

DIN EN 17322



ICS 13.030.10; 13.030.20; 13.080.10

Entwurf

Einsprüche bis 2019-01-09
Vorgesehen als Ersatz für
DIN 38414-20:1996-01 und
DIN EN 15308:2016-12;
Ersatz für
E DIN EN 16167:2017-11

**Umweltrelevante feste Matrices –
Bestimmung von polychlorierten Biphenylen (PCB) mittels
Gaschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (GC-MS)
oder Elektronen-Einfang-Detektion (GC-ECD);
Deutsche und Englische Fassung prEN 17322:2018**

Environmental Solid Matrices –
Determination of polychlorinated biphenyls (PCB) by gas chromatography –
mass selective detection (GC-MS) or electron-capture detection (GC-ECD);
German and English version prEN 17322:2018

Matrices solides environnementales –
Détermination des biphényles polychlorés (PCB) par chromatographie en phase
gazeuse-spectrométrie de masse (CG-SM) ou chromatographie en phase gazeuse avec
détection par capture d'électrons (CG-DCE);
Version allemande et anglaise prEN 17322:2018

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2018-11-09 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 100 Seiten

DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN 17322:2018) 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 18512	siehe	DIN ISO 18512
ISO 5667-12	siehe	DIN ISO 5667-12
ISO 5725-2	siehe	DIN ISO 5725-2

Änderungen

Gegenüber DIN EN 15308:2016-12 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Boden, Schlamm und behandelter Bioabfall wurden in den Anwendungsbereich aufgenommen;
- b) Abschnitt zur Herstellung der Standardlösungen wurde hinzugefügt;
- c) Extraktionsverfahren für Proben, bei denen Aceton/Petrolether/Natriumchlorid und Schütteln angewendet werden wurde hinzugefügt;
- d) Reinigungsverfahren mit Gelpermation wurde hinzugefügt;
- e) Reinigung durch DMSO/n-Hexan Verteilung wurde entfernt;
- f) Anhang A.3 „Homogenität und Stabilität“ wurde entfernt;
- g) Anhang B „Beispiele für GC-MS -Chromatogramme einer Kalibrierstandardlösung und einer kontaminierten Bodenprobe“ wurde entfernt;
- h) Anhang C „Beispiele für GC-ECD-Chromatogramme einer Kalibrierstandardlösung und einer Kabelschredderprobe“ wurde entfernt;
- i) Tabelle D.2 „Auflistung von handelsüblicher PCB-Mischungen nach Herstellern und handelsüblichen Benennungen“ wurde entfernt.

Gegenüber E DIN EN 16167:2017-11 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Abfall wurde in den Anwendungsbereich aufgenommen;
- b) „Reinigungsverfahren mit DMF/Hexan Verteilung“ und „Reinigungsverfahren mit konzentrierter Schwefelsäure“ wurden entfernt;
- c) neue Tabelle A4 „Ergebnisse der Ringversuche zur Bestimmung von polychlorierten Biphenylen (PCB) durch GC-MS und GC-ECD von Abfall und kontaminiertem Boden“ wurde hinzugefügt;
- d) Tabelle C.1 „Kodierung der PCB Kongenere“ wurde überarbeitet;
- e) Tabelle C.2 „Liste technischer Gemische von PCB nach Herstellern und Handelbezeichnungen“ wurde entfernt.

Gegenüber DIN 38414-20:1996-01 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) die Bestimmung der PCB wurde um GC-MS erweitert;
- b) weitere Reinigungsverfahren und Extraktionsverfahren wurden aufgenommen.

