

DIN EN 16167

ICS 13.030.01; 13.080.10

Entwurf

Einsprüche bis 2017-12-27
Vorgesehen als Ersatz für
DIN EN 16167:2012-11

**Boden, behandelter Bioabfall und Schlamm –
Bestimmung von polychlorierten Biphenylen (PCB) mittels
Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung (GC-MS) und
Gaschromatographie mit Elektroneneinfangdetektion (GC-ECD);
Deutsche und Englische Fassung prEN 16167:2017**

Soil, treated biowaste and sludge –

Determination of polychlorinated biphenyls (PCB) by gas chromatography with mass selective detection (GC-MS) and gas chromatography with electron-capture detection (GC-ECD);

German and English version prEN 16167:2017

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2017-10-27 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

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

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal von DIN unter www.din.de/go/entwuerfe 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/go/stellungnahmen-norm-entwuerfe 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, 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 83 Seiten

DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN 16167:2017) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 444 „Prüfverfahren für die umweltbezogene Charakterisierung fester Matrices“ erarbeitet, dessen Sekretariat von NEN (Niederlande) gehalten wird.

Das zuständige deutsche Normungsgremium ist der Arbeitskreis NA 119-01-02-02-05 AK „Organische Analytik“ des Unterausschusses 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 beigefügt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen Text.

Für die in diesem Dokument zitierten internationalen Dokumente wird im Folgenden auf die entsprechenden deutschen Dokumente hingewiesen:

ISO 18512	siehe	DIN ISO 18512
ISO 5725-2	siehe	DIN ISO 5725-2

Änderungen

Gegenüber DIN EN 16167:2012-11 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Aktualisierung der normativen Verweisungen;
- b) Überarbeitung des Abschnitt 3 „Begriffe“;
- c) neuer Anhang C „Berechnungsmethode zur Abschätzung des PCB-Gesamtgehalts“;
- d) alle Abschnitte wurden redaktionell überarbeitet.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN ISO 18512, *Bodenbeschaffenheit — Anleitung für die Lang- und Kurzzeitlagerung von Bodenproben (ISO 18512)*

DIN ISO 5725-2, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen — Teil 2: Grundlegende Methode für Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens (ISO 5725-2)*

Boden, behandelter Bioabfall und Schlamm — Bestimmung von polychlorierten Biphenylen (PCB) mittels Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung (GC-MS) und Gaschromatographie mit Elektroneneinfangdetektion (GC-ECD)

Soil, treated biowaste and sludge — Determination of polychlorinated biphenyls (PCB) by gas chromatography with mass selective detection (GC-MS) and gas chromatography with electron-capture detection (GC-ECD)

ICS:

Deskriptoren

Dokument-Typ: Europäische Norm

Dokument-Untertyp:

Dokument-Stage: CEN-Umfrage

Dokument-Sprache: D

STD Version 2.8l

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	4
Einleitung	5
1 Anwendungsbereich	6
2 Normative Verweisungen	6
3 Begriffe	7
4 Kurzbeschreibung	8
5 Störungen	8
5.1 Störungen bei Probenahme und Extraktion	8
5.2 Störungen bei GC	8
6 Sicherheitshinweise	9
7 Reagenzien	9
7.1 Reagenzien für die Extraktion:	9
7.2 Reagenzien für die Reinigung:	10
7.2.1 Reinigungsverfahren A mit Aluminiumoxid:	10
7.2.2 Reinigungsverfahren B mit Kieselgel 60 für Säulenchromatographie:	10
7.2.3 Reinigungsverfahren C mit Gelpermeationschromatographie (GPC):	10
7.2.4 Reinigungsverfahren D mit Florisil®	11
7.2.5 Reinigungsverfahren E mit Siliciumdioxid/H ₂ SO ₄ und Siliciumdioxid/NaOH	11
7.2.6 Reinigungsverfahren F mit Benzensulfonsäure/Schwefelsäure:	11
7.2.7 Reinigungsverfahren G mit DMF/Hexan-Verteilung:	11
7.2.8 Reinigungsverfahren H mit konzentrierter Schwefelsäure:	12
7.2.9 Reinigungsverfahren I mit TBA-Sulfit-Reagenz:	12
7.2.10 Reinigungsverfahren J mit pyrogenem Kupfer:	12
7.2.11 Reinigungsverfahren K mit Siliciumdioxid/Silbernitrat:	13
7.3 Gaschromatographische Analyse:	13
7.4 Standards:	13
7.4.1 Kalibrierstandards:	13
7.4.2 Interne Standards und Injektionsstandards:	14
7.5 Herstellung der Standardlösungen:	15
7.5.1 Herstellung der PCB-Kalibrierstandardlösungen:	15
7.5.2 Herstellung der Lösungen von internen Standards:	15
7.5.3 Herstellung der Lösung des Injektionsstandards:	15
8 Geräte	16
8.1 Extraktions- und Reinigungsverfahren:	16
8.2 Gaschromatograph:	17
9 Probenlagerung und Probenkonservierung	17
9.1 Probenlagerung	17
9.2 Probenvorbehandlung	17
10 Durchführung	18
10.1 Blindwertbestimmung	18
10.2 Extraktion	18
10.2.1 Allgemeines	18

10.2.2	Extraktionsverfahren 1: Proben, bei denen Aceton/Petrolether und Schütteln angewendet werden	19
10.2.3	Extraktionsverfahren 2: Soxhlet-Extraktion	20
10.2.4	Extraktionsverfahren 3: Proben, bei denen Aceton/Petrolether/Natriumchlorid und Schütteln angewendet werden	20
10.3	Einengen	20
10.4	Reinigen des Extrakts	21
10.4.1	Allgemeines	21
10.4.2	Reinigungsverfahren A — Aluminiumoxid	22
10.4.3	Reinigungsverfahren B — Kieselgel	22
10.4.4	Reinigungsverfahren C — Gelpermeationschromatographie	23
10.4.5	Reinigungsverfahren D — Florisil®	23
10.4.6	Reinigungsverfahren E — Siliciumdioxid/H ₂ SO ₄ und Siliciumdioxid/NaOH	23
10.4.7	Reinigungsverfahren F — Benzensulfonsäure/Schwefelsäure	24
10.4.8	Reinigungsverfahren G — DMF/ <i>n</i> -Hexan-Verteilung	24
10.4.9	Reinigungsverfahren H — Konzentrierte Schwefelsäure	24
10.4.10	Reinigungsverfahren I — TBA-Sulfit-Reagenz	24
10.4.11	Reinigungsverfahren J — Reinigung mit pyrogenem Kupfer	24
10.4.12	Reinigungsverfahren K — AgNO ₃ /Siliciumdioxid	25
10.5	Zugabe des Injektionsstandards	25
10.6	Gaschromatographische Analyse (GC)	25
10.6.1	Allgemeines	25
10.6.2	Einstellungen des Gaschromatographen	25
10.7	Massenspektrometrie (MS)	26
10.7.1	Massenspektrometrische Bedingungen	26
10.7.2	Kalibrierung des Verfahrens unter Anwendung eines internen Standards	26
10.7.3	Messung	28
10.7.4	Identifizierung	28
10.7.5	Prüfung der Verfahrensleistung	28
10.7.6	Berechnung	29
10.8	Elektroneneinfangdetektion (ECD)	30
10.8.1	Allgemeines	30
10.8.2	ECD-Bedingungen	30
10.8.3	Kalibrierung des Verfahrens unter Anwendung von internen Standards	30
10.8.4	Messung	31
10.8.5	Identifizierung	31
10.8.6	Prüfung der Verfahrensleistung von ECD	31
10.8.7	Berechnung	32
11	Verfahrenskenndaten	32
12	Präzision	32
13	Analysenbericht	33
Anhang A (informativ) Daten für die Wiederhol- und Vergleichpräzision		34
A.1	Im Ringversuch verwendete Materialien	34
A.2	Ergebnisse des Ringversuches	34
Anhang B (informativ) Beispiele für Retentionszeiten von PCB		36
Anhang C (informativ) Berechnungsverfahren zur Schätzung des Gesamtgehalts an PCB		37
Literaturhinweise		41

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN 16167:2017) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 444 „Prüfverfahren für die umweltbezogene Charakterisierung fester Matrices“ erarbeitet, dessen Sekretariat von NEN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

Dieses Dokument wird EN 16167:2012 ersetzen.

Dieses Dokument wurde im Rahmen eines Normungsauftrages erarbeitet, den die Europäische Kommission und die Europäische Freihandelszone dem CEN erteilt haben, und unterstützt grundlegende Anforderungen der EU-Richtlinien.

