

DIN EN 1948-4

Dieses Dokument ist Bestandteil des VDI/DIN-Handbuches Reinhaltung der Luft, Band 5.
ICS 13.040.40

Ersatz für
DIN EN 1948-4:2010-12

**Emissionen aus stationären Quellen –
Bestimmung der Massenkonzentration von PCDD/PCDF und
dioxin-ähnlichen PCB –
Teil 4: Probenahme und Analyse dioxin-ähnlicher PCB;
Deutsche Fassung EN 1948-4:2010+A1:2013**

Stationary source emissions –
Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs –
Part 4: Sampling and analysis of dioxin-like PCBs;
German version EN 1948-4:2010+A1:2013

Émissions de sources fixes –
Détermination de la concentration massique en PCDD/PCDF et PCB de type dioxine –
Partie 4: Prélèvement et analyse des PCB de type dioxine;
Version allemande EN 1948-4:2010+A1:2013

Gesamtumfang 70 Seiten

Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN - Normenausschuss KRdL

Nationales Vorwort

Die Europäische Norm (EN 1948-4:2010+A1:2013) wurde von der Arbeitsgruppe WG 1 „Dioxine und PCB (Emission)“ (Sekretariat und Obmannschaft: DIN, Deutschland) im Technischen Komitee CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ unter intensiver Mitwirkung deutscher Experten erarbeitet. An der Erstellung dieser Norm waren deutsche Experten der Arbeitsgruppe „Messen von PCB (Emission)“ des Fachbereiches IV „Umweltmesstechnik“ der Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN – Normenausschuss KRdL maßgeblich beteiligt.

Diese Europäische Norm EN 1948-4:2010+A1:2013 wurde unter einem Mandat erarbeitet, das die Europäische Kommission und die Europäische Freihandelszone dem CEN erteilt haben, und unterstützt grundlegende Anforderungen von EU-Richtlinien (siehe informativen Anhang ZA).

Die Präzision und die Verfahrenskenngrößen der PCB-Messung wurden zwischen 2006 und 2008 in einer Vergleichs- und Validierungsversuchsreihe an einer Müllverbrennungsanlage und an einer Schredderanlage unter Beteiligung deutscher Probenahme- und Analysenlaboratorien bestimmt. Diese Vergleichs- und Validierungsversuchsreihe wurde von der Europäischen Kommission und der Europäischen Freihandelszone finanziell unterstützt.

Diese Europäische Norm EN 1948-4 *Probenahme und Analyse dioxin-ähnlicher PCB* ergänzt die Europäischen Normen EN 1948-1 *Probenahme von PCDD/PCDF*, EN 1948-2 *Extraktion und Reinigung von PCDD/PCDF*, EN 1948-3 *Identifizierung und Quantifizierung von PCDD/PCDF* und CEN/TS 1948-5 *Langzeitprobenahme von PCDD/PCDF und PCB*, um den Bereich der PCB-Bestimmung als Referenzverfahren. Wichtige Hinweise für die Probenahme und Analyse über einen breiten Konzentrationsbereich, die während der Validierungsmessungen gesammelt wurden, sind in dem Dokument aufgenommen.

Änderungen

Gegenüber DIN EN 1948-4:2010-12 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Abschnitt 6.2, Klammer hinzugefügt: Die Probenahmestandards (siehe Tabelle 1) müssen den verschiedenen Probenahmemedien vor der Probenahme und die Extraktionsstandards den Proben vor der Extraktion zugesetzt werden „(siehe EN 1948-1).“;
- b) Tabelle 1; Fußnote b) 2. Satz hinzugefügt: **Probenahmestandard:** Mögliche Coelutionsprobleme von PCB 127 und PCB 105 auf bestimmten kommerziell erhältlichen Säulen sollten beachtet werden. „*Falls die Coelutionsprobleme nicht vermieden werden können, ist es erlaubt, den Probenahmestandard PCB 127 wegzulassen.*“.

Frühere Ausgaben

DIN CEN/TS 1948-4: 2007-10

DIN EN 1948-4: 2010-12

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 2464 Blatt 3, *Messen von Immissionen — Messen von Innenraumluftverunreinigungen — Messen von polybromierten Diphenylethern und Hexabromcyclododecan*

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 4: Probenahme und Analyse dioxin-ähnlicher PCB

Stationary source emissions - Determination of the mass
concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs -
Part 4: Sampling and analysis of dioxin-like PCBs

Émissions de sources fixes - Détermination de la
concentration massique en PCDD/PCDF et PCB de type
dioxine - Partie 4: Prélèvement et analyse des PCB de type
dioxine

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 28. August 2010 angenommen und schließt Änderung 1, die am 23. Oktober 2013 vom CEN angenommen wurde.

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 des CEN-CENELEC oder bei jedem CEN-Mitglied auf Anfrage erhältlich.

Diese Europäische Norm besteht in drei offiziellen Fassungen (Deutsch, Englisch, Französisch). Eine Fassung in einer anderen Sprache, die von einem CEN-Mitglied in eigener Verantwortung durch Übersetzung in seine Landessprache gemacht und dem Management-Zentrum mitgeteilt worden ist, hat den gleichen Status wie die offiziellen Fassungen.