Nationaler Anhang NA
(informativ)

Literaturhinweise

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

DIN ISO 5667-12, *Wasserbeschaffenheit — Probenahme — Teil 12: Anleitung zur Probenahme von Sedimenten*

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*

Umweltrelevante feste Matrices — Bestimmung von polychlorierten Biphenylen (PCB) mittels Gaschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (GC-MS) oder Elektronen-Einfang-Detektion (GC-ECD)

Matrices solides environnementales — Détermination des biphényles polychlorés (PCB) par chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (CG-SM) ou chromatographie en phase gazeuse avec détection par capture d'électrons (CG-DCE)

Environmental Solid Matrices - Determination of polychlorinated biphenyls (PCB) by gas chromatography — Mass selective detection (GC-MS) or electron-capture detection (GC-ECD)

ICS:

Deskriptoren

Dokument-Typ: Europäische Norm
Dokument-Untertyp:
Dokument-Stage: CEN-Umfrage
Dokument-Sprache: D

STD Version 2.9d

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	4
Einleitung	5
1 Anwendungsbereich	6
2 Normative Verweisungen	6
3 Begriffe	7
4 Kurzbeschreibung	8
5 Störungen	9
5.1 Störungen bei Probenahme und Extraktion	9
5.2 Störungen bei GC	9
6 Sicherheitshinweise	9
7 Reagenzien	10
7.1 Allgemeines	10
7.2 Reagenzien für die Extraktion	10
7.3 Reagenzien für die Reinigung	10
7.3.1 Reinigungsverfahren A mit Aluminiumoxid	10
7.3.2 Reinigungsverfahren B mit Kieselgel 60 für Säulenchromatographie	10
7.3.3 Reinigungsverfahren C mit Gelpermeationschromatographie (GPC)	11
7.3.4 Reinigungsverfahren D mit Florisil®	11
7.3.5 Reinigungsverfahren E mit Siliciumdioxid/H ₂ SO ₄ und Siliciumdioxid/NaOH	11
7.3.6 Reinigungsverfahren F mit Benzensulfonsäure/Schwefelsäure	12
7.3.7 Reinigungsverfahren G mit TBA-Sulfit-Reagenz	12
7.3.8 Reinigungsverfahren H mit pyrogenem Kupfer	12
7.3.9 Reinigungsverfahren I mit Siliciumdioxid/Silbernitrat	13
7.4 Gaschromatographische Analyse	13
7.5 Standards	13
7.5.1 Allgemeines	13
7.5.2 Kalibrierstandards	13
7.5.3 Interne Standards und Injektionsstandards	14
7.6 Herstellung von Standardlösungen	15
7.6.1 Herstellung von PCB-Kalibrierstandardlösungen	15
7.6.2 Herstellung der Lösungen von internen Standards	15
7.6.3 Herstellung der Lösung des Injektionsstandards	16
8 Geräte	16
8.1 Extraktions- und Reinigungsverfahren	16
8.2 Gaschromatograph	17
8.2.1 Allgemeines	17
9 Lagerung und Konservierung von Proben	17
9.1 Lagerung der Proben	17
9.2 Probenvorbehandlung	17
10 Durchführung	18
10.1 Blindwertbestimmung	18
10.2 Extraktion	19