Die Erarbeitung dieses Dokuments durch CEN erfolgt auf der Grundlage eines Normungsauftrags (Normungsauftrag M/330) der Europäischen Kommission, der die Erstellung von Normen zur Probenahme und zu analytischen Verfahren für hygienische und biologische Parameter sowie für anorganische und organische Analyten umfasst, mit dem Ziel, diese Normen für Schlamm, behandelten Bioabfall und Boden anwendbar zu machen, soweit dies technisch umsetzbar ist.

Einleitung

Polychlorierte Biphenyle (PCB) finden als Additive in der Industrie verbreitet dort Anwendung, wo chemische Stabilität gefordert wird. Diese Stabilität schafft dann jedoch Umweltprobleme, wenn die PCB letztendlich in die Umwelt freigesetzt werden. Da einige dieser PCB-Verbindungen hochtoxisch sind, wird deren Vorhandensein in der Umwelt (Luft, Wasser, Boden, Sediment und Abfall) regelmäßig überwacht. Derzeit wird die Bestimmung von PCB in diesen Matrices in den meisten Routinelaboratorien im Anschluss an die vorangehenden Schritte wie Probenahme, Probenvorbehandlung, Extraktion und Reinigung mithilfe der Messung von bestimmten PCB unter Anwendung der Gaschromatographie mit massenspektrometrischer Detektion (GC-MS) oder der Gaschromatographie mit Elektroneneinfangdetektor (GC-ECD) durchgeführt.

Diese Europäische Norm wurde im Rahmen des europäischen Projekts „Horizontal“ erarbeitet. Sie ist das Ergebnis der Literaturstudie „3 – 12 PCB“ und hat zum Ziel, die neuesten Entwicklungen bei der Beurteilung von PCB in Schlamm, Boden, behandeltem Bioabfall und benachbarten Bereichen zu bewerten. Indem verschiedene Matrices und mögliche Störverbindungen berücksichtigt werden, beschränkt sich diese Europäische Norm nicht auf ein einzigmögliches Arbeitsvorgehen. Es sind mehrere Auswahlmöglichkeiten, besonders im Hinblick auf das Reinigungsverfahren, gegeben. Sowohl MS-Detektion als auch ECD-Detektion sind möglich. Es werden zwei verschiedene Extraktionsverfahren und 11 Reinigungsverfahren beschrieben. Der Einsatz von internen Standards und Injektionsstandards wird beschrieben, um die Wahl des Extraktions- und Reinigungsverfahrens intern prüfen zu können. Dieses Verfahren stimmt möglichst weit mit dem für PAK beschriebenen Verfahren überein (siehe CEN/TS 16181). Es wurde auf Robustheit geprüft.

Diese Europäische Norm ist für verschiedene Arten von Matrices, wie in Tabelle 1 angegeben, anwendbar und validiert (siehe auch Anhang A für die Ergebnisse der Validierung).

Tabelle 1 — Matrices, für die diese Europäische Norm anwendbar und validiert ist

Matrix	Für die Validierung verwendete Materialien
Schlamm	kommunaler Klärschlamm
Bioabfall	Kompost
Boden	sandiger Boden

WARNUNG — Anwender dieser Europäischen Norm sollten mit der üblichen Laborpraxis vertraut sein. Diese Europäische Norm beansprucht nicht, sämtliche mit ihrer Anwendung verbundenen Sicherheitsprobleme, soweit diese gegeben sind, zu behandeln. Es liegt in der Verantwortung des Anwenders, die angemessenen Maßnahmen in Bezug auf den Gesundheits- und Arbeitsschutz einzuleiten und die Einhaltung jeglicher nationaler gesetzlicher Vorschriften sicherzustellen.

WICHTIG — Es ist unbedingt notwendig, dass Untersuchungen nach dieser Europäischen Norm von entsprechend ausgebildetem Personal durchgeführt werden.

1 Anwendungsbereich

Der vorliegende Europäische Norm-Entwurf legt ein Verfahren für die quantitative Bestimmung von sieben ausgewählten polychlorierten Biphenylen (PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 118, PCB 138, PCB 153 und PCB 180) in Schlamm, behandeltem Bioabfall und Boden unter Anwendung der GC-MS und GC-ECD fest (siehe Tabelle 2).

Tabelle 2 — Zielanalyten dieser Europäischen Norm

Zielanalyt		CAS-RN ^a
PCB 28	2,4,4'-Trichlorbiphenyl	7012-37-5
PCB 52	2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl	35693-99-3
PCB 101	2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl	37680-37-2
PCB 118	2,3',4,4',5-Pentachlorbiphenyl	31508-00-6
PCB 138	2,2',3,4,4',5'-Hexachlorbiphenyl	35056-28-2
PCB 153	2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl	35065-27-1
PCB 180	2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl	35065-29-3
^a CAS-RN Chemical Abstracts Service Registry Number.		

Die Nachweisgrenze hängt von den zu bestimmenden Substanzen, den verwendeten Geräten, der Qualität der für die Extraktion der Probe verwendeten Chemikalien und der Reinigung des Extrakts ab.

Unter den in dieser Europäischen Norm festgelegten Bedingungen kann eine Anwendungsgrenze von 1 µg/kg (angegeben als Trockenmasse) erreicht werden.

Schlamm und behandelter Bioabfall können sich in ihren Eigenschaften sowie in den erwarteten Kontaminationsniveaus von PCB und der Anwesenheit von störenden Substanzen unterscheiden. Aufgrund dieser Unterschiede ist es unmöglich, ein allgemeines Verfahren darzulegen. Die vorliegende Europäische Norm enthält Entscheidungstabellen, die auf den Probeneigenschaften und den anzuwendenden Extraktions- und Reinigungsverfahren basieren.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente werden im Text in solcher Weise in Bezug genommen, dass einige Teile davon oder ihr gesamter Inhalt Anforderungen des vorliegenden Dokuments darstellen. 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 15934, *Schlamm, behandelter Bioabfall, Boden und Abfall — Berechnung des Trockenmassenanteils nach Bestimmung des Trockenrückstands oder des Wassergehalts*

EN 16179, *Schlamm, behandelter Bioabfall und Boden — Anleitung zur Probenvorbehandlung*

EN ISO 5667-15, *Wasserbeschaffenheit — Probenahme — Teil 15: Anleitung zur Konservierung und Handhabung von Schlamm- und Sedimentproben (ISO 5667-15)*

EN ISO 16720, *Bodenbeschaffenheit — Vorbehandlung von Proben durch Gefriertrocknung für die anschließende Analyse (ISO 16720)*

EN ISO 22892, *Bodenbeschaffenheit — Anleitungen für die Identifizierung von Zielverbindungen durch Gaschromatographie und Massenspektrometrie (ISO 22892)*

ISO 8466-1, *Water quality — Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics — Part 1: Statistical evaluation of the linear calibration function*

ISO 18512, *Soil quality — Guidance on long and short term storage of soil samples*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

ISO und IEC stellen terminologische Datenbanken für die Verwendung in der Normung unter den folgenden Adressen bereit:

- IEC Electropedia: unter <http://www.electropedia.org/>
- ISO Online Browsing Platform: unter <http://www.iso.org/obp>

3.1

polychloriertes Biphenyl

PCB

Biphenyl, das ein bis zehn Chloratome als Substituenten enthält

[QUELLE: EN 15308:2016, 3.1]

3.2

Kongener

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

Anmerkung 1 zum Begriff: Die Kongener-Nummern nach IUPAC dienen der einfachen Identifizierung; sie repräsentieren nicht die Reihenfolge der chromatographischen Elution.

[QUELLE: EN 15308:2016, 3.2]

3.3

kritisches Paar

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

[QUELLE: EN 15308:2016, 3.6]

3.4

interner Standard

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

[QUELLE: EN 15308:2016, 3.4, modifiziert – „Abfallproben“ wurde hier durch „Proben“ ersetzt.]

3.5

Injektionsstandard

$^{13}\text{C}_{12}$ -markiertes oder anderes PCB, das wahrscheinlich nicht in Proben 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

[QUELLE: EN 15308:2016, 3.5, modifiziert — „Abfallproben“ wurde hier durch „Proben“ ersetzt.]

4 Kurzbeschreibung

Wegen des horizontalen Charakters der vorliegenden Europäischen Norm dürfen auf verschiedene Schritte (Module) verschiedene Verfahren angewendet werden. Welche Module angewendet werden sollten, hängt von der Probe ab. Diesbezüglich wird in dieser Europäischen Norm eine Empfehlung gegeben. Die Leistungskriterien sind beschrieben und es liegt in der Verantwortung der Laboratorien, die diese Europäische Norm anwenden, zu zeigen, dass diese Kriterien erfüllt werden. Die Anwendung von Aufstockstandards (internen Standards) erlaubt eine Gesamtprüfung der Effizienz einer spezifischen Modulkombination für eine bestimmte Probe. Sie liefert jedoch nicht zwangsläufig Informationen über die umfassende Effizienz der Extraktion der matrixgebundenen nativen PCB.

