

DIN EN 16190

ICS 13.030.01; 13.080.10

Entwurf

Einsprüche bis 2017-12-27
Vorgesehen als Ersatz für
DIN CEN/TS 16190
(DIN SPEC 91267):2012-05

**Boden, behandelter Bioabfall und Schlamm –
Bestimmung von Dioxinen und Furanen sowie Dioxin-vergleichbaren
polychlorierten Biphenylen mittels Gaschromatographie und
hochauflösender massenspektrometrischer Detektion (HR GC-MS);
Deutsche und Englische Fassung prEN 16190:2017**

Soil, treated biowaste and sludge –

Determination of dioxins and furans and dioxin-like polychlorinated biphenyls by gas chromatography with high resolution mass selective detection (HR GC-MS);

German and English version prEN 16190:2017

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 91 Seiten

DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN 16190:2017) 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 beigelegt. 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 5725-2 siehe DIN ISO 5725-2

Änderungen

Gegenüber DIN CEN/TS 16190 (DIN SPEC 91267):2012-05 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Aktualisierung der normativen Verweisungen;
- b) neuer Abschnitt 3 „Begriffe“;
- c) neuer Abschnitt 11 „Darstellung der Ergebnisse“;
- d) neue Daten für die Wiederholpräzision und die Vergleichpräzision wurden hinzugefügt;
- e) alle Abschnitte wurden redaktionell überarbeitet.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

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

Boden, behandelter Bioabfall und Schlamm — Bestimmung von Dioxinen und Furanen sowie Dioxin-vergleichbaren polychlorierten Biphenylen mittels Gaschromatographie und hochauflösender massenspektrometrischer Detektion (HR GC-MS)

Soil, treated biowaste and sludge — Determination of dioxins and furans and dioxin-like polychlorinated biphenyls by gas chromatography with high resolution mass selective detection (HR GC-MS)

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	7
3 Begriffe	7
4 Abkürzungen	7
5 Kurzbeschreibung	8
6 Reagenzien	8
6.1 Chemikalien	8
6.2 Standards	8
7 Geräte und Materialien	9
8 Probenlagerung und Probenvorbehandlung	10
8.1 Probenlagerung	10
8.2 Probenvorbehandlung	10
9 Extraktion und Reinigung	11
9.1 Allgemeines	11
9.2 Extraktion	11
9.3 Reinigung	12
9.3.1 Allgemeines	12
9.3.2 Gelpermeationschromatographie	13
9.3.3 Mehrschichtsäule	13
9.3.4 Schwefelsäurebehandlung	13
9.3.5 Aktivkohlesäule	13
9.3.6 Aluminiumoxidsäule	13
9.3.7 Entfernen von Schwefel	13
9.4 Endkonzentration des gereinigten Probenextrakts	13
9.5 Hinzugabe des Wiederfindungsstandards	14
10 HRGC/HRMS-Analyse	14
10.1 Allgemeines	14
10.2 Gaschromatographische Analyse	14
10.3 Massenspektrometrische Detektion	15
10.4 Mindestanforderungen an die Identifizierung von PCDF/PCDD und PCB	16
10.5 Mindestanforderungen an die quantitative Bestimmung von PCDF/PCDD und PCB	17
10.6 Kalibrierung des HRGC/HRMS-Systems	18
10.6.1 Allgemeines	18
10.6.2 Kalibrierung für 2,3,7,8-Kongeneren	18
10.6.3 Kalibrierung für Summe homologer Gruppen	19
10.7 Quantitative Bestimmung der HRGC/HRMS-Ergebnisse	19
10.7.1 Quantitative Bestimmung der Konzentrationen von 2,3,7,8-Kongeneren	19
10.7.2 Quantitative Bestimmung der Wiederfindungsraten von ¹³ C-markierten Standards	20
10.7.3 Quantitative Bestimmung der Summe homologer Gruppen	20
10.7.4 Berechnung des Toxizitätsäquivalents	21

10.7.5	Berechnung der Nachweisgrenze und der Bestimmungsgrenze	21
11	Angabe der Ergebnisse	22
12	Präzision	22
13	Analysenbericht	22
Anhang A (informativ) Toxizitätsäquivalenzfaktor (TEF)		23
Anhang B (informativ) Beispiele für Extraktions- und Reinigungsverfahren		25
B.1	Beispiel A	25
B.1.1	Allgemeines	25
B.1.2	Chemikalien	25
B.1.3	Durchführung	26
B.2	Beispiel B: Zulässige Reinigungsverfahren	31
Anhang C (informativ) Ausführungsbeispiele für die GC/HRMS-Bestimmung — Beispiel		33
C.1	Allgemeines	33
C.2	Gaschromatographische Analyse	33
C.3	Massenspektrometrische Detektion	34
Anhang D (informativ) Daten für die Wiederhol- und Vergleichpräzision		37
D.1	Im Ringversuch verwendete Materialien	37
D.2	Ergebnisse des Ringversuches	37
D.3	Berechnung von Toxizitätsfaktoren auf der Grundlage von Ringversuchsdaten	42
Literaturhinweise		44

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN 16190:2017) 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 CEN/TS 16190:2012 ersetzen.

Dieses Dokument wurde unter einem Normungsauftrag erarbeitet, der durch die Europäische Kommission und die Europäische Handelsorganisation an CEN erteilt wurde.

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

Es gibt zwei Gruppen verwandter chlorierter aromatischer Ether, die polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxine (PCDD) und die polychlorierten Dibenzofurane (PCDF); sie bestehen aus insgesamt 210 Einzelsubstanzen (Kongenere): 75 PCDD und 135 PCDF.

Eine Gruppe chlorierter aromatischer Verbindungen, die derjenigen der polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxine (PCDD) und der polychlorierten Dibenzofurane (PCDF) ähnlich ist, sind die polychlorierten Biphenyle (PCB), die 209 Einzelsubstanzen umfassen.

PCDD und PCDF können bei der Verbrennung organischer Stoffe entstehen; sie treten außerdem als unerwünschte Nebenprodukte bei der Herstellung oder Weiterverarbeitung chlorierter organischer Chemikalien auf. Auf diesen Emissionswegen und durch Verwendung kontaminierter Materialien gelangen PCDD/PCDF in die Umgebung. In sehr geringen Konzentrationen sind sie eigentlich ständig präsent. Die 2,3,7,8-substituierten Kongenere sind toxikologisch signifikant. Toxikologisch bedeutend weniger signifikant als die tetrachlorierten bis octachlorierten Dibenzo-*p*-dioxine/Dibenzofurane sind die 74 monochlorierten bis trichlorierten Dibenzo-*p* dioxine/Dibenzofurane.

PCB wurden über einen Zeitraum von etwa 50 Jahren bis Ende der 1990er Jahre für unterschiedliche Verwendungszwecke in offenen und geschlossenen Systemen hergestellt, z. B. als Isolierstoffe oder Dielektrika in Kondensatoren und Transformatoren, als spezielle Hydraulikflüssigkeiten, als Weichmacher in Dichtstoffen. Weltweit wurde mehr als eine Million Tonnen PCB produziert.

PCDD/PCDF und PCB werden im Verlauf von thermischen Verfahren, z. B. bei der Abfallverbrennung, freigesetzt. Im Jahr 1997 legte eine Expertengruppe der Weltgesundheitsorganisation (WHO) Toxizitätsäquivalenzfaktoren (TEF) für PCDD sowie für 12 PCB — die dioxinähnlichen PCB — fest (siehe Anhang A). Diese 12 dioxinähnlichen PCB bestehen aus vier Nicht-*ortho*-PCB und acht Mono-*ortho*-PCB (kein oder nur ein Chloratom in 2-, 2', 6- und 6'-Stellung) mit einer planaren oder überwiegend planaren Struktur. Dioxinähnliches PCB kann erheblich zum Gesamt-WHO-TEQ beitragen.

Das in dieser Europäischen Norm beschriebene Verfahren sollte nur von Fachpersonal durchgeführt werden, das im Umgang mit hochgiftigen Verbindungen geschult ist.

Diese Europäische Norm ist für verschiedene Arten von Matrices anwendbar und für kommunalen Klärschlamm validiert (siehe auch Anhang A für die Ergebnisse der Validierung).

WARNUNG — Die 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

Dieser Europäische Norm-Entwurf legt ein Verfahren fest zur quantitativen Bestimmung von 17 2,3,7,8-chlorsubstituierten Dibenzo-*p*-dioxinen und Dibenzofuranen sowie dioxinähnlichen polychlorierten Biphenylen in Schlamm, behandeltem Bioabfall und Boden mittels flüssigchromatographischer Reinigungsverfahren und GC/HRMS.

