

DIN EN 1948-3

Diese Norm ist Bestandteil des VDI/DIN-Handbuches Reinhaltung der Luft, Band 5
ICS 13.040.40

Ersatz für
DIN EN 1948-3:1997-05

**Emissionen aus stationären Quellen –
Bestimmung der Massenkonzentration von PCDD/PCDF und
dioxin-ähnlichen PCB –
Teil 3: Identifizierung und Quantifizierung von PCDD/PCDF;
Deutsche Fassung EN 1948-3:2006.**

Stationary source emissions –
Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs –
Part 3: Identification and quantification of PCDDs/PCDFs;
German version EN 1948-3:2006

Emissions de sources fixes –
Détermination de la concentration massique en PCDD/PCDF et PCB de type dioxine –
Partie 3: Identification et quantification de PCDD/PCDF;
Version allemande EN 1948-3:2006

Gesamtumfang 55 Seiten

Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) im VDI und DIN - Normenausschuss

Nationales Vorwort

Die Europäische Norm EN 1948-3:2006 wurde im Europäischen Komitee für Normung (CEN) in der Arbeitsgruppe 1 „Dioxine und PCB (Emission)“ (Sekretariat und Obmannschaft: Deutschland) des Technischen Komitees CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ (Sekretariat: Deutschland) unter intensiver Mitwirkung deutscher Experten, die von der Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) im VDI und DIN — Normenausschuss benannt worden sind, erarbeitet.

Diese Europäische Norm EN 1948-3:2006 wurde unter einem Mandat erarbeitet, das die Europäische Kommission und die Europäische Freihandelszone dem CEN erteilt haben, und unterstützt grundlegende Anforderungen der EU-Richtlinie 94/67/EG vom 16. Dezember 1994 über die Verbrennung gefährlicher Abfälle. Diese Richtlinie wurde durch die EU-Richtlinie 2000/76/EG vom 4. Dezember 2000 über die Verbrennung von Abfällen ersetzt; diese Europäische Norm EN 1948-3:2006 unterstützt ebenfalls die grundlegenden Anforderungen der neuen EU-Richtlinie 2000/76/EG, in deren Anhang III vorgeschrieben wird: *„Die Probenahme und Analyse aller Schadstoffe, einschließlich Dioxine und Furane, sowie die Referenzmessverfahren zur Kalibrierung automatischer Messsysteme sind nach CEN-Normen durchzuführen...“*.

Die Überarbeitung der EN 1948-3:2006 zwischen 2001 und 2004 bezieht sich nur auf den normativen Teil. Die Informationen, die in den informativen Anhängen als Ausführungsbeispiele gegeben werden, wurden unverändert beibehalten, da sie den Stand der Technik zum Zeitpunkt der Validierungsmessungen der EN 1948:1996 zwischen 1992 und 1995 wiedergeben. Damals wurden die Präzision und die Verfahrenskenngrößen in vier Vergleichs- und Validierungsversuchsreihen an Müllverbrennungsanlagen bestimmt. Die Validierungsmessungen wurden von der Europäischen Kommission, der Europäischen Freihandelszone und dem deutschen Umweltbundesamt finanziell unterstützt.

Änderungen

Gegenüber DIN EN 1948-3:1997-05 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Erweiterung des Anwendungsbereiches:
DIN EN 1948 kann auch für weite Konzentrationsbereiche und verschiedene Emissionsquellen angewendet werden, die beschriebenen Messverfahren sind auch für die Bestimmung anderer leichtflüchtiger Substanzen, z. B. dioxin-ähnliche PCB, geeignet.
- b) Einführung neuer Begriffe und Korrektur der Begriffe:
„Feldblindwert“, „analytischer Blindwert“, „Probenahmestandard“, „Wiederfindungsstandard“, „dioxin-ähnliche PCB“, „isokinetische Probenahme“, „Nachweisgrenze“, „Bestimmungsgrenze“, „WHO-TEF“, „WHO-TEQ“.
- c) Korrigierte und erweiterte Anforderungen an:
Mindestanforderungen zur Identifizierung;
Mindestanforderungen zur Quantifizierung;
Quantifizierung HRGC/HRMS-Ergebnisse;
Berechnung der Messergebnisse.
- d) Ergänzung eines informativen Anhangs B zur Abschätzung der Messunsicherheit.