Nach der Vorbehandlung entsprechend den Verfahren, auf die in 9.2 verwiesen wird, wird die Prüfprobe mit einem geeigneten Lösemittel extrahiert.

Der Extrakt wird durch Verdampfung eingengt: Bei Bedarf werden die Störverbindungen mit einem für die jeweilige Matrix geeigneten Reinigungsverfahren entfernt. Das Eluat wird durch Verdampfung eingengt.

Der Extrakt wird durch Gaschromatographie mit massenspektrometrischer Detektion (GC-MS) oder mit Elektroneneinfangdetektion (GC-ECD) analysiert. Bei Anwendung der GC-MS werden die verschiedenen Verbindungen unter Anwendung einer Kapillarsäule mit einer stationären Phase niedriger Polarität aufgetrennt. Im Fall von GC-ECD werden die Extrakte mit zwei Säulen unterschiedlicher Polarität analysiert (siehe 8.2.1).

PCB werden identifiziert und quantitativ bestimmt, indem relative Retentionszeiten und relative Peakhöhen (oder Peakflächen) mit denen der zugesetzten internen Standards verglichen werden. Die Effizienz des Verfahrens hängt von der Zusammensetzung der untersuchten Matrix ab.

5 Störungen

5.1 Störungen bei Probenahme und Extraktion

Probenbehälter aus Materialien (vorzugsweise Stahl, Aluminium oder Glas) verwenden, die die Probe, während sie mit dieser in Berührung kommen, nicht verändern. Kunststoffmaterialien und weitere organische Materialien bei der Probenahme, Probenlagerung oder Extraktion vermeiden. Die Proben vor direkter Sonneneinstrahlung und längerer Lichteinwirkung schützen.

Während der Probenlagerung können infolge einer Adsorption an den Behälterwänden Verluste an PCB auftreten. Der Verlustumfang hängt von der Lagerungszeit ab.

5.2 Störungen bei GC

Substanzen, die mit dem Ziel-PCB mitelulieren, können die PCB-Bestimmung stören. Diese Störungen können unvollständig aufgelöste Signale nach sich ziehen und, in Abhängigkeit von deren Größenordnung, die Genauigkeit und Präzision der Analysenergebnisse beeinflussen. Eine Peaküberlappung lässt keine Auswertung der Ergebnisse zu. Unsymmetrische Peaks und Peaks, die breiter als die entsprechenden Peaks der Referenzsubstanzen sind, deuten auf Störungen hin.

Die chromatographische Trennung der folgenden Paare kann kritisch sein. Das kritische Paar PCB 28 und PCB 31 wird für die Auswahl der Kapillarsäule (siehe 8.2.2) verwendet. Falls unterschiedliche molekulare Massen vorliegen, kann eine quantitative Bestimmung mittels der massenselektiven Detektion vorgenommen werden. Anderenfalls oder falls ECD angewendet wird, wird das spezifische PCB als Summe aller im Peak vorliegenden PCBs angegeben. Üblicherweise sind die Konzentrationen der mit eluierenden Kongenere im Vergleich zu denen der Zielkongenere gering. Sollte eine unvollständige Auflösung auftreten, muss die Peakintegration überprüft und, falls erforderlich, korrigiert werden.

- PCB 28 – PCB 31
- PCB 52 – PCB 73
- PCB 101 – PCB 89/PCB 90
- PCB 118 – PCB 106
- PCB 138 – PCB 164/PCB 163

Das Vorhandensein beträchtlicher Mengen an Mineralöl in der Probe kann die quantitative Bestimmung der PCB bei der GC-MS stören. In Gegenwart von Mineralöl darf vorzugsweise GC-ECD angewendet werden, oder das Mineralöl kann mit dem Reinigungsverfahren G (siehe 10.4.8) unter Verwendung von DMF/*n*-Hexan entfernt werden.

Das Vorhandensein von Tetrachlorbenzyltoluol-(TCBT-)Gemischen kann die Bestimmung der PCB bei der GC-ECD stören.

6 Sicherheitshinweise

PCB sind hochtoxische Verbindungen und müssen mit äußerster Vorsicht gehandhabt werden. Feststoffe, Lösemittlextrakte und PCB-Standardlösungen dürfen nicht mit dem Körper in Berührung kommen. Es wird dringend empfohlen, die Standardlösungen zentral in entsprechend ausgestatteten Laboratorien herzustellen oder von Lieferanten zu beziehen, die auf deren Herstellung spezialisiert sind.

Die PCB enthaltenden Lösungen müssen auf die für die Entsorgung von toxischen Abfällen zulässige Art und Weise entsorgt werden.

Beim Umgang mit Hexan müssen wegen dessen neurotoxischen Eigenschaften Sicherheitsvorkehrungen getroffen werden.

Nationale Vorschriften müssen im Hinblick auf sämtliche mit diesem Verfahren verbundenen Gefahren befolgt werden.

7 Reagenzien

Alle Reagenzien müssen von anerkannter Analysenreinheit sein. Die Reinheit der verwendeten Reagenzien muss durch eine Blindwertbestimmung nach 10.1 geprüft werden. Der Blindwert muss weniger als 50 % der niedrigsten Angabegrenze betragen.

7.1 Reagenzien für die Extraktion:

7.1.1 Aceton, $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$.

7.1.2 *n*-Heptan, C_7H_{16} .

7.1.3 Petrolether, Siedebereich 40 °C bis 60 °C.

Hexan ähnliche Lösemittel mit einem Siedebereich von 40 °C bis 89 °C sind zulässig.

7.1.4 Wasserfreies Natriumsulfat, Na_2SO_4 :

Das wasserfreie Natriumsulfat muss sorgfältig verschlossen aufbewahrt werden.

7.1.5 Destilliertes Wasser oder Wasser gleichwertiger Qualität, H_2O .

7.1.6 Natriumchlorid, NaCl, wasserfrei.

7.1.7 Keeper-Substanz. Hochsiedende Verbindung, z. B. Octan, Nonan.

7.2 Reagenzien für die Reinigung:

7.2.1 Reinigungsverfahren A mit Aluminiumoxid:

7.2.1.1 Aluminiumoxid, Al₂O₃.

Basisch oder neutral, spezifische Oberfläche 200 m²/g, Aktivität Super I nach Brockmann.

7.2.1.2 Deaktiviertes Aluminiumoxid.

Deaktiviert mit etwa 10 % Wasser.

Zu 90 g Aluminiumoxid (7.2.1.1) etwa 10 g Wasser (7.1.5) hinzufügen. Schütteln, bis alle Klumpen aufgelöst sind. Das Aluminiumoxid vor der Verwendung luftdicht verschlossen etwa 16 h konditionieren lassen; höchstens 2 Wochen verwenden.

ANMERKUNG Die Aktivität hängt vom Wassergehalt ab. Es kann erforderlich sein, den Wassergehalt anzupassen.

7.2.2 Reinigungsverfahren B mit Kieselgel 60 für Säulenchromatographie:

7.2.2.1 Kieselgel 60, Partikelgröße 63 µm bis 200 µm.

7.2.2.2 Kieselgel 60, Wassergehalt: Massenanteil $w(\text{H}_2\text{O}) = 10\%$.

Kieselgel 60 (7.2.2.1), mindestens 3 h auf 450 °C erhitzt und in einem Exsikkator mit Magnesiumperchlorat oder einem anderen geeigneten Trockenmittel abgekühlt und gelagert. Vor der Verwendung mindestens 5 h auf 130 °C in einem Trockenschrank erhitzen. Anschließend in einem Exsikkator abkühlen lassen, das Kieselgel in einen Kolben überführen und 10 % Wasser (Massenanteil) hinzufügen. Den Kolben 5 min intensiv per Hand schütteln, bis alle Klumpen gelöst sind, und anschließend 2 h auf einer Schüttelvorrichtung schütteln. Das deaktivierte Kieselgel unter Luftausschluss lagern und höchstens 2 Wochen verwenden.

7.2.3 Reinigungsverfahren C mit Gelpermeationschromatographie (GPC):

7.2.3.1 Bio-Beads® S-X3¹⁾.

7.2.3.2 Ethylacetat, C₄H₈O₂.

1) Bio-Beads® ist ein Beispiel für ein geeignetes handelsübliches Produkt. Diese Angabe dient nur zur Unterrichtung der Anwender dieses Dokuments und bedeutet keine Anerkennung dieses genannten Produktes durch CEN. Gleichwertige Produkte dürfen verwendet werden, wenn sie nachweisbar zu identischen Ergebnissen führen.

