

DIN ISO 16000-14



Diese Norm ist Bestandteil des VDI/DIN-Handbuches Reinhaltung der Luft, Band 5.
ICS 13.040.20

Innenraumluftverunreinigungen –**Teil 14: Bestimmung der Summe gasförmiger und partikelgebundener polychlorierter dioxin-ähnlicher Biphenyle (PCB) und polychlorierter Dibenzo-p-dioxine/Dibenzofurane (PCDD/PCDF) – Extraktion, Reinigung und Analyse mit hochauflösender Gaschromatographie und Massenspektrometrie (ISO 16000-14:2009)**

Indoor air –

Part 14: Determination of total (gas and particle-phase) polychlorinated dioxin-like biphenyls (PCBs) and polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans (PCDDs/PCDFs) – Extraction, clean-up and analysis by high-resolution gas chromatography and mass spectrometry (ISO 16000-14:2009)

Air intérieur –

Partie 14: Dosage des polychlorobiphényles (PCB) de type dioxine et des polychlorodibenzo-p-dioxines (PCDD)/polychlorodibenzofuranes (PCDF) totaux (en phase gazeuse et en phase particulaire) – Extraction, purification et analyse par chromatographie en phase gazeuse haute résolution et spectrométrie de masse (ISO 16000-14:2009)

Gesamtumfang 65 Seiten

Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN - Normenausschuss KRdL

Inhaltsverzeichnis

Seite

Nationales Vorwort	3
Nationaler Anhang NA (informativ) Literaturhinweise.....	6
Einleitung.....	9
1 Anwendungsbereich	10
2 Normative Hinweise.....	10
3 Begriffe und Abkürzungen.....	10
4 Kurzbeschreibung	13
5 Geräte und Materialien	14
6 Analyse	17
7 Mindestanforderungen an die Extraktion und Reinigung	25
8 Identifizierung und Quantifizierung	26
9 Qualitätsbewertungskriterien für die Verfahrensblindwerte	31
10 Wiederfindungsrate	33
11 Berechnung und Angabe der Ergebnisse	34
12 Sicherheitsmaßnahmen	35
13 Verfahrenskenngrößen	35
14 Störungen	38
Anhang A (informativ) Struktur, Toxizität und Berechnung der Toxizitätsäquivalente	39
Anhang B (informativ) Beispiel für die Reinigung der PCB/PCDD/PCDF und die Trennung der PCB von den PCDD/PCDF	44
Anhang C (informativ) GC/MS-Analyse	48
Anhang D (informativ) Massen der Ionen für PCDD/PCDF und PCB	54
Anhang E (informativ) Störungen	55
Anhang F (normativ) Kalibrierlösungen für GC/MS-Kalibrierungen	58
Anhang G (informativ) Standardabweichungen, Nachweisgrenzen und Innenraumluftkonzentrationen für PCB.....	62
Literaturhinweise	64

Nationales Vorwort

Internationale Technische Regelsetzung zum Innenraumluftbereich

ISO 16000-14 wurde vom Unterkomitee SC 6 „Indoor air“ des Technischen Komitees ISO/TC 146 „Air quality“ erarbeitet. Obmannschaft und Sekretariat des SC 6 liegen bei Deutschland. An der Erstellung dieser Norm war der Fachbereich IV „Umweltmesstechnik“ der Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN – Normenausschuss KRdL maßgeblich beteiligt.

Allgemeine und stoffspezifische Aspekte für die Messplanung, die vor oder während der Messung beachtet werden sollten, sowie Messverfahren für einzelne Stoffe bzw. Stoffgruppen und Mikroorganismen in der Innenraumluft sind in den einzelnen Teilen der ISO 16000 beschrieben.

Für die im Abschnitt 2 zitierten Internationalen Normen wird im Folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen hingewiesen:

ISO 16000-13 siehe DIN ISO 16000-13

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. Das DIN ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Nationale technische Regelsetzung zum Innenraumluftbereich

Messplanerische Aspekte von Innenraumluftmessungen für einzelne Stoffe bzw. Stoffgruppen werden in den einzelnen Blättern der Richtlinie VDI 4300 (siehe auch Abschnitt „Nationaler Anhang NA“) behandelt. Zum Teil dienen sie als alleinige Basisdokumente für die Erstellung einzelner Teile der ISO 16000 (z. B. bei der ISO 16000-1, ISO 16000-2, ISO 16000-5, ISO 16000-7, ISO 16000-12, ISO 16000-15, ISO 16000-16, ISO 16000-17 und ISO 16000-18). Die Messverfahren (Probenahme und Nachweisverfahren) zur Bestimmung der jeweiligen Stoffe bzw. Stoffgruppen in der Innenraumluft werden in den Blättern der Richtlinie VDI 4301 dargestellt. Messverfahren, die sowohl im Innenraumluft- als auch im Immissionsbereich eingesetzt werden können, sind in weiteren VDI-Richtlinien beschrieben.

DIN ISO 16000 bzw. DIN EN ISO 16000 mit dem allgemeinen Titel *Innenraumluftverunreinigungen* besteht aus folgenden Teilen:

- *Teil 1, Allgemeine Aspekte der Probenahmestrategie*
- *Teil 2, Probenahmestrategie für Formaldehyd*
- *Teil 3, Messen von Formaldehyd und anderen Carbonylverbindungen — Probenahme mit einer Pumpe*
- *Teil 4, Bestimmung von Formaldehyd — Probenahme mit Passivsammlern*
- *Teil 5, Probenahmestrategie für flüchtige organische Verbindungen (VOC)*
- *Teil 6, Bestimmung von VOC in der Innenraumluft und in Prüfkammern, Probenahme auf Tenax TA[®], thermische Desorption und Gaschromatographie mittels MS/FID*
- *Teil 7, Probenahmestrategie zur Bestimmung luftgetragener Asbestfaserkonzentrationen*
- *Teil 8, Bestimmung des lokalen Alters der Luft in Gebäuden zur Charakterisierung der Lüftungsbedingungen*