CEN-Mitglieder sind die nationalen Normungsinstitute von Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, der ehemaligen jugoslawischen Republik Mazedonien, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, den Niederlanden, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, der Schweiz, 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: Avenue Marnix 17, B-1000 Brüssel

Inhalt

	Seite
Vorwort	4
Einleitung.....	5
1 Anwendungsbereich	6
2 Normative Verweisungen	7
3 Begriffe	7
4 Symbole und Abkürzungen	10
4.1 Allgemeines	10
4.2 Polychlorierte Biphenyle.....	11
5 Prinzip des Messverfahrens	11
6 Geräte, Materialien und ¹³ C ₁₂ -markierte Standards	12
6.1 Geräte und Materialien	12
6.2 ¹³ C ₁₂ -markierte Standards	12
7 Sicherheitsmaßnahmen	14
8 Messverfahren.....	14
8.1 Probenahme	14
8.2 Extraktion	14
8.3 Reinigung	15
8.4 Letzte Einengung des Probenextraktes	15
8.5 Zugabe von Wiederfindungsstandards	16
8.6 Prinzip der Identifizierung und Quantifizierung	16
8.7 Kalibrierung der HRGC/HRMS.....	16
8.8 Quantifizierung der HRGC/HRMS-Ergebnisse	19
8.8.1 Quantifizierung der Probe.....	19
8.8.2 Berechnung der Wiederfindungsraten der Extraktionsstandards	20
8.8.3 Berechnung der Wiederfindungsraten für die Probenahmestandards	20
8.9 Berechnung der Messergebnisse	21
8.10 Analysenbericht	22
9 Verfahrensvalidierung	23
9.1 Allgemeines	23
9.2 Validierung der Probenahme	23
9.3 Validierung der analytischen Extraktion und der Reinigung	23
9.3.1 Extraktion	23
9.3.2 Clean-up.....	24
10 Anforderungen an die Qualitätssicherung der Messung	24
10.1 Verwendung eines validierten Verfahrens	24
10.2 ¹³ C ₁₂ -markierte Standards	24
10.3 Mindestanforderungen an die Probenahme	25
10.4 Mindestanforderungen an die Extraktion und Reinigung	25
10.5 Mindestanforderungen an die Identifizierung der PCB-Kongenere	26
10.6 Mindestanforderungen an die Quantifizierung.....	27
11 Qualitätssicherungskriterien für die Extraktions-/Reinigungs-/ Quantifizierungsverfahrensblindwerte	27

11.1	Analytischer Blindwert.....	27
11.2	HRGC/HRMS-Blindwert.....	28
12	Verfahrenskenngrößen	28
12.1	Allgemeines	28
12.2	Ergebnisse der Validierungsmesskampagne.....	29
13	Störungen (informativ).....	30
Anhang A (informativ) Toxizität und Toxizitätsäquivalenz		31
Anhang B (informativ) Ausführungsbeispiele für Extraktions- und Reinigungsverfahren		33
B.1	Ausführungsbeispiele für die Reinigung der PCB und die Abtrennung von PCDD/PCDF	33
B.1.1	Allgemeines	33
B.1.2	Chromatographiesäule I	35
B.1.3	Chromatographiesäule II	35
B.1.4	Zusätzliche Reinigung I	36
B.1.5	Zusätzliche Reinigung II	36
B.1.5.1	Allgemeines	36
B.1.5.2	Aktivkohlesäule.....	36
B.1.5.3	Vorbereitung.....	36
B.1.6	Zugabe der Wiederfindungsstandards.....	36
B.1.7	HRGC/HRMS-Analyse	37
B.2	Beschreibung der bei der Validierungsmesskampagne eingesetzten Extraktions- und Reinigungsverfahren.....	42
Anhang C (informativ) Auswertung der Verfahrenskenngrößen.....		45
C.1	Allgemeines	45
C.2	Ringversuch zum analytischen Verfahren.....	45
C.3	Genauigkeit	46
C.4	Nachweisgrenzen (LOD) und Bestimmungsgrenzen (LOQ)	49
C.5	Wiederfindung	51
C.6	Durchbruch	53
Anhang D (informativ) Empfehlungen zur Messung hoher Konzentrationen von dioxin-ähnlichen PCB		54
Anhang E (informativ) Mögliche Störungen bei der Analyse von dioxin-ähnlichen PCB		55
Anhang F (informativ) Messung der Indikator-PCB 28, 52, 101, 138, 153 und 180 zusätzlich zu den 12 dioxin-ähnlichen PCB		58
Anhang G (informativ) Messung von Hexachlorbenzol (HCB)		61
Anhang H (informativ) Wesentliche technische Änderungen		63
Anhang ZA (informativ) Zusammenhang zwischen dieser Europäischen Norm und den grundlegenden Anforderungen von EU-Richtlinien		64
Literaturhinweise		65

Vorwort

Dieses Dokument (EN 1948-4:2010+A1:2013) 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 2014, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Juni 2014 zurückgezogen werden.

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

Dieses Dokument enthält die Ergänzung A1, die von CEN am 21. Oktober 2013 angenommen wurde.

Dieses Dokument ersetzt  EN 1948-4:2010 .

Anhang H macht Angaben über die wesentlichen technischen Änderungen dieser Europäischen Norm gegenüber dem vorherigen Dokument CEN/TS 1948-4:2007.

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

Zum Zusammenhang mit EU-Richtlinien siehe informativen Anhang ZA, der Bestandteil dieses Dokuments ist.

Anfang und Ende des eingefügten Textes sind durch Tags   gekennzeichnet.

EN 1948 besteht aus mehreren Teilen, die die Bestimmung der Massenkonzentration von PCDD, PCDF und PCB 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*
- Teil 4: *Probenahme und Analyse dioxin-ähnlicher PCB*

Die ersten drei Teile werden für die Durchführung von PCDD/PCDF-Messungen benötigt. Zusätzlich beschreibt dieses Dokument EN 1948-4 die Probenahme, Extraktion und Analyse von dioxin-ähnlichen PCB und nimmt Bezug auf EN 1948-1, -2, -3.