Die nach dieser Europäischen Norm zu bestimmenden Analyten enthält Tabelle 1.

Tabelle 1 — Analyten und deren Abkürzungen

Substanz	Abkürzung
Tetrachlordibenzo- <i>p</i> -dioxin	TCDD
Pentachlordibenzo- <i>p</i> -dioxin	PeCDD
Hexachlordibenzo- <i>p</i> -dioxin	HxCDD
Heptachlordibenzo- <i>p</i> -dioxin	HpCDD
Octachlordibenzo- <i>p</i> -dioxin	OCDD
Tetrachlordibenzofuran	TCDF
Pentachlordibenzofuran	PeCDF
Hexachlordibenzofuran	HxCDF
Heptachlordibenzofuran	HpCDF
Octachlordibenzofuran	OCDF
polychloriertes Biphenyl	PCB
Trichlorbiphenyl	TCB
Tetrachlorbiphenyl	TeCB
Pentachlorbiphenyl	PeCB
Hexachlorbiphenyl	HxCB
Heptachlorbiphenyl	HpCB
Decachlorbiphenyl	DecaCB

Die Nachweisgrenze hängt von der Art der Probe, vom Kongener, von den verwendeten Geräten und von der Qualität der zur Extraktion und zur Reinigung (Clean-up) verwendeten Chemikalien ab. Unter den in dieser Europäischen Norm festgelegten Bedingungen können Nachweisgrenzen erreicht werden, die besser als 1 ng/kg (angegeben als Trockenmasse) sind.

Dieses Verfahren ist „leistungsbasiert“. Es ist zulässig, das Verfahren abzuändern, wenn alle für dieses Verfahren angegebenen Leistungskriterien erfüllt sind.

ANMERKUNG Grundsätzlich kann dieses Verfahren auch auf Sedimente, mineralische Abfälle und Pflanzen angewendet werden. Der Anwender dieser Europäischen Norm ist dafür verantwortlich, die Anwendung für diese Matrices zu validieren. Für Messungen komplexer Matrices, wie z. B. an Pflanzen adsorbierte Flugasche, kann eine erweiterte Reinigung erforderlich sein. Dies kann auch für Sedimente und mineralische Abfälle zutreffen.

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*

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

interner Standard

$^{13}\text{C}_{12}$ -markiertes 2,3,7,8-PCDD/PCDF-Analogon, das den Proben vor der Extraktion zugesetzt wird und anhand dessen die Konzentrationen der nativen PCDD und PCDF berechnet werden

[QUELLE: ISO 18073:2004, 3.1.5]

3.2

Wiederfindungsstandard

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

[QUELLE: ISO 18073:2004, 3.1.12]

4 Abkürzungen

I-TEF NATO/CCMS	Der im Jahr 1988 vom NATO-CCMS vorgeschlagene internationale Toxizitätsäquivalenzfaktor (ausführliche Beschreibung siehe Anhang A).
I-TEQ	Das internationale Toxizitätsäquivalent, das erhalten wird durch Multiplizieren der bestimmten Masse mit dem entsprechenden I-TEF, einschließlich PCDD und PCDF (ausführliche Beschreibung siehe Anhang A). Sollte nur zum Vergleich mit älteren Daten verwendet werden.
PCDD/PCDF oder PCDD/F	polychlorierte Dibenzo- <i>p</i> -dioxine/Dibenzofurane
WHO-TEF	Toxizitätsäquivalenzfaktor, der im Jahr 2005 von der WHO vorgeschlagen wurde (ausführliche Beschreibung siehe Anhang A).
WHO-TEQ	Das Toxizitätsäquivalent, das erhalten wird durch Multiplizieren der bestimmten Masse mit dem entsprechenden WHO-TEF, einschließlich PCDD, PCDF und PCB (ausführliche Beschreibung siehe Anhang D). Zur Unterscheidung der unterschiedlichen Verbindungsklassen sollten WHO-TEQ _{PCB} bzw. WHO-TEQ _{PCDD/F} verwendet werden.

5 Kurzbeschreibung

Diese Europäische Norm beruht auf der Anwendung von Gaschromatographie/Massenspektrometrie in Verbindung mit dem Isotopenverdünnungsverfahren, um die Trennung, den Nachweis und die quantitative Bestimmung von PCDD/PCDF und dioxinähnlichem PCB in Schlämmen, Bioabfällen und Böden zu ermöglichen. Für das Isotopenverdünnungsverfahren werden 17 markierte PCDD/F- und 12 markierte interne PCB-Standards verwendet. Die Extrakte für die GC-MS-Messungen enthalten einen oder zwei Wiederfindungsstandards. Die gaschromatographischen Parameter bieten Informationen, die eine Identifizierung von Kongeneren (Stellung der Chlor-Substituenten) ermöglichen, wogegen die massenspektrometrischen Parameter eine Unterscheidung zwischen Isomeren mit unterschiedlicher Anzahl von Chlor-Substituenten sowie zwischen Dibenzo-*p*-dioxinen, Furanen und PCB ermöglichen.

Vor der Extraktion und der HRGC/HRMS-Messung werden $^{13}\text{C}_{12}$ -markierte PCDD/F- und PCB-Kongeneren hinzugegeben. Verluste während der Extraktion und der Reinigung werden nachgewiesen und kompensiert, indem diese hinzugefügten Kongeneren als interne Standards zur quantitativen Bestimmung in Verbindung mit unmittelbar vor der HRGC/HRMS-Analyse hinzugegebenen Wiederfindungsstandards verwendet werden. Für die Bestimmung dieser Substanzen ist es erforderlich, PCB von PCDD/PCDF zu trennen und umgekehrt.

Hauptzweck der Reinigung des Probenrohextrakts ist die Beseitigung von Probenmatrixkomponenten, die das Trennverfahren überlasten und die quantitative Bestimmung stören oder auf sonstige Weise die Durchführung des Verfahrens der Identifizierung und quantitativen Bestimmung sowie die Trennung von PCDD/F von dioxinähnlichem PCB stark beeinträchtigen können. Darüber hinaus wird so die Anreicherung der Analyten im endgültigen Probenextrakt erreicht. Die Extraktionsverfahren beruhen in der Regel auf der Soxhlet-Extraktion oder gleichwertigen Verfahren zur Extraktion getrockneter, vorzugsweise gefriergetrockneter Proben. Die Probenreinigung erfolgt üblicherweise mittels Mehrsäulen-Flüssigchromatographie unter Verwendung unterschiedlicher Adsorptionsmittel. Die Bestimmung von PCDD/F und PCB beruht auf einer quantitativen Bestimmung mittels Isotopenverdünnung unter Anwendung von HRGC/HRMS.

6 Reagenzien

6.1 Chemikalien

Die zur Extraktion und zur Reinigung verwendeten Lösemittel müssen von Pestizidqualität oder gleichwertiger Reinheit sein und auf Blindwerte überprüft werden. Adsorptionsmittel wie Aluminiumoxid, Kieselgel, Kieselgur usw. zur Reinigung müssen analysenrein oder reiner sein und gegebenenfalls vorgereinigt und aktiviert werden.

ANMERKUNG Eine genaue Auflistung der Lösemittel und Chemikalien ist in Anhang B enthalten.

6.2 Standards

- ^{13}C -Aufstocklösung für PCDD/F (interner Standard);
- ^{13}C -Aufstocklösung für PCB (interner Standard);
- Kalibrierlösungen PCDD/F;
- Kalibrierlösungen PCB;
- Wiederfindungsstandard PCDD/F;
- Wiederfindungsstandard PCB.

ANMERKUNG Beispiele für die Konzentrationen der Standardlösungen werden in Anhang B gegeben.

7 Geräte und Materialien

Die nachstehend aufgeführten Geräte und Materialien sind die Mindestanforderungen für eine „konventionelle“ Probenbehandlung mittels Soxhlet-Extraktion und säulenchromatographischer Reinigung. Bei anderen Verfahren der Probenextraktion und -reinigung können zusätzliche Geräte und Materialien erforderlich sein.

7.1 Geräte zur Probenvorbereitung:

7.1.1 Labor-Abzugshaube, die ausreichend groß ist, um die nachstehend aufgeführten Geräte zur Probenvorbereitung abzudecken.

7.1.2 Exsikkator.

7.1.3 Waagen, eine Analysenwaage, mit der 0,1 mg eingewogen werden kann, und eine oberhalbige Waage, mit der 10 mg eingewogen werden können.

