

DIN EN 15308



ICS 13.030.10; 13.030.20; 13.080.10

Einsprüche bis 2016-02-04
Vorgesehen als Ersatz für
DIN EN 15308:2008-05

Entwurf

**Charakterisierung von Abfällen –
Bestimmung ausgewählter polychlorierter Biphenyle (PCB) in festem
Abfall unter Anwendung der Kapillar-Gaschromatographie mit
Elektroneneinfang-Detektion oder massenspektrometrischer Detektion;
Deutsche und Englische Fassung prEN 15308:2015**

Characterization of waste –

Determination of selected polychlorinated biphenyls (PCB) in solid waste by gas chromatography with electron capture or mass spectrometric detection;
German and English version prEN 15308:2015

Caractérisation des déchets –

Détermination de polychlorobiphényles (PCB) sélectionnés dans les déchets solides par chromatographie en phase gazeuse capillaire avec détection par capture d'électrons ou spectrométrie de masse;

Version allemande et anglaise prEN 15308:2015

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2015-12-04 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfes besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal des DIN unter www.entwuerfe.din.de bzw. für Norm-Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter www.entwuerfe.normenbibliothek.de, sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an naw@din.de möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/stellungnahme oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an den DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW), 10772 Berlin (Hausanschrift: Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin).

Die Empfänger dieses Norm-Entwurfs werden gebeten, mit ihren Kommentaren jegliche relevanten Patentrechte, die sie kennen, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 90 Seiten

DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN 15308:2015) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 292 „Charakterisierung von Abfällen“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom NEN (Niederlande) gehalten wird.

Das zuständige nationale Normungsgremium ist der Unterausschuss NA 119-01-02-02 UA „Chemische und physikalische Verfahren“ im DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW).

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung der prEN 15308 beigelegt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen Text.

Für die in diesem Dokument zitierten Internationalen Normen wird im Folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen hingewiesen:

ISO 11464 siehe DIN 19747
ISO 14507 siehe DIN 19747
ISO 22892 siehe DIN EN ISO 22892

Änderungen

Gegenüber DIN EN 15308:2008-05 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) neues Verfahren zur Berechnung für die Abschätzung des PCB-Gesamtgehaltes in normativen Anhang D hinzugefügt;
- b) die Norm wurde redaktionell überarbeitet.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

- [1] DIN 19747, *Untersuchung von Feststoffen — Probenvorbehandlung, -vorbereitung und -aufarbeitung für chemische, biologische und physikalische Untersuchungen*
- [2] DIN EN ISO 22892, *Bodenbeschaffenheit — Anleitungen für die Identifizierung von Zielverbindungen durch Gaschromatographie und Massenspektrometrie*

Charakterisierung von Abfällen — Bestimmung ausgewählter polychlorierter Biphenyle (PCB) in festem Abfall unter Anwendung der Kapillar-Gaschromatographie mit Elektroneneinfang-Detektion oder massenspektrometrischer Detektion

Caractérisation des déchets — Détermination de polychlorobiphényles (PCB) sélectionnés dans les déchets solides par chromatographie en phase gazeuse capillaire avec détection par capture d'électrons ou spectrométrie de masse

Characterization of waste — Determination of selected polychlorinated biphenyls (PCB) in solid waste by gas chromatography with electron capture or mass spectrometric detection

ICS:

Deskriptoren

Dokument-Typ: Europäische Norm

Dokument-Untertyp:

Dokument-Stage: CEN-Umfrage

Dokument-Sprache: D

STD Version 2.7f

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	4
Einleitung	5
1 Anwendungsbereich	6
2 Normative Verweisungen	6
3 Begriffe	6
4 Kurzbeschreibung	7
5 Reagenzien	8
5.1 Allgemeines	8
5.2 Reagenzien für die Extraktion und das Trocknen	8
5.3 Reagenzien für die Reinigungsverfahren	8
5.3.1 Reinigung mit Aluminiumoxid	8
5.3.2 TBA-Sulfit-Reagens für das Entfernen des Schwefels	8
5.3.3 Pyrogenes Kupfer für das Entfernen des Schwefels	8
5.3.4 Silicagel – Reinigung mit Silbernitrat	9
5.3.5 Handelsübliche Benzensulfonsäure/Silicagel-Kartuschen, 3 ml	9
5.3.6 Dimethylsulfoxid/ <i>n</i> -Hexan-Verteilung	9
5.3.7 Reinigung mit Schwefelsäure	9
5.3.8 Reinigung mit Silicagel/Schwefelsäure	9
5.4 Reagenzien für die gaschromatographische Analyse	10
5.5 Standardverbindungen	10
5.5.1 Kalibrierstandards	10
5.5.2 Interne Standards und Injektionsstandards	10
6 Geräte	11
6.1 Extraktions- und Reinigungsverfahren	11
6.1.1 Allgemeines	11
6.1.2 Extraktionsverfahren	11
6.1.3 Reinigungsverfahren	12
6.2 Gaschromatograph	12
6.3 Kapillarsäulen	12
7 Sicherheitsvorkehrungen	13
8 Interferenzen	13
9 Lagerung der Proben	13
10 Vorbehandlung	13
10.1 Allgemeines	13
10.2 Trocknung	13
10.3 Korngrößenverringern	14
11 Durchführung	14
11.1 Blindwertbestimmung	14
11.2 Extraktion	14
11.2.1 Extraktion durch Schütteln oder Ultraschall	14
11.2.2 Soxhlet-Extraktion	15
11.3 Reinigung	15

11.3.1	Allgemeines	15
11.3.2	Reinigung mit Aluminiumoxid	15
11.3.3	Reinigung mit Silicagel-Kartusche	16
11.3.4	Reinigung mit Silicagel/H ₂ SO ₄	16
11.3.5	Reinigung mit Florisil	16
11.3.6	Reinigung mit TBA	16
11.3.7	Reinigung mit pyrogenem Kupfer	16
11.3.8	Reinigung mit AgNO ₃ /Silicagel	17
11.3.9	Reinigung durch DMSO/ <i>n</i> -Hexan-Verteilung.....	17
11.3.10	Reinigung mit Benzensulfonsäure/Silicagel-Kartusche	17
11.4	Gaschromatographische Analyse	18
11.4.1	Allgemeines	18
11.4.2	Optimieren des Gaschromatographen	18
11.4.3	Detektoren	18
11.4.4	Überprüfen des Leistungsvermögens des Verfahrens.....	19
11.4.5	GC-MS-Bestimmung	20
11.4.6	GC-ECD-Bestimmung	22
12	Berechnung.....	23
13	Prüfbericht.....	23
Anhang A (informativ) Verfahrenskenndaten.....		24
A.1	Art der Proben und Probenvorbereitung	24
A.2	Homogenität und Stabilität.....	25
A.3	Extraktion	26
A.4	Reinigung.....	26
A.5	Detektor	26
A.6	PCB-Standardlösung.....	26
Anhang B (informativ) Beispiele für GC-MS-Chromatogramme einer Kalibrierstandardlösung und einer kontaminierten Bodenprobe.....		29
Anhang C (informativ) Beispiele für GC-ECD-Chromatogramme einer Kalibrierstandardlösung und einer Kabelschredderprobe		36
Anhang D (informativ) Verfahren zur Berechnung für die Abschätzung des PCB-Gesamtgehaltes		38
Anhang E (informativ) Zusammenfassung der allgemeinen Anforderungen und Empfehlungen		42
Literaturhinweise.....		43

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN 15308:2015) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 292 „Charakterisierung von Abfällen“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom NEN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

Dieses Dokument wird EN 15308:2008 ersetzen.

Einleitung

Polychlorierte Biphenyle (PCB) werden in großem Umfang als Additive industriellen Anwendungen eingesetzt, wo chemische Stabilität erforderlich ist. Diese Stabilität wiederum verursacht Umweltprobleme, wenn PCB schließlich in die Umwelt abgegeben werden. Da einige dieser PCB-Verbindungen in hohem Maß giftig sind, wird ihre Anwesenheit in der Umwelt (Luft, Wasser, Boden, Sediment und Abfall) regelmäßig überwacht und kontrolliert. Gegenwärtig wird die Bestimmung von PCB in diesen Matrices in den meisten Routinelaboren im Anschluss an die vorangehenden Schritte für Probenahme, Vorbehandlung, Extraktion, Reinigung durch Messung spezifischer PCB mittels Gaschromatographie mit massenspektrometrischer Detektion (GC-MS) oder Gaschromatographie mit Elektronen-Einfang-Detektor (GC-ECD).

Diese Europäische Norm enthält keine einzelne mögliche Arbeitsweise, da die unterschiedlichen Matrices und mögliche interferierende Verbindungen berücksichtigt werden. Mehrere Optionen sind möglich, insbesondere in Bezug auf die Reinigung. Der Nachweis ist sowohl mit Elektroneneinfang als auch mit Massenspektrometer möglich. Es werden 2 Extraktionsverfahren und 9 Reinigungsverfahren beschrieben. Die Anwendung von internen und Injektions-Standards wird beschrieben, um eine interne Prüfung auf die Wahl des Extraktions- und Reinigungsverfahren zu haben. Diese Europäische Norm wurde für sieben feste Abfälle, die üblicherweise mit PCB belastet sind (Bauschutt, Kabelschredder, kontaminierter Boden, Elektronikschrott, Abfall von Dichtungsmasse, Schredderleichtfraktion und Abfallholz), validiert. Daten zur Validierung sind in Anhang A (informativ) aufgeführt.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung von sieben polychlorierten Biphenyl-Kongeneren (PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-118, PCB-138, PCB-153 und PCB-180) in festem Abfall unter Anwendung der hochauflösenden Gaschromatographie mit Elektroneneinfang- oder massenspektrometrischer Detektion fest. Der Inhalt dieser Norm entspricht grundsätzlich dem der horizontalen PCB-Norm und ist daher auch auf Boden, Schlamm und behandelten biogenen Abfall anwendbar. Die Detektion und die Quantifizierungsgrenzen in diesem Verfahren sind von der Probenaufnahme, dem Interferenzniveau sowie den instrumentellen Beschränkungen abhängig. Unter den in dieser Norm festgelegten Bedingungen können typischerweise Mindestmengen einzelner PCB-Kongenerer von 0,01 mg/kg Trockenmasse oder darüber bestimmt werden, wenn keine Interferenzen vorliegen.