10.2.1	Allgemeines	19
10.2.2	Extraktionsverfahren 1: Proben, bei denen Aceton/Petrolether oder hexanähnliches Lösemittel und Schütteln oder Ultraschall angewendet werden.....	20
10.2.3	Extraktionsverfahren 2: Proben, bei denen Soxhlet angewendet wird	21
10.2.4	Extraktionsverfahren 3: Proben, bei denen Aceton/Petrolether oder hexanähnliches Lösemittel/Natriumchlorid und Schütteln angewendet werden	21
10.3	Einengen	22
10.4	Reinigen des Extrakts	22
10.4.1	Allgemeines	22
10.4.2	Reinigungsverfahren A – Aluminiumoxid	23
10.4.3	Reinigungsverfahren B – Kieselgel	24
10.4.4	Reinigungsverfahren C – Gelpermeationschromatographie.....	24
10.4.5	Reinigungsverfahren D – Florisil®	25
10.4.6	Reinigungsverfahren E – Siliciumdioxid/H ₂ SO ₄ und Siliciumdioxid/NaOH	25
10.4.7	Reinigungsverfahren F – Benzensulfonsäure/Schwefelsäure.....	25
10.4.8	Reinigungsverfahren G – TBA-Sulfit-Reagenz.....	25
10.4.9	Reinigungsverfahren H — Reinigung mit pyrogenem Kupfer zum Entfernen von elementarem Schwefel und einigen weiteren organischen Schwefelverbindungen	26
10.4.10	Reinigungsverfahren I — AgNO ₃ /Siliciumdioxid.....	26
10.5	Zugabe des Injektionsstandards.....	26
10.6	Gaschromatographische Analyse (GC)	26
10.6.1	Allgemeines	26
10.6.2	Einstellen des Gaschromatographen	27
10.7	Massenspektrometrie (MS)	27
10.7.1	Massenspektrometrische Bedingungen.....	27
10.7.2	Kalibrierung des Verfahrens unter Anwendung eines internen Standards	28
10.7.3	Messung	29
10.7.4	Identifizierung.....	30
10.7.5	Überprüfung der Verfahrensleistung	30
10.7.6	Berechnung.....	31
10.8	Elektroneneinfangdetektion (ECD)	32
10.8.1	Allgemeines	32
10.8.2	ECD-Bedingungen.....	32
10.8.3	Kalibrierung des Verfahrens unter Anwendung von internen Standards	32
10.8.4	Messung	32
10.8.5	Identifizierung.....	33
10.8.6	Überprüfung der Verfahrensleistung von ECD.....	33
10.8.7	Berechnung.....	34
11	Verfahrenskennndaten.....	34
12	Präzision.....	34
13	Prüfbericht.....	34
Anhang A (informativ)	Daten für die Wiederhol- und Vergleichpräzision.....	35
A.1	Im Ringversuch verwendete Materialien	35
A.2	Ergebnisse der Ringversuche.....	36
Anhang B (informativ)	Beispiele für Retentionszeiten von PCB.....	41
Anhang C (informativ)	Berechnungsverfahren zur Schätzung des Gesamtgehalts an PCB	42
Literaturhinweise.....		50

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN 17322:2018) 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 ist das Ergebnis der Zusammenführung von EN 16167:2018 und EN 15308:2016 mit geringfügigen technischen Änderungen. Dieses Dokument wird nach der Veröffentlichung EN 16167 und EN 15308 ersetzen.

Die Erarbeitung dieses Dokuments durch CEN erfolgt auf der Grundlage eines Mandats (Mandat 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, Sediment, behandelten Bioabfall, Abfall und Boden anwendbar zu machen, soweit dies technisch umsetzbar ist.

Einleitung

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

Diese Europäische Norm wurde durch Zusammenführung von EN 16167:2018, die anfänglich als Technische Spezifikation des CEN im Rahmen des europäischen Projektes „HORIZONTAL“ erarbeitet und von CEN/TC 400 mit der Unterstützung des BAM validiert wurde, mit EN 15308 erarbeitet, die von CEN/TC 292 herausgegeben wurde.

In Anbetracht der unterschiedlichen Matrices und möglicher Störverbindungen enthält diese Europäische Norm keine einzig mögliche Arbeitsweise. Es gibt mehrere Auswahlmöglichkeiten, insbesondere in Bezug auf die Reinigung. Sowohl MS-Detektion als auch ECD-Detektion sind möglich. Es werden zwei verschiedene Extraktionsverfahren und 9 Reinigungsverfahren beschrieben. Der Einsatz von internen Standards und Injektionsstandards wird beschrieben, um die Wahl des Extraktions- und Reinigungsverfahrens intern überprüfen zu können. Das Verfahren stimmt möglichst weit mit dem für PAK beschriebenen Verfahren überein (EN 15527). Es wurde auf Robustheit geprüft.