7.2 Soxhlet-Extraktionsapparat:

7.2.1 Soxhlet-Aufsatz, Innendurchmesser 50 mm, Fassungsvermögen 150 ml oder 250 ml, mit einem 500 ml fassenden Rundkolben.

7.2.2 Extraktionshülse, 43 mm × 123 mm, passend zum Soxhlet-Aufsatz.

7.2.3 Halbkugelförmiger Heizmantel für den 500 ml fassenden Rundkolben.

7.3 Reinigungsvorrichtung:

7.3.1 Einmalpipetten, entweder Einmal-Pasteur-Pipetten oder serologische Einmalpipetten.

7.3.2 Chromatographiesäulen aus Glas der folgenden Größen:

- Länge 150 mm, Innendurchmesser 8 mm, mit grober Glasfritte oder Glaswollestopfen, 250-ml-Behälter und Glas- oder Polytetrafluorethylen-PTFE-)Absperrventil;
- Länge 200 mm, Innendurchmesser 15 mm, mit grober Glasfritte oder Glaswollestopfen, 250-ml-Behälter und Glas- oder PTFE-Absperrventil;
- Länge 300 mm, Innendurchmesser 25 mm, mit grober Glasfritte oder Glaswollestopfen, 300-ml-Behälter und Glas- oder PTFE-Absperrventil.

7.3.3 Ofen, der eine Temperatur im Bereich von 105 °C bis 450 °C zum Wärmebehandeln und Lagern von Absorptionsmitteln konstant (± 5 °C) halten kann.

7.4 Vorrichtung zum Einengen:

7.4.1 Rotationsverdampfer, mit Wasserbad mit veränderlicher Temperatur und:

- Vakuumquelle für den Rotationsverdampfer mit Absperrventil am Verdampfer und mit Vakuummeter;
- Umlaufwasserpumpe und Kühler zur Bereitstellung von Kühlwasser mit einer Temperatur von (9 ± 4) °C (bei Verwendung von Leitungswasser zum Kühlen des Verdampfers werden große Mengen von Wasser verschwendet, und die Leistung kann aufgrund der schwankenden Wassertemperatur und schwankender Drücke inkonsistent sein);
- Rundkolben, 100 ml und 500 ml oder größer, mit Anschlussstück aus geschliffenem Glas für den Rotationsverdampfer.

7.4.2 Stickstoffausblasvorrichtung, mit einem im Bereich von 30 °C bis 60 °C regelbaren Wasserbad oder einem erwärmten Strom von Stickstoff oder einem anderen geeigneten inerten Gas in einer Abzugshaube.

7.4.3 Kuderna-Danish¹⁾-Konzentrator.

7.4.4 Probenfläschchen, folgende Arten:

- Braunglas, angegebenes Fassungsvermögen 2 ml bis 5 ml, mit Schraubkappe mit PTFE-Auskleidung;
- Glas, 0,3 ml, konisch, mit Schraubkappe mit PTFE-Auskleidung oder mit Bördelkappe.

7.5 Sonstige Geräte:

7.5.1 Gaschromatograph, ausgerüstet mit einem Splitlos- oder On-Column- oder temperaturprogrammierten Injektionsblock zur Verwendung mit Kapillarsäulen und mit einem Ofentemperaturprogramm, das ein isothermes Verweilen ermöglicht.

7.5.2 GC-Säule für PCDD/PCDF und isomerspezifisch für 2,3,7,8-TCDD (z. B. Quarzkapillarsäule mit gebundener Phase aus 5 % Phenyl-, 94 % Methyl-, 1 % Vinylsilicon und einer Länge von 60 m, einem Innendurchmesser von 0,32 mm, einer Filmdicke von 0,25 µm,).

7.5.3 Massenspektrometer mit 28-eV- bis 80-eV-Elektronenstoßionisation, das in der Lage ist, mindestens 12 genaue Massen bei hoher Auflösung (> 10 000) über einen Zeitraum von etwa 1 s wiederholt selektiv zu überwachen.

7.5.4 Datensystem, das in der Lage ist, massenspektrometrische Daten zu erfassen, aufzuzeichnen und zu speichern.

8 Probenlagerung und Probenvorbehandlung

8.1 Probenlagerung

Die Proben sollten in geeigneten Behältern mit geeignetem Verschlussmaterial wie z. B. Polytetrafluorethylen (PTFE) gelagert werden. Einzufrierende Proben dürfen in Aluminiumbehältern gelagert werden, die durch Erwärmen auf 450 °C über mindestens 4 h oder durch Spülen mit einem nicht chlorierten Lösemittel vorgereinigt wurden.

Die Proben sollten kühl (< 8 °C) und im Dunkeln aufbewahrt werden. Die Probenvorbehandlung sollte innerhalb von 3 Tagen nach Probenahme erfolgen. Alternativ dürfen Proben direkt nach der Probenahme eingefroren (–18 °C) werden und bis zur Probenvorbehandlung eingefroren bleiben.

8.2 Probenvorbehandlung

Sofern nicht anders vorgeschrieben, sollten Trocknung und Homogenisierung nach EN 16179 erfolgen. Das gemahlene Material in einem Exsikkator oder einem fest verschlossenen Glasbehälter lagern.

Die Bestimmung des Wassergehalts muss nach EN 15934 erfolgen.

1) Kuderna Danish 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.

9 Extraktion und Reinigung

9.1 Allgemeines

In dieser Europäischen Norm sind die zu erfüllenden Mindestanforderungen an die Extraktion und die Reinigung sowie entsprechende Ausführungsbeispiele beschrieben. Der Analytiker darf jedes der nachstehend und in Anhang C beschriebenen Verfahren oder geeignete alternative Verfahren anwenden.

Die Bestimmung von PCDD/PCDF basiert auf der quantitativen Bestimmung mittels des Isotopenverdünnungsverfahrens unter Anwendung von HRGC/HRMS. Zu unterschiedlichen Zeitpunkten des gesamten Verfahrens werden $^{13}\text{C}_{12}$ -markierte 2,3,7,8-chlorsubstituierte PCDD/PCDF-Kongenere hinzugegeben. Verluste während der Extraktion und der Reinigung können nachgewiesen und kompensiert werden, indem diese hinzugefügten Kongenere als interne Standards zur quantitativen Bestimmung in Verbindung mit unmittelbar vor der HRGC/HRMS-Analyse hinzugegebenen Wiederfindungsstandards verwendet werden. Aufgrund der möglichen Unterschiede der Bindungs- und Adsorptionsmerkmale der nativen PCDD/PCDF und der $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten Kongenere, die während der Analyse hinzugegeben werden, ist eine vollständige Untermauerung der Extraktionseffizienz und Kompensation von Verlusten während der Reinigung jedoch nicht sichergestellt. Daher müssen die angewendeten Verfahren zusätzlich sorgfältig validiert werden. Beispiele für hinreichend bewährte Extraktions- und Reinigungsverfahren sind in Anhang C gegeben.

Hauptzweck der Reinigung des Probenrohextrakts ist die Beseitigung von Probenmatrixkomponenten, die das Trennverfahren überlasten und die quantitative Bestimmung stören oder auf sonstige Weise die Durchführung des Verfahrens der Identifizierung und quantitativen Bestimmung sowie die Trennung von dioxinähnlichem PCB von PCDD/F stark beeinträchtigen könnten. Darüber hinaus wird so eine Anreicherung der Analyten im endgültigen Probenextrakt erreicht. Die Extraktionsverfahren beruhen in der Regel auf der Soxhlet-Extraktion der Fraktion < 2 mm der trockenen und gemahlenen oder gesiebten festen Probe. Die Probenreinigung erfolgt üblicherweise mittels Mehrsäulen-Flüssigchromatographie unter Verwendung unterschiedlicher Adsorptionsmittel.

Grundsätzlich kann jedes Reinigungsverfahren angewendet werden, bei dem die Analyten in ausreichender Menge wiedergefunden werden. Der endgültige Probenextrakt darf die Leistung des analytischen Systems oder des Quantifizierungsschritts nicht beeinträchtigen. Alle angewendeten Verfahren müssen jedoch sorgfältig geprüft werden und eine Reihe von verfahrensbezogenen Validierungsanforderungen erfüllen, bevor sie angewendet werden können (siehe Anhang D). Darüber hinaus muss die Verifizierung der Verfahrensleistung für jede einzelne Probe Teil des angewendeten Qualitätssicherungsprotokolls sein.