Eine ausführliche Auflistung aller Änderungen findet sich im Vorwort der Europäischen Norm EN 1948-3:2006.

Frühere Ausgaben

DIN EN 1948-3: 1997-05

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

VDI 2464 Blatt 1, *Messen von Immissionen — Messen von Innenraumluft — Messen von polychlorierten Biphenylen (PCB) — GC/MS-Verfahren für PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180*

VDI 2464 Blatt 2, *Messen von Immissionen — Messen von Innenraumluft — Messen von polychlorierten Biphenylen (PCB) — HR-GC/HR-MS-Verfahren für coplanare PCB*

VDI 3498 Blatt 1, *Messen von Immissionen — Messen von Innenraumluft — Messen von polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen und Dibenzofuranen: Verfahren mit großem Filter*

VDI 3498 Blatt 2, *Messen von Immissionen — Messen von Innenraumluft — Messen von polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen und Dibenzofuranen: Verfahren mit kleinem Filter*

VDI 3499 Blatt 1, *Messen von Emissionen — Messen von polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen (PCDD) und Dibenzofuranen (PCDF) — Verdünnungsmethode; Ausführungsbeispiel zur DIN EN 1948 im Konzentrationsbereich $< 0,1 \text{ ng I-TEQ/m}^3$ und Ergänzung für den Konzentrationsbereich $> 0,1 \text{ ng I-TEQ/m}^3$; Bestimmung in Filterstaub, Kesselasche und Schlacken*

VDI 3499 Blatt 2, *Messen von Emissionen — Messen von polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen (PCDD) und Dibenzofuranen (PCDF) — Filter-/Kühler-Methode; Ausführungsbeispiel zur DIN EN 1948 im Konzentrationsbereich $< 0,1 \text{ ng I-TEQ/m}^3$ und Ergänzung für den Konzentrationsbereich $> 0,1 \text{ ng I-TEQ/m}^3$*

VDI 3499 Blatt 3, *Messen von Emissionen — Messen von polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen (PCDD) und Dibenzofuranen (PCDF) — Gekühltes-Absaugrohr-Methode; Ausführungsbeispiel zur DIN EN 1948 im Konzentrationsbereich $< 0,1 \text{ ng I-TEQ/m}^3$ und Ergänzung für den Konzentrationsbereich $> 0,1 \text{ ng I-TEQ/m}^3$*

— Leerseite —

Deutsche Fassung

**Emissionen aus stationären Quellen —
Bestimmung der Massenkonzentration von PCDD/PCDF und
dioxin-ähnlichen PCB —
Teil 3: Identifizierung und Quantifizierung von PCDD/PCDF**

Stationary source emissions —
Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs
and dioxin-like PCBs —
Part 3: Identification and quantification of PCDDs/PCDFs

Emissions de sources fixes —
Détermination de la concentration massique en
PCDD/PCDF et PCB de type dioxine —
Partie 3: Identification et quantification de PCDD/PCDF

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 23. Januar 2006 angenommen.

Die CEN-Mitglieder sind gehalten, die CEN/CENELEC-Geschäftsordnung zu erfüllen, in der die Bedingungen festgelegt sind, unter denen dieser Europäischen Norm ohne jede Änderung der Status einer nationalen Norm zu geben ist. Auf dem letzten Stand befindliche Listen dieser nationalen Normen mit ihren bibliographischen Angaben sind beim Management-Zentrum 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, Dänemark, Deutschland, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, den Niederlanden, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, der Schweiz, der Slowakei, Slowenien, Spanien, der Tschechischen Republik, Ungarn, dem Vereinigten Königreich und Zypern.