Diese Europäische Norm ist für mehrere 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
Boden	Sandiger Boden Gemisch aus Boden aus der Nähe von Berlin, Deutschland, und PCB-freiem Referenzboden aus Deutschland
Schlamm	Gemisch aus kommunalem Klärschlamm aus Nordrhein-Westfalen, Deutschland
Bioabfall	Gemisch aus Kompost aus der Nähe von Berlin, Deutschland, und Schlamm aus Nordrhein-Westfalen, Deutschland
Abfall	Verunreinigter Boden, Bauschutt, Holzabfälle, Dichtstoff-Abfall, Elektronikschrott, Schredderleichtfraktion, Kabelschredder-Abfall

WARNUNG — Anwender dieses Dokuments sollten mit der üblichen Laborpraxis vertraut sein. Dieses Dokument gibt nicht vor, alle unter Umständen mit der Anwendung des Verfahrens verbundenen Sicherheitsaspekte anzusprechen. Es liegt in der Verantwortung des Arbeitgebers, angemessene Sicherheits- und Schutzmaßnahmen zu treffen.

WICHTIG — Es ist erforderlich, bei den Untersuchungen nach diesem Dokument Fachleute oder Facheinrichtungen einzuschalten. Anwendungsbereich

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument 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 Boden, Schlamm, Sediment, behandeltem Bioabfall und Abfall 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	37680-73-2
PCB 118	2,3',4,4',5-Pentachlorbiphenyl	31508-00-6
PCB 138	2,2',3,4,4',5'-Hexachlorbiphenyl	35065-28-2
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 Stoffen, 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 untere Anwendungsgrenze von 1 µg/kg (angegeben als Trockenmasse) für Böden, Schlamm und Bioabfall und von bis zu 10 µg/kg (angegeben als Trockenmasse) für festen Abfall erreicht werden. Bei einigen speziellen Proben kann die Grenze von 10 µg/kg nicht erreicht werden.

Schlamm, Abfall und behandelter Bioabfall können sich hinsichtlich ihrer Eigenschaften sowie hinsichtlich der erwarteten Kontaminationsniveaus von PCB und der Anwesenheit von störenden Stoffen unterscheiden. Aufgrund dieser Unterschiede ist es unmöglich, ein allgemeines Verfahren zu beschreiben. Die vorliegende Europäische Norm enthält Entscheidungstabellen, die auf den Probeneigenschaften und dem anzuwendenden Extraktions- und Reinigungsverfahren basieren.

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

Das Verfahren kann für die Analyse weiterer, nicht im Anwendungsbereich festgelegter PCB-Kongeneren angewendet werden, vorausgesetzt, seine Eignung wurde durch geeignete laborinterne Validierungsuntersuchungen nachgewiesen.

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 15002, *Charakterisierung von Abfällen — Herstellung von Prüfmengen aus der Laborprobe*

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:

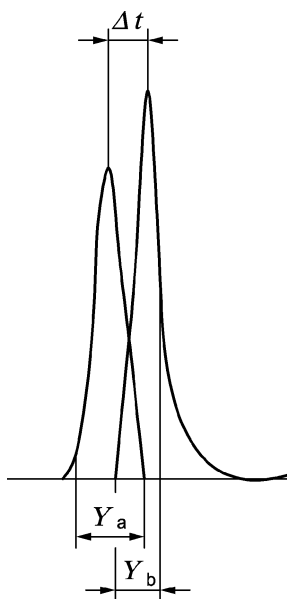
— IEC Electropedia: unter <http://www.electropedia.org/>

— ISO Online Browsing Platform: unter <http://www.iso.org/obp>

3.1

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



Legende

Δt Differenz der Retentionszeiten der beiden Peaks a und b, in Sekunden (s)

Y_a Peakbreite an der Basis von Peak a, in Sekunden (s)

Y_b Peakbreite an der Basis von Peak b, in Sekunden (s)

Bild 1 — Beispiel für ein Chromatogramm eines kritischen Paares

$$R = 2 \times \frac{\Delta t}{Y_a + Y_b} (x)$$

3.2

Kongener

Teil derselben Art, Klasse oder Gruppe von Chemikalien, z. B. ein beliebiges 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.