ANMERKUNG 1 Für die Analyse von PCB in Isolierflüssigkeiten, Mineralölerzeugnissen, Gebrauchttölen und wässrigen Proben wird jeweils auf EN 61619, EN 12766-1 und EN ISO 6468 verwiesen.

ANMERKUNG 2 Das Verfahren darf auf die Analyse weiterer, nicht im Anwendungsbereich festgelegter, PCB-Kongenerer angewendet werden, seine Anwendbarkeit sollte jedoch mit geeigneten laborinternen Validierungsuntersuchungen nachgewiesen werden.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente, die in diesem Dokument teilweise oder als Ganzes zitiert werden, 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 12766-1, *Mineralölerzeugnisse und Gebrauchttöle — Bestimmung von PCBs und verwandten Produkten — Teil 1: Trennung und Bestimmung von ausgewählten PCB Kongeneren mittels Gaschromatographie (GC) unter Verwendung eines Elektroneneinfang-Detektors (ECD)*

EN 12766-2, *Mineralölerzeugnisse und Gebrauchttöle — Bestimmung von PCBs und verwandten Produkten — Teil 2: Berechnung des Gehaltes an polychlorierten Biphenylen (PCB)*

EN 14346, *Charakterisierung von Abfällen — Berechnung der Trockenmasse durch Bestimmung des Trockenrückstandes oder des Wassergehaltes*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

3.1 polychloriertes Biphenyl PCB

Biphenyl, das ein bis zehn Chloratome als Substituenten enthält

3.2 Kongener

Mitglied derselben Art, Klasse oder Gruppe von Chemikalien — z. B. jedes der zweihundertneun einzelnen PCB

ANMERKUNG Die Kongener-Nummern nach IUPAC dienen der einfachen Identifizierung; sie repräsentieren nicht die Reihenfolge der chromatographischen Elution.

3.3

Kalibrierstandard

eine aus einem Sekundärstandard und/oder Stammlösungen nativer polychlorierter Biphenyl-Kongenerer (PCB) hergestellte Lösung, angewendet zur Kalibrierung des Responses des Geräts in Bezug auf die Analytkonzentration

3.4

interner Standard

$^{13}\text{C}_{12}$ -markiertes oder anderes PCB, das wahrscheinlich nicht in Abfallproben vorliegt und diesen vor der Extraktion hinzugefügt wird, um den PCB-Anteil zu quantifizieren

3.5

Injektionsstandard

$^{13}\text{C}_{12}$ -markiertes oder anderes PCB, das wahrscheinlich nicht in Abfallproben vorliegt und dem Probenextrakt vor der Injektion in den Gaschromatographen hinzugefügt wird, um die Variabilität des Geräteresponses und die Wiederfindungsrate der internen Standards zu überwachen

3.6

kritisches Paar

Congener-Paar, das bis zu einem festgelegten Grade aufgetrennt werden muss (z. B. $R = 0,5$) um sicherzustellen, dass die chromatographische Trennung die Mindestqualitätskriterien erfüllt

3.7

Auflösung

R_s

Differenz der Retentionszeiten zwischen den Maxima der beiden Peaks i und j , die das kritische Paar bilden, geteilt durch das arithmetische Mittel der Peakbreiten von i und j an der Basis, berechnet wie folgt:

$$R_s = \frac{2(t_{Rj} - t_{Ri})}{(w_{bi} + w_{bj})} \quad (1)$$

Dabei ist

t_{Rj} und t_{Ri} die Retentionszeiten der beiden Peaks i und j (s) sowie

w_{bi} und w_{bj} die Peakbreiten von i und j (s) an der Basis.

4 Kurzbeschreibung

Unter Anwendung eines geeigneten Extraktionsverfahrens (z. B. Schütteln, Soxhlet, Ultraschall) wird mit einem Gemisch aus organischen Lösemitteln eine geeignete Prüfmenge extrahiert, anschließend wird mit Wasser eine Phasentrennung vorgenommen, und die organische Schicht wird abgetrennt. Die erhaltenen Extrakte werden eingengt und, wenn erforderlich, gereinigt. Proben-Reinigungsverfahren können die Behandlung mit Schwefelsäure, die Dimethylsulfoxid/ n -Hexan-Verteilung und die Säulenchromatographie auf Aluminiumoxid und Silicagel umfassen. Für das Entfernen des Schwefels kann, falls erforderlich, Tetrabutylammoniumsulfat (TBA) oder Kupfer verwendet werden. Der Extrakt wird durch Gaschromatographie mit massenspektrometrischer (GC-MS) oder Elektroneneinfang-Detektion (GC-ECD) analysiert. Im Falle der GC-MS-Analyse wird die quantitative Bestimmung mit dem Isotopen-Verdünnungsverfahren durchgeführt. Im Falle der GC-ECD werden die Extrakte unter Anwendung von zwei Säulen mit unterschiedlicher Polarität analysiert. Die quantitative Bestimmung wird nach dem Verfahren der internen Standards durchgeführt.

ANMERKUNG Bei Kunststoffschredder sollte für die Extraktion ein reines, unpolares Lösemittel verwendet werden, um das Auflösen der Polymermatrix so weit wie möglich zu verhindern.

5 Reagenzien

5.1 Allgemeines

Alle Reagenzien müssen von anerkannter Analysenreinheit sein. Mithilfe einer Blindwertbestimmung nach 11.1 ist die Reinheit der verwendeten Reagenzien zu prüfen.

5.2 Reagenzien für die Extraktion und das Trocknen

5.2.1 Aceton (2-Propanon), $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$.

5.2.2 Hexanähnliche Lösemittel mit einem Siedebereich von 36 °C bis 98 °C, z. B. Petrolether, *n*-Hexan, *n*-Heptan.

5.2.3 Wasserfreies Natriumsulfat, für mindestens 6 h auf 550 °C $\pm$ 20 °C aufgeheizt, dann im Ofen auf etwa 200 °C abgekühlt und schließlich in einem Exsikkator, der Magnesiumperchlorat oder ein sonstiges geeignetes Trockenmittel enthält, auf Umgebungstemperatur abgekühlt. Das wasserfreie Natriumsulfat ist in einem sorgfältig geschlossenen Behälter aufzubewahren.

5.3 Reagenzien für die Reinigungsverfahren

5.3.1 Reinigung mit Aluminiumoxid

5.3.1.1 Für die Reinigung von Probenextrakten kann eine von zwei Aluminiumoxidarten, sauer oder basisch, verwendet werden:

- saures Aluminiumoxid, durch Aufheizen auf 130 °C über eine Dauer von mindestens 12 h aktivieren;
- basisches Aluminiumoxid, durch Aufheizen auf 600 °C über eine Dauer von mindestens 24 h aktivieren.

Für die Herstellung des deaktivierten Aluminiumoxides wird dieses mit 10 % Wasser deaktiviert. Zu 90 g Aluminiumoxid (5.3.1.1) 10 g Wasser hinzugeben. Schütteln, bis sich alle Klumpen aufgelöst haben. Vor dem Gebrauch ist das Aluminiumoxid für etwa 16 h in einem luftdicht abgeschlossenen Behälter zu konditionieren.

ANMERKUNG ICN Alumina Super I oder ein gleichwertiges Aluminiumoxid darf ohne Aktivierung angewendet werden.

5.3.2 TBA-Sulfit-Reagens für das Entfernen des Schwefels

5.3.2.1 Tetrabutylammonium-Reagens (TBA-Sulfit-Reagens); eine Tetrabutylammonium-Hydrogensulfat-Lösung in einem Gemisch, das zu gleichen Teilen aus Wasser und 2-Propanol besteht, $c[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NHSO}_4] = 0,1 \text{ mol/l}$, mit Natriumsulfit sättigen.

ANMERKUNG Für 100 ml Lösung sollten 25 g Natriumsulfit ausreichen.

5.3.3 Pyrogenes Kupfer für das Entfernen des Schwefels

WARNUNG — Pyrogenes Kupfer kann sich spontan entzünden. Es sollten geeignete Sicherheitsmaßnahmen eingeleitet werden.

5.3.3.1 Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat, $\text{Cu}_5\text{SO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$.

5.3.3.2 Salzsäure, $c(\text{HCl}) = 2 \text{ mol/l}$.

5.3.3.3 Zinkgranulat, Zn, Korngröße 0,3 mm bis 1,4 mm.

5.3.3.4 Wässrige Lösung eines anionischen Tensides (z. B. Massenkonzentration m/V von 35 % an Natriumsalz der *n*-Dodecan-1-Sulfonsäure ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_3\text{Na}$)).

5.3.3.5 Sauerstoff(gas)freies Wasser.

5.3.4 Silicagel – Reinigung mit Silbernitrat

5.3.4.1 Silicagel, Korngröße 60 µm bis 200 µm.

5.3.4.2 Silbernitrat, AgNO_3 .

5.3.4.3 Herstellung von mit Silbernitrat imprägniertem Silicagel.

10 g AgNO_3 in 40 ml Wasser auflösen und dieses Gemisch in Teilmengen zu 90 g Silicagel geben. Das Gemisch schütteln, bis es homogen ist, und 30 min stehen lassen. Das Gemisch bei 70 °C in einen Trocknenofen geben. Die Temperatur innerhalb von 5 h von 70 °C auf 120 °C erhöhen. Das Gemisch für 15 h bei 125 °C aktivieren. Das Gemisch in Braunglasflaschen lagern.