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

Management-Zentrum: rue de Stassart, 36 B-1050 Brüssel

Inhalt

	Seite
Vorwort	3
Einleitung.....	6
1 Anwendungsbereich	7
2 Normative Verweisungen.....	7
3 Begriffe	7
4 Symbole und Abkürzungen	10
5 Prinzip der Identifizierung und Quantifizierung	11
6 Reagenzien, Materialien und Ausrüstung	11
7 Sicherheitsmaßnahmen	11
8 Qualitätssicherungsanforderungen für die Identifizierung und Quantifizierung.....	11
9 Qualitätssicherungskriterien für die Extraktions-, Reinigungs-, Quantifizierungsverfahrensblindwerte	14
10 Kalibrierung der HRGC/HRMS.....	14
11 Quantifizierung der HRGC/HRMS-Ergebnisse.....	16
12 Berechnung der Messergebnisse	19
13 Analysenbericht	19
14 Verfahrenskenngrößen	20
15 Störungen	22
Anhang A (informativ) Ausführungsbeispiele Gaschromatographie/Massenspektrometrie zur Analyse der PCDD/PCDF in Emissionsproben.....	23
Anhang B (informativ) Abschätzung der Messunsicherheit und der Präzision bei der Bestimmung polychlorierter Dibenzo-p-Dioxine und Dibenzofurane	33
Anhang C (informativ) Massen gemessener PCDD/PCDF-Ionen	37
Anhang D (informativ) Relative Häufigkeitsverteilung der Chlorisotopenionen und deren Verhältnis für die PCDD/PCDF-Kongenere, die 4 bis 8 Chlorsubstituenten enthalten	38
Anhang E (informativ) Weitere allgemeine Empfehlungen zur Trennung, Bestimmung und Quantifizierung der PCDD/PCDF.....	39
Anhang F (informativ) Bestimmung der Streuung basierend auf den Ergebnissen der Validierungsprüfungen	41
Anhang G (informativ) Bezug zu EU-Richtlinien	50
Literaturhinweise	51

Vorwort

Diese Europäische Norm (EN 1948-3:2006) 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 September 2006, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis September 2006 zurückgezogen werden.

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

Diese Europäische Norm ersetzt EN 1948-3:1996.

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-Richtlinie 94/67/EG vom 16. Dezember 1994 über die Verbrennung gefährlicher Abfälle [1]. Diese Richtlinie wurde durch die EU-Richtlinie 2000/76/EG vom 4. Dezember 2000 über die Verbrennung von Abfällen [2] ersetzt; diese Europäische Norm unterstützt ebenfalls die grundlegenden Anforderungen der neuen EU-Richtlinie 2000/76/EG (siehe auch Anhang G).

Die Präzision und die Verfahrenskenngrößen wurden zwischen 1992 und 1995 in vier Vergleichs- und Validierungsversuchsreihen an Müllverbrennungsanlagen bestimmt, die von der Europäischen Kommission, der Europäischen Freihandelszone und dem deutschen Umweltbundesamt finanziell unterstützt wurden.

Die Überarbeitung dieser EN zwischen 2001 und 2004 bezieht sich nur auf den normativen Teil. Die Informationen, die in den informativen Anhängen als Ausführungsbeispiele gegeben werden, wurden unverändert beibehalten, da sie den Stand der Technik zum Zeitpunkt der Validierungsmessungen der EN 1948:1996 zwischen 1992 und 1995 wiedergeben.

Diese Europäische Norm EN 1948:2006 besteht aus drei Teilen, die die Bestimmung der Massenkonzentration von PCDD und PCDF in Emissionen aus stationären Quellen behandeln:

- Teil 1: *Probenahme von PCDD/PCDF*
- Teil 2: *Extraktion und Reinigung von PCDD/PCDF*
- Teil 3: *Identifizierung und Quantifizierung von PCDD/PCDF*

Alle drei Teile werden für die Ausführung von Dioxinmessungen benötigt.

Zusätzlich wird zur Beschreibung der Probenahme, Extraktion und Analyse von dioxin-ähnlichen PCB die Technische Spezifikation CEN/TS 1948-4¹⁾ erstellt, die entweder nach entsprechenden Validierungsmessungen oder nach einer Überprüfungsdauer von drei Jahren in eine Europäische Norm übergeführt wird.