7.2.3.3 Cyclohexan, C₆H₁₂.

Vorbereitung für GPC, z. B.: 50 g Bio-Beads S-X3 (7.2.3.1) in einen 500-ml-Erlenmeyerkolben geben und 300 ml Elutionsgemisch aus Cyclohexan (7.2.3.3) und Ethylacetat (7.2.3.2) 1 : 1 (Volumenanteil) zum Quellen der Bio-Beads hinzufügen; nach kurzem Umrühren, bis keine Klumpen mehr vorhanden sind, den Kolben 24 h verschlossen lagern. Den dünnflüssigen Brei in die GPC-Chromatographiesäule füllen. Nach etwa drei Tagen die Druckstempel der Säule so eindrücken, dass eine Füllhöhe von etwa 35 cm erreicht ist. Um das Gel weiter zu komprimieren, etwa 2 l Elutionsgemisch durch die Säule bei einer Flussrate von 5 ml/min durchpumpen und die Druckstempel so eindrücken, dass eine Füllhöhe von etwa 33 cm erreicht wird.

7.2.4 Reinigungsverfahren D mit Florisil®²⁾.

7.2.4.1 Florisil®, 2 h auf 600 °C erhitzt. Partikelgröße 150 µm bis 750 µm.

7.2.4.2 Isooctan, C₈H₁₈.

7.2.4.3 Toluol, C₇H₈.

7.2.4.4 Isooctan/Toluol 95/5.

7.2.5 Reinigungsverfahren E mit Siliciumdioxid/H₂SO₄ und Siliciumdioxid/NaOH.

7.2.5.1 Siliciumdioxid, SiO₂, mit einer Teilchengröße von 70 µm bis 230 µm, mindestens 1 h auf 180 °C erhitzt und in einer vorgereinigten Glasflasche mit Schraubverschluss, der vor Feuchte schützt, gelagert.

7.2.5.2 Siliciumdioxid, behandelt mit Schwefelsäure.

56 g Siliciumdioxid (7.2.5.1) und 44 g Schwefelsäure (7.2.8.1) miteinander mischen.

7.2.5.3 Natriumhydroxidlösung, c(NaOH) = 1 mol/l.

7.2.5.4 Siliciumdioxid, behandelt mit Natriumhydroxid.

33 g Siliciumdioxid (7.2.5.1) und 17 g Natriumhydroxid (7.2.5.3) miteinander mischen.

7.2.5.5 n-Hexan, C₆H₁₄.

7.2.6 Reinigungsverfahren F mit Benzensulfonsäure/Schwefelsäure:

7.2.6.1 3-ml-Kieselgelsäule, Masse des Absorptionsmittels 500 mg und Teilchengröße 40 µm.

7.2.6.2 3-ml-Benzensulfonsäure-Säule, Masse des Absorptionsmittels 500 mg und Teilchengröße 40 µm.

7.2.7 Reinigungsverfahren G mit DMF/Hexan-Verteilung:

7.2.7.1 Dimethylformamid (DMF), C₃H₇NO.

2) Florisil® ist der Handelsname für eine künstliche, überwiegend aus wasserfreiem Magnesiumsilicat bestehende Kieselgur. Diese Angabe dient nur zur Unterrichtung der Anwender dieser Europäischen Norm und bedeutet keine Anerkennung dieses genannten Produktes durch CEN. Gleichwertige Produkte dürfen verwendet werden, wenn sie nachweisbar zu identischen Ergebnissen führen.

7.2.8 Reinigungsverfahren H mit konzentrierter Schwefelsäure:

7.2.8.1 Schwefelsäure, H_2SO_4 , Reinheitsgrad 96 % bis 98 % (Massenanteil).

7.2.9 Reinigungsverfahren I mit TBA-Sulfit-Reagenz:

7.2.9.1 Tetrabutylammonium-Reagenz (TBA-Sulfit-Reagenz)

Eine Tetrabutylammoniumhydrogensulfat-Lösung in einem Gemisch, das sich aus gleichen Volumina von Wasser und 2-Propanol zusammensetzt, $c((\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NHSO}_4) = 0,1 \text{ mol/l}$, mit Natriumsulfit sättigen.

Für 100 ml Lösung sollten 25 g Natriumsulfit ausreichen.

7.2.9.2 2-Propanol, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$.

7.2.9.3 Natriumsulfit, Na_2SO_3 .

7.2.10 Reinigungsverfahren J mit pyrogenem Kupfer:

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

7.2.10.1 Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat, $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$.

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

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

7.2.10.4 Wässrige Lösung eines anionischen Tensides (z. B. 35 g/100 ml Natriumsalz der *n*-Dodecan-1-Sulfonsäure $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_3\text{Na})$.

Weitere handelsübliche Tenside können sich ebenfalls als geeignet erweisen.

7.2.10.5 Deoxygeniertes Wasser:

Wasser, aus dem gelöstes O_2 entfernt wurde, z. B. durch Strippen mit einem inerten Gas oder durch entsprechende Membranfiltration.

7.2.10.6 Pyrogenes Kupfer:

45 g Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat (7.2.10.1) in einem 1 000-ml-Becherglas in 480 ml Wasser, das 20 ml Salzsäure (7.2.10.2) enthält, lösen.

In einem anderen 1 000-ml-Becherglas zu 15 g Zinkgranulat (7.2.10.3) 25 ml Wasser und einen Tropfen anionischer Tensidlösung (7.2.10.4) geben.

Mit einem Magnetrührer bei hoher Geschwindigkeit rühren, um eine Suspension herzustellen. Anschließend während des Rührens bei dieser hohen Geschwindigkeit vorsichtig unter Verwendung eines Glasstabes tropfenweise die Kupfer(II)-sulfatlösung zugeben.

Wasserstoff wird freigesetzt und das elementare pyrogene Kupfer ausgefällt (roter Niederschlag).

Der Rührvorgang wird so lange fortgesetzt, bis die Wasserstoffbildung weitgehend nachgelassen hat. Anschließend wird das ausgefällte Kupfer absetzen gelassen. Das überstehende Wasser wird vorsichtig entfernt und das Produkt dreimal mit deoxygeniertem Wasser (7.2.10.5) gewaschen, um die Restsalze zu entfernen.

Anschließend wird das Wasser vorsichtig (unter ständigem Rühren des Gemisches) durch 250 ml Aceton (7.1.1) ersetzt. Dieser Vorgang wird noch zweimal wiederholt, um die Entfernung des Wassers sicherzustellen.

Anschließend wird das vorstehend genannte Verfahren dreimal mit 250 ml Hexan (7.2.5.5) wiederholt, um die Entfernung des Acetons sicherzustellen.

Das Kupfer vorsichtig mit Hexan in einen Erlenmeyerkolben überführen und unter Hexan aufbewahren. Der Kolben muss verschlossen sein, um den Lufteintritt auszuschließen, und in einem explosionsgeschützten Kühlschrank bei 2 °C bis 8 °C aufbewahrt werden.

Die Lagerfähigkeit von pyrogenem Kupfer beträgt mindestens zwei Monate. Danach nimmt die Reinigungswirkung ab. Mit abnehmender Reinigungswirkung ändert das Kupfer die Färbung.

7.2.11 Reinigungsverfahren K mit Siliciumdioxid/Silbernitrat:

7.2.11.1 Silbernitrat, AgNO₃.

7.2.11.2 Silbernitrat/Siliciumdioxid-Adsorbens:

10 g AgNO₃ (7.2.11.1) in 40 ml Wasser lösen und dieses Gemisch in Teilmengen zu 90 g Siliciumdioxid (7.2.5.1) hinzufügen. Das Gemisch schütteln, bis es homogen ist, und 30 min stehen lassen. Das Gemisch bei (70 ± 5) °C in einen Trockenschrank geben. Die Temperatur innerhalb von 5 h von 70 °C auf 125 °C gleichmäßig erhöhen. Das Gemisch 15 h bei 125 °C aktivieren. Das Gemisch in Braunglasflaschen lagern.

7.3 Gaschromatographische Analyse:

Arbeitsgase für die Gaschromatographie/ECD oder MS, von hoher Reinheit und nach den Anforderungen des Herstellers.