5.3.5 Handelsübliche Benzensulfonsäure/Silicagel-Kartuschen, 3 ml

5.3.6 Dimethylsulfoxid/*n*-Hexan-Verteilung

5.3.6.1 Dimethylsulfoxid (DMSO).

5.3.6.2 *n*-Hexan, C_6H_{14} .

5.3.7 Reinigung mit Schwefelsäure

5.3.7.1 Schwefelsäure, H_2SO_4 , 95%ig bis 97%ig.

5.3.8 Reinigung mit Silicagel/Schwefelsäure

5.3.8.1 Silicagel/ H_2SO_4 44 %: 28 g aktiviertes Silicagel und 22 g Schwefelsäure in einen Kolben geben, mit einem Stopfen luftdicht verschließen und gründlich schütteln, bis sich alle Agglomerate aufgelöst haben.

5.3.8.2 Silicagel/ NaOH 33 % 1 mol/l: 33,5 g aktiviertes Silicagel und 16,5 g 1 mol/l NaOH in einen Kolben gießen, mit einem Stopfen luftdicht verschließen und gründlich schütteln, bis sich alle Agglomerate aufgelöst haben.

5.3.9 Handelsübliche Silicagel-Kartuschen, 3 ml oder 6 ml

5.3.10 Reinigung mit Florisil

5.3.10.1 Florisil¹⁾, 100 mesh bis 200 mesh, aktiviert durch mindestens 2-stündiges Erhitzen auf 600 °C.

5.3.10.2 *iso*-Octan, C_8H_{18} .

5.3.10.3 *iso*-Octan/Toluen 95/5.

1) Florisil® ist eine Handelsbezeichnung für eine speziell aufbereitete Diatomeenerde, die überwiegend aus wasserfreiem Magnesiumsilicat besteht. Diese Angabe dient nur zur Unterrichtung der Anwender dieser Europäischen Norm und bedeutet keine Anerkennung des genannten Produktes durch CEN. Gleichwertige Produkte dürfen verwendet werden, wenn sie nachweisbar zu vergleichbaren Ergebnissen führen.

5.4 Reagenzien für die gaschromatographische Analyse

5.4.1 Arbeitsgase für die Gaschromatographie, von hoher Reinheit und entsprechend den Spezifikationen des Herstellers.

5.5 Standardverbindungen

5.5.1 Kalibrierstandards

Die folgenden PCB für die Kalibrierung verwenden:

- PCB-28: 2,4,4'-Trichlorbiphenyl (CAS-Nummer: 7012-37-5);
- PCB-52: 2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl (CAS-Nummer: 35693-99-3);
- PCB-101: 2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl (CAS-Nummer: 37680-37-2);
- PCB-118: 2,3',4,4',5-Pentachlorbiphenyl (CAS-Nummer: 31508-00-6);
- PCB-138: 2,2',3,4,4',5'-Hexachlorbiphenyl (CAS-Nummer: 35056-28-2);
- PCB-153: 2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl (CAS-Nummer: 35065-27-1);
- PCB-180: 2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl (CAS-Nummer: 35065-29-3).

5.5.2 Interne Standards und Injektionsstandards

5.5.2.1 MS-Detektion

Die markierten und als interne Standards anzusehenden PCB-Kongenerne sind nachstehend aufgeführt.

- ^{13}C -2,4,4'-Trichlorbiphenyl (PCB-28);
- ^{13}C -2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl (PCB-52);
- ^{13}C -2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl (PCB-101);
- ^{13}C -2,3',4,4',5-Pentachlorbiphenyl (PCB-118);
- ^{13}C -2,2',3,4,4',5'-Hexachlorbiphenyl (PCB-138);
- ^{13}C -2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl (PCB-153);
- ^{13}C -2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl (PCB-180).

^{13}C -2,2',3,3',5,5',6-Heptachlorbiphenyl (PCB-178), andere ^{13}C -markierte PCB oder PCB, deren Vorkommen in Abfallproben unwahrscheinlich ist, dürfen auch als interne Standards und Injektionsstandards verwendet werden.

ANMERKUNG Die Anwendung der Isotopenverdünnungs-Massenspektrometrie wird empfohlen, die Zugabe von ^{13}C -markierten internen Standards zur Prüfmenge vor der Extraktion ist jedoch mit hohen Kosten verbunden. Daher stellt es möglicherweise eine gute Option zur Sicherstellung einer hohen Analysequalität und zur Verringerung der Kosten dar, nur einen aliquoten Anteil des Extrakts der Reinigung unter Zugabe von ^{13}C -markierten internen Standards zu unterziehen.

5.5.2.2 ECD-Detektion

Auch bei der ECD-Detektion sind interne Standards und Injektionsstandards hinzuzufügen. Mindestens einen der folgenden Standards, deren Vorkommen in Abfallproben unwahrscheinlich ist und die keine gegenseitige Beeinflussung mit den Analyten aufweisen, als internen Standard anwenden:

- PCB-29 – 2,4,5-Trichlorbiphenyl (CAS-Nummer: 15862-07-4);
- PCB-30 – 2,4,6-Trichlorbiphenyl (CAS-Nummer: 35693-92-6);
- PCB-143 – 2,2',3,4,5,6'-Hexachlorbiphenyl (CAS-Nummer: 68194-15-0);
- PCB-155 – 2,2',4,4',6,6'-Hexachlorbiphenyl (CAS-Nummer: 33979-03-2);
- PCB-198 – 2,2',3,3',4,5,5',6-Octachlorbiphenyl (CAS-Nummer: 68194-17-2);
- PCB-207 – 2,2',3,3',4,4',5,6,6'-Nonachlorbiphenyl (CAS-Nummer: 52663-79-3);
- PCB-209 – 2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-Decachlorbiphenyl (CAS-Nummer: 2051-24-3).

ANMERKUNG Für die quantitative Bestimmung werden (die internen Standards) PCB 198 und PCB 209 empfohlen, da mit ihnen in der Praxis wenig Interferenzen auftreten. Die Anwendung von PCB 30 und PCB 209 für die relative Retention wird empfohlen, siehe EN 12766-1.

5.5.2.3 PCB-Kongenere für die Überprüfung der Auflösung

- PCB-28 – 2,4,4'-Trichlorbiphenyl (CAS-Nummer: 7012-37-5);
- PCB-31 – 2,4',5-Trichlorbiphenyl (CAS-Nummer: 16862-07-4).

6 Geräte

6.1 Extraktions- und Reinigungsverfahren

6.1.1 Allgemeines

Übliche Laborgeräte aus Glas.

Alle Glasgeräte und Materialien, die mit der Probe oder dem Extrakt in Berührung kommen, müssen frei von PCB und interferierenden Verbindungen sein.

6.1.2 Extraktionsverfahren

6.1.2.1 Probenflaschen aus Glas von angemessener Größe entsprechend der Probengröße, mit Glasstopfen oder Schraubverschluss und Polytetrafluorethen-Dichtung (PTFE).

6.1.2.2 Schüttelvorrichtung.

Für horizontale Bewegung (200 min^{-1} bis 300 min^{-1}).

6.1.2.3 Wasserbad, auf bis zu 100°C einstellbar.

6.1.2.4 Scheidetrichter mit angemessenem Fassungsvermögen.

6.1.2.5 Erlenmeyer-Kolben mit angemessenem Fassungsvermögen.

6.1.2.6 Soxhlet-Extraktionseinrichtung.

Bestehend aus einem Rundkolben, z. B. 100 ml, Soxhlet-Extraktoren und Extraktionshülsen nach Soxhlet, z. B. $27 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$, Vertikalkühler, z. B. 300 mm, mit Wasserbad oder Heizmantel als Heizgerät.

6.1.2.7 Verdampfer.

Kuderna-Danish-Verdampfer oder sonstige Verdampfer, z. B. Rotationsverdampfer.

6.1.2.8 Analysenwaage.

6.1.3 Reinigungsverfahren

6.1.3.1 Quarzwolle oder silanisierte Glaswolle.

WARNUNG — Beim Arbeiten mit Quarzwolle besteht ein Gesundheitsrisiko durch die Freisetzung feiner Quarzpartikel. Das Einatmen dieser Partikel sollte durch die Verwendung einer Abzugshaube und das Tragen einer Staubmaske verhindert werden.

6.1.3.2 Siedesteinchen, Glas- oder Porzellanperlen.

6.1.3.3 Kalibrierte Reagenzgläser mit einem Fassungsvermögen von 10 ml bis 15 ml und mit Schliffstopfen.

6.1.3.4 Chromatographiesäulen aus Glas mit einer Länge von z. B. 600 mm und einem Innendurchmesser von 5 mm.

6.1.3.5 Leere SPE-Kartusche mit einem Fassungsvermögen von z. B. 6 ml.

6.2 Gaschromatograph

Ausgestattet mit einer Kapillarsäule, einem Massenspektrometrie-Detektor (MS) oder einem Elektroneneinfang-Detektor (ECD) auf der Basis von ^{63}Ni . Bei dem Injektor muss es sich entweder um einen On-Column-Injektor, einen Split-/Splitlos-Injektor oder einen temperaturprogrammierbaren Verdampfungsinjektor handeln.