1) wird veröffentlicht

Folgende wichtige Änderungen wurden im Rahmen der Überarbeitung der EN 1948-3 vorgenommen:

- 1) **Titel:** Erweiterung des Titels in Hinblick auf die zukünftige EN 1948-4 zur Bestimmung von dioxin-ähnlichen PCB.
- 2) **Vorwort:**
 - Streichung aller Vorgängerdokumente, die als Grundlage bei der Erstellung der EN 1948 gedient haben, sowie der Aufstellung der an der Normenerstellung beteiligten Normungsinstitute;
 - Aktualisierung des Hinweises zur Mandatierung der Norm und zur Erfüllung der grundlegenden Anforderungen der EU-Richtlinien 94/67/EG und 2000/76/EG;
 - zusätzlicher Hinweis, dass sich die Überarbeitung nur auf den normativen Teil der Norm bezieht; der informative Anhang A „Ausführungsbeispiele“ wurde unverändert beibehalten und gibt den Stand der Technik zum Zeitpunkt der Validierungsmessungen der EN 1948:1996 zwischen 1992 und 1995 wieder;
 - zusätzlicher Hinweis bezüglich der zukünftigen EN 1948-4, die die Analyse von dioxin-ähnlichen PCB behandelt.
- 3) **Anwendungsbereich:**
 - Zusätzlicher Hinweis, dass die EN 1948 auch für weite Konzentrationsbereiche und verschiedene Emissionsquellen angewendet werden kann;
 - zusätzlicher Hinweis, dass die beschriebenen Messverfahren auch für die Bestimmung anderer leichtflüchtiger Substanzen, z. B. dioxin-ähnliche PCB, geeignet sind.
- 4) **Normative Verweisungen:**
 - Aktualisierung der Verweise auf EN 1948-1:2006, EN 1948-2:2006.
- 5) **Abschnitt 3 Begriffe:**
 - Unterscheidung zwischen Abschnitt 3 „Begriffe“ und Abschnitt 4 „Symbole und Abkürzungen“, daraus ergibt sich eine veränderte Nummerierung der folgenden Kapitel;
 - korrigierte Definition des „Feldblindwertes“ zur Verdeutlichung;
 - korrigierte Definition des „analytischen Blindwertes“ zur Verdeutlichung;
 - korrigierte Definition des „Probenahmestandards“: nur Furane;
 - Umbenennung „Spritzenstandard“ in „Wiederfindungsstandard“;
 - korrigierte Definition des „Wiederfindungsstandards“: nur Dioxine;
 - zusätzliche Definition von „dioxin-ähnlichen PCB“;
 - korrigierte Definition und Anforderung der isokinetischen Probenahme nach EN 13284-1:2001;
 - zusätzliche Definition und Berechnung der Nachweisgrenze;
 - zusätzliche Definition und Berechnung der Bestimmungsgrenze;
 - zusätzliche Definition der WHO-TEF, WHO-TEQ.
- 6) **Abschnitt 8.1 Mindestanforderungen zur Identifizierung:**
 - Erlaubnis wurde gestrichen, dass eine Auflösung im Bereich 6 000 bis 10 000 zulässig ist, wenn dokumentiert ist, dass keine Störungen auftreten;
 - Erlaubnis wurde gestrichen, dass andere Techniken zur Identifizierung angewendet werden dürfen, wenn nachgewiesen wird, dass sie die in dieser Norm beschriebenen Anforderungen erfüllen;
 - einheitliche Festlegung der Retentionzeiten für alle nativen Kongenere auf +3 s bis 0 s im Verhältnis zu den ¹³C-markierten Kongeneren;
 - Verdeutlichung der Anforderung, dass das Signal-Rausch-Verhältnis der Rohdaten mindestens 3 : 1 für das zur Identifizierung verwendete native Signal betragen muss, wie in Bild 1 wiedergegeben;
 - Korrektur der Messung des Grundlinienrauschens.

7) **Abschnitt 8.3 Mindestanforderungen zur Quantifizierung:**

- Korrektur der Anforderungen an die Quantifizierung in 8.3 a), c), e), f), g), h), i).
- h) Berechnung der Bestimmungsgrenze nach der neuen Definition;
- i) zusätzliche Anforderung, die Quantifizierung anhand von zwei Isotopen durchzuführen.

8) **Abschnitt 11 Quantifizierung der HRGC/HRMS-Ergebnisse:**

- Korrektur des Quantifizierungsschemas (Tabelle 1): Quantifizierung von Dioxinen mit ^{13}C -markierten Dioxinen, Quantifizierung von Furanen mit ^{13}C -markierten Furanen;
- Korrektur des Berechnungsschemas für die Wiederfindungsraten der Probenahmestandards (Tabelle 3): ^{13}C -markierte Furan-Probenahmestandards werden mit ^{13}C -markierten Furan-Extraktionsstandards in Beziehung gesetzt.