7.4 Standards:

Die Substanzen für die internen Standards wählen, deren physikalische und chemische Eigenschaften (wie Extraktionsverhalten, Retentionszeit) denen der zu analysierenden Verbindungen ähnlich sind. ¹³C₁₂-markierte PCBs sollten als interne Standards beim GC-MS-Verfahren für die Beurteilung von Ergebnissen verwendet werden. Die Stabilität der internen Standards regelmäßig prüfen.

ANMERKUNG Zertifizierte PCB-Lösungen und einzelne feste PCB mit zertifizierter Reinheit können von einer begrenzten Anzahl von Lieferanten bezogen werden.

7.4.1 Kalibrierstandards:

Der Kalibrierstandard sollte die folgenden Verbindungen enthalten:

PCB 28	2,4,4'-Trichlorbiphenyl	(CAS-RN 7012-37-5)
PCB 52	2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl	(CAS-RN 35693-99-3)
PCB 101	2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl	(CAS-RN 37680-37-2)
PCB 118	2,3',4,4',5-Pentachlorbiphenyl	(CAS-RN 31508-00-6)

PCB 138	2,2',3,4,4',5'-Hexachlorbiphenyl	(CAS-RN 35056-28-2)
PCB 153	2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl	(CAS-RN 35065-27-1)
PCB 180	2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl	(CAS-RN 35065-29-3)

ANMERKUNG Die Nummern 28, 52, usw. entsprechen den fortlaufenden Nummern von Chlorbiphenylen nach den IUPAC-Nomenklaturregeln für organische Verbindungen.

7.4.2 Interne Standards und Injektionsstandards:

Die als interne Standards und Injektionsstandards zu berücksichtigenden PCB-Kongenere sind nachstehend aufgeführt. Der interne Standard muss der Probe zugesetzt werden. Für die MS-Detektion werden markierte PCB-Kongenere empfohlen.

Bei der Analyse von stark verunreinigten Proben wird oft eine Aliquote des Extrakts für die weitere Reinigung verwendet. Aufgrund der Verwendung von markierten Standards werden die Analysenkosten sehr hoch. In diesem Fall ist es zulässig, den internen Standard in zwei Schritten zuzusetzen. In Schritt 1 werden nicht markierte interne Standards der Probe zugesetzt. In Schritt 2 werden markierte Kongenere der Aliquote des Extrakts, die für die Reinigung verwendet wird, zugesetzt.

Als interner Standard müssen mindestens drei Kongenere, die das Chromatogramm abdecken, verwendet werden.

Als Injektionsstandard können weitere PCB, die nicht in der Probe vorliegen, oder $^{13}\text{C}_{12}$ -markierte PCB, die nicht als interner Standard eingesetzt werden, verwendet werden.

ANMERKUNG Einige PCB-Gemische enthalten bis zu 2,5 % PCB 155.

Als interne Standards werden PCB 30, PCB 143 und PCB 207 empfohlen.

Für eine ECD-Detektion wird aufgrund geringerer Störungen PCB 198 oder PCB 209 als Injektionsstandard empfohlen.

7.4.2.1 Markierte PCB-Kongenere:

PCB 28	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,4,4'-Trichlorbiphenyl	(CAS-RN 208263-76-7)
PCB 52	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl	(CAS-RN 208263-80-3)
PCB 101	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl	(CAS-RN 104130-39-4)
PCB 118	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3',4,4',5-Pentachlorbiphenyl	(CAS-RN 104130-40-7)
PCB 138	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,2',3,4,4',5'-Hexachlorbiphenyl	(CAS-RN 208263-66-5)
PCB 153	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl	(CAS-RN 1855376-58-3)
PCB 180	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl	

7.4.2.2 Nicht markierte PCB-Kongenere:

PCB 29	2,4,5-Trichlorbiphenyl	(CAS-RN 15862-07-4)
PCB 30	2,4,6-Trichlorbiphenyl	(CAS-RN 35693-92-6)
PCB 143	2,2',3,4,5,6'-Hexachlorbiphenyl	(CAS-RN 68194-15-0)
PCB 155	2,2',4,4',6,6'-Hexachlorbiphenyl	(CAS-RN 33979-03-2)

PCB 198	2,2',3,3',4,5,5',6,-Octachlorbiphenyl	(CAS-RN 68194-17-2)
PCB 207	2,2',3,3',4,4',5,6,6'-Nonachlorbiphenyl	(CAS-RN 52663-79-3)
PCB 209	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-Decachlorbiphenyl	(CAS-RN 2051-24-3)

7.4.2.3 PCB-Kongenere für die Überprüfung der chromatographischen Auflösung:

PCB 28	2,4,4'-Trichlorbiphenyl	(CAS-RN 7012-37-5)
PCB 31	2,4',5-Trichlorbiphenyl	(CAS-RN 16606-02-3)

7.5 Herstellung der Standardlösungen:

7.5.1 Herstellung der PCB-Kalibrierstandardlösungen:

Einzelne konzentrierte primäre Standardlösungen von etwa 0,4 mg/ml in *n*-Heptan (7.1.2) herstellen, indem etwa 10 mg jedes Kalibrierstandards (7.4.1) auf 0,1 mg eingewogen und in 25 ml *n*-Heptan gelöst werden.

Geringe Mengen (2 ml bis 10 ml) von solchen einzelnen primären Standardlösungen zu einer gemischten PCB-Standardlösung vereinen.

Wegen der gefährlichen Eigenschaften der zu verwendenden Substanzen werden bevorzugt handelsübliche, vorzugsweise zertifizierte Standardlösungen, verwendet. Hautkontakt vermeiden.

Die Arbeitsstandardlösungen müssen im gleichen Lösemittel wie der Extrakt vorliegen.

Die primären und verdünnten Standardlösungen an einem dunklen Ort bei einer Temperatur von $(5 \pm 3) ^\circ\text{C}$ aufbewahren. Die Lösungen sind mindestens ein Jahr stabil, vorausgesetzt, die Verdampfung des Lösemittels kann vernachlässigt werden.

Die in den gemischten Standardlösungen vorliegenden Komponenten sollten durch die verwendeten gaschromatographischen Säulen vollständig getrennt werden.

7.5.2 Herstellung der Lösungen von internen Standards:

Eine konzentrierte primäre Lösung von internen Standards, die mindestens drei verschiedene Komponenten (7.4.2) enthält, mit einer Konzentration von etwa 0,4 mg/ml in *n*-Heptan (7.1.2) herstellen, indem etwa 10 mg von jedem ausgewählten internen Standard auf 0,1 mg eingewogen und in 25 ml *n*-Heptan gelöst werden. Aus dieser Lösung eine sekundäre Lösung von internen Standards mit einer solchen Konzentration herstellen, dass die zugesetzte Menge im Chromatogramm einen Peak mit einer messbaren Peakfläche oder Peakhöhe (mindestens 10-fache Nachweisgrenze) ergibt.

Wird ein zweistufiges Verfahren bei der GC-MS angewendet, zwei unterschiedliche Lösungen der internen Standards herstellen, wobei eine davon nicht markierte Verbindungen enthält. Die erste Lösung der internen Standards muss mindestens zwei nicht markierte Kongenere und die zweite Lösung mindestens drei markierte Kongenere enthalten.

7.5.3 Herstellung der Lösung des Injektionsstandards:

Eine konzentrierte primäre Injektionsstandardlösung, die mindestens zwei verschiedene Komponenten (7.4.2) enthält, mit einer Konzentration von etwa 0,4 mg/ml in einem geeigneten Lösemittel herstellen, indem etwa 10 mg eines jeden ausgewählten Injektionsstandards auf 0,1 mg eingewogen und in 25 ml gelöst werden. Aus dieser Lösung eine sekundäre Injektionsstandardlösung mit einer solchen Konzentration herstellen, dass die zugesetzte Menge im Chromatogramm einen Peak mit einer messbaren Peakfläche oder Peakhöhe (mindestens 10-fache Nachweisgrenze) ergibt.

8 Geräte

8.1 Extraktions- und Reinigungsverfahren:

Übliche Laborgeräte aus Glas.

Sämtliche Glasgeräte und Materialien, die mit der Probe oder dem Extrakt in Berührung kommen, müssen sorgfältig gereinigt werden.

8.1.1 Probenflaschen, aus Glas, nichtrostendem Stahl oder Aluminium, mit Glasstopfen oder Schraubverschluss und Polytetrafluorethylen-(PTFE-)Dichtung mit geeignetem Fassungsvermögen.

Glas ist nicht für Schlammproben geeignet.

WARNUNG — Aus Sicherheitsgründen dürfen biologisch aktive Schlammproben nicht in einem dicht geschlossenen Behälter gelagert werden.