ANMERKUNG 1 Die Arbeit mit einer eingekapselten radioaktiven Quelle, wie sie beim ECD vorliegt, erfordert eine Genehmigung entsprechend den jeweils geltenden nationalen Strahlenschutzbestimmungen.

ANMERKUNG 2 Bei Anwendung des ECD sind für diese Analyse Gaschromatographen mit zwei Detektoren und mit Vorrichtungen für den Anschluss von zwei Kapillarsäulen an dasselbe Injektionssystem sehr gut geeignet; mit einer derartigen Einrichtung kann gleichzeitig die Bestätigungsanalyse durchgeführt werden.

6.3 Kapillarsäulen

Quarz-Kapillarsäule mit einer unpolaren stationären Phase, z. B. 5 % Phenyl-Methylsilicon, oder gleichwertige Säule mit chemisch gebundener Phase. Es ist ein Chromatogramm einer Standardlösung zu verwenden, die PCB-28 und PCB-31 (5.5.2.3) in gleichen Konzentrationen enthält, wobei dieses Chromatogramm unter den gleichen Bedingungen zu erstellen ist wie bei den Proben zur Bestimmung der Auflösung des kritischen Paares PCB-28/PCB-31. Die Auflösung dieses Paares muss besser als 0,5 sein. Im Allgemeinen sollten die Säulenlängen 25 m bis 60 m, der Innendurchmesser 0,18 mm bis 0,32 mm und die Filmdicke 0,1 μm bis 0,5 μm betragen.

Bei der ECD-Detektion ist zur Bestätigung des mit der unpolaren Säule erhaltenen Ergebnisses eine zweite Säule zu verwenden, die eine mäßig polare Phase enthält, z. B. CP-Sil 19, OV 1701 usw. Liegt das Analyseergebnis weit unter dem gesetzlich festgelegten Wert, ist keine Bestätigungsanalyse mit einer zweiten Säule erforderlich.

7 Sicherheitsvorkehrungen

Alle mit der Analyse von Abfällen und Schlämmen befassten Personen müssen sich der unabhängig von den zu bestimmenden Parametern für diese Art von Materialien typischen Risiken bewusst sein. Abfall- und Schlammproben können gefährliche (z. B. toxische, reaktionsfähige, entflammbare und infektiöse) Stoffe enthalten, die zu biologischer und/oder chemischer Aktivität neigen können. Daher wird empfohlen, diese Proben mit besonderer Vorsicht zu handhaben. Die durch die mikrobiologische oder chemische Aktivität möglicherweise entstehenden Gase sind potentiell entflammbar und erzeugen Druck in verschlossenen Flaschen. Beim Explodieren von Flaschen entstehen wahrscheinlich gefährliche Splitter, Staub und/oder Aerosole. Im Hinblick auf alle mit diesem Verfahren verbundenen Gefährdungen sollten die nationalen Bestimmungen beachtet werden.

8 Interferenzen

Einige organische chlorierte Verbindungen (z. B. Tetrachlorbenzyltoluene, polychlorierte Naphthalene, polychlorierte Terphenyle, Toxaphene, auch Schwefel) führen zu Interferenzen, da sie sich während der Probenreinigung und gaschromatographischen Trennung ähnlich wie PCB verhalten. Mehrere PCB-Kongenere können innerhalb eines Peaks koeluieren. Auf vielen Kapillarsäulen koeluiert PCB-138 mit PCB-160, PCB-163 und PCB-164. Daher kann die PCB-138-Konzentration die Summe dieser Kongenere repräsentieren (auch bei der massenspektrometrischen Detektion). Dasselbe gilt für PCB-101 und PCB-90. Typischerweise sind die Konzentrationen der koeluierenden Kongenere im Vergleich zu denen der Ziel-Kongenere gering.

Das Vorhandensein beträchtlicher Mengen an Mineralöl in der Probe kann die quantitative Bestimmung der PCB bei der GC-MS-Analyse stören. In derartigen Fällen stellt die GC-ECD möglicherweise das zu bevorzugende Verfahren dar, oder es wird eine Reinigung des Probenextrakts nach 11.3.8 unter Anwendung der DMSO/*n*-Hexan-Verteilung zur Entfernung des Mineralöls aus dem Probenextrakt empfohlen.

9 Lagerung der Proben

Grundsätzlich sind die Proben so bald wie möglich nach der Probenahme zu analysieren. Dies gilt insbesondere für die Untersuchung von mikrobiologisch aktiven Feststoffen. Feldfeuchte Proben können bei einer Temperatur von $4\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ an einem dunklen Ort für maximal eine Woche in Probenbehältern gelagert werden. Kann die Probe nicht innerhalb von sieben Tagen verarbeitet werden, ist sie bei unter -18 °C zu lagern. Getrocknete Proben sind bei Raumtemperatur an einem dunklen Ort zu lagern.

10 Vorbehandlung

10.1 Allgemeines

Das Ziel der Vorbehandlung besteht darin, eine Prüfprobe herzustellen, in der der Anteil an PCB-Kongeneren im Vergleich zur Laborprobe nicht signifikant verändert ist. Aufgrund der unterschiedlichen Eigenschaften der verschiedenen Materialarten besteht kein allgemeingültiges Verfahren. Empfehlungen für die Probenvorbehandlung sind in EN 15002 und ISO 14507 angegeben.

10.2 Trocknung

In Abhängigkeit vom Charakter des Probenmaterials und des anzuwendenden Extraktionslösemittels kann ein Trocknungsschritt erforderlich sein. Ist ein derartiger Schritt erforderlich, die gesamte Probe an der Luft oder bei 40 °C in einem Trockenschrank mit zirkulierender Luft oder in einem Gefriertrockner trocknen. Die Trocknungsdauer hängt vom gewählten Verfahren und dem Charakter der Probe ab.

Bei Schlamm wird ausschließlich die Gefriertrocknung angewendet.

10.3 Korngrößenverringern

Um eine homogene und repräsentative Prüfmenge zu erhalten, kann(können) ein oder mehrere Schritt(e) zur Verringerung der Korngröße erforderlich sein. Die Auswahl des Verfahrens hängt vom Charakter der Probe und der erforderlichen Korngröße ab. Typischerweise ist die Korngrößenverringern ein Vorgang, der aus mehreren Schritten besteht und eine Reihe verschiedener Vorgehensweisen wie Zerkleinern, Zerschneiden oder Mahlen umfasst.

Das Mahlen von Proben mit kunststoff- oder pastenartiger Beschaffenheit erfordert eine Versprödung mit flüssigem Stickstoff und eine Korngrößenverringern auf weniger als 0,5 mm, z. B. unter Anwendung einer Ultrazentrifugalmühle.

ANMERKUNG Bei Kunststoffmaterialien (z. B. Kabelschredder) wird das zu granulierende Material in Teilmengen in flüssigen Stickstoff gegeben und in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Zentrifugalmühle (10 000 U/min bis 15 000 U/min) gemahlen. Es sollte darauf geachtet werden, die Mühle durch Zugabe von flüssigem Stickstoff in kurzen Abständen kontinuierlich zu kühlen. Das Kunststoffmaterial sollte kontinuierlich in kleinen Teilmengen in die Mühle gegeben werden, ohne dass sich dabei eine wesentliche Verlangsamung des Zerkleinerers ergibt.

11 Durchführung

11.1 Blindwertbestimmung

Entsprechend der Beschreibung des auf die Proben angewendeten Verfahrens (ausgewählte Extraktion und Reinigung) ist eine Blindwertbestimmung durchzuführen. Es sind die gleichen Mengen von Reagenzien anzuwenden wie bei der Vorbehandlung, der Extraktion, der Reinigung und der Analyse der Proben. Die Blindprobe ist unmittelbar vor den Proben zu analysieren um zu zeigen, dass keinerlei Verunreinigungen vorliegen.

11.2 Extraktion

11.2.1 Extraktion durch Schütteln oder Ultraschall

Eine Prüfmenge von 10 g bis 25 g auf 0,1 g in einen mit einem Stopfen verschließbaren Kolben einwiegen. Ein bestimmtes Volumen der internen Standardlösung hinzugeben. Isotopenmarkierte interne Standards dürfen nach der Extraktion zu einem aliquoten Anteil des Extrakts hinzugegeben werden, wenn dies angemessen ist. Typischerweise beträgt die Konzentration der einzelnen internen Standards im Endextrakt 0,1 µg/ml. 50 ml Aceton zur Prüfprobe hinzugeben. Durch kräftiges, 30-minütiges Schütteln auf einer Schüttelvorrichtung oder durch Ultraschall extrahieren. Anschließend 50 ml eines hexanähnlichen Lösemittels (5.2.2) hinzugeben und erneut 30 min gründlich extrahieren. Nach dem Absetzen der Feststoffe die überstehende Flüssigkeit dekantieren. Die verbliebenen Feststoffe mit 50 ml hexanähnlichem Lösemittel (5.2.2) waschen und erneut dekantieren. Die Extrakte in einem Scheidetrichter auffangen und das Aceton durch zweimaliges Schütteln mit 400 ml Wasser entfernen. Den Extrakt über wasserfreiem Natriumsulfat trocknen. Den Extrakt filtrieren oder dekantieren, das Natriumsulfat dreimal mit 10 ml hexanähnlichem Lösemittel (5.2.2) spülen und die Spüllösungen dem Extrakt hinzufügen. Das Volumen des Extrakts entsprechend dem angewendeten Reinigungsverfahren verringern.

ANMERKUNG Bei Abfallmaterial mit einem hohen Anteil an Kunststoff, z.B. Kunststoffschredder, führt die Extraktion mit einem acetonhaltigen Lösemittel zu einer großen Menge an Begleitstoffen. In diesen Fällen sollte die Extraktion zweimal mit 50 ml des hexanähnlichen Lösemittels (5.2.2) durchgeführt werden.