9) **Abschnitt 12 Berechnung der Messergebnisse:** Zusammenfassung der vormals zwei Formeln zu einer Formel zur Berechnung der Konzentration der emittierten PCDD/PCDF und Anpassung der Formellegende.10) **Anhang B:** Zusätzlicher Anhang B zur Abschätzung der Messunsicherheit und der Genauigkeit bei der Bestimmung von polychlorierten PCDD/PCDF.11) **Anhang G:** Aktualisierung des Hinweises zur Mandatierung der Norm und zur Erfüllung der grundlegenden Anforderungen der EU-Direktiven 94/67/EG und 2000/76/EG.12) **Literaturhinweise:** Aktualisierung der Literaturhinweise.

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

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 (Kongenere) 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 EN 1948-1:2006, Anhang A).

Nur qualifiziertes Bedienungspersonal, das im Umgang mit hochtoxischen Verbindungen Erfahrung hat, sollte das in dieser Europäische Norm beschriebene Verfahren anwenden.

1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm legt das Identifizierungs- und Quantifizierungsverfahren für die gesammelten PCDD/PCDF fest. Sie ist integraler Bestandteil des vollständigen Messverfahrens. Die Anwendung der anderen beiden Teile dieser Norm EN 1948-1:2006 und EN 1948-2:2006, die die Probenahme bzw. die Extraktion und Reinigung beschreiben, ist notwendig für die Bestimmung der PCDD und PCDF.

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

In dieser Europäischen 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 erprobte Ausführungsbeispiele ausführlich beschrieben.

Jedes der drei Probenahmeverfahren (Teil 1) kann mit der Extraktion und Reinigung (Teil 2) und der Identifizierung und Quantifizierung (Teil 3) zur Vervollständigung des Messverfahrens kombiniert werden.

Anhand von Vergleichsmessungen, die mit den drei Probenahmeverfahren an städtischen Müllverbrennungsanlagen bei einer PCDD/PCDF-Emission von 0,1 ng I-TEQ/m³ durchgeführt wurden, 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. Obwohl diese Europäische Norm hauptsächlich für Abgasemissionen aus Müllverbrennungsanlagen entwickelt und validiert wurde, zeigen die praktischen Erfahrungen, dass sie auch für weite Konzentrationsbereiche und verschiedene Emissionsquellen angewendet werden kann.

Das in den drei Teilen von EN 1948:2006 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 EN 1948-1:2006, Tabelle A.1).

Neben der Bestimmung der PCDD/PCDF sind die beschriebenen Messverfahren für die Bestimmung anderer leichtflüchtiger Substanzen, z. B. dioxin-ähnlicher PCB, geeignet (Details zur Probenahme und Analyse, siehe CEN/TS 1948-4), obwohl bislang noch keine Verfahrenskenngrößen verfügbar sind.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden zitierten Dokumente sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

EN 1948-1:2006, *Emissionen aus stationären Quellen — Bestimmung der Massenkonzentration von PCDD/PCDF und dioxin-ähnlichen PCB — Teil 1: Probenahme von PCDD/PCDF*

EN 1948-2:2006, *Emissionen aus stationären Quellen — Bestimmung der Massenkonzentration von PCDD/PCDF und dioxin-ähnlichen PCB — Teil 2: Extraktion und Reinigung der PCDD/PCDF*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die Begriffe nach EN 1948-1:2006 und EN 1948-2:2006 und die folgenden Begriffe.

3.1

analytischer Blindwert

Wert, der mithilfe einer Blindwertprobe ermittelt wird, die dem vollständigen analytischen Verfahren unterworfen wird, einschließlich Extraktion, Reinigung, Identifizierung und Quantifizierung, wobei alle relevanten Reagenzien und Materialien enthalten sind

3.2

Kongener

jedes der 210 individuellen PCDD/PCDF

3.3

dioxin-ähnliche PCB

jedes PCB, das gemäß WHO eine ähnliche Toxizität wie die 2,3,7,8-substituierten PCDD/PCDF aufweist [3]