3.3

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

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

3.5

polychloriertes Biphenyl

PCB

Biphenyl, das ein bis zehn Chloratome als Substituenten enthält

3.6

Sediment

sowohl mineralischer als auch organischer Feststoff, der sich am Grund eines Gewässers abgesetzt hat

[QUELLE: ISO 5667-12:2017]

4 Kurzbeschreibung

Da die vorliegende Europäische Norm auf mehrere Matrices eingeht, ist die Anwendung verschiedener Verfahren für verschiedene Schritte (Module) zulässig. Welche Module angewendet werden sollten, hängt von der Probe ab. Diesbezüglich wird in dieser Europäischen Norm eine Empfehlung gegeben. Leistungskriterien werden 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 Gesamtüberprüfung des Wirkungsgrades einer spezifischen Modulkombination für eine bestimmte Probe. Sie liefert jedoch nicht zwangsläufig Informationen bezüglich des umfassenden Wirkungsgrades der Extraktion der matrixgebundenen nativen PCB.

Nach der Vorbehandlung wird die Probe mit einem geeigneten Lösemittel extrahiert.

Das Eluat wird durch Verdampfung eingeengt. Falls notwendig werden vor der Einengungsstufe Störverbindungen mit einem für die jeweilige Matrix geeigneten Reinigungsverfahren entfernt.

Der Extrakt wird durch Gaschromatographie analysiert. Die verschiedenen Verbindungen werden unter Anwendung einer Kapillarsäule mit einer stationären Phase niedriger Polarität aufgetrennt. Die Detektion erfolgt mittels Massenspektrometrie (MS) oder mit einem Elektroneneinfangdetektor (ECD).

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

5 Störungen

5.1 Störungen bei Probenahme und Extraktion

Es werden Probenahmebehälter aus Werkstoffen (vorzugsweise Stahl, Aluminium oder Glas) verwendet, die die Probe, während sie mit dieser in Berührung kommen, nicht beeinträchtigen. Kunststoffe und weitere organische Werkstoffe werden bei der Probenahme, Probenlagerung oder Extraktion vermieden. Die Proben werden vor direkter Sonneneinstrahlung und längerer Lichteinwirkung geschützt.

Während der Lagerung der Proben können infolge einer Adsorption an den Behälterwänden Verluste an PCB auftreten. Das Ausmaß der Verluste hängt von der Lagerungsdauer ab.

5.2 Störungen bei GC

Stoffe, die mit dem Ziel-PCB koeluieren, 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 beeinträchtigen. Eine Peaküberlappung lässt keine Auswertung des Ergebnisses zu. Unsymmetrische Peaks und Peaks, die breiter als die entsprechenden Peaks des Referenzstoffes 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 koeluierenden Kongenere im Vergleich zu denen der Zielkongenere gering. Wenn es zu einer unvollständigen Auflösung kommt, 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 von Tetrachlorbenzyltoluol- (TCBT)-Gemischen oder Schwefel kann die Bestimmung der PCB mittels GC-ECD stören.

Ein hoher Mineralölgehalt kann auch die Bestimmung der PCB mittels GC-MS stören.

6 Sicherheitshinweise

PCB sind hochtoxisch und müssen mit äußerster Vorsicht gehandhabt werden. Die Berührung mit Feststoffen, Lösemittelextrakten und PCB-Standardlösungen wird vermieden. Es sollte verhindert werden, dass Standardlösungen mit dem Körper in Berührung kommen. Es wird dringend empfohlen, Standardlösungen zentral in entsprechend ausgestatteten Laboratorien herzustellen oder von Lieferanten zu beziehen, die auf deren Herstellung spezialisiert sind.

Lösemittellösungen, die PCB enthalten, und Proben 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.

Im Hinblick auf alle mit diesem Verfahren verbundenen Gefährdungen müssen nationale Bestimmungen beachtet werden.