9.2 Extraktion

Die für die Extraktion verwendete Probenmenge darf, je nach erwartetem Verunreinigungsgrad, 5 g bis 50 g betragen.

Der aus den in Tabelle 2 aufgeführten $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten Kongeneren bestehende interne Standard ist vor der Extraktion direkt auf die Probe zu geben.

Die Extraktion wird als Soxhlet-Extraktion mit Toluol durchgeführt. Die Extraktionsdauer sollte der Art und der Menge der verwendeten Probe entsprechen. Es sind mindestens 50 Extraktionszyklen oder etwa 12 h erforderlich.

Auch andere Lösemittel und andere Verfahren können angewendet werden, z. B. PLE (en: pressurized liquid extraction), mit diesen muss sich jedoch nachweislich die gleiche Leistung erzielen lassen.

Tabelle 2 — Im internen Standard enthaltene ^{13}C -markierte Kongenere

^{13}C -Aufstocklösung — Interner Standard	
PCDD/F-Kongenere	PCB-Kongenere
2,3,7,8- $^{13}\text{C}_{12}$ -TCDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB 77
1,2,3,7,8- $^{13}\text{C}_{12}$ -PeCDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB 81
1,2,3,4,7,8- $^{13}\text{C}_{12}$ -HxCDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB 126
1,2,3,6,7,8- $^{13}\text{C}_{12}$ -HxCDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB 169
1,2,3,7,8,9- $^{13}\text{C}_{12}$ -HxCDD	
1,2,3,4,6,7,8- $^{13}\text{C}_{12}$ -HpCDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB 105
$^{13}\text{C}_{12}$ -OCDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB 114
	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB 118
2,3,7,8- $^{13}\text{C}_{12}$ -TCDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB 123
1,2,3,7,8- $^{13}\text{C}_{12}$ -PeCDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB 156
2,3,4,7,8- $^{13}\text{C}_{12}$ -PeCDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB 157
1,2,3,4,7,8- $^{13}\text{C}_{12}$ -HxCDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB 167
1,2,3,6,7,8- $^{13}\text{C}_{12}$ -HxCDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB 189
2,3,4,6,7,8- $^{13}\text{C}_{12}$ -HxCDF	
1,2,3,7,8,9- $^{13}\text{C}_{12}$ -HxCDF	
1,2,3,4,6,7,8- $^{13}\text{C}_{12}$ -HpCDF	
1,2,3,4,7,8,9- $^{13}\text{C}_{12}$ -HpCDF	
$^{13}\text{C}_{12}$ -OCDF	

9.3 Reinigung

9.3.1 Allgemeines

Die Reinigungsverfahren müssen den Probenextrakt auf geeignete Weise für die nachfolgende quantitative Bestimmung vorbereiten. Mittels der Reinigungsverfahren sind PCDD/PCDF und dioxinähnliche PCB in den Extrakten zu konzentrieren und die im Rohextrakt vorhandenen störenden Matrixkomponenten zu entfernen.

Es sind bewährte Reinigungsverfahren anzuwenden, bei denen üblicherweise zwei oder mehr der folgenden Techniken eingesetzt werden, die in unterschiedlicher Reihenfolge kombiniert werden können. Eine ausführliche Beschreibung einiger Verfahren ist in Anhang D enthalten.

Es können auch andere Verfahren angewendet werden, mit denen sich jedoch nachweislich die gleiche Leistung wie bei den nachstehend beschriebenen Techniken erzielen lassen muss.

9.3.2 Gelpermeationschromatographie

Der für PCDD/PCDF und dioxinähnliche PCB relevante Bereich der relativen Molekülmasse von 200 g/mol bis 500 g/mol kann von größeren Molekülen und Polymeren abgetrennt werden, die andere Reinigungsverfahren überlasten könnten. Dieses Verfahren kann auch zur Beseitigung von Schwefel angewendet werden.

9.3.3 Mehrschichtsäule

Flüssigchromatographie auf Mehrschichtsäulen (Multilayer-Säulen) unter Verwendung von Siliciumdioxid mit unterschiedlichen Aktivitätsgraden und Oberflächenmodifikationen wird angewendet. Hiermit können Verbindungen mit anderen chemischen Eigenschaften als PCDD/PCDF und dioxinähnliche PCB entfernt werden.

9.3.4 Schwefelsäurebehandlung

Eine direkte Behandlung des Probenextrakts mit Schwefelsäure ist möglich, wird jedoch aufgrund der Unfallgefahr nicht empfohlen. Zudem ist dieser Vorgang sehr vorsichtig auszuführen, um den Verlust von PCDD/PCDF und dioxinähnlichen PCB auf den sich bildenden kohlenstoffhaltigen Oberflächen zu vermeiden.

9.3.5 Aktivkohlesäule

Zur Trennung von planaren PCDD/PCDF- und koplanaren PCB-Molekülen von Mono-*ortho*-PCB und sonstigen störenden nichtplanaren Molekülen darf Säulenadsorptionschromatographie mit Aktivkohle angewendet werden.

9.3.6 Aluminiumoxidsäule

Säulenflüssigkeitschromatographie auf Aluminiumoxid mit unterschiedlichen Aktivitätsgraden und unterschiedlicher Azidität/Basizität wird angewendet. Störende Verbindungen mit geringen Polaritäts- oder Strukturunterschieden gegenüber PCDD/PCDF und dioxinähnlichen PCB können auf diese Weise entfernt werden.

Darüber hinaus können Aluminiumoxidsäulen eingesetzt werden, um PCDD/PCDF von dioxinähnlichen PCB zu trennen.

9.3.7 Entfernen von Schwefel

Das Entfernen von Schwefel kann durch Erhitzen des Extrakts mit Kupferpulver unter Rückfluss oder durch Gelpermeationschromatographie erreicht werden.

9.4 Endkonzentration des gereinigten Probenextrakts

Um ausreichende Nachweisgrenzen zu erreichen, muss der gereinigte Probenextrakt vor der Extraktion auf ein Volumen im Bereich von 25 µl bis 100 µl eingeengt werden. Das endgültige Lösemittel muss Nonan, Toluol oder ein anderes hochsiedendes Lösemittel sein.

Obwohl PCDD/PCDF relativ hohe Siedepunkte haben (> 320 °C), können Dampfphasentransfermechanismen und Aerosolbildung während der Verdampfung des Lösemittels zu erheblichen Verlusten bei Einengung des Volumens auf unter 10 ml führen. Je nachdem, welches Verfahren zur Volumenreduktion des Lösemittels anzuwenden ist, müssen folgende Vorsichtsmaßnahmen in Betracht gezogen werden:

a) Rotationsverdampfer:

Bei Reduktion des Lösemittelvolumens auf unter 10 ml können die Verluste erheblich sein. Gegenmaßnahmen sind in Abhängigkeit vom Dampfdruck und Siedepunkt des Lösemittels geregelte Vakuumbedingungen, die Hinzugabe eines hochsiedenden Lösemittels als Keeper sowie die Verwendung speziell geformter Behälter (z. B. V-förmig).

b) Gegenstrom-Gasverdampfer:

Volumen sollten nicht auf unter 1 ml reduziert werden.

c) Stickstoffstrom:

Ein übermäßiger Stickstoffstrom, der die Lösemitteloberfläche stört, sollte vermieden werden. Auch die Form des Glasfläschchens hat einen gewissen Einfluss auf mögliche Verluste. Für Volumenreduktionen unter etwa 200 µl sind V-förmige Glasfläschchen oder Fläschcheneinsätze zu verwenden.

d) Kuderna Danish²⁾:

Um anfängliche Verluste zu vermeiden, die Säule zuvor mit etwa 1 ml Lösemittel befeuchten. Siedesteine sollten hinzugegeben werden. Die vertikale Position der Vorrichtung wird angepasst. Bei geeigneter Destillationsgeschwindigkeit beginnen die Kugeln der Säule aktiv zu klappern, die Kammern werden jedoch nicht geflutet. Die Temperatur des Wasserbads ist entsprechend einzustellen. Wenn ein Extraktvolumen von 1 ml erreicht ist, ist der Verdampfungskolben zu entfernen, die Kolonne nach Snyder durch eine kleinere zu ersetzen und die Verdampfung fortzusetzen.

9.5 Hinzugabe des Wiederfindungsstandards

Der letzte Schritt vor der quantitativen Bestimmung ist die Hinzugabe der Wiederfindungsstandards zur Berechnung der Wiederfindungsraten der internen Standards.