Die Präzision und die Verfahrenskenngrößen der PCB-Messung wurden zwischen 2006 und 2008 in einer Vergleichs- und Validierungsversuchsreihe an einer Müllverbrennungsanlage und an einer Schredderanlage bestimmt. Diese Vergleichs- und Validierungsversuchsreihe wurde von der Europäischen Kommission und der Europäischen Freihandelszone finanziell unterstützt. Die grundlegenden Anforderungen der PCB-Bestimmung wurden zuerst als CEN/TS 1948-4 veröffentlicht, die als Basis für diese mandatierten Validierungsmessungen diente. Dieses Dokument EN 1948-4 beinhaltet zusätzlich wichtige Hinweise für die Probenahme und Analyse über einen breiten Konzentrationsbereich, die während der mandatierten Validierungsmessungen gesammelt wurden.

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

Einleitung

Die polychlorierten Biphenyle (PCB) stellen eine chlorierte aromatische Stoffgruppe dar, deren Struktur der der polychlorierten Dibenzodioxine (PCDD) und polychlorierten Dibenzofurane (PCDF) ähnlich ist und die aus 209 Einzelstoffen (Kongeneren) besteht (Grundstruktur siehe Bild 1).

PCB wurden über einen Zeitraum von etwa 50 Jahren bis Ende der 1990er Jahre für unterschiedliche Einsatzzwecke in offenen und geschlossenen Systemen produziert, z. B. als elektrische Isolatoren oder dielektrische Flüssigkeiten in Kondensatoren und Transformatoren, als Spezial-Hydraulikflüssigkeiten, als Weichmacher in Dichtungsmaterialien usw. Weltweit wurden mehr als eine Million Tonnen PCB produziert.

PCB als auch PCDD/PCDF werden bei thermischen oder anderen Prozessen emittiert. PCB können zum Gesamt-WHO-TEQ beitragen, wie für Deutschland [1]; [2], Großbritannien [3], Polen [4], Spanien [5], Japan [6]; [7], Korea [8] berichtet wurde.

Eine Gruppe von Experten der Weltgesundheitsorganisation (WHO) definierte 1997 Toxizitätsäquivalentfaktoren (TEF) für PCDD/PCDF und die 12 PCB, die als dioxin-ähnliche PCB bezeichnet werden [9]; [10] (siehe Anhang A). Diese 12 dioxin-ähnlichen PCB bestehen aus vier non-ortho PCB und acht mono-ortho PCB (kein oder nur ein Chloratom in 2-, 2'-, 6- und 6'-Position) und haben eine planare oder fast planare Struktur, siehe Bild 1. Diese Toxizitätsäquivalentfaktoren wurden zwischenzeitlich revidiert (siehe Anhang A).

Dieses Dokument beschreibt die Bestimmung dieser *dioxin-ähnlichen* PCB in Emissionen aus stationären Quellen. Zusätzlich werden informative Anhänge zur Verfügung gestellt, die die Analyse der Indikator-PCB und Hexachlorbenzol in derselben Probe beschreiben (Anhang F und Anhang G).

Nur qualifiziertes Bedienungspersonal, das im Umgang mit hochtoxischen Verbindungen Erfahrung hat, sollte das in diesem Dokument beschriebene Verfahren anwenden.

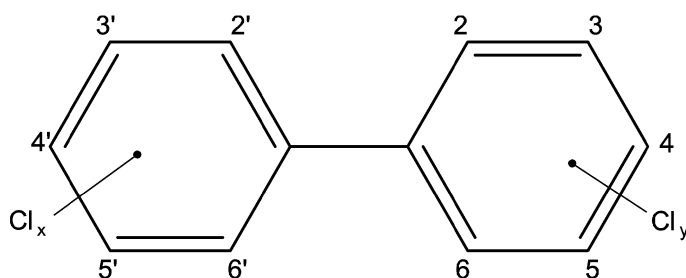


Bild 1 — Struktur der PCB

1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm legt die Verfahren zur Probenahme an stationären Quellen, zur Extraktion, Reinigung, Identifizierung und zur Quantifizierung von dioxin-ähnlichen PCB fest. Das beschriebene Verfahren legt die Anforderungen zur Messung der in Anhang A aufgeführten PCB-Kongenere fest (siehe Tabelle A.1). Das Verfahren ist für die 12 non- und mono-ortho und von der WHO ausgewiesenen PCB anwendbar. Es ist für die Messung von PCB-Konzentrationen von etwa 0,01 ng WHO-TEQ_{PCB}/m³ optimiert.

Zusätzlich zu den 12 non- und mono-ortho PCB ist das vorliegende Dokument auch für die Messung weiterer PCB-Kongenere anwendbar, wie die „Indikator-PCB“ 28, 52, 101, 138, 153, 180 (siehe Anhang F).

Dieses Dokument legt für jedes zum Einsatz kommende Verfahren zur Probenahme, Extraktion, Reinigung, Identifizierung und Quantifizierung von PCB einen Rahmen für die Anforderungen an die Qualitätssicherung fest.

Wie in der Validierungsmesskampagne gezeigt wurde, können PCB aufgrund ihres ähnlichen chemischen Verhaltens zusammen mit PCDD/PCDF aus stationären Quellen gesammelt werden. Daher ist es möglich, PCB zusammen mit PCDD/PCDF zu messen, indem EN 1948-1, -2, -3 und -4 angewendet werden. Das vollständige Probenahmeverfahren wird in EN 1948-1 beschrieben. Jedes der drei in EN 1948-1 beschriebenen Probenahmeverfahren kann mit dem in diesem Dokument beschriebenen Verfahren kombiniert werden, um das Messverfahren zu vervollständigen. EN 1948-1 ist wesentlicher Bestandteil des vollständigen Messverfahrens und ist für die Bestimmung von PCB erforderlich.