8.1.2 Schüttelvorrichtung, mit horizontaler Bewegung (200 Hübe bis 300 Hübe je min).

8.1.3 Wasserbad, auf bis zu 100 °C einstellbar.

8.1.4 Scheidetrichter, mit geeignetem Volumen.

8.1.5 Erlenmeyer-Kolben, mit geeignetem Volumen.

8.1.6 Soxhlet-Extraktionsapparat, bestehend aus Rundkolben, z. B. 100 ml, Soxhlet-Extraktoren und Soxhlet-Extraktionshülsen, z. B. 27 mm × 100 mm, senkrechten Kühlern, z. B. 300 mm, Heizgerät.

8.1.7 Verdampfer, nach Kuderna-Danish.

Weitere Verdampfer, z. B. Rotationsverdampfer, dürfen verwendet werden, sofern sich diese als gleichermaßen geeignet erwiesen haben.

8.1.8 Siedesteinchen, Glas oder Porzellanperlen.

8.1.9 Quarzwolle oder silanisierte Glaswolle.

WARNUNG — Beim Arbeiten mit Quarzwolle besteht ein Gesundheitsrisiko durch die Freisetzung feiner Quarzpartikel. Das Einatmen dieser Partikel sollte durch Arbeiten unter einem Abzug und Tragen einer Staubschutzmaske verhindert werden.

8.1.10 Graduierte Reagenzgläser, mit einem Nenn-Fassungsvermögen von 10 ml bis 15 ml und Schliffstopfen.

8.1.11 Chromatographiesäulen:

Chromatographiesäule, aus Glas, 5 mm bis 10 mm Innendurchmesser, Länge z. B. 600 mm.

8.2 Gaschromatograph:

8.2.1 Allgemeines:

Ausgestattet mit einer Kapillarsäule, einem massenspektrometrischen Detektor (MS) oder einem Elektroneneinfangdetektor (ECD) auf der Basis von ^{63}Ni ; die Arbeit mit einer eingekapselten radioaktiven Quelle, wie sie beim ECD vorliegt, erfordert eine Genehmigung entsprechend den jeweils geltenden nationalen Bestimmungen.

Bei Verwendung 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.

8.2.2 Kapillarsäulen, aus Quarzglas, beschichtet mit einer stationären Phase aus 5 % Phenyl-Methylsilicon oder gleichwertige Säulen mit chemisch gebundener Phase. Die chromatographischen Peaks von PCB 28 und PCB 31 müssen für die Integration des PCB 28-Peaks ausreichend aufgelöst werden (Auflösung mindestens 0,5). Im Allgemeinen sollte die Säulenlänge 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 muss zur Bestätigung des erhaltenen Ergebnisses eine zweite Säule verwendet werden, die mit einer mäßig polaren Phase beschichtet ist (z. B. CP-Sil 19, OV 1701³⁾, usw.).

ANMERKUNG Die Retentionszeiten der PCB an verschiedenen Kapillarsäulen sind in Anhang B aufgeführt.

9 Probenlagerung und Probenkonservierung

9.1 Probenlagerung

Grundsätzlich müssen die Proben möglichst rasch nach der Probenahme analysiert werden. Das gilt insbesondere für die Untersuchung mikrobiologisch aktiver Feststoffe.

Falls erforderlich, müssen Schlammproben nach EN ISO 5667-15 gelagert werden.

Getrocknete Proben können an einem dunklen Ort bei Raumtemperatur bis zu einem Monat gelagert werden. Bodenproben müssen nach ISO 18512 gelagert werden.

9.2 Probenvorbehandlung

Die Proben nach EN 16179 unter Beachtung des in Tabelle 3 festgelegten besonderen Trocknungsverfahrens zum Erhalten einer Prüfprobe vorbehandeln, sofern nicht anders festgelegt.

Die Vorbehandlung ist erforderlich, um den Feuchtegehalt zu reduzieren, die Extraktion der PCB zu ermöglichen und die Homogenität zu erhöhen.

Vollständiges Trocknen der Probe ist erforderlich, wenn die Soxhlet-Extraktion angewendet wird oder um die Homogenität zu erhöhen.

Vollständiges Trocknen wird ebenfalls empfohlen, wenn die Probe über einen langen Zeitraum gelagert werden muss.

3) CP-Sil 19, OV 1701 sind Beispiele für geeignete handelsübliche Produkte. Diese Angabe dient nur zur Unterrichtung der Anwender dieses Dokuments und bedeutet keine Anerkennung dieser genannten Produkte durch CEN. Gleichwertige Produkte dürfen verwendet werden, wenn sie nachweisbar zu identischen Ergebnissen führen.

Tabelle 3 — Trocknungsverfahren für Proben unterschiedlicher Matrices für die anschließende Analyse von PCB

Matrix	Trocknungsverfahren			
	Lufttrocknen	Gefriertrocknen (EN ISO 16720)	Na ₂ SO ₄	Kein Trocknen
Schlamm	x	x	x ^a	
Bioabfall (Kompost, Mischabfall)		x	x	x
Boden (z. B. Sand, Ton)	x	x	x	x
^a Na ₂ SO ₄ kann zur Konservierung von hygroskopischem getrocknetem Schlamm verwendet werden.				

10 Durchführung

10.1 Blindwertbestimmung

Eine Blindwertbestimmung unter Einhaltung des angewendeten Verfahrens (ausgewähltes Extraktions- und Reinigungsverfahren) durchführen, wobei die gleiche Menge an Reagenzien, die für die Vorbehandlung, Extraktion, Reinigung und Analyse der Probe zum Einsatz kommt, zu verwenden ist. Die Blindwertbestimmung unmittelbar vor der Analyse der Proben durchführen, um nachzuweisen, dass die Kontamination ausreichend gering ist. Der Blindwert muss weniger als 50 % der niedrigsten Angabegrenze betragen.

10.2 Extraktion

10.2.1 Allgemeines

In Abhängigkeit von der Prüfprobe (Matrix und Feuchtegehalt) ein geeignetes Extraktionsverfahren (siehe Tabelle 4) wählen. Die Extraktionsverfahren 1 (10.2.2) oder 3 (10.2.4) werden empfohlen, wenn es wichtig ist, Aggregate in der Probe aufzubrechen, um die PCB freizusetzen. Bei feuchten Proben sind diese Verfahren anzuwenden, um vorhandenes Wasser zu entfernen. Falls das Lösen der PCB der entscheidende Schritt ist (Abfall und Materialien, die reich an organischen Stoffen sind) und die Probe trocken ist, wird das Extraktionsverfahren 2 (10.2.3) unter Anwendung der Soxhlet-Extraktion empfohlen. Für Schlämme wurde die Anwendbarkeit der Soxhlet-Extraktion nachgewiesen. Wenn Kunststoffe vorhanden sind, ist die Verwendung von Aceton zu vermeiden, weil dies zu einer großen Menge an mitextrahierten Stoffen führt. Da die Proben Aggregate, organische Stoffe und (Kunststoff-)Abfall enthalten können, kann jedoch keine allgemeine Regel aufgestellt werden.

Weitere Extraktionsverfahren, wie z. B. Ultraschallextraktion, Mikrowellenextraktion oder Hochdruck-Flüssigextraktion dürfen unter der Voraussetzung angewendet werden, dass:

- das Laboratorium nachweisen kann, dass die Extraktionseffizienz einem der in dieser Europäischen Norm beschriebenen Extraktionsverfahren 1, 2 oder 3 äquivalent ist, oder
- die Proben eine andere Herangehensweise erfordern, wie vom Laboratorium nachgewiesen ist, und die mit diesen Verfahren erzielten Ergebnisse den in 10.7.4 und 10.8.6 festgelegten Leistungskriterien entsprechen.

ANMERKUNG Bei der Anwendung dieser Europäischen Norm auf einige Abfallarten hat sich der Zusatz von Aceton bei der Soxhlet-Extraktion als wirksam erwiesen.

Die in dieser Europäischen Norm beschriebenen Extraktionsverfahren lassen eine Extraktion von bis zu 20 g trockener Probe zu. Hat die Prüfprobe eine geringe Dichte (d. h. einige Abfälle) oder ist die Probe homogen, kann in Abhängigkeit von dem erwarteten PCB-Gehalt und der Homogenität weniger Probenmaterial verwendet werden. Im Allgemeinen können die folgenden Mengen einer trockenen Probe verwendet werden: 2 g bis 10 g bei Klärschlamm, 2 g bis 20 g bei Boden, 5 g bis 20 g bei Kompost bzw. 2 g bis 20 g bei Bioabfall. Die Probenmenge muss mit einer Messunsicherheit von mindestens 1 % gewogen werden.