3.4

Extraktionsstandard

¹³C₁₂-markierte 2,3,7,8-chlorsubstituierte PCDD/PCDF, die vor der Extraktion hinzugefügt werden; diese Standards dienen auch zur Berechnung der Ergebnisse

3.5

Feldblindwert

Wert, der mithilfe einer Blindwertprobe ermittelt wird, die einem festgelegten Verfahren unterworfen wird, um sicherzustellen, dass während des gesamten Messablaufs keine signifikanten Verunreinigungen aufgetreten sind, und um zu überprüfen, ob der Anwender einen Quantifizierungsgrad entsprechend der Messaufgabe erzielen kann

3.6

isokinetische Probenahme

Probenahme mit einem Volumenstrom, bei dem die Geschwindigkeit und die Strömungsrichtung des Gases, das in die Entnahmesonde eintritt, gleich der Geschwindigkeit und der Strömungsrichtung des Gases im Abgaskanal am Messpunkt sind

[EN 13284-1:2001, Definition 3.5 [4]]

3.7

Keeper

Lösemittel mit hohem Siedepunkt, das zu der Extraktionsstandardlösung hinzugefügt wird

3.8

Nachweisgrenze

LOD

minimaler Wert der Messgröße, für den sich die Messeinrichtung mit einer festgelegten Wahrscheinlichkeit nicht im Grundzustand befindet

ANMERKUNG 1 Die Nachweisgrenze, auch die Erkennungsfähigkeit genannt, bezieht sich auf den jeweiligen Grundzustand. Dieser kann von „Null“ verschieden sein, beispielsweise bei Sauerstoffmessungen oder bei Verwendung von Gaschromatographen.

[prEN ISO 9169:2004, Definition 3.2.6 [5]]

ANMERKUNG 2 Der Messwert kann vom analytischen Blindwert mit einer Sicherheit von 99 % unterschieden werden. Die Nachweisgrenze wird als mittlerer analytischer Blindwert (b_{ave}) plus die dreifache Standardabweichung des analytischen Blindwertes (s_b) ausgedrückt.

$$LOD = b_{ave} + 3 s_b \quad (1)$$

Dabei ist

LOD die Nachweisgrenze;

b_{ave} der mittlere analytische Blindwert;

s_b die Standardabweichung des analytischen Blindwertes.

ANMERKUNG 3 In dieser Europäischen Norm sollte die Nachweisgrenze bevorzugt aus dem analytischen Blindwert b_{ave} berechnet werden. Sollte dies nicht möglich sein, kann die Nachweisgrenze aus dem Signal-Rausch-Verhältnis nach 8.1 berechnet werden.

3.9

Bestimmungsgrenze

LOQ

Grenze, oberhalb derer eine Quantifizierung der Messgröße möglich ist, ausgedrückt als mittlerer analytischer Blindwert plus die fünf- bis zehnfache Standardabweichung des analytischen Blindwertes; der Faktor F hängt von der vereinbarten Messunsicherheit ab

$$LOQ = b_{ave} + F s_b \quad (2)$$

Dabei ist

LOQ die Bestimmungsgrenze;

b_{ave} der mittlere analytische Blindwert;

s_b die Standardabweichung des analytischen Blindwertes.

ANMERKUNG In dieser Europäischen Norm sollte die Bestimmungsgrenze bevorzugt aus dem analytischen Blindwert b_{ave} berechnet werden. Sollte dies nicht möglich sein, kann die Bestimmungsgrenze aus dem Signal-Rausch-Verhältnis nach 8.1, unter Verwendung der Anforderungen in 8.3e, berechnet werden.

3.10

Muster

chromatographischer Ausdruck einer jeden Serie von PCDD/PCDF-Isomeren

3.11

PCDD/PCDF-Isomere

PCDD oder PCDF mit identischer chemischer Zusammensetzung, aber unterschiedlicher Struktur

3.12

Profil

graphische Darstellung der Summen der PCDD/PCDF-Isomeren-Konzentrationen

3.13

Wiederfindungsstandard

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

3.14

Probenahmestandard

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

3.15

Dotieren

Zugabe $^{13}\text{C}_{12}$ -markierter PCDD- und PCDF-Standards

3.16

WHO-TEF

Toxizitätsäquivalentfaktor, der von der WHO vorgeschlagen wurde [Fehler! Textmarke nicht definiert.] (ausführliche Beschreibung; siehe EN 1948-1:2006, Anhang A)