11.2.2 Soxhlet-Extraktion

Eine Prüfmenge von 10 g bis 25 g der Probe auf 0,1 g in die Extraktionshülse einwiegen. Ein bestimmtes Volumen der Lösung des internen Standards hinzugeben. Isotopenmarkierte interne Standards dürfen nach der Extraktion zu einem aliquoten Anteil des Extrakts hinzugegeben werden, wenn dies angemessen ist. Typischerweise beträgt die Konzentration der einzelnen internen Standards im Endextrakt 0,1 µg/ml. Etwa 70 ml des Extraktionsgemisches Aceton/hexanähnliches Lösemittel (5.2.1/5.2.2) im Verhältnis 1:1 in das Extraktionsgefäß hinzugeben. Die Probe für mindestens 100 Extraktionszyklen extrahieren. Den Extrakt in einen Scheidetrichter überführen und das Aceton durch zweimaliges Schütteln mit 400 ml Wasser entfernen. Den Extrakt über wasserfreiem Natriumsulfat trocknen. Den Extrakt filtrieren oder dekantieren, das Natriumsulfat dreimal mit 10 ml hexanähnlichem Lösemittel (5.2.2) spülen und die Spüllösungen dem Extrakt hinzufügen. Das Volumen des Extrakts entsprechend dem angewendeten Reinigungsverfahren verringern.

ANMERKUNG 1 Bei Abfallmaterialien mit einem hohen Anteil an Kunststoff, z.B. Kunststoffschredder, führt die Extraktion mit einem acetonhaltigen Lösemittel zu einer großen Menge an Begleitstoffen. In diesen Fällen sollte die Extraktion mit 50 ml des hexanähnlichen Lösemittels (5.2.2) durchgeführt werden.

ANMERKUNG 2 Weitere Extraktionsverfahren, z. B. die Beschleunigte Lösemittel-Extraktion (ASE) sind ebenfalls anwendbar, vorausgesetzt, deren Eignung wurde nachgewiesen.

11.3 Reinigung

11.3.1 Allgemeines

Die Reinigung der Extrakte ist durchzuführen, wenn zu erwarten ist, dass Verbindungen vorliegen, die mit den interessierenden PCB-Kongenere im Gaschromatogramm interferieren können oder wenn diese Verbindungen das GC-Verfahren beeinflussen können (d. h. Kontamination des Detektorsystems). Liegen keine interferierenden Stoffe oder nur vernachlässigbare Mengen an diesen vor, ist die Reinigung nicht erforderlich. Vor der Anwendung der Reinigung auf die eigentlichen Proben muss das Labor sicherstellen, dass die Wiederfindungsraten aller relevanten Kongenere, einschließlich der internen Standards, mindestens 70 % betragen. Müssen polare Verbindungen entfernt werden, ist besonders auf die Wiederfindung der niedrig chlorierten PCB zu achten. Vor der GC-ECD- oder GC-MS-Analyse und nach der endgültigen Reinigung und Einengung auf das gewünschte Volumen ist ein geeigneter Injektionsstandard zum Endextrakt hinzuzufügen.

11.3.2 Reinigung mit Aluminiumoxid

Durch Einbringen eines kleinen Quarzwolffpfropfens (6.1.3.1) in die Chromatographiesäule (6.1.3.4) und Hinzufügen von 2,0 g ± 0,1 g Aluminiumoxid (5.3.1.1) eine Chromatographiesäule vorbereiten.

Den Extrakt auf die trocken gepackte Säule geben; das Probengefäß zweimal mit 1 ml hexanähnlichem Lösemittel (5.2.2) spülen. Die Spüllösungen auf die Säule geben, sobald der Flüssigkeitsspiegel die Oberfläche der Säulenpackung erreicht hat. Mit etwa 20 ml hexanähnlichem Lösemittel (5.2.2) eluieren. Das gesamte Eluat auffangen. Auf das gewünschte Volumen einengen. Wird eine neue Charge Aluminiumoxid verwendet, ist das zur vollständigen Eluierung der festgelegten PCG-Kongenere aus der Säule erforderliche Lösemittelvolumen unter Anwendung einer geeigneten PCB-Standardlösung zu bestimmen.

ANMERKUNG Sofern sie sich als ebenso geeignet erweisen, dürfen alternativ auch handelsübliche Einweg-Aluminiumoxid-Kartuschen verwendet werden.

11.3.3 Reinigung mit Silicagel-Kartusche

Die Silicagel-Kartuschen (5.3.4) mit *n*-hexanähnlichem Lösemittel (5.2.2) vorwaschen. Die Kartuschen nicht trocken werden lassen. Sobald sich das Lösemittel weniger als 1 mm von der Packung entfernt befindet, einen aliquoten Anteil des Probenextrakts (11.2) von 1 ml auf die Säule geben. Das PCB mit dem *n*-hexanähnlichen Lösemittel (5.2.2) mit einer Geschwindigkeit von 1 ml/min eluieren (bei einer Kartusche mit einem Fassungsvermögen von 3 ml sind etwa 5 ml des *n*-hexanähnlichen Lösemittels (5.2.2) für die vollständige Eluierung der interessierenden PCB-Kongenerie erforderlich). Das gesamte Eluat auffangen. Auf das gewünschte Volumen einengen.

11.3.4 Reinigung mit Silicagel/H₂SO₄

Eine Chromatographiesäule vorbereiten, indem nacheinander 1 g Silicagel/NaOH (5.3.8.2), 5 g Silicagel/H₂SO₄ (5.3.8.1) und 2 g wasserfreies Na₂SO₄ (5.2.3) in eine saubere Chromatographiesäule gegeben werden. Eine ausreichende Menge *n*-Hexan hinzufügen und eluieren, bis die Oberkante der Phase des *n*-hexanähnlichen Lösemittels (5.2.2) die Oberkante der Na₂SO₄-Schicht erreicht. Mit Hilfe einer Pasteurpipette den Extrakt oben auf die Na₂SO₄-Schicht geben und in diese Schicht eindringen lassen. Mit etwa 60 ml des *n*-hexanähnlichen Lösemittels (5.2.2) eluieren und die gesamte Fraktion des *n*-hexanähnlichen Lösemittels (5.2.2) auffangen. Auf das gewünschte Volumen einengen.

11.3.5 Reinigung mit Florisil

5 mm wasserfreies Natriumsulfat (5.2.3), 1,5 g Florisil (5.3.10.1) und weitere 5 mm Natriumsulfat auf eine Glassäule (6.1.3.4) geben. Um das Gemisch zu fixieren, Glaswolle (6.1.3.1) daraufgeben. Die Säule mit etwa 50 ml *iso*-Octan (5.3.10.2) spülen. Den Extrakt auf die Säule geben. Das Extraktionsglas/-gefäß zweimal mit 1 ml *iso*-Octan /Toluen (95/5) (5.3.10.3) spülen und die Spüllösungen auf die Säule geben. Anschließend die PCB mit 7 ml bis 9 ml *iso*-Octan/Toluen eluieren. Das gesamte Eluat auffangen und auf das gewünschte Volumen einengen. Wird eine neue Charge Florisil verwendet, ist das zur vollständigen Eluierung der festgelegten PCB-Kongenerie aus der Säule erforderliche Lösemittelvolumen unter Anwendung einer geeigneten PCB-Standardlösung zu bestimmen.

Alternativ können anstelle der Chromatographiesäulen aus Glas (6.1.3.4) leere 6-ml-SPE-Kartuschen (6.1.3.5), befüllt mit 2 g Florisil (5.3.10.1), verwendet werden. Zu Vorkonditionierung, Aufbringung der Probe und Eluierung der PCB siehe oben. Es ist zu beachten, dass die Kartuschen während des Reinigungsverfahrens nicht trocken werden sollten.

ANMERKUNG Handelsübliche Florisil-SPE-Kartuschen könnten ebenfalls angewendet werden. In diesem Fall sollte deren Eignung für das Reinigungsverfahren bewertet werden.

11.3.6 Reinigung mit TBA

2 ml des TBA-Sulfit-Reagens (5.3.2) zu 1 ml eingengttem Extrakt hinzugeben und 1 min schütteln. 10 ml Wasser hinzufügen und erneut 1 min schütteln. Mit einer Pasteurpipette die organische Phase vom Wasser abtrennen und einige Kristalle wasserfreies Natriumsulfat hinzugeben, um die restlichen Spuren des Wassers zu entfernen.

11.3.7 Reinigung mit pyrogenem Kupfer

11.3.7.1 Herstellung des pyrogenen Kupfers

45 g Kupfer(II)-Sulfat-Pentahydrat (5.3.3.1) in einem 1 000-ml-Becherglas in 480 ml Wasser auflösen, das 20 ml Salzsäure (5.3.3.2) enthält. In einem anderen 1 000-ml-Becherglas zu 15 g Zinkgranulat (5.3.3.3) 25 ml Wasser und einen Tropfen anionischer Tensidlösung (5.3.3.4) geben.