- Teil 9, Bestimmung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen aus Bauprodukten und Einrichtungsgegenständen — Emissionsprüfkammer-Verfahren
 - Teil 10, Bestimmung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen aus Bauprodukten und Einrichtungsgegenständen — Emissionsprüfzellen-Verfahren
 - Teil 11, Bestimmung der Emission von flüchtigen organischen Verbindungen aus Bauprodukten und Einrichtungsgegenständen — Probenahme, Lagerung der Proben und Vorbereitung der Prüfstücke
 - Teil 12, Probenahmestrategie für polychlorierte Biphenyle (PCB), polychlorierte Dibenzo-p-dioxine (PCDD), polychlorierte Dibenzofurane (PCDF) und polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH) [3]
 - Teil 13, Bestimmung der Summe gasförmiger und partikelgebundener dioxin-ähnlicher polychlorierter Biphenyle (PCB) und polychlorierter Dibenzo-p-dioxine/Dibenzofurane (PCDD/PCDF) — Probenahme auf Filtern mit nachgeschalteten Sorbenzien
 - Teil 14, Bestimmung der Summe gasförmiger und partikelgebundener polychlorierter dioxin-ähnlicher Biphenyle (PCB) und polychlorierter Dibenzo-p-dioxine/Dibenzofurane (PCDD/PCDF) — Extraktion, Reinigung und Analyse mit hochauflösender Gaschromatographie und Massenspektrometrie
 - Teil 15, Probenahmestrategie für Stickstoffdioxid (NO₂)
 - Teil 16, Nachweis und Zählung von Schimmelpilzen — Probenahme durch Filtration
 - Teil 17, Nachweis und Zählung von Schimmelpilzen — Kultivierungsverfahren
 - Teil 18, Nachweis und Zählung von Schimmelpilzen — Probenahme durch Impaktion
 - Teil 19, Probenahmestrategie für Schimmelpilze
 - Teil 23, Leistungsprüfung zur Beurteilung der Konzentrationsminderung von Formaldehyd durch sorbierende Baumaterialien
 - Teil 24, Leistungsprüfung zur Beurteilung der Konzentrationsminderung von flüchtigen organischen und Carbonylverbindungen ohne Formaldehyd durch sorbierende Baumaterialien
 - Teil 25, Bestimmung der Emission von schwerflüchtigen organischen Verbindungen aus Bauprodukten — Mikro-Prüfkammerverfahren
 - Teil 26, Probenahmestrategie für Kohlendioxid (CO₂)
 - Teil 28, Bestimmung der Geruchsstoffemissionen aus Bauprodukten mit einer Emissionsprüfkammer
- Folgende Teile sind in Vorbereitung:
- Teil 21, Nachweis und Zählung von Schimmelpilzen — Probenahme von Materialien
 - Teil 27, Standardverfahren für die quantitative Analyse von Asbestfasern in abgelagertem Staub
 - Teil 29, Prüfverfahren für VOC Detektoren
 - Teil 30, Sensorische Prüfung der Innenraumluft
 - Teil 31, Bestimmung von Flammschutzmitteln und Weichmachern auf der Basis phosphororganischer Verbindungen — Phosphorsäureester

— Teil 32, Untersuchung von Gebäuden auf Schadstoffe und andere schädliche Faktoren — Begutachtung

Folgende Teile sind geplant:

— Teil 20, Nachweis und Zählung von Schimmelpilzen — Bestimmung der Gesamtsporenanzahl

— Teil 22, Nachweis und Zählung von Schimmelpilzen — Molekularbiologische Verfahren

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN EN ISO 5492, *Sensorische Analyse — Vokabular*

DIN EN ISO 8589, *Sensorische Analyse — Allgemeiner Leitfaden für die Gestaltung von Prüfräumen*

DIN 50014, *Klimate und ihre technische Anwendung — Normalklimate*

DIN EN ISO 8199, *Wasserbeschaffenheit — Allgemeine Anleitung zur Zählung von Mikroorganismen durch Kulturverfahren*

DIN EN ISO 9169, *Luftbeschaffenheit — Definition und Ermittlung von Verfahrenskenngrößen einer automatischen Messeinrichtung*

DIN ISO 12219-1, *Innenraumlufte von Straßenfahrzeugen — Teil 1: Prüfkabine für Straßenfahrzeuge — Spezifikation und Verfahren zur Bestimmung von flüchtigen organischen Verbindungen im Fahrgastinnenraum* [2]

DIN ISO 12219-2, *Innenraumlufte von Straßenfahrzeugen — Teil 2: Screeningverfahren für die Bestimmung von flüchtigen organischen Verbindungen aus Autozubehörteilen — Beutel-Verfahren*

DIN ISO 12219-3, *Innenraumlufte von Straßenfahrzeugen — Teil 3: Screeningverfahren für die Bestimmung von flüchtigen organischen Verbindungen aus Autozubehörteilen — Mikroprüfkammer-Verfahren*

DIN ISO 12219-4, *Innenraumlufte von Straßenfahrzeugen — Teil 4: Verfahren für die Bestimmung von flüchtigen organischen Verbindungen aus Autozubehörteilen — Kleineprüfkammer-Verfahren (in Vorbereitung)*

DIN ISO 12884, *Außenluft — Bestimmung der Summe gasförmiger und partikelgebundener polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe — Probenahme auf Filtern mit nachgeschalteten Sorbenzien und anschließender gaschromatographischer/massenspektrometrischer Analyse*

DIN V EN V 13005, *Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen*

DIN EN 14412, *Innenraumluftequalität — Passivsammler zur Bestimmung der Konzentrationen von Gasen und Dämpfen — Anleitung zur Auswahl, Anwendung und Handhabung*

DIN EN ISO 16017-1, *Innenraumlufte, Außenluft und Luft am Arbeitsplatz — Probenahme und Analyse flüchtiger organischer Verbindungen durch Sorptionsröhrchen/thermische Desorption/Kapillar-Gaschromatographie — Teil 1: Probenahme mit einer Pumpe* [4]

DIN EN ISO 16017-2, *Innenraumlufte, Außenluft und Luft am Arbeitsplatz — Probenahme und Analyse flüchtiger organischer Verbindungen durch Sorptionsröhrchen/thermische Desorption/Kapillar-Gaschromatographie — Teil 2: Probenahme mit Passivsammlern* [5]

DIN ISO 16362, *Außenluft — Bestimmung partikelgebundener aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie*

DIN EN ISO/IEC 17025, *Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien*

VDI 2464 Blatt 1, *Messen von Immissionen — Messen von Innenraumlufte — 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 Innenraumlufte — Messen von polychlorierten Biphenylen (PCB) — HR-GC/HR-MS-Verfahren für coplanare PCB*

VDI 2464 Blatt 3, *Messen von Immissionen — Messen von Innenraumluft — Messen von polybromierten Flammschutzmitteln*

VDI 3484 Blatt 1, *Messen von gasförmigen Immissionen — Messen von Innenraumluftverunreinigungen — Messen von Prüfgasen — Bestimmung der Formaldehydkonzentration nach dem Sulfite-Pararosanilin-Verfahren*

VDI 3484 Blatt 2, *Messen von gasförmigen Immissionen — Messen von Innenraumluftverunreinigungen — Bestimmung der Formaldehydkonzentration nach der Acetylaceton-Methode*

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 4252 Blatt 2, *Erfassen luftgetragener Mikroorganismen und Viren in der Außenluft — Aktive Probenahme von Bioaerosolen — Abscheidung von luftgetragenen Schimmelpilzen auf Gelatine/Polycarbonat-Filtern*

VDI 4253 Blatt 2 *Erfassen luftgetragener Mikroorganismen und Viren in der Außenluft — Verfahren zum kulturellen Nachweis der Schimmelpilzkonzentrationen in der Luft — Indirektes Verfahren nach Probenahme auf Gelatine/Polycarbonat-Filtern*