Die Wiederfindungsstandards sind unmittelbar vor der quantitativen Bestimmung hinzuzugeben. Proben mit hinzugegebenem Wiederfindungsstandard, die aus betriebstechnischen Gründen (Ausfall der Instrumente) nicht analysiert werden konnten, sollten möglichst kurz gelagert werden; jede weitere unkontrollierte Lösemittelverdampfung ist zu vermeiden.

Wiederfindungsstandards müssen nach der endgültigen Volumenreduktion hinzugegeben werden. Jede weitere direkte Volumenreduktion ist zu vermeiden. Ein langsames Verdampfen bei Raumtemperatur aus dem offenen Probenfläschchen auf ein Volumen von etwa 25 µl ist zulässig.

10 HRGC/HRMS-Analyse

10.1 Allgemeines

GC/MS-Analysen von PCDD/PCDF und dioxinähnlichen PCB sind mit einem hochauflösenden GC/MS-Gerät auszuführen, das aus einem hochauflösenden Gaschromatographen, einem Autosampler, einem hochauflösenden Massenspektrometer und einem Datensystem zur Instrumentenüberwachung, Datenerfassung und -verarbeitung besteht.

10.2 Gaschromatographische Analyse

Die gaschromatographische Trennung muss so erfolgen, dass eine ausreichende Trennung aller PCDD/PCDF und dioxinähnlichen PCB-Kongenere erreicht wird und die in 10.4 und 10.5 festgelegten Qualitätskriterien erfüllt sind.

Für PCDD/PCDF gibt es derzeit keine Kapillarsäule, die die Trennung aller 2,3,7,8-substituierten Kongenere von allen übrigen nicht 2,3,7,8-substituierten Kongenere ermöglicht. Eine vollständige Trennung kann nur durch Analyse einer Probe auf unterschiedlichen Kapillarsäulen mit unterschiedlicher Polarität erreicht werden.

2) Kuderna Danish 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.

Bei der Analyse von dioxinähnlichem PCB bestehen ähnliche Probleme hinsichtlich der Trennung aller koplanaren und Mono-*ortho*-Kongenere. Derzeit gibt es keine Säule, die in der Lage ist, alle 12 dioxin-ähnlichen PCB-Kongenere von allen übrigen nicht dioxinähnlichen PCB-Kongeneren zu trennen.

10.3 Massenspektrometrische Detektion

Für den Nachweis von PCDD/PCDF und dioxinähnlichem PCB wird ein hochauflösendes Massenspektrometer mit einer Mindestauflösung von 10 000 verwendet. Damit ist es möglich, $^{13}\text{C}_{12}$ -markierte Kongenere als interne Standards für alle betrachteten 17 PCDD/PCDF-Kongenere und 12 dioxinähnlichen PCB-Kongenere zu verwenden.

Das Massenspektrometer wird im MID-Modus (Mehrfachionennachweis) verwendet, die GC-Säule wird direkt an das Massenspektrometer gekoppelt. Die Ionenquellentemperatur sollte je nach Art des Instruments zwischen 250 °C und 270 °C liegen. Für eine geeignete Empfindlichkeit sollte das Nachweisvermögen für 2,3,7,8-TCDD mindestens 200 fg betragen.

Zur Identifizierung und quantitativen Bestimmung sind die in Tabelle 3 und Tabelle 4 angegebenen Massen im MID-Modus aufzuzeichnen. Für jedes betrachtete PCDD/PCDF- bzw. PCB-Kongener sind mindestens zwei Ionen des molekularen Isotopenclusters für sowohl die nativen als auch die hinzugegebenen $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten Kongenere aufzuzeichnen.

Darüber hinaus müssen Massen zur Qualitätssicherung der Massekalibrierung in Abhängigkeit von der Art des Instruments gemessen werden, z. B. „Lock Mass“ (Standard mit bekannter Molmasse), Kalibriermasse, „Lock Mass Check“.

Für die MID-Fenster müssen Zeitschlitze durch einen Kalibrierstandard so definiert werden, dass alle Kongenere, die von Interesse sind, innerhalb des jeweiligen MID-Zeitfensters eluieren. Wird die Summe der Konzentrationen von Isomergruppen benötigt, muss das Retentionszeitfenster für alle Isomere einer Isomergruppe durch Messen einer Mischung von Standards definiert werden, die das zuerst und das zuletzt eluierende Isomer jeder Isomergruppe entsprechend der verwendeten GC-Säule enthält. Als Alternative kann ein Flugascheextrakt oder jede sonstige Lösung verwendet werden, die sämtliche nativen PCDD/F-Kongenere enthält.

Tabelle 3 — Massen für den Nachweis und die quantitative Bestimmung von PCDD/PCDF

Substanz	Dibenzofurane		Dibenzo- <i>p</i> -dioxine	
	^{12}C	^{13}C	^{12}C	^{13}C
Tetra-CDD/F	303,901 6	315,941 9	319,896 5	331,936 8
	305,898 7	317,938 9	321,893 7	333,933 9
Penta-CDD/F	339,859 8	351,900 0	355,854 7	367,894 9
	341,856 9	353,897 0	357,851 8	369,891 9
Hexa-CDD/F	373,820 8	385,861 0	389,815 7	401,855 9
	375,817 9	387,858 0	391,812 8	403,852 9
Hepta-CDD/F	407,781 8	419,822 0	423,776 7	435,816 9
	409,778 9	421,819 0	425,773 8	437,814 0
Octa-CDD/F	441,742 8	453,783 0	457,737 7	469,777 9
	443,739 9	455,780 1	459,734 8	471,775 0

Tabelle 4 — Massen für den Nachweis und die quantitative Bestimmung von PCB

Homologe Gruppen	¹² C	¹³ C
Trichlor-PCB	255,961 3	268,001 6
	257,958 4	269,998 6
Tetrachlor-PCB	289,922 3	301,962 6
	291,919 4	303,959 7
Pentachlor-PCB	325,880 4	337,920 7
	327,877 5	339,917 7
Hexachlor-PCB	359,841 5	371,881 7
	361,838 5	373,878 8
Heptachlor-PCB	393,802 5	405,842 7
	395,799 5	407,839 8
Octachlor-PCB	427,763 5	439,803 8
	429,760 6	441,800 8
Nonachlor-PCB	461,724 5	473,764 8
	463,721 6	475,761 8
Decachlor-PCB	497,682 6	509,722 9
	499,679 7	511,719 9

10.4 Mindestanforderungen an die Identifizierung von PCDF/PCDD und PCB

10.4.1 Das Isotopenverhältnis zwischen den beiden aufgezeichneten Ionen des molekularen Isotopenclusters muss dem theoretischen Wert mit einer Abweichung von höchstens $\pm 15\%$ entsprechen (siehe Tabelle 5).

Tabelle 5 — Grenzwerte für die Isotopenverhältnisse

Substanz	Isotopenverhältnis untere Grenze	Isotopenverhältnis theoretischer Wert	Isotopenverhältnis obere Grenze
TCDD/F	0,65	0,77 (M/M+2)	0,88
PeCDD/F	0,55	0,64 (M+4/M+2)	0,75
HxCDD/F	0,69	0,81 (M+4/M+2)	0,94
HpCDD/F	0,83	0,96 (M+4/M+2)	1,13
OCDD/F	0,74	0,89 (M+2/M+4)	1,009

10.4.2 Die Retentionszeit eines nativen 2,3,7,8-chlorsubstituierten Isomers (Cl₄- bis Cl₆-Kongeneren) muss innerhalb eines Zeitfensters von +3 s bis –3 s liegen, je nach Retentionszeit des entsprechenden ¹³C₁₂-markierten Isomers in der Probe. Für die Identifizierung geringer Konzentrationen (S/N < 10) ist ein Zeitfenster von ± 10 s annehmbar. Als Alternative können die relativen Retentionszeiten auf der Basis des Wiederfindungsstandards (z. B. ¹³C₁₂-1,2,3,4-TCDF) berechnet werden. Die Differenz darf nicht mehr als 0,3 % im Vergleich zum Kalibrierstandard betragen.

10.4.3 Der Störabstand der Rohdaten muss für das zur Identifizierung verwendete Signal bei drei aufeinanderfolgenden Abtastungen mindestens 3 : 1 betragen. Das Untergrundrauschen ist vor dem Signal des nativen Kongeners innerhalb eines signalfreien Zeitfensters zu messen, das dem 10-Fachen der Signalbreite auf halber Höhe entspricht. Es werden die Spitze-Spitze-Werte gemessen.