Die Analyse der folgenden PCB-Kongenere wird in dieser Europäischen Norm beschrieben und wurde in der Validierungsmesskampagne validiert:

a) Non-ortho substituierte PCB

- 1) 3,3',4,4'-TeCB (77)
- 2) 3,4,4',5-TeCB (81)
- 3) 3,3',4,4',5-PeCB (126)
- 4) 3,3',4,4',5,5'-HxCB (169)

b) Mono-ortho substituierte PCB

- 1) 2,3,3',4,4'-PeCB (105)
- 2) 2,3,4,4',5-PeCB (114)
- 3) 2,3',4,4',5-PeCB (118)
- 4) 2',3,4,4',5-PeCB (123)
- 5) 2,3,3',4,4',5-HxCB (156)
- 6) 2,3,3',4,4',5'-HxCB (157)
- 7) 2,3',4,4',5,5'-HxCB (167)
- 8) 2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (189)

c) Indikator-PCB

- 1) 2,4,4'-TriCB (28)
- 2) 2,2',5,5'-TeCB (52)
- 3) 2,2',4,5,5'-PeCB (101)
- 4) 2,2',3,4,4',5'-HxCB (138)
- 5) 2,2',4,4',5,5'-HxCB (153)
- 6) 2,2',3,4,4',5,5'-HpCB (180)

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 von PCDD/PCDF*

EN 1948-3:2006, *Emissionen aus stationären Quellen — Bestimmung der Massenkonzentration von PCDD/PCDF und dioxin-ähnlichen PCB — Teil 3: Identifizierung und Quantifizierung von PCDD/PCDF*

EN 13284-1:2001, *Emissionen aus stationären Quellen — Ermittlung der Staubmassenkonzentration bei geringen Staubkonzentrationen — Teil 1: Manuelles gravimetrisches Verfahren*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die Begriffe nach EN 1948-1:2006, EN 1948-2:2006, EN 1948-3:2006 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 verwendet werden

3.2

Kongener

jedes der 209 individuellen PCB

3.3

dioxin-ähnliche PCB

WHO-PCB

non- und mono-ortho PCB mit einer Ah-Rezeptoraffinität, die nach WHO eine ähnliche Toxizität wie die 2,3,7,8-substituierten PCDD/PCDF aufweisen [9]

3.4

Extraktionsstandard

Quantifizierungsstandard

$^{13}\text{C}_{12}$ -markierte PCB, 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

I-TEF

internationaler Toxizitätsäquivalentfaktor, der 1988 von der NATO/CCMS definiert wurde [11]

ANMERKUNG Ausführliche Beschreibung, siehe EN 1948-1:2006, Anhang A.

3.7

I-TEQ

internationales Toxizitätsäquivalent, das sich ergibt, wenn die ermittelte Masse mit dem entsprechenden I-TEF gewichtet wird

ANMERKUNG Ausführliche Beschreibung, siehe EN 1948-1:2006, Anhang A.

3.8

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, 3.5]

3.9

Keeper

Lösemittel mit hohem Siedepunkt, das der Probe hinzugefügt wird, um Verdampfungsverluste zu vermeiden

3.10

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.

[Übernommen aus EN ISO 9169:2006, 2.2.10 [12]]

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 diesem Dokument 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 EN 1948-3:2006, 8.1 (bzw. 10.5 dieses Dokuments) berechnet werden.

3.11

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

ANMERKUNG 1 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 2 In diesem Dokument 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 EN 1948-3:2006, 8.1 (bzw. 10.5 dieses Dokuments), unter Anwendung der Anforderungen in EN 1948-3:2006, 8.3 e) (bzw. 10.6 d) dieses Dokuments) berechnet werden.

ANMERKUNG 3 In der Praxis entspricht der Faktor $F = 10$ einer annehmbaren Messunsicherheit von etwa 20 %.

3.12

Indikator-PCB

die sechs PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180

3.13

PCB-Isomere

PCB mit identischer chemischer Zusammensetzung, aber unterschiedlicher Struktur

3.14

Wiederfindungsstandard

$^{13}C_{12}$ -markierte PCB, die vor der GC-Injektion hinzugefügt werden

3.15

Probenahmestandard

$^{13}C_{12}$ -markierte PCB, die vor der Probenahme hinzugefügt werden

3.16

Dotieren

Zugabe der $^{13}C_{12}$ -markierten PCB-Standards

3.17

WHO-TEF

Toxizitätsäquivalentfaktor, der erstmalig 1997 von der WHO vorgeschlagen wurde [9]; [10]

ANMERKUNG Ausführliche Beschreibung, siehe Anhang A.

3.18

WHO-TEQ

Toxizitätsäquivalent, das sich ergibt, wenn die ermittelte Masse mit dem entsprechenden WHO-TEF multipliziert wird, der die PCDD, PCDF und PCB berücksichtigt

ANMERKUNG 1 Ausführliche Beschreibung, siehe Anhang A.

ANMERKUNG 2 WHO-TEQ_{PCB}, WHO-TEQ_{PCDD/PCDF} und WHO-TEQ_{PCDD/PCDF/PCB} sollten zur Unterscheidung der verschiedenen Verbindungsklassen verwendet werden. WHO-TEQ_{PCDD/PCDF/PCB} wird in diesem Dokument auch als Gesamt-WHO-TEQ bezeichnet.