3.17

WHO-TEQ

Toxizitätsäquivalent, das sich ergibt, wenn die ermittelte Masse mit dem entsprechenden WHO-TEF multipliziert wird, der die PCDD, PCDF und PCB berücksichtigt (ausführliche Beschreibung, siehe EN 1948-1:2006, Anhang A)

ANMERKUNG WHO-TEQ_{PCB} und WHO-TEQ_{PCDD/PCDF} sollten zur Unterscheidung der verschiedenen Verbindungsklassen verwendet werden.

4 Symbole und Abkürzungen

4.1 Allgemeines

HRGC

hochauflösende Gaschromatographie

HRMS

hochauflösende Massenspektrometrie

I-TEF

internationaler Toxizitätsäquivalentfaktor (genaue Beschreibung, siehe EN 1948-1:2006, Anhang A)

I-TEQ

internationales Toxizitätsäquivalent, das sich ergibt, wenn die ermittelte Masse mit dem entsprechenden I-TEF gewichtet wird (genaue Beschreibung, siehe EN 1948-1:2006, Anhang A)

LOD

Nachweisgrenze

LOQ

Bestimmungsgrenze

PCB

polychloriertes Biphenyl

PCDD/PCDF

polychloriertes Dibenzo-p-dioxin/Dibenzofuran

PTFE

Polytetrafluorethylen

PU-Schaum

Polyurethanschaum

WHO-TEF

Toxizitätsäquivalentfaktor der Weltgesundheitsorganisation

WHO-TEQ

Toxizitätsäquivalent der Weltgesundheitsorganisation

4.2 Kongenere der PCDD/PCDF

TCDD

Tetrachlordibenzo-p-dioxin

PeCDD

Pentachlordibenzo-p-dioxin

HxCDD

Hexachlordibenzo-p-dioxin

HpCDD

Heptachlordibenzo-p-dioxin

OCDD

Octachlordibenzo-p-dioxin

TCDF

Tetrachlordibenzofuran

PeCDF

Pentachlordibenzofuran

HxCDF

Hexachlordibenzofuran

HpCDF

Heptachlordibenzofuran

OCDF

Octachlordibenzofuran

5 Prinzip der Identifizierung und Quantifizierung

Das in dieser Europäischen Norm festgelegte Verfahren basiert auf der Anwendung der Gaschromatographie/Massenspektrometrie in Verbindung mit der Isotopenverdünnungstechnik zur Trennung, Detektion und Quantifizierung von PCDD/PCDF in den Extrakten von Emissionsproben. Diese Extrakte werden nach EN 1948-2 hergestellt und enthalten die beiden Wiederfindungsstandards. 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 zwischen den Substanzklassen (Dibenzo-p-dioxine und Furane) ermöglichen.

6 Reagenzien, Materialien und Ausrüstung

Siehe Ausführungsbeispiele im Anhang A.

7 Sicherheitsmaßnahmen

Alle relevanten nationalen Sicherheitsvorschriften müssen beachtet werden. Die 2,3,7,8-chlorsubstituierten PCDD/PCDF gehören zu den toxischsten Chemikalien. Daher erfordern alle Arbeiten mit PCDD/PCDF äußerste Sorgfalt; die nationalen Sicherheitsmaßnahmen, die denen für toxische Substanzen entsprechen, müssen strikt eingehalten werden.