Mit einem Magnetrührer bei hoher Geschwindigkeit rühren, um eine Aufschlämmung herzustellen. Anschließend während des Rührens bei dieser hohen Geschwindigkeit vorsichtig unter Anwendung eines Glasstabes tropfenweise die Kupfer(II)-Sulfatlösung zugeben. Der Wasserstoff wird freigesetzt, und das elementare pyrogene Kupfer wird ausgefällt (rot gefärbter Niederschlag). Der Rührvorgang wird fortgesetzt, bis die Bildung von Wasserstoff weitgehend zum Ende gekommen ist. Anschließend das ausgefällte Kupfer absetzen lassen. Das überstehende Wasser wird vorsichtig entfernt und das Produkt dreimal mit sauerstofffreiem Wasser (5.3.3.5) gewaschen, um die Restsalze zu entfernen. Anschließend wird das Wasser vorsichtig durch 250 ml Aceton (5.2.1) ersetzt (unter ständigem Rühren des Gemisches). Dieser Vorgang wird noch zweimal wiederholt, um eine vollständige Entfernung des Wassers sicherzustellen. Anschließend wird das oben beschriebene Verfahren dreimal mit 250 ml Hexan (5.2.2) wiederholt, um die Entfernung des Acetons sicherzustellen. Das Kupfer vorsichtig mit dem Hexan in einen mit einem Schliffstopfen verschlossenen Kolben überführen. Das Kupfer muss vollständig mit dem *n*-Hexan bedeckt sein und in einem Kühlschrank aufbewahrt werden. Die Lagerfähigkeit des pyrogenen Kupfers liegt bei etwa zwei Wochen. Danach nimmt die Reinigungswirkung ab. Mit abnehmender Reinigungswirkung ändert das Kupfer die Färbung.

11.3.7.2 Pyrogenes Kupfer – Reinigungsverfahren

1 ml bis 2 ml des Extrakts in ein Reagenz- oder Zentrifugenglas geben. Etwa 100 mg des Pyrogenkupferpulvers (hergestellt nach 11.3.7.1) hinzufügen, kräftig durchmischen und nach der Phasentrennung den Extrakt entnehmen.

ANMERKUNG Ein etwa 5-minütiges Zentrifugieren bei etwa 3 500 U/min (es wird empfohlen, dabei sicherzustellen, dass keine sichtbare Trübung vorliegt) verbessert die Phasentrennung.

11.3.8 Reinigung mit AgNO₃/Silicagel

Na₂SO₄ auf eine Glassäule (6.1.3.4) geben, so dass sich eine Schicht von z. B. 5 mm Höhe ergibt; 2 g des AgNO₃/Silicagel-Gemisches (5.3.4.2) und eine weitere 5 mm hohe Na₂SO₄-Schicht hinzugeben. Die Säule mit etwa 50 ml des *n*-hexanähnlichen Lösemittels (5.2.2) spülen. Das Eluat verwerfen. Den eingengten Extrakt (etwa 2 ml) mit einer Pipette auf die Säule überführen. Das Gefäß dreimal mit jeweils 2 ml des *n*-hexanähnlichen Lösemittels (5.2.2) spülen und die Spüllösungen auf die Säule geben. Sobald der Meniskus des Lösemittels die Oberfläche des Na₂SO₄ erreicht, 40 ml des *n*-hexanähnlichen Lösemittels (5.2.2) auf die Säule hinzugeben. Das gesamte Eluat auffangen und auf das gewünschte Volumen einengen.

ANMERKUNG Falls das Eluat nach der Reinigung weiterhin gefärbt ist, sollte das Verfahren wiederholt werden.

11.3.9 Reinigung durch DMSO/*n*-Hexan-Verteilung

Den gesamten Extrakt in einen 100-ml-Scheidetrichter (6.1.2.4) überführen und die PCB mit 25 ml DMSO extrahieren. Zweimal wiederholen. Die kombinierten DMSO-Extrakte in einen 500-ml-Scheidetrichter überführen, 100 ml reines Wasser hinzugeben und die PCB mit 50 ml *n*-Hexan extrahieren. Einmal wiederholen. Die *n*-Hexan-Extrakte kombinieren und auf das gewünschte Volumen einengen.

ANMERKUNG Extrakte von Proben, die eine große Menge an aliphatischen Verbindungen enthalten, erfordern möglicherweise eine Reinigung durch Dimethylsulfoxid/Hexan-Verteilung. Dieser Reinigungsschritt sollte nur bei der GC-MSD, nicht jedoch bei der GC-ECD angewendet werden.

11.3.10 Reinigung mit Benzensulfonsäure/Silicagel-Kartusche

Die Silicagel-Kartuschen durch dreimaliges Eluieren mit 2-ml-Mengen *n*-Hexan konditionieren, das Eluat verwerfen und die Säulen vakuumtrocknen. 500 µl des Extrakts auf die Säule hinzufügen und langsam in diese einsickern lassen. Nach 30 s 2 × 1 ml *n*-hexanähnliches Lösemittel (5.2.2) auf die Säule geben und weitere 30 s warten. Mit 3 × 0,5 ml *n*-hexanartigem Lösemittel (5.2.2) die PCB aus der Säule eluieren. Das gesamte Eluat auffangen.

11.4 Gaschromatographische Analyse

11.4.1 Allgemeines

Es sind sowohl die massenspektrometrische (MS-) als auch die Elektroneneinfang-(ECD-)Detektion zulässig, in bestimmten Fällen führt jedoch nur eines der Verfahren zu den entsprechenden Ergebnissen. Im Allgemeinen wird die MS empfohlen.

In den folgenden Fällen kann die ECD-Detektion besser geeignet sein:

- Vorhandensein beträchtlicher Mengen an Mineralöl in der Probe;
- Bestimmung von PCB-Mustern in der Probe;
- Screening zur Auswahl der Proben, deren PCB-Konzentrationen über den kleinsten zu berichtenden Werten liegen.

Bei beiden Detektionsverfahren wird für die quantitative Bestimmung das Verfahren der internen Standards angewendet.

ANMERKUNG Das Entfernen des Mineralöls kann schwierig sein, da die Polarität dieser Verbindungen der der PCB vergleichbar sein kann.

11.4.2 Optimieren des Gaschromatographen

Den Gaschromatographen (6.2) auf eine Weise optimieren, dass eine Trennung wie in 6.3 beschrieben erreicht wird.

Typische GC-Einstellungen sind in den Anhängen A und B angegeben.

11.4.3 Detektoren

11.4.3.1 Elektroneneinfang-Detektor

Der ECD ist bei Temperaturen von 300 °C bis 350 °C zu betreiben. Um die besten Bedingungen für die Linearität des Detektorresponses zu erreichen, die vom Hersteller empfohlenen Einstellungen anwenden. Der Volumenstrom des Spülgases muss zwischen 20 ml/min und 40 ml/min liegen und so ausgewählt werden, dass die höchste Empfindlichkeit gegen PCB erreicht wird.

11.4.3.2 Massenspektrometer

Typische MS-Einstellungen sind in Anhang A angegeben.

Tabelle 1 — Beim Einzel-Ionenmonitoring zu überwachende charakteristische Ionen

PCB-Kongener	nativ <i>m/z</i>	¹³ C-markiert <i>m/z</i>	Relative Häufigkeit %
Trichlor- PCB-28, -31	256 ^a 258 186	268 ^a 270	100 98
Tetrachlor- PCB-52	289,9 291,9 ^a 220	301,9 303,9 ^a	77 100
Pentachlor- PCB-101, -118	325,9 ^a 327,9 256	337,9 ^a 339,9	100 65
Hexachlor- PCB-138, -153	359,8 ^a 361,8 289,9	371,8 ^a 373,8	100 81
Heptachlor- PCB-178, -180	393,8 ^a 395,8 323,9	405,8 ^a 407,8	100 98
^a Quantifizierungsionen; die anderen <i>m/z</i> -Werte entsprechen den Qualifizierungs-Ionen.			

Die Detektion der PCB-Kongeneren erfolgt mit einem niedrig auflösenden Massenspektrometer. Das Massenspektrometer wird entsprechend den Anweisungen des Herstellers eingestellt. Die Chromatogramme werden in Full Scan (komplette Massenspektren) oder Einzel-Ionenmonitoring/-registrierung (SIM/SIR) aufgezeichnet. Die auszuwählenden Ionen sind in Tabelle 1 angegeben. Für jedes native Kongener werden zwei Ionen, die Teil des Chlorisotopenclusters des Molekül-Ions sind, sowie ein spezifisches Fragment-Ion ausgewählt. Die relative Häufigkeit der beiden Ionen des Molekülisotopenclusters muss die Kriterien nach 11.4.5.3 erfüllen. Das am häufigsten auftretende Ion des Molekülisotopenclusters ist für die quantitative Bestimmung zu nutzen.

In Anhang A sind Ionenchromatogramme für eine Standardlösung und einen Extrakt einer Bodenprobe angegeben.

11.4.4 Überprüfen des Leistungsvermögens des Verfahrens

Die Wiederfindungsrate *R*% jedes vor der Extraktion zur Probe hinzugefügten internen Standards kann durch Vergleich des Responses des internen Standards mit dem des zum Endextrakt hinzugefügten Injektionsstandards berechnet werden:

$$R\% = \frac{A_d \times m_{inj}}{A_{inj} \times m_d \times s_d} \times 100 \quad (2)$$

Dabei ist

- A_d und A_{inj} jeweils der Response des internen Standards und der Response des Injektionsstandards in den Ionenchromatogrammen des Probenextrakts;
- m_{inj} die Masse des Injektionsstandards in μg , mit dem der Endextrakt aufgestockt wird;
- m_d die Masse des internen Standards in μg , mit dem die Probe vor der Extraktion aufgestockt wird;
- s_d der relative Responsefaktor des markierten internen Standards, bezogen auf den Injektionsstandard, wie er für die Kalibrierlösung aufgezeichnet wurde.

Die für die Konzentrationen der nativen Kongenere in der Probe berechneten Werte werden nur als annehmbar angesehen, wenn die Wiederfindungsraten der internen Standards über 50 % liegen und 110 % nicht überschreiten. Anderenfalls sollten die Werte als indikativ angegeben werden.

ANMERKUNG Der empfohlene Bereich der annehmbaren Wiederfindungsraten der internen Standards wird im Validierungsringversuch nachgewiesen, der 2006 durchgeführt wird.