4 Symbole und Abkürzungen

4.1 Allgemeines

GC

Gaschromatographie

HCB

Hexachlorbenzol

HRGC

hochauflösende Gaschromatographie

HRMS

hochauflösende Massenspektrometrie

I-TEF

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

I-TEQ

internationales Toxizitätsäquivalent (genaue Beschreibung, siehe EN 1948-1:2006, Anhang A)

LOD

Nachweisgrenze

LOQ

Bestimmungsgrenze

PCB

polychlorierte Biphenyle

PCDD/PCDF

polychlorierte Dibenzo-p-dioxine/Dibenzofurane

PTFE

Polytetrafluorethylen

PU-Schaum

Polyurethanschaum

TDI

tolerierbare tägliche Aufnahme

WHO-TEF

Toxizitätsäquivalentfaktor der Weltgesundheitsorganisation

WHO-TEQ

Toxizitätsäquivalent der Weltgesundheitsorganisation

4.2 Polychlorierte Biphenyle

TriCB

Trichlorbiphenyl

TeCB

Tetrachlorbiphenyl

PeCB

Pentachlorbiphenyl

HxCB

Hexachlorbiphenyl

HpCB

Heptachlorbiphenyl

5 Prinzip des Messverfahrens

Das Gas wird im Abgaskanal oder Schornstein nach den in EN 1948-1 beschriebenen Verfahren beprobt, wobei die Anforderungen an die isokinetische Probenahme nach EN 13284-1 zu berücksichtigen sind. Die PCB, die sich in der Gasphase befinden und auf Partikeln adsorbiert sind, werden zusammen mit den PCDD/PCDF in der Probenahmeapparatur gesammelt. Die Anforderungen an die PCDD/PCDF-Probenahme sind in EN 1948-1 beschrieben und müssen auch für die PCB-Probenahme erfüllt werden. Drei unterschiedliche Probenahmesysteme

- Filter/Kühler-Methode,
- Verdünnungsmethode,
- Gekühltes-Absaugrohr-Methode

stehen zur Verfügung.

$^{13}\text{C}_{12}$ -markierte PCB-Kongenere werden in unterschiedlichen Stadien des Gesamtverfahrens hinzugefügt (vor der Probenahme, Extraktion und HRGC/HRMS-Messung). Die Dotierung mit $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten PCB vor der Probenahme nach 6.2 ist erforderlich, um die Probenahme-Wiederfindungsrate der PCB-Kongenere zu bestimmen. Verluste, die während der Extraktion und Reinigung auftreten, können nachgewiesen und kompensiert werden. Hierzu verwendet man zur Quantifizierung die zugegebenen Kongenere als interne Extraktionsstandards zusammen mit den Wiederfindungsstandards, die unmittelbar vor der HRGC/HRMS-Analyse hinzugeben sind.

Zur Bestimmung der PCB ist es hilfreich, diese von den PCDD/PCDF abzutrennen, dies gilt auch für den umgekehrten Fall (Störungen siehe Anhang E).

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 des Identifizierungs- und Quantifizierungsverfahrens 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 auf der Flüssigextraktion der Kondensate. Die Probenreinigung wird üblicherweise durch eine Mehrsäulen-Flüssigkeitschromatographie-Technik durchgeführt, bei der unterschiedliche Adsorbenzien verwendet werden.

Das in diesem Dokument festgelegte Verfahren basiert auf der Anwendung der Gaschromatographie/Massenspektrometrie in Verbindung mit der Isotopenverdünnungstechnik zur Trennung, Detektion und Quantifizierung von PCB in den Extrakten von Emissionsproben. Diese Extrakte werden nach EN 1948-2 hergestellt und enthalten mindestens einen der in Tabelle 1 aufgeführten Wiederfindungsstandards. Die Kombination von Gaschromatographie und Massenspektrometrie ermöglicht die Unterscheidung der 12 dioxin-ähnlichen PCB-Kongeneren und der Indikator-PCB aufgrund ihrer Retentionszeiten und/oder ihrer Masse.

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

6.1 Geräte und Materialien

Zur Bestimmung der dioxin-ähnlichen PCB in Emissionsproben dürfen die gleichen Geräte und Materialien zur Probenahme, Extraktion, Reinigung, Identifizierung und Quantifizierung wie zur Bestimmung der PCDD/PCDF eingesetzt werden. Eine Beschreibung findet sich in EN 1948-1, EN 1948-2 und EN 1948-3. Die Reagenzien müssen hochrein sein und die Kriterien der Blindwertanalyse erfüllen, um eine geringe PCB- und PCDD/PCDF-Hintergrundkonzentration sicherzustellen.

6.2 $^{13}\text{C}_{12}$ -markierte Standards

Die Probenahmestandards (siehe Tabelle 1) müssen den verschiedenen Probenahmemedien vor der Probenahme und die Extraktionsstandards den Proben vor der Extraktion zugesetzt werden (A1) (siehe EN 1948-1) (A1). Diese $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten Kongeneren verhalten sich während der Probenahme und Reinigung aufgrund ihrer ähnlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften genauso wie die nativen PCB. Die Probenahmestandards werden nur zur Überprüfung der Probenahmequalität verwendet, indem ihre Wiederfindungsraten in Bezug auf die Extraktionsstandards bestimmt werden. Die Extraktionsstandards werden für die Quantifizierung benutzt. Die Wiederfindungsstandards werden unmittelbar vor der GC-Injektion zugesetzt, um die Wiederfindungsraten der Extraktionsstandards zu messen. Tabelle 1 zeigt eine Auswahl von erhältlichen $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten PCB, die sich als Wiederfindungsstandards eignen. Mindestens ein Wiederfindungsstandard muss für jede Fraktion, die dioxin-ähnliche PCB enthält, zugesetzt werden.

Die Mengen der $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten Kongeneren, die für eine Probenahme bei einem PCB-Konzentrationsniveau von $0,01 \text{ ng WHO-TEQ}_{\text{PCB}}/\text{m}^3$ und 10 m^3 Probenahmenvolumen (trockenes Gas) je Probe hinzuzufügen sind, sind in Tabelle 1 aufgeführt. Wenn eine beträchtlich höhere Masse an nativen PCB in der Probe erwartet wird, so sind die Massen der hinzuzufügenden $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten Standards entsprechend zu erhöhen, wobei der Kalibrierbereich zu berücksichtigen ist.