Tabelle 4 — Extraktionsverfahren, die auf unterschiedliche Matrices anzuwenden sind

Feuchte- zustand der Prüfprobe	Matrix	Extraktions- mittel	Extraktions- technik	Extraktions- verfahren	Bemerkungen
Trocken	Bodenähnliche Materialien, Schlamm, Bioabfall, Kompost	Aceton/ Petrolether	Schütteln	Extraktionsverfahren 1 (siehe 10.2.2)	
	Schlamm, Bioabfall, Kompost	Petrolether	Soxhlet-Extraktion, Hochdruck-Flüssig-extraktion	Extraktionsverfahren 2 (siehe 10.2.3)	
Feucht	Bodenähnliche Materialien, Bioabfall, Kompost	Aceton/ Petrolether	Schütteln	Extraktionsverfahren 1 (siehe 10.2.2)	Auch anwendbar auf feldfeuchte Proben mit einem Trockenmassegehalt > 75 %.
	Bodenähnliches Material, Bioabfall, Kompost	Aceton/ Petrolether/ NaCl	Schütteln	Extraktionsverfahren 3 (siehe 10.2.4)	

10.2.2 Extraktionsverfahren 1: Proben, bei denen Aceton/Petrolether und Schütteln angewendet werden

Die Prüfprobe in eine Probenflasche (8.1.1) geben. Ein vorgegebenes Volumen der sekundären Lösung des internen Standards (7.4.1) zusetzen. 50 ml Aceton (7.1.1) zur Prüfprobe hinzufügen und durch gründliches Schütteln 30 min extrahieren, um die Aggregate aufzubrechen. Anschließend 50 ml Petrolether (7.1.3) hinzufügen und erneut mindestens 12 h gründlich schütteln. Eine Schüttelvorrichtung mit horizontaler Schüttelbewegung (8.1.2) verwenden, damit die Bewegung des Lösemittels in der Probenflasche möglichst lange (horizontale Position) erfolgt. Nachdem sich die Festphase abgesetzt hat, die überstehende Lösung dekantieren. Die Festphase mit 50 ml Petrolether (7.1.3) waschen und die Lösung erneut dekantieren. Die Extrakte in einem Scheidetrichter (8.1.4) sammeln und das Aceton durch zweimaliges Ausschütteln mit 400 ml Wasser (7.1.5) entfernen. Den Extrakt über wasserfreiem Natriumsulfat (7.1.4) trocknen. Das Natriumsulfat mit Petrolether (7.1.3) spülen und die Spülflüssigkeiten zum Extrakt hinzufügen.

ANMERKUNG Es wurde nachgewiesen, dass Leitungswasser für das Entfernen von Aceton eingesetzt werden kann, da die Zielverbindungen nicht darin enthalten sind.

Dieses Verfahren kann angewendet werden, wenn die Probe bis zu 25 % Wasser enthält. Ist der Wassergehalt der Probe größer als 25 %, so ist dieses Verfahren weniger wirksam, und die Menge an Aceton muss erhöht werden. Das Verhältnis Aceton : Wasser sollte mindestens 9 : 1 betragen. Das Verhältnis Aceton : Petrolether sollte konstant auf 2 : 1 gehalten werden.

Die genaue Menge an internem Standard, der in allen Extraktionsverfahren zugesetzt wird, muss so gewählt sein, dass dessen Konzentration im Endextrakt unter den Arbeitsbereich des Messverfahrens fällt. Die übliche Konzentration der einzelnen internen Standards im Endextrakt ist 0,1 µg/ml. Um die Gesamtprobe „anzufeuchten“, wird eine Mindestmenge von 100 µl an internem Standard empfohlen.

In Matrices mit einem hohen Gehalt an organischen Substanzen (z. B. einige Schlämme) können längere Extraktionsverfahren erforderlich sein. Für diese Proben ist möglicherweise das Extraktionsverfahren 2 (10.2.3) zu bevorzugen.

10.2.3 Extraktionsverfahren 2: Proben, bei denen Soxhlet angewendet wird

Die Prüfprobe in eine Extraktionshülse (8.1.6) geben. Dem Extraktionsgefäß ein vorgegebenes Volumen der sekundären Lösung des internen Standards (7.4.2) und etwa 70 ml des Extraktionslösemittels (7.1.2) zusetzen. Die Probe mithilfe des Soxhlet-Extraktionsapparats (8.1.6) extrahieren. Die Dauer der Extraktion sollte ausgehend von mindestens 100 Extraktionszyklen berechnet werden.

Ist die Probe hygroskopisch und wurde diese nicht direkt vor der Analyse getrocknet, Na₂SO₄ der Prüfprobe zusetzen, um ein rieselfähiges Material zu erhalten.

Hochdruck-Flüssigextraktion darf ebenfalls angewendet werden.

10.2.4 Extraktionsverfahren 3: Proben, bei denen Aceton/Petrolether/Natriumchlorid und Schütteln angewendet werden

Eine Probemenge nehmen und in eine 1-l-Probenflasche (8.1.1) geben. Eine vorgegebene Menge der sekundären Lösung des internen Standards (7.4.2) zusetzen. Falls die Probe trocken ist, 50 ml Wasser hinzufügen. Bei feuchten Proben wird die Menge an Wasser, die zuzufügen ist, nach Gleichung (1) berechnet:

$$m_w = 50 - \frac{m_E \cdot m_{H_2O}}{100} \quad (1)$$

Dabei ist

m_w die zuzufügende Masse an Wasser, angegeben in Gramm (g);

m_E die Masse an durchgesiebter Probe, angegeben in Gramm (g);

m_{H_2O} der Wassergehalt der Probe nach EN 15934, angegeben in Prozent (%).

40 g Natriumchlorid (7.1.6), 100 ml Aceton (7.1.1) und 50 ml Petrolether (7.1.3) zu den angefeuchteten Proben geben, die Probenflasche verschließen und auf der Schüttelvorrichtung (8.1.2) mindestens 12 h schütteln.

Die organische Phase muss, falls erforderlich, in einer Zentrifuge mit verschließbaren Zentrifugengläschen abgetrennt werden. Den Extrakt in einem 1-l-Scheidetrichter sammeln und das Aceton durch zweifaches Schütteln mit 400 ml Wasser (7.1.5) entfernen. Den Extrakt über wasserfreiem Natriumsulfat (7.1.4) trocknen und den getrockneten Extrakt in den Verdampfer (8.1.7) überführen. Das Natriumsulfat mit Petrolether (7.1.3) spülen und die Spülflüssigkeit zum Extrakt hinzufügen.

10.3 Einengen

Dem Extrakt ein Siedesteinchen (8.1.8) zugeben und ihn mit einem Verdampfer (8.1.7) auf etwa 10 ml einengen. Den eingengten Extrakt in ein graduiertes Reagenzglas (8.1.10) überführen und mithilfe eines schwachen Stromes von Stickstoff oder einem anderen inerten Gas bei Raumtemperatur auf 1 ml einengen. Falls Reinigungsverfahren H angewendet wird, ist kein Einengen erforderlich. Das Endvolumen des Extrakts aufzeichnen.

Bei der Analyse von hochkontaminierten Proben wird für die weitere Reinigung eine Aliquote verwendet. Den Anteil *f* des Extrakts, der für die weitere Reinigung verwendet wird, ermitteln. Falls nicht markierte Kongenere als der Probe hinzugefügter interner Standard verwendet wurden, eine vorgegebene Menge der sekundären Lösung des internen Standards, die ¹³C₁₂-Kongenere enthält, hinzufügen.

Um Verluste der flüchtigsten PCB zu vermeiden, darf nicht bis zur völligen Trockne eingeeengt werden. Es ist empfehlenswert, eine kleine Menge (einen Tropfen) der Keeper-Substanz (7.1.7) zuzusetzen.

10.4 Reinigen des Extrakts

10.4.1 Allgemeines

Das Reinigen muss angewendet werden, wenn Verbindungen vorliegen, die die interessierenden PCB-Kongenere im Gaschromatogramm stören können, oder falls diese Verbindungen das GC-Verfahren beeinflussen können (d. h. Kontamination des chromatographischen Systems). Sofern keine oder nur vernachlässigbare Störsubstanzen vorliegen, ist keine Reinigung erforderlich. Zur Wahl des Reinigungsverfahrens in Abhängigkeit von den zu entfernenden Substanzen muss Tabelle 5 herangezogen werden. Müssen polare Verbindungen entfernt werden, ist besonders auf die Wiederfindungsraten der niedrig chlorierten PCB zu achten.