10.5 Mindestanforderungen an die quantitative Bestimmung von PCDF/PCDD und PCB

10.5.1 Für die PCDD/PCDF-Analyse gibt es derzeit keine Chromatographie-Säule, die in der Lage ist, alle 2,3,7,8-chlorsubstituierten Kongenere von allen übrigen nicht 2,3,7,8-chlorsubstituierten Kongeneren zu trennen. Eine vollständige Trennung kann nur durch Mehrfachanalyse der Probe auf verschiedenen Säulen unterschiedlicher Art (Polarität) oder durch Anwendung eines GC-QQQ-Geräts erreicht werden.

Mit diesem Verfahren können somit die Daten einer einzelnen Säule angegeben werden, wobei jedoch in Fällen, in denen ein behördlicher Grenzwert überschritten wird oder kongenerspezifische Daten benötigt werden, eine Bestätigungsanalyse auf einer zweiten Säule oder unter Anwendung eines GC-QQQ-Geräts durchgeführt werden sollte.

Bei der Analyse von dioxinähnlichem PCB bestehen ähnliche Probleme hinsichtlich der Trennung aller koplanaren und Mono-*ortho*-Kongenere. Derzeit gibt es keine Säule, die in der Lage ist, alle 12 dioxinähnlichen PCB-Kongenere von allen übrigen nicht dioxinähnlichen PCB-Kongeneren zu trennen. Ein häufig angewendetes Verfahren ist die Verwendung einer weitgehend nicht polaren Säule (z. B. DB-5). Die Abtrennung des Kongeners PCB-123 ist der entscheidende Punkt bei der gaschromatographischen Trennung. Aufgrund des geringen Beitrags zum Gesamt-TEQ führt dies jedoch zu einer nur unwesentlichen Zunahme der Unsicherheit des Verfahrens.

10.5.2 Die Peakform des gaschromatographischen Signals eines Kongeners muss zehn oder mehr Abtastzeitpunkten (Scan-Einheiten) enthalten.

10.5.3 2,3,7,8-TCDD muss von allen übrigen störenden Isomeren in einem 25 %-Tal unterhalb der Spitze des Nebenpeaks in Bezug auf die Höhe dieses Peaks getrennt werden.

10.5.4 Die Wiederfindungsrate jedes einzelnen 2,3,7,8-chlorsubstituierten PCDD/PCDF der internen Standards in jeder Probe muss innerhalb der folgenden Bereiche liegen:

- 50 % bis 130 % für tetra- bis hexachlorierte Kongenere;
- 40 % bis 130 % für hepta- und octachlorierte Kongenere.

Wenn die vorstehend angegebenen Bereiche für ein oder mehrere Kongenere überschritten werden, sind die nachstehend angegebenen Bereiche für Kongenere mit Wiederfindungsraten, die nicht in diesen Bereichen liegen, annehmbar, wenn die Summe der Konzentrationen dieser Kongenere weniger als 10 % zum Gesamt-TEQ der Probe beiträgt:

- 30 % bis 150 % für tetra- bis hexachlorierte Kongenere;
- 20 % bis 150 % für hepta- und octachlorierte Kongenere.

10.5.5 Der Störabstand des Signals der für die quantitative Bestimmung verwendeten $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten Kongenere muss > 20 : 1 sein.

10.5.6 Der Messbereich muss linear sein (mindestens über einen Konzentrationsbereich von einem Faktor 100). Die Standardabweichung des relativen Responsefaktors darf 15 % nicht überschreiten und muss auf mindestens fünf Messpunkten im gesamten Bereich beruhen.

10.5.7 Eine Analysen-Blindprobe ist nach 10.6 zu analysieren. Die Blindwerte aller betrachteten Kongenere müssen kleiner als die Nachweisgrenze des Verfahrens oder mit dieser identisch sein. Als Alternative müssen die gefundenen Konzentrationen um einen Faktor von mindestens 10 unterhalb der geringsten gemessenen Konzentration in der Probenreihe liegen.

10.6 Kalibrierung des HRGC/HRMS-Systems

10.6.1 Allgemeines

Die Kalibrierung erfolgt mit mindestens fünf Kalibrierlösungen. Diese Lösungen enthalten alle nativen Kongenere in unterschiedlichen, genau definierten Mengen sowie alle $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten Standards (interne Standards und Wiederfindungsstandards) in den gleichen Konzentrationen, wie für die aufgestockten Probenlösungen erwartet, wobei von einer Wiederfindung von 100 % ausgegangen wird. Der Kalibrierbereich sollte die Konzentrationen der Probe umfassen.

10.6.2 Kalibrierung für 2,3,7,8-Kongenere

Die Kalibrierkurve wird verwendet, um für jedes betrachtete Kongener die relativen Responsefaktoren zu berechnen. Die relativen Responsefaktoren werden zusammen mit den $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten Kongeneren verwendet, die zur Probe hinzugegeben wurden, um die Masse der nativen Kongenere durch das Isotopenverdünnungsverfahren zu quantifizieren.

Die Kalibrierhäufigkeit hängt von der Stabilität des Instruments ab. Täglich ist die Kalibrierung zu überprüfen. Zusätzlich ist nach jeder größeren Veränderung eine vollständige Kalibrierung durchzuführen, z. B.:

- a) bei Verwendung neuer oder instand gesetzter Geräte;
- b) nach Austausch der GC-Säulen;
- c) nach Reinigung der Trenn- und Nachweissysteme;
- d) falls die Abweichung eines injizierten Kalibrierstandards 20 % überschreitet.

Der relative Responsefaktor für Kongener i wird nach Gleichung (1) definiert und berechnet:

$$rrf_i = \frac{A_{i[^{12}\text{C}]}}{A_{i[^{13}\text{C}]}} \times \frac{c_{i[^{13}\text{C}]}}{c_{i[^{12}\text{C}]}} \quad (1)$$

Dabei ist

- rrf_i der relative Responsefaktor des nativen Kongeners i bezogen auf den $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten Kongener i ;
- $A_{i[^{12}\text{C}]}$ die Fläche des nativen Kongeners i ;
- $A_{i[^{13}\text{C}]}$ die Fläche des $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten Kongeners i ;
- $c_{i[^{12}\text{C}]}$ die Konzentration des nativen Kongeners i in der Kalibrierlösung;
- $c_{i[^{13}\text{C}]}$ die Konzentration des $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten Kongeners i in der Kalibrierlösung.

10.6.3 Kalibrierung für Summe homologer Gruppen

Die Kalibrierung des Massenspektrometers erfolgt auf die gleiche Weise und mit den gleichen Kalibrierlösungen wie bei einzelnen Kongeneren. Die relativen Responsefaktoren für jede homologe Gruppe werden berechnet durch Addition sämtlicher Peakflächen aller nativen Kongenere derselben homologen Gruppe, die in der Kalibrierlösung bezogen auf den $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten Kongener enthalten sind. Tabelle 6 zeigt die Zusammenhänge zwischen nativen Kongeneren und $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten Kongeneren.

Tabelle 6 — Zusammenhang für die Kalibrierung homologer Gruppen

Substanz	Kalibrierung von PCDD-Homologen		Kalibrierung von PCDF-Homologen	
	Natives Isomer	^{13}C -Isomer	Natives Isomer	^{13}C -Isomer
Tetrachlorhomologe	2,3,7,8	2,3,7,8	2,3,7,8	2,3,7,8
Pentachlorhomologe	1,2,3,7,8	1,2,3,7,8	1,2,3,7,8 2,3,4,7,8	1,2,3,7,8
Hexachlorhomologe	1,2,3,4,7,8 1,2,3,6,7,8 1,2,3,7,8,9	1,2,3,7,8,9	1,2,3,4,7,8 1,2,3,6,7,8 1,2,3,7,8,9 2,3,4,6,7,8	2,3,4,6,7,8
Heptachlorhomologe	1,2,3,4,6,7,8	1,2,3,4,6,7,8	1,2,3,4,6,7,8 1,2,3,4,7,8,9	1,2,3,4,6,7,8

10.7 Quantitative Bestimmung der HRGC/HRMS-Ergebnisse

10.7.1 Quantitative Bestimmung der Konzentrationen von 2,3,7,8-Kongeneren

Die Konzentration von Kongener i in der Probe wird mit Gleichung (2) berechnet:

$$c_{i[^{12}\text{C}]} = \frac{A_{i[^{12}\text{C}]}}{A_{i[^{13}\text{C}]}} \times \frac{c_{i[^{13}\text{C}]}}{rrf_i} \quad (2)$$

Dabei ist

- rrf_i der relative Responsefaktor des nativen Kongeners i bezogen auf den $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten Kongener i ;
- $A_{i[^{12}\text{C}]}$ die Fläche des nativen Kongeners i ;
- $A_{i[^{13}\text{C}]}$ die Fläche des $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten Kongeners i ;
- $c_{i[^{12}\text{C}]}$ die Konzentration des nativen Kongeners i in der Probe, auf der Grundlage der Trockenmasse;
- $c_{i[^{13}\text{C}]}$ die Konzentration des $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten Kongeners i in der Probe.
- rrf_i die Konzentration des $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten Kongeners i in der Probe.