7 Reagenzien

7.1 Allgemeines

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.

7.2 Reagenzien für die Extraktion

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

7.2.2 *n*-Hepan, C_7H_{16} .

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

Hexanähnliche Lösemittel mit einem Siedebereich zwischen 30 °C und 89 °C sind zulässig.

7.2.4 Natrimsulfat, Na_2SO_4 . Das wasserfreie Natriumsulfat muss in einem sorgfältig abgedichteten Behälter aufbewahrt werden.

7.2.5 Destiliertes Wasser oder Wasser gleichwertiger Qualität, H_2O .

7.2.6 Natriuchlorid, NaCl .

7.2.7 Keeper-Substanz. Hochsiedende Verbindung, d. h. Octan, Nonan.

7.3 Reagenzien für die Reinigung

7.3.1 Reinigungsverfahren A mit Aluminiumoxid

7.3.1.1 Aluminiumoxid, Al_2O_3 .

Basisch oder neutral, spezifische Oberfläche 200 m²/g, Aktivität Super I [13].

7.3.1.2 Deaktiviertes Aluminiumoxid

Deaktiviert mit etwa 10 % Wasser.

Zu 90 g Aluminiumoxid (7.3.1.1) werden etwa 10 g Wasser (7.2.5) hinzugefügt. Es wird geschüttelt, bis sich alle Klumpen gelöst haben. Das Aluminiumoxid wird vor der Verwendung luftdicht verschlossen etwa 16 h konditionieren gelassen, und wird höchstens zwei Wochen verwendet.

ANMERKUNG 1 Die Aktivität hängt vom Wassergehalt ab. Es kann erforderlich sein, den Wassergehalt anzupassen.

ANMERKUNG 2 Im Handel erhältliche Aluminiumoxide mit einem Massenanteil Wasser von 10 % können ebenfalls verwendet werden.

7.3.2 Reinigungsverfahren B mit Kieselgel 60 für Säulenchromatographie

7.3.2.1 Kieselgel 60, Korngröße 63 µm bis 200 µm.

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

Kieselgel 60 (7.3.2.1), mindestens 3 h bei 450 °C erhitzt, abgekühlt und in einem Exsikkator mit Magnesiumperchlorat oder einem anderen geeigneten Trockenmittel lagern. Vor der Verwendung mindestens 5 h bei 130 °C in einem Trockenschrank erhitzen. Anschließend in einem Exsikkator abkühlen lassen, in einen Kolben überführen und 10 % Wasser (Massenanteil) hinzufügen. Den Kolben 5 min intensiv von Hand geschütteln, bis alle Klumpen gelöst sind, und anschließend 2 h in einer Schüttelvorrichtung schütteln. Das deaktivierte Kieselgel unter Luftausschluss lagern und höchstens 2 Wochen verwenden.

7.3.3 Reinigungsverfahren C mit Gelpermeationschromatographie (GPC)

7.3.3.1 Bio-Beads® S-X3.

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

7.3.3.2 Ethylacetat, C₄H₈O₂.

7.3.3.3 Cyclohexan, C₆H₁₂.

Vorbereitung für GPC, z. B.: 50 g Bio-Beads® S-X3 (7.3.3.1) werden in einen 500-ml-Erlenmeyerkolben gegeben und es werden 300 ml Elutionsgemisch aus Cyclohexan (7.3.3.3) und Ethylacetat (7.3.3.2) 1 : 1 (Volumenanteil) zum Quellen der Bio-Beads hinzugefügt; nach kurzem Umrühren, bis keine Klumpen mehr vorhanden sind, wird der Kolben für 24 h verschlossen gehalten. Der dünnflüssige Brei wird in die GPC-Chromatographiesäule gefüllt. Nach etwa drei Tagen werden die Druckstempel der Säule so eingedrückt, dass eine Füllhöhe von etwa 35 cm erreicht wird. Um das Gel weiter zusammenzudrücken, werden etwa 2 l des Elutionsgemisches durch die Säule bei einer Durchflussrate von 5 ml · min⁻¹ durchgepumpt und die Druckstempel so eingedrückt, dass eine Füllhöhe von etwa 33 cm erreicht wird.