VDI 4300 Blatt 1, *Messen von Innenraumluftverunreinigungen — Allgemeine Aspekte der Messstrategie*

VDI 4300 Blatt 2, *Messen von Innenraumluftverunreinigungen — Messstrategie für polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH), polychlorierte Dibenzo-p-dioxine (PCDD), polychlorierte Dibenzofurane (PCDF) und polychlorierte Biphenyle (PCB)*

VDI 4300 Blatt 4, *Messen von Innenraumluftverunreinigungen — Messstrategie für Pentachlorphenol (PCP) und γ -Hexachlorcyclohexan (Lindan) in der Innenraumluft*

VDI 4300 Blatt 5, *Messen von Innenraumluftverunreinigungen — Messstrategie für Stickstoffdioxid (NO_2)*

VDI 4300 Blatt 6, *Messen von Innenraumluftverunreinigungen — Messstrategie für flüchtige organische Verbindungen (VOC)*

VDI 4300 Blatt 7, *Messen von Innenraumluftverunreinigungen — Bestimmung der Luftwechselzahl in Innenräumen*

VDI 4300 Blatt 8, *Messen von Innenraumluftverunreinigungen — Probenahme von Hausstaub*

VDI 4300 Blatt 9, *Messen von Innenraumluftverunreinigungen — Messstrategie für Kohlendioxid (CO_2)*

VDI 4300 Blatt 10, *Messen von Innenraumluftverunreinigungen — Messstrategie zum Nachweis von Schimmelpilzen im Innenraum*

VDI 4301 Blatt 1, *Messen von Innenraumluftverunreinigungen — Messen der Stickstoffdioxidkonzentration — Manuelles photometrisches Verfahren (Saltzman)*

VDI 4301 Blatt 2, *Messen von Innenraumluftverunreinigungen — Messen von Pentachlorphenol (PCP) und γ -Hexachlorcyclohexan (Lindan) — GC/MS-Verfahren*

VDI 4301 Blatt 3, *Messen von Innenraumluftverunreinigungen — Messen von Pentachlorphenol (PCP) und γ -Hexachlorcyclohexan (Lindan) — GC/ECD-Verfahren*

VDI 4301 Blatt 4, *Messen von Innenraumluchtverunreinigungen — Messen von Pyrethroiden und Piperonylbutoxid in Luft, Hausstaub und Lösemittel-Wischproben*

VDI 4301 Blatt 5, *Messen von Innenraumluchtverunreinigungen — Messen von Flammschutzmitteln und Weichmachern auf Basis phosphororganischer Verbindungen — Phosphorsäureester*

VDI 4301 Blatt 6, *Messen von Innenraumluchtverunreinigungen — Messen von Phthalaten*

Folgende VDI-Richtlinien sind in Vorbereitung:

VDI 4300 Blatt 11, *Messen von Innenraumluchtverunreinigungen — Messstrategie für die Erfassung von luftgetragenen Partikeln im Innenraum — Partikel mit einem Äquivalentdurchmesser $<2,5\ \mu\text{m}$*

VDI 4301 Blatt 7, *Messen von Innenraumluchtverunreinigungen — Messen von Carbonsäuren*

Innenraumlufiverunreinigungen

Teil 14: Bestimmung der Summe gasförmiger und partikelgebundener dioxin-ähnlicher Biphenyle (PCB) und polychlorierter Dibenzo-p-dioxine/Dibenzofurane (PCDD/PCDF) — Extraktion, Reinigung und Analyse mit hochauflösender Gaschromatographie und Massen-spektrometrie

Einleitung

In allen Teilen der ISO 16000 werden allgemeine Aspekte für die Messung von Innenraumlufiverunreinigungen sowie die für die einzelnen Stoffe bzw. Stoffgruppen wichtigen Randbedingungen beschrieben, die vor oder während der Messung zu beachten sind. Weiterhin werden auch die Messverfahren selber behandelt (siehe Nationales Vorwort).

Dieser Teil der ISO 16000 behandelt die Extraktion, die Reinigung und die Analyse von polychlorierten Biphenylen (PCB), polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen (PCDD) und polychlorierten Dibenzofuranen (PCDF) in der Innenraumlufi. Die Probenahme der PCB und PCDD/PCDF wird in der ISO 16000-13 beschrieben; sie ist integraler Bestandteil des vollständigen PCB/PCDD/PCDF-Messverfahrens.

Die Probenahmestrategie zur Bestimmung der PCB, PCDD/PCDF und PAH in der Innenraumlufi wird in der ISO 16000-12 behandelt.

Mehrere PCB und PCDD/PCDF werden als potenziell karzinogen für den Menschen eingestuft. Es gibt 209 unterschiedliche PCB, 75 PCDD und 135 PCDF (jeweils Kongenere). Die toxischsten PCB sind jene, die coplanar und ähnlich den PCDD aufgebaut sind. Das toxischste PCDD ist das 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin (2,3,7,8-TCDD).

PCB werden primär von Fugendichtungsmaterialien, gewissen Farben oder elektrischen Kondensatoren in die Innenraumlufi emittiert; die Herstellung dieser genannten Produkte wurde in den letzten Jahren verboten. Bei den Quellen für PCDD/PCDF in der Innenraumlufi handelt es sich im Prinzip um Verunreinigungen in Holzschutzanstrichen, die Pentachlorphenol (PCP) enthalten, sowie Emissionen von Bränden, bei denen chlorhaltige Produkte einbezogen sind. Eingetragener Boden sowie Emissionen aus in der Nähe befindlichen Müllkippen und verlassenen Industriestandorten können auch zum Eintrag von PCB und PCDD/PCDF in den Innenraumbereich führen.

Die Gesamt-PCB-Konzentrationen reichen im urbanen Außenluftbereich üblicherweise von 10 pg/m³ bis zu mehreren Hundert Picogramm je Kubikmeter (pg/m³). Die PCDD/PCDF hingegen werden im urbanen Außenluftbereich normalerweise in sehr geringen Konzentrationen gefunden; z. B. Femtogramm je Kubikmeter (fg/m³). PCB und PCDD/PCDF finden sich – in Abhängigkeit von der Temperatur, der Feuchte, dem Chlorierungsgrad, der Konzentration und der Fähigkeit, sich auf dem Schwebstaub niederzuschlagen – normalerweise bei der Außen- oder Innenraumlufi in der Gas- und der Partikelphase. Diese Verbindungen, besonders die mit einem Dampfdruck über 10⁻⁸ kPa können während der Probenahme vom Partikelfilter abdampfen. Folglich ist für eine effiziente Sammlung ein nachgeschalteter Gasphasenfilter vorzusehen. Die getrennte Analyse von Filter und Gasphasenfilter gibt nicht die ursprüngliche Verteilung in der Atmosphäre bei normalen Außentemperaturen wieder und sollte daher auch nicht vorgenommen werden, weil die Verbindungen vom Filter abdampfen.