Die Konzentrationen aller betrachteten Kongenere in der Probe müssen im linearen Bereich des Verfahrens liegen. Hohe Konzentrationen nativer Kongenere führen zu einer Überlappung im Massefenster zwischen den höheren Isotopenionen (d. h. M+12, M+14) der nativen Kongenere und den niederen Isotopenionen (M, M+2) der $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten Standards, vor allem bei höherchlorierten Kongeneren. Dadurch ergibt sich eine signifikante Abweichung von der Linearität, die über ein Masseverhältnis von 100 hinausgeht. Eine Überschätzung der Wiederfindungsrate und eine daraus resultierende Unterschätzung der Menge des nativen Kongeners sollte vermieden werden. Proben, die das Masseverhältnis um mehr als 100 überschreiten, müssen unter Verwendung kleinerer Probemengen erneut analysiert werden.

10.7.2 Quantitative Bestimmung der Wiederfindungsraten von ^{13}C -markierten Standards

Die Wiederfindungsraten der internen Standards werden gegen den Wiederfindungsstandard unter Anwendung von Gleichung (3) quantitativ bestimmt:

$$R_i = \frac{A_{i[E]}}{A_{[R]}} \times \frac{c_{[R]}}{rrf_i} \times \frac{100}{c_{i[E]}} \quad (3)$$

Dabei ist

- R_i die Wiederfindungsrate des internen Standards, in Prozent;
- rrf_i der relative Responsefaktor des internen Standards i bezogen auf den $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten Wiederfindungsstandard;
- $A_{[R]}$ die Fläche des Wiederfindungsstandards;
- $A_{i[E]}$ die Fläche des internen Standards i ;
- $c_{[R]}$ die Konzentration des Wiederfindungsstandards;
- $c_{i[E]}$ die Konzentration des internen Standards i .

10.7.3 Quantitative Bestimmung der Summe homologer Gruppen

Die Summe der Konzentrationen aller Kongenere einer homologen Gruppe in der Probe wird nach Gleichung (4) berechnet:

$$C_{h[^{12}\text{C}]} = \frac{\sum A_{i[^{12}\text{C}]}}{A_{i[^{13}\text{C}]}} \times \frac{c_{i[^{13}\text{C}]}}{rrf_i} \quad (4)$$

Dabei ist

- rrf_i der relative Responsefaktor des nativen Kongeners i bezogen auf den $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten Kongener i ;
- $\sum A_{i[^{12}\text{C}]}$ die Summe der Flächen aller nativen Kongenere einer homologen Gruppe;
- $A_{i[^{13}\text{C}]}$ die Fläche des $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten Kongeners i ;
- $C_{h[^{12}\text{C}]}$ die Summe der Konzentrationen aller nativen Kongenere einer homologen Gruppe in der Probe;
- $c_{i[^{13}\text{C}]}$ die Konzentration des $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten Kongeners i in der Probe.

10.7.4 Berechnung des Toxizitätsäquivalents

Die Gesamt-TEQ-Konzentration von PCDD/PCDF wird mithilfe von Gleichung (5) durch Addieren der Konzentrationen der 17 einzelnen 2,3,7,8-chlorsubstituierten PCDD/PCDF, multipliziert mit dem entsprechenden TEF (siehe Anhang A), berechnet.

Die Gesamt-TEQ-Konzentration von dioxinähnlichem PCB wird mithilfe von Gleichung (5) durch Addieren der Konzentrationen der 12 einzelnen koplanaren und Mono-*ortho*-PCB-Kongenere, multipliziert mit dem entsprechenden TEF (siehe Anhang D), berechnet.

$$TEQ = \sum(c_{i[12C]} \times TEF_i) \quad (5)$$

Dabei ist

TEQ die Summe der Konzentrationen aller einzelnen interessierenden Kongenere, multipliziert mit dem entsprechenden Toxizitätsäquivalenzfaktor;

$c_{i[12C]}$ die Konzentration des nativen Kongeners i in der Probe;

TEF_i der Toxizitätsäquivalenzfaktor des Kongeners i .

10.7.5 Berechnung der Nachweisgrenze und der Bestimmungsgrenze

10.7.5.1 Berechnung der Nachweisgrenze

Kann kein Analysen-Blindwert ermittelt werden, wird die Nachweisgrenze (X_{LD}) durch quantitative Bestimmung des virtuellen kleinstmöglichen Peaks berechnet, definiert durch die Mindestanforderungen an die Identifizierung und quantitative Bestimmung (siehe 10.4.3). Andernfalls ist der mittlere Analysen-Blindwert unter Addieren der dreifachen Standardabweichung des Analysen-Blindwerts als die Nachweisgrenze definiert.

ANMERKUNG Für PCDD/PCDF werden üblicherweise keine Analysen-Blindwerte ermittelt, wenn Glas- oder sonstige Laborgeräte ordnungsgemäß gereinigt und hochwertige Chemikalien verwendet werden. Bei PCB ist es nicht möglich, Analysen-Blindwerte vollständig zu eliminieren, da sie seit Langem weltweit extensiv in unterschiedlichen Anwendungen eingesetzt werden und somit Hintergrundwerte allgegenwärtig sind. Löse- und Adsorptionsmittel, aber auch die Raumluft können daher mit nachweisbaren Konzentrationen verunreinigt sein, die zu stets vorhandenen Blindwerten führen.

10.7.5.2 Berechnung der Bestimmungsgrenze

Kann kein Analysen-Blindwert ermittelt werden, wird die Bestimmungsgrenze (LOQ) durch quantitative Bestimmung des virtuellen kleinstmöglichen Peaks berechnet, wie in 10.4.3 beschrieben, wobei jedoch anstelle von 3 ein Störabstand von 6 oder 10 verwendet wird, je nach zulässiger Unsicherheit der Ergebnisse.

Andernfalls ist die Bestimmungsgrenze definiert als der mittlere Analysen-Blindwert zuzüglich des fünffachen bis zehnfachen Werts der Standardabweichung des Analysen-Blindwerts. Welcher Faktor zwischen fünf und zehn verwendet wird, hängt von der zulässigen Unsicherheit der Ergebnisse ab.

11 Angabe der Ergebnisse

Die Massenkonzentration, in Nanogramm je Kilogramm (ng/kg), der einzelnen Verbindungen auf der Grundlage der Trockenmasse muss im Bericht auf zwei signifikante Stellen angegeben werden.

BEISPIELE	OCDD	11 ng/kg DM
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	1,2 ng/kg DM
	DL PCB 81	0,14 ng/kg DM

Das gilt auch für die Berechnung der Summe von homologen Gruppen (10.7.3) sowie für die Nachweisgrenze (10.7.5.1) und Bestimmungsgrenze (10.7.5.2).

Die TEF werden nach 10.7.4 berechnet und angegeben.

12 Präzision

Die Verfahrenskennndaten wurden bewertet (siehe Anhang A).

13 Analysenbericht

Der Analysenbericht muss die folgenden Angaben enthalten:

- a) eine Verweisung auf diese Europäische Norm (prEN 16190);
- b) vollständige Identifizierung der Probe;
- c) Bericht über die Vorbehandlung;
- d) kurze Beschreibung des zur Extraktion und Probenreinigung angewendeten Verfahrens;
- e) Analysenergebnisse, einschließlich der Gehalte der einzelnen PCDD/PCDF-und PCB-Kongenere (siehe Abschnitt 11);
- f) Wiederfindung der einzelnen internen Standards;
- g) alle Einzelheiten, die nicht in dieser Europäischen Norm festgelegt oder wahlfrei sind, sowie alle Faktoren, die sich auf die Ergebnisse ausgewirkt haben könnten.