Tabelle 5 — Reinigungsverfahren

Verfahren	Reinigung	Zur Entfernung von	Geeignet für	Bemerkungen
Reinigungs- verfahren A	Aluminiumoxid	Polaren Verbindungen		Schwierig, den Wassergehalt einzustellen und diesen konstant zu halten
Reinigungs- verfahren B	Kieselgel	Polaren Verbindungen		Vorsicht: manche Chargen von Kieselgel können niedrige Konzentrationen an PCB aufweisen
Reinigungs- verfahren C	Gelpermeation	Hochmolekularen Verbindungen, Fetten	MS	
Reinigungs- verfahren D	Florisil®	Polaren Verbindungen		Nach dieser Reinigung ist eine Analyse von Pestiziden möglich
Reinigungs- verfahren E	H ₂ SO ₄ /Siliciumdioxid NaOH	Polaren Verbindungen, PAK, Fetten		Besonders geeignet für fetthaltige Proben
Reinigungs- verfahren F	Benzensulfonsäure/- Schwefelsäure	Polaren Verbindungen, (Poly)aromaten, Basen, Heteroverbindungen, Öl		Besonders geeignet für Proben mit hohen Konzentrationen an Mineralöl
Reinigungs- verfahren G	DMF/Hexan	Aliphatischen Kohlenwasserstoffen, Fetten, Öl	MS	
Reinigungs- verfahren H	H ₂ SO ₄ (konz.)	Fetten		
Reinigungs- verfahren I	TBA	Schwefel	ECD	

Verfahren	Reinigung	Zur Entfernung von	Geeignet für	Bemerkungen
Reinigungs- verfahren J	Cu	Schwefel + organischen schwefelhaltigen Verbindungen	ECD	
Reinigungs- verfahren K	AgNO ₃ /Siliciumdioxid	Schwefel + polaren Verbindungen	ECD	Auch für die MS anwendbar

Bevor die Reinigung auf die eigentlichen Proben angewendet wird, muss das Labor sicherstellen, dass die Wiederfindungsraten für alle zutreffenden Kongenere (einschließlich interne Standards) nach Anwendung des Reinigungsverfahrens für einen Standard mindestens 80 % betragen.

Weitere Reinigungsverfahren dürfen ebenfalls verwendet werden, vorausgesetzt, die Störpeaks im Chromatogramm werden dadurch entfernt und die Wiederfindungsraten für alle zutreffenden Kongenere (einschließlich interne Standards) nach Anwendung des Reinigungsverfahrens betragen mindestens 80 %.

Der in 10.3 oder einem vorangehenden Reinigungsschritt erhaltene Extrakt muss quantitativ ins Reinigungssystem überführt werden; alternativ darf eine Aliquote verwendet werden.

10.4.2 Reinigungsverfahren A — Aluminiumoxid

Eine Adsorptionssäule vorbereiten, indem ein kleiner Pfropfen Quarzwolle (8.1.9) in die Chromatographiesäule (8.1.11) hineingebracht wird und diese mit $(2,0 \pm 0,1)$ g Aluminiumoxid (7.2.1.1) trocken gepackt wird.

Den Extrakt in die trocken gepackte Adsorptionssäule überführen. Das Reagenzglas zweimal mit 1 ml Petrolether (7.1.3) spülen und die Spülflüssigkeiten mit derselben Pipette in die Säule überführen, sobald die Flüssigkeit den oberen Rand der Säulenpackung erreicht hat. Mit etwa 20 ml Petrolether eluieren. Das gesamte Eluat auffangen.

Dem Eluat wird Keeper-Substanz (7.1.7) zugegeben, anschließend wird das Eluat auf das gewünschte Volumen eingengt (siehe 10.3).

Wird eine neue Charge an Aluminiumoxid verwendet, muss das Volumen an Lösemittel, das zum vollständigen Eluieren der festgelegten PCB-Kongenere aus der Säule erforderlich ist, mithilfe einer geeigneten PCB-Standardlösung bestimmt werden.

Alternativ dürfen handelsübliche Einwegkartuschen mit Aluminiumoxid verwendet werden, wenn diese sich als geeignet erweisen. Eine Säule gilt als geeignet, wenn die Leistungsfähigkeit des Verfahrens dem Abschnitt 8.2.2 entspricht.

10.4.3 Reinigungsverfahren B — Kieselgel

Glaswolle (8.1.9) und 10 g Kieselgel (7.2.2.2) in die Chromatographiesäule (8.1.11) hineinbringen. Anschließend 1 cm Natriumsulfat (7.1.4) darauf schichten und mit 20 ml Petrolether (7.1.3) konditionieren. Den Extrakt auf die Säule geben, wenn das Lösemittelgemisch auf etwa 0,5 cm über der Säulenpackung abgesunken ist.

Die Elution wird mit insgesamt 100 ml Petrolether (7.1.3) durchgeführt. Dem Eluat wird Keeper-Substanz (7.1.7) zugegeben, anschließend wird das Eluat auf das gewünschte Volumen eingengt (siehe 10.3).

10.4.4 Reinigungsverfahren C — Gelpermeationschromatographie

Der Extrakt wird mithilfe eines schwachen Stickstoffstromes vorsichtig eingengt. Der Rückstand wird sofort in 5 ml des Lösemittelgemisches [Ethylacetat (7.2.3.2) und Cyclohexan (7.2.3.3) (1 + 1)] gelöst. Der aufgelöste Rückstand wird auf die GPC-Säule gegeben.

Das Lösemittelgemisch für GPC wird zur Elution verwendet.

Empfohlene Einstellungen des GPC-Systems:

- Durchfluss: 5 ml/min;
- Volumen der Probenschleife: 5 ml;
- erste Fraktion: 120 ml (24 min);
- PAK-Elution: 155 ml (31 min);
- letzte Fraktion: 20 ml (4 min).

Die Elutionsvolumina der ersten Fraktion, des Eluats und der letzten Fraktion sind als empfohlene Werte anzusehen und müssen regelmäßig mit der Mehrkomponenten-PCB-Standardlösung geprüft werden.

Dem Eluat wird Keeper-Substanz (7.1.7) zugegeben, anschließend wird das Eluat auf das gewünschte Volumen eingengt (siehe 10.3).

ANMERKUNG Im Laufe der Verwendung der Gelpermeationssäule kann eine geringe Veränderung des aufzufangenden Volumens eintreten. Das lässt sich an der Abnahme der Wiederfindungsraten der internen Standards erkennen. Ist das der Fall, kann eine Neueinstellung des Probenvolumens erforderlich sein.

10.4.5 Reinigungsverfahren D — Florisil®

In einer Chromatographiesäule (8.1.11) 5 mm Natriumsulfat (7.1.4), 1,5 g Florisil (7.2.4.1) und nochmals 5 mm Natriumsulfat aufeinander schichten. Um das Gemisch zu fixieren, Glaswolle (8.1.9) darauf geben. Die Säule mit etwa 50 ml Isooctan (7.2.4.2) spülen. Den Extrakt auf die Säule geben. Das Extraktionsglas/-gefäß zweimal mit 1 ml Isooctan/Toluol (95/5) (7.2.4.3) spülen und die Spüllösungen auf die Säule geben. Anschließend mit 7 ml Isooctan/Toluol eluieren. Dem Eluat wird ein Tropfen Keeper-Substanz (7.1.7) zugegeben und anschließend wird das Eluat auf das gewünschte Volumen eingengt (siehe 10.3).

10.4.6 Reinigungsverfahren E — Siliciumdioxid/H₂SO₄ und Siliciumdioxid/NaOH

Die kombinierte Phase Siliciumdioxid/H₂SO₄ und Siliciumdioxid/NaOH ist für die Entfernung von polaren Verbindungen, polycyclischen aromatischen Verbindungen und Triglyceriden effektiv.

Eine Adsorptionssäule vorbereiten, indem nacheinander 1 g Siliciumdioxid/NaOH (7.2.5.4), 5 g Siliciumdioxid/H₂SO₄ (7.2.5.2) und 2 g Natriumsulfat (7.1.4) in eine saubere Chromatographiesäule (8.1.11) gegeben werden. Eine ausreichende Menge an *n*-Hexan (7.2.5.5) hinzufügen und eluieren, bis die Oberkante der *n*-Hexan-Phase die Oberkante der Natriumsulfat-Schicht erreicht. Den Extrakt oben auf die Natriumsulfat-Schicht geben und in diese Schicht eindringen lassen. Mit etwa 60 ml *n*-Hexan eluieren und die gesamte *n*-Hexan-Fraktion auffangen. Dem Eluat wird ein Tropfen Keeper-Substanz (7.1.7) zugegeben und anschließend wird das Eluat auf das gewünschte Volumen eingengt (siehe 10.3).