Dieser Teil der 16000 basiert auf EN 1948-2^[6], EN 1948-3^[7], CEN/TS 1948-4^[8], EPS I/RM/23^[9], EPA SW 846 Method 8280B^[10], VDI 2464-2^[11], VDI 3498-1^[12], VDI 3498-2^[13] und den Literaturhinweisen [14] bis [16].

WARNUNG — Personen, die diesen Teil der ISO 16000 anwenden, sollten mit der üblichen Laborpraxis vertraut sein. Dieser Teil der ISO 16000 gibt nicht vor, irgendwelche Sicherheitsaspekte in Verbindung mit der Anwendung der Norm anzusprechen. Es liegt in der Verantwortung des Anwenders dieses Teils der ISO 16000, geeignete Sicherheits- und Gesundheitsvorkehrungen zu ergreifen und die Anwendbarkeit bei jeglichen behördlichen Einschränkungen vor dem Einsatz sicher zu stellen.

1 Anwendungsbereich

Dieser Teil der ISO 16000 gibt Handlungsanweisungen für die Extraktion, die Reinigung und das Analysenverfahren zur Bestimmung von polychlorierten Biphenylen (PCB), polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen (PCDD) und polychlorierten Dibenzofuranen (PCDF), die auf einem Partikelfilter mit nachgeschaltetem Polyurethan(PU)schaumgasphasenfilter gesammelt wurden. Dieses Verfahren beinhaltet die spezifische Analyse mit hochauflösender Gaschromatographie in Kombination mit hochauflösender Massenspektrometrie (HRGC/HRMS).

Das Verfahren liefert präzise quantitative Ergebnisse für Tetra- bis Decachlor-PCB und Tetra- bis Octachlor-dibenzo-p-dioxine/-furane (Gesamtkonzentrationen für jede Isomerengruppe). Es ist möglich 0,2 pg/m³ oder geringere Konzentrationen von den meisten PCB und PCDF/PCDD bei Probenluftvolumen bis 360 m³ oder in besonderen Fällen auch bei größeren Probenahmenvolumen zu bestimmen. Jedoch kann es möglich sein, dass nicht alle zu untersuchenden Verbindungen bei einer Konzentration von 0,2 pg/m³ oder weniger – besonders bei geringeren Probenvolumen – bestimmt werden können.

Die Präzision beträgt unter normalen Bedingungen ± 25 % oder besser und die Unsicherheit ± 50 % oder besser.

2 Normative Hinweise

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).

ISO 4793, *Laboratory sintered (fritted) filters — Porosity grading, classification and designation*

ISO 16000-13:2008, *Indoor air — Part 13: Determination of total (gas and particle-phase) polychlorinated dioxin-like biphenyls (PCBs) and polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans (PCDDs/PCDFs) — Collection on sorbent-backed filters*

3 Begriffe und Abkürzungen

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

3.1 Begriffe

3.1.1

dioxin-ähnliche PCB

non- und mono-ortho-PCB, das eine Affinität zum Arylkohlenwasserstoff(Ah)-Rezeptor hat, zeigt ähnliche toxikologische Effekte wie 2,3,7,8-chlorsubstituierte PCDD/PCDF nach WHO

ANMERKUNG 1 Siehe Literaturhinweis [17].

ANMERKUNG 2 Siehe auch Tabellen A.1 und A.2.

[ISO 16000-13:2008]

3.1.2

Indikator-PCB

eines von sechs PCB

ANMERKUNG Die sechs Indikator-PCB sind: PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-138, PCB-153 und PCB-180.

3.1.3**Dotierung**

Zugabe von $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten Standards

[ISO 16000-13:2008]

3.1.4**statistische Verfahrenskenngrößen**

Messungen zur Bestimmung möglicher Abweichungen von den ermittelten Werten aufgrund von zufälligen Abweichungen des Messverfahrens

BEISPIEL Wiederholbarkeit (siehe ISO 9169^[1])

3.1.5**Feldblindwertprobe**

eine nicht exponierte, aber dotierte Probe des Sammelmaterials (z. B. Filter, Polyurethanschaum(PUF)-Gasphasenfilter oder vollständige Probenahmekartusche), die mit vor Ort genommen wird und das vollständige analytische Verfahren – einschließlich Extraktions-, Reinigungs- und Identifizierungsschritten – durchläuft

ANMERKUNG Der bei diesem Verfahren sich ergebende Wert wird dazu verwendet sicherzustellen, dass während aller Schritte des Messverfahrens keine signifikanten Kontaminationen aufgetreten sind, und zu prüfen, dass das Messpersonal in der Lage ist, den der Messaufgabe entsprechenden Konzentrationsbereich zu analysieren.

[ISO 16000-13:2008]

3.1.6**analytischer Blindwert**

eine nicht exponierte, aber dotierte Probe eines Reagenzes oder Probenahmematerials, das das komplette analytische Verfahren einschließlich Extraktions-, Reinigungs- und Identifizierungsschritten durchläuft

[ISO 16000-13:2008]

3.1.7**Probenahmestandard**

Indikatoragens, das den Probenahmematerialien vor der Probenahme hinzugefügt wird, um die Gesamteffizienz des Verfahrens zu bestimmen

[ISO 16000-13:2008]

BEISPIEL $^{13}\text{C}_{12}$ -markiertes PCB und PCDD/PCDF

3.1.8**Extraktionsstandard**

Indikatoragens, das vor der Extraktion hinzugefügt wird und auch zur Berechnung der Ergebnisse dient

[ISO 16000-13:2008]

BEISPIEL $^{13}\text{C}_{12}$ -markiertes PCB oder PCDD/PCDF.

3.1.9**Wiederfindungsstandard**

Indikatoragens, das vor der Injektion in das GC hinzugefügt wird

BEISPIEL $^{13}\text{C}_{12}$ -markiertes PCB oder PCDD/PCDF

3.1.10

Kongener

Verbindung, die zu der chemischen Gruppe der PCB, PCDD oder PCDF gehört

ANMERKUNG Eingeschlossen sind die 209 individuellen PCB, 75 individuellen PCDD oder 135 individuellen PCDF.

[ISO 16000-13:2008]

3.1.11

Isomer

PCB, PCDD oder PCDF mit identischer Elementzusammensetzung aber unterschiedlicher Struktur

[ISO 16000-13:2008]

BEISPIEL Bei den chlorierten Biphenylen sind es 1-Chlorbiphenyl und 2-Chlorbiphenyl, aber auch bei den PCDD und PCDF gibt es dieses Phänomen.

3.1.12

Chromatographisches Profil

Darstellung der Konzentrationen der analysierten Verbindungen

Beispiel Chromatographische Profile können von PCB-, PCDD- und PCDF-Läufen aufgenommen werden.

3.1.13

Nachweisgrenze

LOD

(chlorierte aromatische Kohlenwasserstoffe in der Innenraumluft) mittlerer Probenblindwert zuzüglich dem Dreifachen der Standardabweichung, $3s$, des Blindwertes

ANMERKUNG Adaptiert von Literaturhinweis [18].