11.4.5 GC-MS-Bestimmung

11.4.5.1 Kalibrierung des Verfahrens unter Anwendung des Verfahrens mit internen Standards

11.4.5.1.1 Allgemeines

Die GC-MS-Analyse mit den Kalibrierlösungen durchführen.

Den relativen Responsefaktor für das native PCB und das ^{13}C -markierte PCB (interner Standard, IS) nach Gleichung (3) berechnen, nachdem durch Aufzeichnen des Massekonzentrationsverhältnisses gegen das Peakflächenverhältnis (oder Peakhöhenverhältnis) eine Kalibrierkurve erhalten wurde:

$$\frac{A_n}{A_{IS}} = s \times \frac{\rho_n}{\rho_{IS}} + b \quad (3)$$

Dabei ist

- A_n der gemessene Response des nativen PCB, z. B. Peakfläche;
- A_{IS} der gemessene Response des internen PCB-Standards, z. B. Peakfläche;
- s der Anstieg der Kalibrierfunktion bzw. der relative Responsefaktor;
- ρ_n die Massekonzentration des nativen PCB in der Kalibrierlösung, in $\mu\text{g}/\text{ml}$;
- ρ_{IS} die Massekonzentration des internen PCB-Standards in der Kalibrierlösung, in $\mu\text{g}/\text{ml}$;
- b der Schnittpunkt der Kalibrierkurve mit der Ordinate.

Es wird zwischen zwei Arten der Kalibrierung unterschieden: die Ausgangskalibrierung (11.4.5.1.2) und die tägliche Kalibrierung (Prüfung der Gültigkeit der Ausgangskalibrierung); die letztere wird als Rekalibrierung bezeichnet (11.4.5.1.3).

Die Ausgangskalibrierung dient zur Feststellung des linearen Arbeitsbereichs der Kalibrierkurve. Diese Kalibrierung wird durchgeführt, wenn das Verfahren erstmalig angewendet wird, sowie nach der Wartung und/oder Reparatur der Ausrüstung.

Mit der Rekalibrierung wird die Gültigkeit des linearen Arbeitsbereichs der Ausgangskalibrierkurve geprüft, und sie wird vor jeder Probenreihe durchgeführt.

11.4.5.1.2 Ausgangskalibrierung

Die GC-MS-Chromatogramme einer Reihe von mindestens 5 Standardlösungen (5.5.1/5.5.2.1) mit Konzentrationen aufzeichnen, die den vorgesehenen Konzentrationsbereich abdecken. Für jede Verbindung eine Kalibrierkurve erstellen.

11.4.5.1.3 Prüfung der Gültigkeit der Kalibrierfunktion

Für jede Probenreihe mindestens zwei Kalibrierstandards injizieren, deren Konzentration jeweils bei $(20 \pm 10) \%$ und $(80 \pm 10) \%$ des festgestellten linearen Bereichs liegt, und die Konzentrationen nach Gleichung (1) berechnen. Sofern die Messwerte innerhalb von $\pm 10 \%$ der Referenzwerte liegen, ist die Ausgangskalibrierkurve als gültig anzusehen. Anderenfalls ist eine neue Kalibrierkurve nach 11.4.5.1.2 zu erstellen.

11.4.5.2 Messung

Die Ionenchromatogramme der nach 11.2 erhaltenen Extrakte aufzeichnen. Auf Grundlage der absoluten Retentionszeiten die Peaks identifizieren, die jeweils den PCB-Kongeneren sowie den entsprechenden internen Standards zugewiesen werden können (siehe 11.4.5.3 für die Identifikationskriterien).

11.4.5.3 Identifizierung

Ein natives oder markiertes PCB-Kongener wird als in einem Standard, einer Blindprobe oder einer Probe vorliegend angesehen, wenn sämtliche nachstehend angegebenen Kriterien erfüllt sind. Sind die Kriterien nicht erfüllt, wurde das PCB-Kongener nicht identifiziert, und die Ergebnisse dürfen nicht zum Zwecke der Prüfung der Einhaltung von rechtlichen Bestimmungen angegeben werden.

- Die Signale für die beiden in Tabelle 1 festgelegten charakteristischen Massen müssen im Massenchromatogramm enthalten sein, und ihre Retentionszeiten müssen, beruhend auf der Retentionszeit des entsprechenden ^{13}C -markierten PCB, innerhalb von $\pm 0,03$ min liegen.
- Das Signal-Rausch-Verhältnis (S/N) des GC-Peaks bei jeder Masse muss für jedes in einem Probenextrakt nachgewiesene PCB mindestens 3 und für alle PCB-Kongeneren im Kalibrierstandard mindestens 10 betragen.
- Das Verhältnis der integrierten Peakflächen der beiden Ionen des Molekül-Ionen-Isotopenclusters muss innerhalb von $\pm 10 \%$ des theoretischen Chlorisotopenverhältnisses liegen.
- Die relativen Intensitäten (bezogen auf den charakteristischen Peak mit dem höchsten Response in der Kalibrierstandardlösung) aller ausgewählten charakteristischen Ionen, die in der Probe gemessen werden, weichen um nicht mehr als $\pm (0,1 I_{\text{std}} + 10) \%$ von den in der Kalibrierstandardlösung bestimmten relativen Intensitäten ab (I_{std} ist die relative Intensität der charakteristischen Ionen in der Kalibrierstandardlösung).

ANMERKUNG EN ISO 22892 kann ebenfalls als Hilfestellung zur Identifizierung der PCB angewendet werden.

11.4.5.4 Berechnung

Den Masseanteil der einzelnen PCB unter Anwendung von Gleichung (4) aus der Mehrpunkt-Kalibriergleichung (3) berechnen:

$$\omega_n = \frac{\left(\frac{A_n}{A_d} - b\right) \times q_d \times 100}{s \times m \times d_m} \quad (4)$$

Dabei ist

- ω_n der Anteil der Probe an dem jeweiligen PCB-Kongener, in mg/kg, auf der Grundlage der Trockenmasse;
- A_d der gemessene Response des entsprechenden internen Standards im Probenextrakt;
- A_n der gemessene Response des PCB-Kongeners im Probenextrakt;
- s der Anstieg der Kalibrierfunktion bzw. der relative Responsefaktor;
- b der Schnittpunkt der Kalibrierkurve mit der Ordinate;
- q_d die zur Probe hinzugefügte Masse des internen Standards, in μg ;
- m die zur Extraktion verwendete Masse der Prüfprobe, in g;
- d_m der Anteil der Probe an Trockenmasse, bestimmt nach EN 14346.

11.4.6 GC-ECD-Bestimmung

11.4.6.1 Kalibrierung

11.4.6.1.1 Allgemeines

Die GC-ECD-Analyse mit den Kalibrierlösungen durchführen.

Den relativen Responsefaktor für das native PCB und den entsprechenden internen Standard nach Gleichung (3) berechnen, nachdem durch Aufzeichnen des Massekonzentrationsverhältnisses gegen das Peakflächenverhältnis (oder Peakhöhenverhältnis) eine Kalibrierkurve erhalten wurde.

Es wird zwischen zwei Arten der Kalibrierung unterschieden: die Ausgangskalibrierung (11.4.6.1.2) und die tägliche Kalibrierung (Prüfung der Gültigkeit der Ausgangskalibrierung); die letztere wird als Rekalibrierung bezeichnet (11.4.6.1.3). Die Ausgangskalibrierung dient zur Feststellung des linearen Arbeitsbereichs der Kalibrierkurve. Diese Kalibrierung wird durchgeführt, wenn das Verfahren erstmalig angewendet wird, sowie nach der Wartung und/oder Reparatur der Ausrüstung.

Mit der Rekalibrierung wird die Gültigkeit des linearen Arbeitsbereichs der Ausgangskalibrierkurve geprüft, und sie wird vor jeder Probenreihe durchgeführt.

11.4.6.1.2 Ausgangskalibrierung

Die GC-ECD-Chromatogramme einer Reihe von mindestens fünf Standardlösungen (5.5.1/5.5.2.1) mit Konzentrationen aufzeichnen, die den vorgesehenen Konzentrationsbereich abdecken. Für jede Verbindung eine Kalibrierkurve erstellen.

ANMERKUNG Es ist zulässig, mit nicht linearen Kalibrierkurven zu arbeiten.

11.4.6.1.3 Rekalibrierung

Für jede Probenreihe mindestens zwei Kalibrierstandards injizieren, deren Konzentration jeweils bei $(20 \pm 10) \%$ und $(80 \pm 10) \%$ des festgestellten linearen Bereichs liegt, und die Konzentrationen nach Gleichung (1) berechnen. Sofern die Messwerte innerhalb von $\pm 10 \%$ der Referenzwerte liegen, ist die Ausgangskalibrierkurve als gültig anzusehen. Anderenfalls ist eine neue Kalibrierkurve nach 11.4.6.1.2 zu erstellen.

Bei Anwendung nicht linearer Kalibrierkurven ist die Rekalibrierung nach 11.4.6.1.2 durchzuführen.

11.4.6.2 Messung

Die GC-ECD-Chromatogramme der nach 11.2 erhaltenen Extrakte aufzeichnen. Mit Hilfe der relativen Retentionszeiten die jeweils zu den PCB-Kongeneren und den entsprechenden internen Standards zugehörigen Peaks identifizieren (siehe 11.4.6.3 für die Identifikationskriterien). Das Vorliegen jeglicher zugeordneter Verbindungen durch Wiederholen der gaschromatographischen Analyse unter Anwendung der GC-MS oder mit einer Säule mit mäßig polarer Phase (6.3) in Kombination mit ECD überprüfen.