Tabelle 1 — $^{13}\text{C}_{12}$ -markierte PCB-Kongenerere, die der Probe bei den verschiedenen Verfahrensschritten hinzuzufügen sind, zur Messung von etwa 0,01 ng WHO-TEQ_{PCB}/m³ unter der Annahme von 10 m³ Probenahmevolumen

Lösung:	Probenahme	Extraktion	GC-Injektion
	Probenahme- standard	Extraktions- standard	Wiederfindungs- standard ^a
Gesamtvolumen in Mikroliter: (z. B. Toluol, n-Nonan)	100	100	mindestens 10
Hinzugefügte Kongenerere	Gesamtmenge in Picogramm, hinzuzufügen vor:		
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,4'-TeCB (60)	1 000		
$^{13}\text{C}_{12}$ -3,3',4,5,5'-PeCB (127) ^b	1 000		
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,3',4,5,5'-HxCB (159)	1 000		
$^{13}\text{C}_{12}$ -3,3',4,4'-TeCB (77)		1 000	
$^{13}\text{C}_{12}$ -3,4,4',5-TeCB (81)		1 000	
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,3',4,4'-PeCB (105) ^b		1 000	
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,4',5-PeCB (114)		1 000	
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3',4,4',5-PeCB (118)		1 000	
$^{13}\text{C}_{12}$ -2',3,4,4',5-PeCB (123)		1 000	
$^{13}\text{C}_{12}$ -3,3',4,4',5-PeCB (126)		1 000	
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,3',4,4',5-HxCB (156)		1 000	
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,3',4,4',5'-HxCB (157)		1 000	
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3',4,4',5,5'-HxCB (167)		1 000	
$^{13}\text{C}_{12}$ -3,3',4,4',5,5'-HxCB (169)		1 000	
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (189)		1 000	
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3',4',5-TeCB (70)			1 000
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,3',5,5'-PeCB (111)			1 000
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,2',3,3',4,4',5-HpCB (170)			1 000
a Wiederfindungsstandard: Tabelle 1 zeigt eine Auswahl von erhältlichen $^{13}\text{C}_{12}$-markierten PCB, die sich als Wiederfindungsstandards eignen. Mindestens ein Wiederfindungsstandard muss für jede Fraktion, die dioxin-ähnliche PCB enthält, zugesetzt werden. b Probenahmestandard: Mögliche Coelutionsprobleme von PCB 127 und PCB 105 auf bestimmten kommerziell erhältlichen Säulen sollten beachtet werden. ^[A1] Falls die Coelutionsprobleme nicht vermieden werden können, ist es erlaubt, den Probenahmestandard PCB 127 wegzulassen. ^[A1]			

7 Sicherheitsmaßnahmen

Alle relevanten nationalen Sicherheitsvorschriften müssen beachtet werden. Sowohl die dioxin-ähnlichen PCB als auch die 2,3,7,8-chlorsubstituierten PCDD/PCDF, die üblicherweise zusammen mit PCB in Emissionsproben vorhanden sind, gehören zu den toxischsten Chemikalien. Daher erfordern alle Arbeiten mit PCB und PCDD/PCDF äußerste Sorgfalt; die nationalen Sicherheitsmaßnahmen, die denen für toxische Substanzen entsprechen, müssen strikt eingehalten werden.

8 Messverfahren

8.1 Probenahme

Die Probenahme und Lagerung müssen nach EN 1948-1 durchgeführt werden.

Die Probenahmeapparatur wird mit $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten PCB (siehe Tabelle 1) dotiert, wie es in EN 1948-1 für PCDD/PCDF beschrieben ist.

Für die Probenlagerung wird die Verwendung von Schraubverschlüssen mit aluminium-kaschierter Dichtung empfohlen, um Verluste zu vermeiden. Alternativ wird die Verwendung von nicht gefetteten Glasschliffen empfohlen. Bei der Verwendung von Kunststoffdichtungen ist mit Verlusten durch Adsorption an den Dichtungsmaterialien zu rechnen.

8.2 Extraktion

Vor der Extraktion müssen die Extraktionsstandards nach EN 1948-2 zur Probe hinzugegeben werden. Eine Vorbehandlung der gesammelten Partikel mit Salzsäure muss Bestandteil jedes Extraktionsverfahrens sein (Ausführungsbeispiele sind in EN 1948-2:2006, Anhang A aufgeführt, siehe auch [13]). Die folgenden Materialien und Techniken werden für das Extraktionsverfahren angewandt. Ausführliche Beschreibungen einiger Verfahren sind in EN 1948-2:2006, Anhang A aufgeführt. Andere Verfahren können ebenfalls eingesetzt werden, müssen aber nachgewiesenermaßen die gleichen Leistungen wie die unten genannten Techniken erbringen:

- a) Für die Partikelsammelmedien (Glasfaserfilter, Extraktionshülsen, Glaswolle usw.) muss eine Extraktion nach Soxhlet mit Toluol oder ein vergleichbares Verfahren durchgeführt werden.
- b) Für die Feststoffadsorbentien (Polyurethan-Schaum, XAD-2) muss eine 20-h-Extraktion nach Soxhlet mit Toluol oder ein vergleichbares validiertes Verfahren durchgeführt werden. (Wasser ist zu entfernen, z. B. durch einen Wasserabscheider nach Dean-Stark oder mithilfe von Natriumsulfat.)
- c) Für die wässrigen Lösungen (Kondensat und Waschflaschen-/Impingerlösungen) muss eine Flüssig-Flüssig-Extraktion mit Toluol oder Dichlormethan durchgeführt werden. Das Wasser-Toluol-Volumenverhältnis sollte nicht größer als 20 : 1 sein. Drei aufeinander folgende Extraktionen sind durchzuführen.
- d) Die inneren Oberflächen der Rohre, Gefäße oder andere Teile der Probenahmeapparatur, die mit der Probe in Berührung kommen, müssen mit einem wassermischbaren Lösemittel (Aceton, Methanol) und anschließend mit Toluol gespült werden. Das Auskochen mit Toluol unter Rückfluss darf alternativ zum zweiten Spülvorgang angewendet werden.
- e) Im Falle, dass die Probenahme mit dem Stromteilungs-Verfahren durchgeführt wird, dürfen Filter- und Kühler- bzw. Adsorbent separat analysiert werden. Die ermittelten Konzentrationen sind in der Endberechnung zu addieren.
- f) Alternativ ist ein Aliquot des Filterextraktes, entsprechend dem Verhältnis des Gasvolumens von Neben- und Hauptstrom, für die Analyse mit dem Kühler- bzw. Adsorbent zu vereinigen. In diesem Fall ist die dem Filter hinzuzugebende Menge der Extraktionsstandardlösung proportional zu dem Verhältnis des Gasvolumens von Haupt- und Nebenstrom zu erhöhen.