3.1.14

Bestimmungsgrenze

mittlerer Probenblindwert zuzüglich dem Fünf-, Sechs- oder Zehnfachen der Standardabweichung des Blindwertes

ANMERKUNG Adaptiert von Literaturhinweis [18].

3.1.15

Toxizitätsäquivalentfaktor nach der Weltgesundheitsorganisation

WHO-TEF

zugeordneter individueller Toxizitätswert, in Relation zum Toxizitätseffekt des 2,3,7,8-TCDD, für die Dibenzodioxine, Dibenzofurane oder dioxin-ähnlichen PCB

ANMERKUNG Der WHO-TEF wurde erstmalig von der WHO im Jahre 1997 vorgeschlagen. Siehe Literaturhinweis [17] und Anhang B.

3.1.16

Toxizitätsäquivalent nach der Weltgesundheitsorganisation

WHO-TEQ

Produkt des ermittelten Masse und des korrespondierenden **WHO-TEF** (3.1.15)

ANMERKUNG 1 Indizes werden zur Unterscheidung der WHO-TEQ_{PCB}- und WHO-TEQ_{PCDD/F}-Verbindungsklassen verwendet.

ANMERKUNG 2 Siehe Anhang A.

3.1.17**Internationaler Toxizitätsäquivalentfaktor****I-TEF**

den 2.3.7.8-chlorierten Dibenzodioxinen, Dibenzofuranen oder gewissen dioxin-ähnlichen PCB zugeordneter Toxizitätswert

ANMERKUNG Siehe Anhang A.3.

3.2 Abkürzungen

HpCB	Heptachlorbiphenyl
HpCDD	Heptachlordibenzo- <i>p</i> -dioxin
HpCDF	Heptachlordibenzofuran
HRGC	hochauflösende Gaschromatographie
HRMS	hochauflösende Massenspektrometrie
HxCB	Hexachlorbiphenyl
HxCDD	Hexachlordibenzo- <i>p</i> -dioxin
HxCDF	Hexachlordibenzofuran
I-TEF	Internationaler Toxizitätsäquivalentfaktor
OCDD	Octachlordibenzo- <i>p</i> -dioxin
OCDF	Octachlordibenzofuran
PCB	polychlorierte Biphenyle
PCDD	polychlorierte Dibenzo- <i>p</i> -dioxine
PCDF	polychlorierte Dibenzofurane
PeCB	Pentachlorbiphenyl
PeCDD	Pentachlordibenzo- <i>p</i> -dioxin
PeCDF	Pentachlordibenzofuran
PTFE	Polytetrafluorethylen
TCDD	Tetrachlordibenzo- <i>p</i> -dioxin
TCDF	Tetrachlordibenzofuran
TeCB	Tetrachlorbiphenyl
WHO-TEF	Toxizitätsäquivalentfaktor der Weltgesundheitsorganisation
WHO-TEQ	Toxizitätsäquivalent der Weltgesundheitsorganisation

4 Kurzbeschreibung

Die PCB/PCDD/PCDF werden aus der Innenraumluft auf Partikelfilter und nachgeschaltetem Polyurethanschaumgasphasenfilter abgeschieden. Die Sammelmedien werden vereinigt und zusammen extrahiert. Die Trennung, der Nachweis und die Quantifizierung der PCB/PCDD/PCDF erfolgt durch HRGC/HRMS unter Verwendung der Isotopenverdünnungstechnik. Die Extraktionen werden üblicherweise mit einem Soxhlet und Toluol oder einem äquivalenten Lösemittel vorgenommen. Die Probenreinigung erfolgt in der Regel durch die Mehrsäulenflüssigkeitschromatographie mit Hilfe spezifischer Adsorbentien. Der Hauptgrund für das Reinigungsverfahren ist die Entfernung der ebenfalls erfassten Verbindungen und Kontaminationen, die das

Reinigungsverfahren überlasten, die Quantifizierung stören oder auf andere Weise nachteilig auf die Leistungsfähigkeit der Identifizierungs- und Quantifizierungsschritte Einfluss nehmen können. Darüber hinaus wird dabei eine Anreicherung der zu untersuchenden Verbindungen in der aufbereiteten Probe erreicht. Die PCB werden von den PCDD/PCDF durch Desorption mit unterschiedlichen Lösemittelvolumina auf der Aluminiumoxid-Säule getrennt.

Das GC sollte mit Temperaturprogrammierungen sowie allen erforderlichen Ausrüstungen, wie auch Gase und Spritzen, ausgerüstet sein. Der Einspritzblock sollte für Kapillarsäulen ausgelegt sein. Splitless-Injektoren, On-column-Injektoren oder Moving-needle-Injektoren dürfen eingesetzt werden. Es ist dabei wichtig, dass immer die gleiche Technik und das gleiche Injektionsvolumen verwendet werden. Das HRMS-System sollte im Elektronenstoßionisations-Verfahren betrieben werden. Die Auflösung des Gerätes sollte bei 10 000 oder größer gehalten werden (10-%-Tal-Definition). Das HRMS-System sollte im „Selected-ion-monitoring-(SIM)-Verfahren mit einer Zykluszeit von einer Sekunde oder weniger betrieben werden.

Der auf PCB zu untersuchende Extrakt und der auf PCDD/PCDF zu untersuchende Extrakt enthält jeweils die Extraktionsstandards, die vor der Extraktion und die Wiederfindungsstandards, die vor der GC-Quantifizierung zugesetzt werden (siehe Tabellen 1 und 2). Die hochauflösende Gaschromatographie (HRGC) wird für die jeweilige Trennung der PCDD-, PCDF- und 12 dioxin-ähnlichen PCB-Kongeneren eingesetzt. Die HRMS ermöglicht die Unterscheidung zwischen den Kongeneren mit unterschiedlicher Chlorsubstitution und zwischen nativen und markierten Kongeneren.

$^{13}\text{C}_{12}$ -markierte PCB/PCDD/PCDF-Standards werden bei unterschiedlichen Schritten des Gesamtverfahrens (vor der Probenahme, der Extraktion und der HRGC/HRMS-Messung) zugesetzt. Die Dotierung mit $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten PCB/PCDD/PCDF vor der Probenahme ist notwendig, um die Gesamtwiederfindungsrate der PCB/PCDD/PCDF-Kongeneren zu bestimmen. Während der Extraktion und der Reinigung auftretende Verluste werden durch die isotoopen-markierten Standards bestimmt und kompensiert. Dies erfolgt durch Verwendung der Standards als interne Extraktionsstandards zusammen mit den Wiederfindungsstandards, die direkt vor der HRGC/HRMS-Analyse zugesetzt werden.

5 Geräte und Materialien

5.1 Geräte

Die übliche Laboratoriumsausrüstung und im Besonderen folgendes.

5.1.1 Massenspektrometer (MS), dessen absolute Nachweisgrenze für Luftmessungen mindestens 200 fg für das 2,3,7,8-TCDD, Signal-Rauschverhältnis (S/N): 3:1 (neuere Geräte erreichen ein Verhältnis von >50:1), beträgt. Ein hochauflösender Gaschromatograph/hochauflösendes Massenspektrometer 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.