Sofern die Fläche oberhalb des linearen Bereichs liegt, muss für eine ordnungsgemäße quantitative Bestimmung ein verdünnter Extrakt injiziert werden.

11.4.6.3 Identifizierung

Ein PCB-Kongener wird als in einem Standard, einer Blindprobe oder einer Probe vorliegend angesehen, wenn sämtliche nachstehend angeführten Kriterien erfüllt sind. Sind die Kriterien nicht erfüllt, wurde das PCB-Kongener nicht identifiziert, und die Ergebnisse dürfen nicht zum Zwecke der Einhaltung von rechtlichen Bestimmungen angegeben werden.

- Die Signale für das interessierende PCB-Kongener müssen in dem Gaschromatogramm enthalten sein, das mit den beiden für die Trennung verwendeten Kapillarsäulen (unpolar, mittelpolar) erhalten wurde, und ihre relativen Retentionszeiten müssen, beruhend auf der relativen Retentionszeit des entsprechenden PCB in der Kalibrierlösung, innerhalb von $\pm 0,2 \%$ liegen.
- Das Signal-Rausch-Verhältnis (S/N) des GC-Peaks bei jeder Masse muss für jedes in einem Probenextrakt nachgewiesenen PCB mindestens drei und für alle PCB-Kongener im Kalibrierstandard mindestens 10 betragen.
- Die ECD-Chromatogramme auf Peakmuster untersuchen, um weitere Nachweise für das Vorliegen oder Nichtvorliegen bestimmter PCB-Kongener zu erhalten. Darüber hinaus geben die Peakmuster einen Hinweis auf das Vorliegen interferierender Verbindungen, sofern sie mit den Kongenermustern in den unter identischen Bedingungen erstellten Chromatogrammen technischer PCB-Formulierungen verglichen werden.

12 Berechnung

Der Masseanteil der einzelnen PCB ist unter Anwendung der Gleichung (4) aus der Mehrpunkt-Kalibriergleichung (3) zu berechnen.

Das in Anhang D angegebene Verfahren zur Berechnung des PCB-Gesamtgehalts kann angewendet werden.

13 Prüfbericht

Der Prüfbericht muss mindestens die folgenden Angaben enthalten:

- a) eine Verweisung auf diese Europäische Norm;
- b) Verweisungen auf die angewendeten Extraktions- und Reinigungsverfahren;
- c) eine vollständige Identifizierung der Probe;
- d) die Ergebnisse der Bestimmung; im Falle der Zweisäulen-GC-ECD-Analyse sind beide Ergebnisse anzugeben;
- e) jegliche nicht in diesem Dokument festgelegten bzw. wahlfreien Einzelheiten sowie alle weiteren Faktoren, die das Ergebnis beeinflussen haben könnten.

Wenn der PCB-Gesamtgehalt als endgültiges Ergebnis benötigt wird, wird eine Berechnungsmethode auf der Grundlage der Analyseergebnisse, wie in Anhang D vorgeschlagen.

Anhang A (informativ)

Verfahrenskenndaten

Die in diesem Anhang angegebenen Verfahrenskenndaten für das Verfahren wurden in einem europäischen Ringversuch bestimmt, der an sieben festen Abfallarten durchgeführt wurde, die üblicherweise mit PCB kontaminiert sind (Bauschutt, Kabelschredder, kontaminierter Boden, Elektronikschrott, Abfälle von Dichtungsmasse, Schredderleichtfraktion und Abfallholz). Darüber hinaus wurde zu Qualitätssicherungszwecken eine PCB-Standardlösung mit definierter Konzentration eingesetzt. Der Ringversuch wurde 2007 durchgeführt.

A.1 Art der Proben und Probenvorbereitung

a) Kontaminierter Boden

Die Probe wurde auf einem alten Industriegelände entnommen. Um die gewünschte Konzentration zu erreichen, wurde sie mit nicht kontaminiertem Boden vermischt. Das homogenisierte Material wurde luftgetrocknet und gesiebt (5 mm). Nach dem Mahlen in einer Kugelmühle wurde das Material erneut gesiebt (1 mm) und abschließend durch Schütteln in einer Kunststofftrommel homogenisiert.

b) Bauschutt

Die Probe wurde aus einem Gebäude an einem Standort der chemischen Industrie entnommen. Sie besteht aus Beton-, Ziegel- und Gipsanteilen. Das Material wurde in einem Backenbrecher in Teilchen < 10 mm zerkleinert. Nach dem Mahlen in einer Kugelmühle wurde das Material erneut gesiebt (1 mm) und abschließend durch Schütteln in einer Kunststofftrommel homogenisiert.

c) Abfallholz

Nach dem Mahlen in einer Schneidmühle wurden zwei aufeinander folgende Mahlvorgänge mit Sieben von jeweils 2 mm und 1 mm durchgeführt, um ein sichtbar homogenes Material zu erhalten. Um die gewünschte Konzentration zu erreichen, wurde das Material mit einem Extrakt des kontaminierten Bodens in Aceton aufgestockt. Nach dem Lufttrocknen wurde das Material in einer Kunststofftrommel homogenisiert.

d) Abfall von Dichtungsmasse

Diese Probe wurde an Fenstern einer staatlichen Schule entnommen. Um die gewünschte Konzentration zu erreichen, wurde das Material mit nicht kontaminierten Proben vermischt. Das Gemisch bestand aus Dichtungsmasse auf der Grundlage von Silicon und Polyacrylpolymeren. Die Probe wurde unter Verwendung von flüssigem Stickstoff in einer Schneidmühle gemahlen. Es wurden drei aufeinander folgende Mahlvorgänge mit Sieben von jeweils 5 mm, 2 mm und 1 mm durchgeführt. Abschließend wurde das Material in einer Kunststofftrommel homogenisiert.

e) Elektronikschrott

Baugruppen verschiedener elektronischer Geräte wurden manuell in kleinere Stücke zerbrochen und in einer Schneidmühle gemahlen. Es wurden zwei aufeinander folgende Mahlvorgänge mit Sieben von jeweils 5 mm und 2 mm durchgeführt. Nach dem Sieben (1 mm) wurde das Material in einer Zentrifugalmühle (Ringsieb 0,75 mm) erneut zerkleinert und abschließend in einer Kunststofftrommel homogenisiert.

f) Schredderleichtfraktion

Bei diesem Material handelt es sich um eine Abfallfraktion aus gebrauchten Geräten und Fahrzeugen. Typischerweise besteht es aus 25 % bis 35 % Kunststoffen, 20 % bis 30 % Elastomeren, 10 % bis 16 % Glas, 3 % bis 5 % Lacken, 3 % bis 6 % Textilien, 3 % bis 6 % Holz/Faserstoffen, 0,5 % bis 4 % Aluminiumoxid, 1 % bis 3 % Kupfer, 3 % bis 13 % Eisen, 10 % bis 20 % Bodenmaterial und Straßenschmutz. Das Material wurde in einer Schneidmühle gemahlen. Anschließend wurde es gesiebt. Die Fraktion < 1 mm wurde entnommen und in einer Kunststofftrommel homogenisiert.

g) Kabelschredder

Das Probenmaterial wurde unter Verwendung von flüssigem Stickstoff in einer Zentrifugalmühle (Ring-sieb 0,50 mm) gemahlen. Das sich ergebende Material erforderte weiteres Lufttrocknen, Mahlen und Sieben. Abschließend wurde die Fraktion < 2 mm entnommen und in einer Kunststofftrommel homogenisiert.

h) Standardlösung

Handelsübliche Lösungen aus 7 PCB-Kongeneren in Isooctan wurden gemischt und mit Cyclohexan auf die gewünschten Konzentrationen verdünnt. Die Konzentration der einzelnen Kongenere lag im Bereich von 0,2 µg/ml bis 1,2 µg/ml.

A.2 Homogenität und Stabilität

Die Homogenität der Proben innerhalb einer Flasche wurde mithilfe von acht Wiederholungsanalysen für einen Probenbehälter geprüft. Für die Prüfung der Homogenität zwischen den Flaschen wurden acht Wiederholungsanalysen an Proben aus unterschiedlichen Probenbehältern durchgeführt. Die Daten der Homogenitätsprüfung sind in den Tabellen A.1 (aus einem Probenbehälter) und A.2 (aus 8 Probenflaschen) angegeben.

Die Stabilität der Proben wurde während der Untersuchung geprüft. Die Ergebnisse zeigten, dass sämtliche Analyte ausreichend stabil waren.

Tabelle A.1 — Prüfung der Homogenität innerhalb einer Flasche

Analyt	Kontami- nierter Boden	Bauschutt	Kabel- schredder	Elektronik- schrott	Abfall von Dichtungs- masse	Schredder- leicht- fraktion	Standard- lösung	Abfall- holz
	RSD	RSD	RSD	RSD	RSD	RSD	RSD	RSD
	%	%	%	%	%	%	%	%
PCB-28	3,4	2,9	14,8	4,4	2,0	8,5	0,0	6,5
PCB-52	2,4	1,8	6,5	19,8	3,8	7,4	0,7	6,5
PCB-101	3,3	2,2	8,7	28,8	3,9	8,1	1,8	6,3
PCB-118	3,2	2,0	5,5	30,3	4,0	3,8	3,7	5,9
PCB-153	3,1	2,3	5,5	29,0	4,4	16,1	2,1	5,6
PCB-138	4,5	1,4	5,0	30,0	3,6	7,6	0,6	4,9
PCB-180	3,1	1,8	6,7	14,7	7,4	4,7	0,7	4,7
Summe PCB ₇	2,8	1,6	7,2	26,8	3,6	7,4	0,7	4,2
RSD Relative Standardabweichung.								