8 Qualitätssicherungsanforderungen für die Identifizierung und Quantifizierung

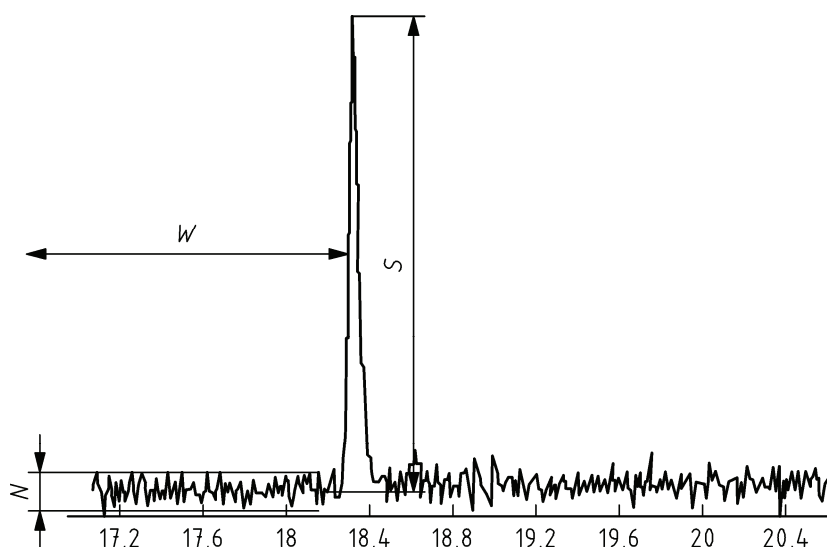
8.1 Anforderungen für die Identifizierung von PCDD/PCDF-Kongeneren

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.

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:

- Das Isotopenverhältnis zwischen den zu überwachenden Ionen muss dem theoretischen Wert $\pm 20\%$ entsprechen (siehe Anhang D).
- Die Retentionszeit eines nativen 2,3,7,8-chlorsubstituierten Isomers (Cl_4 - Cl_6 -Kongenere) muss innerhalb eines Zeitfensters von $+3\text{ s}$ bis 0 s liegen, bezogen auf die Retentionszeit des entsprechenden $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten Isomers in der Probe. 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.
- Das Signal-Rausch-Verhältnis der Rohdaten muss, wie in Bild 1 wiedergegeben, mindestens $3 : 1$ für das zur Identifizierung angewandte native Signal betragen.

Das Rauschen der Grundlinie wird in einem signalfreien Fenster entsprechend der zehnfachen Signalbreite bei halber Signalthöhe vor einem Signal des nativen Kongeners gemessen. Die Signal-zu-Signal-Werte werden verwendet.



Legende

- S Signalthöhe
 N Peak-zu-Peak-Rauschen
 W zehnfache Signalbreite bei halber Höhe

Bild 1 — Bestimmung des Signal-Rausch-Verhältnisses

8.2 Summen der Isomeren von PCDD/PCDF-Kongeneren

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

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

8.3 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. Daher dürfen Ergebnisse einer einzelnen Säulenanalyse nach diesem Verfahren zwar angegeben werden, bei Überschreitung eines Emissionsgrenzwertes sollte jedoch eine bestätigende Analyse an einer zweiten Säule durchgeführt werden.
- b) Die Peakform des gaschromatographischen Signals eines Kongeners muss zehn oder mehr Messpunkte (Scan-Einheiten) enthalten.
- c) 2,3,7,8-TCDD 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-chlorsubstituierten PCDD/PCDF der Extraktionsstandards muss in jeder Probe innerhalb folgender Bereiche liegen:
 - 1) 50 % bis 130 % für die tetra- bis hexachlorierten Kongenere;
 - 2) 40 % bis 130 % für die hepta- und 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) Für die Quantifizierung muss das Signal-Rausch-Verhältnis der nativen Kongenere 10 : 1 sein. 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 des relativen Responsefaktors darf $\pm 15\%$ nicht überschreiten und muss zumindest auf fünf Messpunkten über den gesamten Bereich basieren.
 - g) Ein analytischer Blindwert ist zu ermitteln. 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.

ANMERKUNG Im Fall der Überwachung von Dioxin-Emissionen signifikant kleiner als $0,1 \text{ ng I-TEQ/m}^3$ kann der analytische Blindwert im Bereich der gemessenen Konzentration liegen.

- h) Die zulässigen Bestimmungsgrenzen (LOQ) müssen für das einzelne Kongener i wie folgt sein:

$$LOQ_i \leq \frac{0,5 \text{ pg/m}^3}{I-TEF_i} \quad (3)$$

Dabei ist

LOQ die Bestimmungsgrenze;

$I-TEF$ der Internationale Toxizitätsäquivalentfaktor.

- i) Die Quantifizierung basiert auf zwei Isotopenionen. Falls die Quantifizierung aufgrund von Störungen der zweiten Spur (z. B. durch PCB) nur mit einem einzelnen Ion möglich ist, ist dieses zu dokumentieren.