5.1.2 Gaschromatograph (GC) direkt gekoppelt, Injektoren, z. B. On-column, splitless, Verdampfer mit programmierbarer Temperatur (PTV).

5.1.3 Quarzkapillarsäulen für GC mit polaren Trennphasen, z. B. 90-%-Bis-Cyanopropyl-10-%-Cyanopropylphenylpolysiloxan¹⁾.

5.1.4 Injektionsspritzen mit angepassten Größen.

5.1.5 Soxhlet-Extraktor, 200 ml (43 mm × 123 mm) oder größer, entsprechend der Messaufgabe, und mit entsprechendem Kühler.

5.1.6 Destillationskolben, 50 ml, 250 ml, 500 ml oder andere Größen, entsprechend der Messaufgabe, Rundkolben oder V-förmiger Kolben.

¹⁾ USP Type G-8-Phase, z. B. SP-2331, BPX 70 und CP-Sil 84, ist der Handelsname des Produktes. Diese Angabe dient nur zur Unterrichtung der Anwender dieses Teils der ISO 16000 und bedeutet keine Anerkennung dieses genannten Produkts durch ISO.

5.1.7 Hochleistungskühler.

5.1.8 Rotationsverdampfer und Kolben, mit Vakuumanzeige.

5.1.9 Chromatographiesäulen: a) 22 mm × 190 mm (innerer Durchmesser) mit einer groben Glassinterfritte (Porosität P 160) oder andere geeigneten Größen; b) Pasteurpipetten (7 mm × 150 mm) mit silanisiertem Glaswollpfropfen.

5.1.10 Verdampfer ²⁾ Gerät zum Einblasen von Stickstoff; ein mikroprozessorgesteuerter Verdampfer mit einer automatischen Probenverdampfung für milde thermische Bedingungen, z. B. Kuderna-Danish-Gerät.

5.1.11 Fläschchen mit Gewinde, durchsichtig, 1 ml mit 0,25 ml Mikroeinsatz.

5.1.12 Trockenschrank.

5.1.13 Ofen, mit einer Mindesttemperatur von 300 °C.

5.2 Analytische Reagenzien

Für die Analyse werden – sofern nicht anders vermerkt – nur Reagenzien mit bekanntem Reinheitsgrad verwendet (z. B. Qualität: für Chromatographie oder Pestizidanalytik) sowie destilliertes Wasser oder Wasser von gleichem Reinheitsgrad.

5.2.1 Toluol, in Glasgefäßen destilliert, Qualität: für Chromatographie oder Pestizidanalytik.

5.2.2 *n*-Hexan oder *n*-Nonan, in Glasgefäßen destilliert, Qualität: für Chromatographie oder Pestizidanalytik.

5.2.3 Dichlormethan, in Glasgefäßen destilliert, Qualität: für Chromatographie oder Pestizidanalytik.

5.2.4 Aceton, in Glasgefäßen destilliert, Qualität: für Chromatographie oder Pestizidanalytik.

5.2.5 Diethylether.

5.2.6 tert.-Butylmethylether.

5.2.7 Aluminiumoxid, B Super I³⁾ für die Dioxinanalyse.

5.2.8 Natriumsulfat, wasserfrei.

5.2.9 Silicagel, 0,25 mm bis 0,74 mm (63 mesh bis 200 mesh).

5.2.10 Silicagel, KOH-belegt. 99 g einer KOH-Lösung (1 mol/l) mit 200 g Silicagel mischen und homogenisieren, z. B. in einem Rotationsverdampfer (5.1.8).

5.2.11 Silicagel, H₂SO₄-belegt. 393 g konzentrierte Schwefelsäure und 500 g Silicagel mischen und homogenisieren, z. B. in einem Rotationsverdampfer (5.1.8).

²⁾ Barkey Specimen Concentrator, N-evap[®] oder TurboVap[®] sind Beispiele für geeignete handelsübliche Produkte. Diese Angabe dient nur zur Unterrichtung der Anwender dieses Teils der ISO 16000 und bedeutet keine Anerkennung dieser genannten Produkte durch ISO.

³⁾ Beispiel für geeignetes handelsübliches Produkt. Diese Angabe dient nur zur Unterrichtung der Anwender dieses Teils der ISO 16000 und bedeutet keine Anerkennung dieses genannten Produkts durch ISO.

5.2.12 Silicagel, AgNO₃-belegt. 25 g AgNO₃ in 67,5 g Wasser in einem 250-ml-Becherglas lösen. 225 g Silicagel in ein anderes 1 000-ml-Becherglas geben. Die AgNO₃-Lösung langsam in das Becherglas mit dem Silicagel gießen, wobei die Mischung mit einem Glasstab gerührt wird. Die Mischung eine halbe Stunde ins Dunkle stellen. Danach die Mischung in eine Schale überführen und in einem Ofen platzieren, der eine Stickstoffeinspeisung aufweist. Den Ofen innerhalb von 5 h von 70 °C auf 125 °C aufheizen, wobei ein Stickstoffstrom eingeleitet wird. Die Temperatur für 15 h bei 125 °C – unter Spülung mit Stickstoff – halten. Alle Sorbenzien in luftdichten Behältern lagern.

5.2.13 ¹³C₁₂-markierter Standard (Probenahmestandard), siehe Tabellen 1 und 2.

5.2.14 ¹³C₁₂- markierter Standard (Extraktionsstandard), siehe Tabellen 1 und 2.

5.2.15 ¹³C₁₂- markierter Standard (Wiederfindungsstandard), siehe Tabellen 1 und 2.

5.2.16 Nichtmarkierter PCB/PCDD/PCDF-Standard zur Herstellung der Kalibrierkurve; die Auswahl ist identisch mit der für die ¹³C-markierten Standards, die in Tabellen 1 und 2 zusammengestellt sind.

WARNUNG — Der Transport der PCDD/PCDF-Standards muss den nationalen gesetzlichen Regelungen entsprechen. Sie müssen in Spezialbehältern, die kommerziell erhältlich sind, transportiert werden. Die Handhabung sollte nur durch geschultes Fachpersonal erfolgen.

5.2.17 Keeper, Lösemittel mit einem hohen Siedepunkt wird der Probenahmestandardlösung und dem Probenextrakt zugesetzt, z. B. n-Tetradecan.

5.2.18 Lockmassen-Referenzverbindung, z. B. Perfluorkerosin (PFK).

5.3 Probenahmematerialien

5.3.1 ¹³C-markierte Standards. Die Massen der in 100 µl eines Lösemittels enthaltenen ¹³C₁₂-markierten Probenahmestandards, die jeder Probe bei einem Konzentrationsbereich von ungefähr 100 fg an I-TEQ/m³ und einem Probenvolumen von ungefähr 180 m³ hinzuzufügen sind, sind für die PCDD/PCDF in Tabellen 1 und 2 aufgeführt.