Anhang A (informativ)

Toxizitätsäquivalenzfaktor (TEF)

Die Dioxine und Furane mit Chloratomen in der 2-, 3-, 7- und 8-Stellung gelten als am giftigsten. Darunter weist 2,3,7,8-Chlordibenzo-*p*-dioxin (TCDD) die bei Weitem höchste Toxizität auf und ist das am häufigsten untersuchte und bekannteste Dioxin. Studien mit Tieren haben ergeben, dass 2,3,7,8-TCDD bereits in sehr geringen Konzentrationen tödlich sein kann. Unter den bekannten Toxinen ist es eine der giftigsten Substanzen. Unterschiedliche PCDD/PCDF-Kongenere weisen viele gleiche biologische Wirkungen auf, die jedoch unterschiedlich stark ausgeprägt sind.

In der Umgebung treten PCDD/PCDF praktisch nie als Einzelverbindungen auf, sondern stets als ein komplexes Gemisch mit anderen strukturverwandten (dioxinähnlichen) Verbindungen wie PCB.

Im Rahmen des TEQ-Systems wird 2,3,7,8-TCDD als Standard verwendet, in Bezug auf den die Toxizität der übrigen Verbindungen als Toxizitätsäquivalent (TEQ) gewichtet wird. Diese Normalisierung beruht auf der Annahme, dass die PCDD/PCDF und dioxinähnlichen Verbindungen durch denselben Mechanismus wirken. Die toxische Wirkung wird durch Studien zur subchronischen Toxizität sowie anhand bestimmter biochemischer Eigenschaften bewertet, zum Beispiel der Ah-Rezeptor-Bindungskapazität.

Das Toxizitätspotential eines einzelnen Kongeners wird durch dessen Toxizitätsäquivalenzfaktor (TEF) angegeben, der die individuelle Toxizität in Bezug auf die toxische Wirkung von 2,3,7,8-TCDD beschreibt. Zur Berechnung des TEQ wird die Menge oder die Konzentration jedes relevanten Kongeners mit dem entsprechenden TEF multipliziert. Sind alle Kongenere als Äquivalente von 2,3,7,8-TCDD gegeben, können sie einfach addiert werden; der daraus resultierende TEQ stellt die Gesamtoxizität des Gemisches dar.

Für PCDD/PCDF sind derzeit zwei unterschiedliche TEF-Konzepte in Gebrauch. Das I-TEF-Konzept wurde 1988 vom NATO-CCMS geschaffen, das Konzept WHO-TEF wurde 1998 von der WHO veröffentlicht. Für dioxinähnliche PCB umfasst nur das WHO-TEF-Konzept Toxizitätsäquivalenzfaktoren. Die TEF-Werte beider Schemata sind in Tabelle A.1 angegeben.

Tabelle A.1 — TEF-Werte für 2,3,7,8-PCDD/PCDF-Kongenere und dioxinähnliche PCB-Kongenere nach den Konzepten I-TEF und WHO-TEF

Kongener	WHO 2005 TEF WHO _{Menschen}	I-TEF NATO-CCMS
2,3,7,8-TCDD	1	1
1,2,3,7,8-PeCDD	1	0,5
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01	0,01
OCDD	0,000 3	0,001
2,3,7,8-TCDF	0,1	0,1
1,2,3,7,8-PeCDF	0,05	0,05
2,3,4,7,8-PeCDF	0,5	0,5
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1	0,1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01	0,01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01	0,01
OCDF	0,000 3	0,001
3,4,4',5-TCB (81)	0,000 3	—
3,3',4,4'-TCB (77)	0,000 1	—
3,3',4,4',5-PeCB (126)	0,1	—
3,3',4,4',5,5'-HxCB (169)	0,03	—
2,3,3',4,4'-PeCB (105)	0,000 03	—
2,3,4,4',5-PeCB (114)	0,000 03	—
2,3',4,4',5-PeCB (118)	0,000 03	—
2',3,4,4',5-PeCB (123)	0,000 03	—
2,3,3',4,4',5-HxCB (156)	0,000 03	—
2,3,3',4,4',5'-HxCB (157)	0,000 03	—
2,3',4,4',5,5'-HxCB (167)	0,000 03	—
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (189)	0,000 03	—

Anhang B (informativ)

Beispiele für Extraktions- und Reinigungsverfahren

B.1 Beispiel A

B.1.1 Allgemeines

Dieses Verfahren ist anwendbar auf die Bestimmung von PCDD/PCDF und dioxinähnlichem PCB in trockenen, festen Proben mit einer Partikelgröße von < 2 mm.

Die zur Analyse verwendeten Probenvolumen müssen so angepasst werden, dass die erwartete Menge des Analyts zwischen der Nachweisgrenze und dem oberen Ende des Kalibrierbereichs liegt. Wenn Proben die obere Grenze des Kalibrierbereichs überschreiten, muss die Untersuchung mit kleineren Mengen der Probe wiederholt werden.

Das beschriebene Verfahren ist auch anwendbar auf die Bestimmung von entweder PCDD/PCDF oder PCB. In diesem Fall können entsprechend weniger Reinigungsschritte erfolgen.

B.1.2 Chemikalien

B.1.2.1 Aceton, C_3H_6O .

B.1.2.2 Benzen, C_6H_6 .

B.1.2.3 Kieselgur Celite™ 545³⁾.

B.1.2.4 Dichloromethan, CH_2Cl_2 .

B.1.2.5 Ethanol, C_2H_5OH , absolut, analysenrein.

B.1.2.6 Extraktionshülsen, reine Cellulose.

B.1.2.7 Glaskugeln, 5 mm.

B.1.2.8 *n*-Hexan, C_6H_{14} .

B.1.2.9 Basisches Aluminiumoxid, Al_2O_3 .

B.1.2.10 Kieselgel 63, Maschenweite bis zu 200 Mesh, aktiv.

B.1.2.11 Natriumchlorid, $NaCl$, analysenrein.

B.1.2.12 Natriumsulfat, $NaSO_4$, analysenrein.

B.1.2.13 Natriumhydroxidlösung, $NaOH$, 1 mol/l.

3) Celite™ 545 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.

B.1.2.14 Schwefelsäure, H_2SO_4 , analysenrein, 95 % bis 97 %.

B.1.2.15 Meersand, analysenrein.

B.1.2.16 Toluol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$.

B.1.3 Durchführung

B.1.3.1 Aufstocken der Probe

Genau 10 g bis 25 g ($\pm 0,1$ g) der gefriergetrockneten und gemahlenen Schlamm- oder Kompostprobe in einen Erlenmeyerkolben mit Schliffhals einwiegen.

Die Probe wird mit 100 μl ^{13}C -Lösung „Klärschlamm“ und 100 μl ^{13}C -Lösung „WHO“ (PCB) aufgestockt. Die Zusammensetzungen dieser Aufstocklösungen sind nachstehend in den Tabellen B.1 und B.2 aufgeführt.

Nach dem Aufstocken den Erlenmeyerkolben verschließen und die Probe 1 h mithilfe eines mechanischen Schüttlers schütteln.

Tabelle B.1 — Aufstocklösung „Klärschlamm“

^{13}C -Aufstocklösung „Klärschlamm“	pg/100 μl
2,3,7,8- $^{13}\text{C}_{12}$ -TCDD	20
1,2,3,7,8- $^{13}\text{C}_{12}$ -PeCDD	40
1,2,3,4,7,8- $^{13}\text{C}_{12}$ -HxCDD	40
1,2,3,6,7,8- $^{13}\text{C}_{12}$ -HxCDD	140
1,2,3,7,8,9- $^{13}\text{C}_{12}$ -HxCDD	80
1,2,3,4,6,7,8- $^{13}\text{C}_{12}$ -HpCDD	2 500
$^{13}\text{C}_{12}$ -OCDD	8 500
2,3,7,8- $^{13}\text{C}_{12}$ -TCDF	60
1,2,3,7,8- $^{13}\text{C}_{12}$ -PeCDF	40
2,3,4,7,8- $^{13}\text{C}_{12}$ -PeCDF	40
1,2,3,4,7,8- $^{13}\text{C}_{12}$ -HxCDF	40
1,2,3,6,7,8- $^{13}\text{C}_{12}$ -HxCDF	40
2,3,4,6,7,8- $^{13}\text{C}_{12}$ -HxCDF	80
1,2,3,7,8,9- $^{13}\text{C}_{12}$ -HxCDF	20
1,2,3,4,6,7,8- $^{13}\text{C}_{12}$ -HpCDF	500
1,2,3,4,7,8,9- $^{13}\text{C}_{12}$ -HpCDF	40
$^{13}\text{C}_{12}$ -OCDF	800