- g) Falls Koks oder Aktivkohle im Gasreinigungssystem der Verbrennungsanlage verwendet wird, müssen zur Entfernung von Wasser geeignete Verfahren, unter Einbeziehung der Gefriertrocknung oder Extraktion nach Dean-Stark oder Zugabe von wassermischbaren Lösemitteln zum Extraktionsmedium, eingesetzt werden. Die Verfahrensvalidierung dieses Schrittes muss mit besonderer Sorgfalt erfolgen.

Nach der Extraktion müssen die organischen wasserenthaltenden Lösungen vor der Einengungsprozedur getrocknet werden. Nach der Vereinigung aller Extraktions- und Spüllösungen müssen jegliche Volumenreduktionen sorgfältig ausgeführt werden, um PCB-Abdampfverluste zu vermeiden. Falls eine Einengung fast bis zur Trockne notwendig ist, wird der Gebrauch einer kleinen Menge (z. B. 50 µl) eines Keepers (normalerweise ein hochsiedendes Lösemittel, wie z. B. Tetradecan) dringend empfohlen.

8.3 Reinigung

Reinigungsverfahren müssen den Probenextrakt in geeigneter Weise für die nachfolgende quantitative Bestimmung vorbereiten (siehe auch 8.8). Die Reinigungsverfahren müssen die Aufgabe erfüllen, PCB in den Extrakten zu konzentrieren und störende, im Rohextrakt auftretende Matrixkomponenten zu entfernen.

Bewährte Reinigungsverfahren müssen üblicherweise zwei oder mehr der im Folgenden aufgeführten Techniken, die in unterschiedlicher Reihenfolge kombiniert werden können, enthalten. Eine ausführliche Beschreibung einiger Verfahren ist im Anhang B aufgeführt. Andere Verfahren können ebenfalls angewandt werden, müssen aber erwiesenermaßen die gleiche Leistungsfähigkeit haben wie die nachfolgend beschriebenen Techniken:

a) Gelpermeations-Chromatographie

Der interessierende Molekulargewichtsbereich für PCB von 200 g/mol bis 500 g/mol kann von größeren Molekülen und Polymeren, die möglicherweise andere Reinigungsverfahren überladen, getrennt werden.

b) Mehrschichtige Säulenflüssigkeitschromatographie

Kieselgel unterschiedlicher Aktivitätsstufen und Oberflächenmodifikationen. Komponenten mit — gegenüber PCB — unterschiedlichen chemischen Eigenschaften können entfernt werden. Falls der Probenextrakt mit Schwefelsäure behandelt wird, muss geprüft werden, dass keine PCB-Verluste auf den sich bildenden kohlenstoffhaltigen Oberflächen auftreten.

c) Säulenadsorptions-Chromatographie mittels Aktivkohle

Non-ortho PCB-Moleküle werden von mono- und di-ortho PCB-Molekülen getrennt.

d) Säulenflüssigkeitschromatographie auf Aluminiumoxid unterschiedlicher Aktivitätsstufen und unterschiedlicher Acidität bzw. Basizität

Störende Substanzen mit geringen Unterschieden in der Polarität oder Struktur, verglichen mit den PCB, können entfernt werden.

8.4 Letzte Einengung des Probenextraktes

Um ausreichende Bestimmungsgrenzen zu erhalten, muss der gereinigte Probenextrakt vor der Quantifizierung auf ein kleines Volumen eingengt werden.

Obwohl die dioxin-ähnlichen PCB einen relativ hohen Siedepunkt aufweisen, können bei Volumeneinengungen unter 10 ml Gasphasen-Transfermechanismen und die Bildung von Aerosolen während der Einengung zu substantiellen Verlusten führen. In Abhängigkeit von dem angewandten Verfahren zur Volumenreduktion sind folgende Vorsichtsmaßnahmen bei der Durchführung in Betracht zu ziehen:

a) Rotationsverdampfer

Substantielle Verluste können bei der Reduktion des Lösungsvolumens unter 10 ml auftreten. Gegenmaßnahmen sind die Anwendung von entsprechend dem Dampfdruck und dem Siedepunkt des Lösemittels überwachten Vakuumbedingungen, die Zugabe eines hochsiedenden Lösemittels als Keeper sowie die Anwendung speziell geformter Kolben (z. B. Spitzkolben).

b) Gegenstromverdampfer

Die Volumen sollten auf nicht weniger als 1 ml reduziert werden.

c) Stickstoffstrom

Ein übermäßiger Stickstoffstrom, der die Oberfläche der Lösung stört, sollte vermieden werden. Die Form des Kolbens hat ebenfalls einen gewissen Einfluss auf mögliche Verluste. Spitzkolben oder Kolben-einsätze sind für Volumeneinengungen unter etwa 200 µl zu verwenden.