Die Extraktionsstandards sollten direkt nach Eingang der Proben im Laboratorium zu den unterschiedlichen Probenahmemedien hinzugegeben werden. Die ¹³C₁₂-markierten Kongenere werden zur Quantifizierung benutzt, weil sie sich auf Grund ihrer nahezu identischen chemischen und physikalischen Eigenschaften während der Reinigung genau wie die extrahierten nativen PCB/PCDD/PCDF verhalten. Die Wiederfindungsstandards (siehe Tabellen 1 und 2) werden zur Bestimmung der Wiederfindungsraten eingesetzt. Die in Tabellen 1 und 2 angegebenen Massen der einzusetzenden Standards müssen entsprechend angepasst werden, wenn eine beträchtlich höhere Masse an nativen PCB/PCDD/PCDF in der Probe erwartet wird. Der Gebrauch und die Handhabung der Probenahmestandards werden in ISO 16000-13 beschrieben.

5.3.2 Polyurethanschaum (PUF), offenporig, aus Polyether, Dichte 22 mg/cm³, ausgestanzt als Zylinder von 76 mm Länge × 62 mm Durchmesser, oder einer anderen, in Abhängigkeit von dem verwendeten speziellen Probenahmekopf, geeigneten Größe. Die PUF-Zylinder sollten zur Vermeidung von Randgängigkeiten (damit das Probengas nicht am Rand vorbeiströmen kann) im Vergleich zum inneren Durchmesser der Sorbenskartusche ein geringes Übermaß beim Durchmesser aufweisen.

5.3.3 Filter, Mikroquarz- oder Glasfaserfilter, ohne Binder, säurevorgewaschen, mit einem Abscheidegrad von 99,99 % (Massenanteil) oder besser für Partikel mit einem Durchmesser von kleiner 0,5 µm; mit einer entsprechend dem verwendeten Probenahmekopf geeigneten Filtergröße. Diese Abscheidegrade müssen vom Filterhersteller zertifiziert sein.

5.3.4 Pinzetten und Handschuhe aus Latex oder Neopren zur Handhabung der Filter und PUF-Gasphasenfilter.

6 Analyse

6.1 Allgemeines

Das in diesem Teil der ISO 16000 festgelegte Verfahren basiert auf dem Einsatz der HRGC/HRMS in Verbindung mit der Isotopenverdünnungstechnik zur Trennung, Detektion und Quantifizierung der PCB/PCDD/PCDF. Die chromatographische Trennung und die massenspektrometrische Detektion erlauben die Identifizierung der Isomeren und die Differenzierung zwischen den Kongeneren, die eine unterschiedliche Anzahl an Chlorsubstituenten aufweisen.

6.2 Probenextraktion

Für die Vorreinigung die Soxhlet-Apparatur (5.1.5) zusammenbauen. Den Rundkolben (5.1.6) mit 300 ml oder einem anderen geeigneten Volumen an Toluol (5.2.1) füllen und 2 h im Rückfluss kochen. Die Apparatur abkühlen lassen; danach Apparatur zerlegen und das Lösemittel verwerfen.

Unter Verwendung einer Pinzette (5.3.4) den Partikelfilter (5.3.3) sorgfältig falten und in die Soxhlet-Apparatur hineinlegen. Zur Vermeidung einer Flotation den PU-Schaumgasphasenfilter (5.3.2) auf dem Filter platzieren. Vor der Extraktion 100 µl der $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten-Extraktionsstandardlösung (siehe 5.3.1) oben auf den PU-Schaumgasphasenfilter hinzugeben (siehe 5.3). (Die Massen der heptachlorierten und octachlorierten PCDD/PCDF-Standards sollten generell jeweils das Doppelte gegenüber den Massen der niedrigerer chlorierten Standards betragen.)

Falls gewünscht kann der innere Durchmesser des Soxhlet-Apparatur geringer als der des PU-Schaumgasphasenfilters sein, so dass der PU-Schaumgasphasenfilter in der Soxhlet-Apparatur zusammengedrückt wird. Dadurch wird die Menge an benötigtem Extraktionslösemittel reduziert.

Den PU-Schaumgasphasenfilter und den Filter mit 300 ml Toluol (5.2.1) in der Soxhlet-Apparatur 16 h bis 24 h bei mindestens 3 bis 4 Zyklen/h extrahieren.

Andere Lösemittel und Lösemittelvolumina dürfen verwendet werden, wenn dies vorher von dem Anwender validiert und dokumentiert wurde.

Den Extrakt des PU-Schaumgasphasenfilters und des Partikelfilters in einem Rotationsverdampfer (5.1.8) unter kontrolliertem Vakuum (45°C Badtemperatur, 70 hPa) auf ungefähr 20 ml einengen.

Die Einengung mit einem Kuderna-Danish-Gerät (5.1.10) bei 60 °C bis 65 °C darf, wenn gewünscht, ersetzt werden.

Ein Lösemittelrückgewinnungssystem kann, besonders bei der Einengung nach Kuderna-Danish, notwendig sein.

Die eingeeengten Extrakte in saubere dicht schließende Fläschchen (5.1.11) füllen und in einem Kühlschrank bei 4 °C oder darunter für nicht länger als 30 Tage bis zur Analyse lagern.

6.3 Reinigung

Durch die Reinigungsverfahren muss der Probenextrakt in geeigneter Weise für die nachfolgende quantitative Bestimmung vorbereiten werden (ein Beispiel ist in Anhang B gegeben). Die Reinigungsverfahren müssen die Aufgabe erfüllen, die zu untersuchenden Verbindungen in den Extrakten zu konzentrieren und störende, im Rohextrakt auftretende Matrixkomponenten zu entfernen.

Bei der Reinigung werden zwei Fraktionen erhalten, die entweder PCB oder PCDD/PCDF enthalten. Dies kann durch Säulenchromatographie, z. B. über aktiviertes Magnesiumsilikat⁴⁾ oder Aluminiumoxid, erreicht werden.

⁴⁾ Florisil ist ein Beispiel für geeignetes handelsübliches Produkt. Diese Angabe dient nur zur Unterrichtung der Anwender dieses Teils der ISO 16000 und bedeutet keine Anerkennung dieses genannten Produkts durch ISO.

