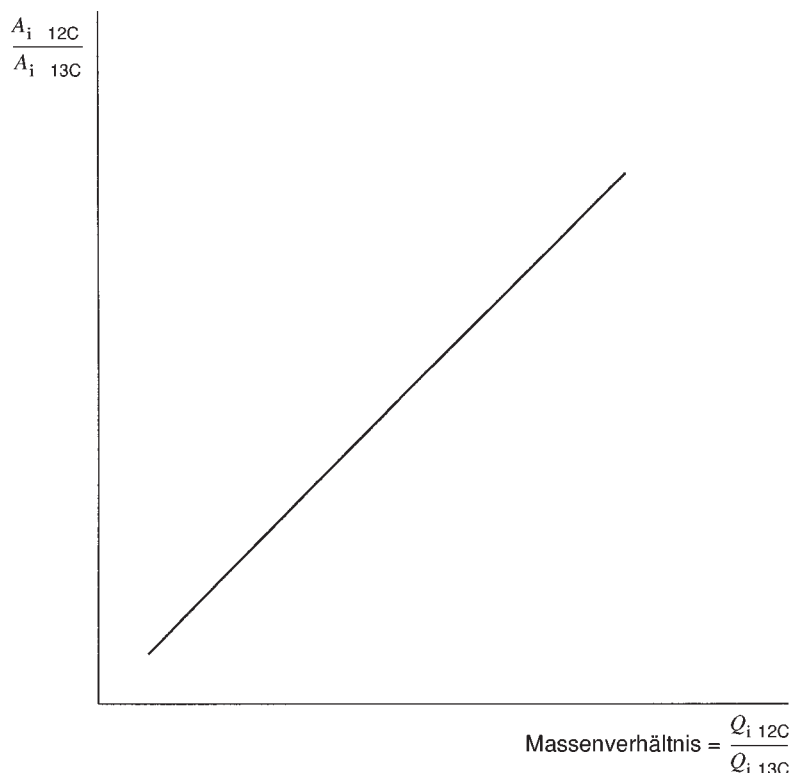


Bild 2: GC/MS-Kalibrierkurve der Massenverhältnisse gegen die Responseverhältnisse