8.5 Zugabe von Wiederfindungsstandards

Der allerletzte Schritt vor der GC-Injektion ist die Zugabe der Wiederfindungsstandards zur Bestimmung der Wiederfindungsraten der Extraktionsstandards. Die Wiederfindungsstandards müssen unter folgenden Bedingungen zugegeben werden:

- a) Die in einem Mindestvolumen von 10 µl gelösten Wiederfindungsstandards müssen unmittelbar vor der GC-Injektion hinzugegeben werden. Falls die 12 dioxin-ähnlichen PCB in mehreren Fraktionen gesammelt und während des Reinigungsverfahrens aufkonzentriert wurden, muss mindestens einer der drei $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten Kongenere, die als Wiederfindungsstandards in Tabelle 1 aufgeführt sind, jeder PCB-enthaltenden Fraktion zugegeben werden. Die Wiederfindungsstandards und die entsprechenden Extraktionsstandards müssen hinsichtlich ihrer Retentionszeiten und Massenbereiche aufeinander abgestimmt sein.
- b) Nach der Zugabe der Wiederfindungsstandards ist ein langsames Eindampfen auf ein Endvolumen zulässig. Das Endvolumen darf nicht kleiner als 10 µl sein. Die Obergrenze des Endvolumens wird durch den Kalibrierbereich vorgegeben.
- c) Proben mit den zugesetzten Wiederfindungsstandards, die aus betriebstechnischen Gründen (Geräteausfall) nicht analysiert werden konnten, sollten so kurz wie möglich gelagert werden. Jegliches weitere unkontrollierte Verdampfen von Lösemitteln muss vermieden werden.

8.6 Prinzip der Identifizierung und Quantifizierung

Das in diesem Dokument festgelegte Verfahren basiert auf der Anwendung der Gaschromatographie/Massenspektrometrie in Verbindung mit der Isotopenverdünnungstechnik zur Trennung, Detektion und Quantifizierung von dioxin-ähnlichen PCB in den Extrakten von Emissionsproben. Das Verfahren des internen Standards wird zur Bestimmung der Wiederfindungsraten der markierten PCB angewendet, die als Probenahme- und Extraktionsstandards verwendet werden.

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 ermöglichen.

8.7 Kalibrierung der HRGC/HRMS

Die Quantifizierung muss innerhalb des linearen Bereichs des Systems durchgeführt werden. Dieser Bereich muss während der Kalibrierprozedur bestimmt werden.

Die Kalibrierkurve wird benötigt, um die relativen Responsefaktoren der zu analysierenden Komponenten zu berechnen. Die Kalibrierung wird mit mindestens fünf Kalibrierlösungen durchgeführt. Diese Lösungen enthalten alle nativen dioxin-ähnlichen PCB in genau definierten Mengen und alle $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten Standards (Probenahme-, Extraktions- und Wiederfindungsstandards). Der Kalibrierbereich sollte die PCB-Konzentrationen der Probe umfassen. In Tabelle 2 sind die Konzentrationen der Kalibrierlösungen für den Konzentrationsbereich von 0,01 ng WHO-TEQ_{PCB}/m³ aufgeführt. Zur Bestimmung signifikant höherer Konzentrationen als 0,01 ng WHO-TEQ_{PCB}/m³ sollte Lösung std 6 anstelle von Lösung std 1 verwendet werden. Weitere Empfehlungen zur Messung sehr hoher Konzentrationen werden in Anhang D gegeben.

Tabelle 2 — Konzentrationen der PCB-Kongenere in den Kalibrierlösungen

Kongener	Konzentrationen der Lösung (pg/µl)					
	Standard- lösung std 1	Standard- lösung std 2	Standard- lösung std 3	Standard- lösung std 4	Standard- lösung std 5	Standard- lösung std 6
IUPAC, PCB						
Native „dioxin-ähnliche“ PCB						
77, 81, 105, 114, 123, 126, 156, 157, 167, 169, 189	0,1	1	10	50	200	800
118	0,6	6	60	300	1 200	4 800
Markierte „dioxin-ähnliche“ PCB (Extraktionsstandards)						
77, 81, 105, 114, 118, 123, 126, 156, 157, 167, 169, 189	10	10	10	10	10	10
Markierte PCB (Probenahmestandards)						
60, 127, 159	10	10	10	10	10	10
Markierte PCB (Wiederfindungsstandards)						
70, 111, 170	10	10	10	10	10	10

Die Kalibrierhäufigkeit hängt von der Stabilität des Gerätes ab. Tägliche Kalibrierungen müssen mit mindestens einer der in Tabelle 2 aufgeführten Standardlösungen vorgenommen werden. Falls die Abweichung eines einzelnen injizierten Kalibrierstandards 20 % überschreitet, muss eine vollständige Fünf-Punkt-Kalibrierung durchgeführt werden. Diese Abweichung wird als Mittelwert aus den absoluten Werten der Abweichung von den relativen Responsefaktoren der 12 PCB berechnet. Eine vollständige Fünf-Punkt-Kalibrierung muss ebenfalls durchgeführt werden, falls die Abweichung für PCB 126 20 % überschreitet.

Zusätzlich muss eine vollständige Fünf-Punkt-Kalibrierung nach größeren Änderungen vorgenommen werden, wie z. B.:

- a) bei Gebrauch neuer oder reparierter Geräte;
- b) nach Tausch der GC-Säulen;
- c) nach der Reinigung der Ionenquelle.

Die relativen Responsefaktoren werden zusammen mit den $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten Kongeneren, die der Probe zugesetzt sind, benötigt, um die Massen der nativen PCB mithilfe der Isotopenverdünnungsmethode zu quantifizieren.

Der relative Responsefaktor für das Kongener i wird wie folgt definiert und berechnet:

$$rrf_i = \frac{A_{i\ 12C}}{A_{i\ 13C}} \times \frac{Q_{i\ 13C}}{Q_{i\ 12C}} \quad (3)$$