Die verwendeten bewährten Reinigungsverfahren müssen üblicherweise zwei oder mehr der im Folgenden aufgeführten Techniken, die in unterschiedlicher Reihenfolge kombiniert werden können, beinhalten. Eine ausführliche Beschreibung einiger Verfahren ist im Anhang B aufgeführt. Andere Verfahren, wie ein Säure/Basereinigungsverfahren mit nachfolgender Reinigung auf Mikrosäulen mit Silicagel, Aluminiumoxid und Aktivkohle, können ebenfalls angewandt werden, müssen aber erwiesenermaßen die gleiche Leistungsfähigkeit haben wie die nachfolgend beschriebenen Techniken:

- a) Gelpermeations-Chromatographie (GPC) – zu untersuchende Verbindungen mit dem primär interessierenden Molekulargewichtsbereich von 200 g/mol bis 500 g/mol können durch die GPC von größeren Molekülen und Polymeren, die möglicherweise die weiteren Reinigungsverfahren überladen, getrennt werden;
- b) Mehrschicht-Säulenflüssigkeitschromatographie mit Kieselgel unterschiedlicher Aktivitätsstufen und Oberflächenmodifikationen – Verbindungen mit, im Vergleich zu PCB/PCDD/PCDF, unterschiedlichen chemischen Eigenschaften können durch diesen Verfahrensschritt entfernt werden.
- c) Adsorptionsäulen-Chromatographie mittels Aktivkohle – Non-*ortho* PCB-Moleküle werden von mono- und di-*ortho*-PCB-Molekülen mit Hilfe der Aktivkohle-Chromatographie getrennt.
- d) Säulenflüssigkeitschromatographie mit Aluminiumoxid unterschiedlicher Aktivitätsstufen und unterschiedlicher Acidität bzw. Basizität – störende Verbindungen mit geringen Unterschieden in der Polarität oder Struktur, im Vergleich zu PCB/PCDD/PCDF, können auf diese Weise entfernt werden.

Das Eluat des Probenahmeextraktionsverfahrens (ungefähr 20 ml) wird auf die Chromatographiesäule I gegeben (B.2.1). Die PCB und PCDD/PCDF werden mit 250 ml *n*-Hexan (5.2.2) eluiert und im Rotationsverdampfer (5.1.8) eingeeengt. Der eingeengte Probenextrakt von ca. 5 ml von der Chromatographiesäule I wird auf die obere Natriumsulfat-Schicht der Chromatographiesäule II – wie im Anhang B beschrieben – aufgetragen. Die Elution erfolgt mit 60 ml *n*-Hexan (5.2.2), 90 ml Toluol (5.2.1) und 200 ml eines Gemisches von *n*-Hexan (5.2.2)/Dichlormethan (5.2.3) (Volumengehalte: 1 + 1). Die erste Fraktion wird verworfen. Die zweite enthält die PCB und die dritte die PCDD/PCDF. Das Lösemittel von beiden Fraktionen wird jeweils in einem vakuumkontrollierten Rotationsverdampfer auf ein Volumen von ungefähr 2 ml abgedampft. Die weitere Einengung erfolgt – nach Zugabe der Wiederfindungsstandards – mit Hilfe eines Stickstoffstroms auf ein Volumen von 100 µl (siehe 6.4 und 6.5)

Die Abtrennung der non-*ortho*-PCB (PCB 77, PCB 81, PCB 126, PCB 169) mit Hilfe einer Aktivkohlesäule wird im Anhang B beschrieben. Die letzte Einengung des gereinigten Extraktes wird in 6.4 behandelt und die Zugabe der Wiederfindungsstandards in 6.5.

6.4 Letzte Einengung des Probenextraktes

Um ausreichende Nachweisgrenzen zu erhalten, werden die gereinigten Probenextrakte vor der Quantifizierung auf ein kleines Volumen eingeeengt.

Obwohl die dioxin-ähnlichen PCB und PCDD/PCDF 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 Kolbeneinsätze müssen für Volumeneinengungen unter etwa 200 µl verwendet werden.

6.5 Zugabe von Wiederfindungsstandards

Der allerletzte Schritt vor der GC-Injektion (5.1.2) ist die Zugabe der Wiederfindungsstandards (5.2.15) zur Bestimmung der Wiederfindungsraten der Extraktionsstandards (5.2.14). Für die Bestimmung der PCDD/PCDF 25 µl der Standardlösung, die jeweils 25 pg $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-TCDD und $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDD enthält (siehe Tabelle 1), zu dem eingeeengten PCDD/PCDF-Extrakt zugeben. Für die Bestimmung der PCB wenigstens 10 µl der Standardlösung, die jeweils 3600 pg $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3',4',5-TeCB (70), $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,3',5,5'-PeCB (111) und $^{13}\text{C}_{12}$ -2,2',3,3',4,4',5-HpCB (170) enthält (siehe Tabelle 2), zu dem eingeeengten PCB-Extrakt zugeben (siehe auch Anhang B). Am Ende wird die Lösung, wie in 6.4 c) beschrieben, eingeeengt.

Die Wiederfindungsstandards müssen unter den in a) bis c) beschriebenen Bedingungen zugegeben werden:

- a) Die in einem Mindestvolumen von 10 µl gelösten Wiederfindungsstandards unmittelbar vor der GC-Injektion hinzugeben. Falls die zwölf dioxin-ähnlichen PCB in mehreren Fraktionen gesammelt und während des Reinigungsverfahrens konzentriert wurden, mindestens einen der vier $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten Kongenere, die als Wiederfindungsstandards in Tabelle 2 aufgeführt sind, zu jeder PCB-enthaltenden Fraktion zugeben. Bei der Auswahl der geeigneten Kongenere als Wiederfindungsstandards ist sicherzustellen, dass sowohl die Wiederfindungs- als auch der entsprechenden Extraktionsstandards hinsichtlich ihrer Retentionszeiten und Massenbereiche aufeinander abgestimmt sind.
- b) Ein langsames Eindampfen auf ein Volumen von nicht weniger als 10 µl ist akzeptabel.
- c) Proben mit den zugesetzten Wiederfindungsstandards, die aus betriebstechnischen Gründen (Geräteausfall) nicht analysiert werden konnten, so kurz wie möglich lagern. Jegliches weitere unkontrollierte Verdampfen von Lösemitteln vermeiden.

Tabelle 1 — $^{13}\text{C}_{12}$ -markierte 2,3,7,8 PCDD/PCDF-Kongenere, die der Probe vor der Probenahme, der Extraktion und der GC-Injektion zur Messung von ungefähr 100 fg I-TEQ/m³ und ungefähr 180 m³ Probenahmevolumen hinzuzugefügt werden

Kongenere	Standardlösung hinzuzufügen vor:		
	Probenahme (5.2.13)	Extraktion (5.2.14)	GC-Injektion (5.2.15)
	Gesamtvolume nach der Zugabe von Toluol (5.2.1) oder <i>n</i> -Nonan (5.2.2), µl		
	100	100	25
Gesamtmasse, pg			
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TCDF		25 ^a	
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-TCDD			25
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TCDD		25 ^a	
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDF	25		
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-PeCDF		25 ^a	
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDD		25 ^a	
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDF	25	25 ^a	25
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDF		25	
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDF			
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,6,7,8-HxCDF		25	
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDD		25	
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDD		25 ^a	
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDD			25
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	50	50 ^a	
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF			
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD		50 ^a	
$^{13}\text{C}_{12}$ -OCDF		50	
$^{13}\text{C}_{12}$ -OCDD		50	

^a Diese Standards werden zur Quantifizierung der verbleibenden Kongenere der zugehörigen Gruppen der chlorierten Homologen verwendet, für die kein Standard zugesetzt wurde.