7.3.4 Reinigungsverfahren D mit Florisil®

ANMERKUNG 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 Produkts durch CEN. Gleichwertige Produkte dürfen verwendet werden, wenn sie nachweisbar zu identischen Ergebnissen führen.

7.3.4.1 Florisil®, 2 h bei 600 °C erhitzt. Korngröße 150 µm bis 750 µm.

7.3.4.2 Iso-Octan, C₈H₁₈.

7.3.4.3 Toluol, C₇H₈.

7.3.4.4 Iso-Octan/Toluol 95/5 Volumenanteil.

7.3.5 Reinigungsverfahren E mit Siliciumdioxid/H₂SO₄ und Siliciumdioxid/NaOH

7.3.5.1 Siliciumdioxid, SiO₂, mit einer Korngröße von 70 µm bis 230 µm, mindestens 1 h bei 180 °C erhitzt und in einer vorgereinigten Glasflasche mit Schraubverschluss, der vor Feuchte schützt, lagern.

7.3.5.2 Schwefelsäure H₂SO₄ 95 % – 97 % Massenanteil.

7.3.5.3 Siliciumdioxid, behandelt mit Schwefelsäure.

56 g Siliciumdioxid (7.3.5.1) und 44 g Schwefelsäure (7.3.5.2) miteinander mischen.

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

7.3.5.5 Siliciumdioxid, behandelt mit Natriumhydroxid.

33 g Siliciumdioxid (7.3.5.1) und 17 g Natriumhydroxid (7.3.5.3) miteinander mischen.

7.3.5.6 n-Hexan, C₆H₁₄.

7.3.6 Reinigungsverfahren F mit Benzensulfonsäure/Schwefelsäure

7.3.6.1 Kieselgel, mit einer Korngröße zwischen 40 µm und 200 µm.

7.3.6.2 Benzensulfonsäure $C_6H_5O_3S > 98 \%$ Massenanteil.

500 mg Kieselgel mit Schwefelsäure (7.3.5.2) oder Benzensulfonsäure (7.3.6.2) mischen und in eine 3-ml-Säule geben.

7.3.7 Reinigungsverfahren G mit TBA-Sulfit-Reagenz

7.3.7.1 Tetrabutylammonium-Reagenz (TBA-Sulfit-Reagenz) 97 % Massenanteil.

7.3.7.2 2-Propanol, C_3H_8O .

7.3.7.3 Natriumsulfit, $Na_2SO_3 > 98 \%$ Massenanteil.

Eine Tetrabutylammoniumhydrogensulfat-Lösung wird in einem Gemisch, das sich aus gleichen Volumina von Wasser und 2-Propanol zusammensetzt, $c((C_4H_9)_4NHSO_4) = 0,1 \text{ mol/l}$, mit Natriumsulfit gesättigt.

ANMERKUNG Für 100 ml Lösung könnten 25 g Natriumsulfit ausreichen.

7.3.8 Reinigungsverfahren H mit pyrogenem Kupfer

WARNUNG — Pyrogenes Kupfer ist spontan entzündlich. Es müssen geeignete Vorkehrungen getroffen werden.

7.3.8.1 Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat, $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$.

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

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

7.3.8.4 Wässrige Lösung eines anionischen Tensides (z. B. 35 g/100 ml Natriumsalz der n-Dodecan-1-Sulfonsäure $(CH_3(CH_2)_{11}SO_3Na)$).

ANMERKUNG Andere handelsübliche Tenside können ebenfalls geeignet sein.

7.3.8.5 Deoxygeniertes Wasser.

7.3.8.6 Pyrogenes Kupfer.

45 g Kupfer(II)-Sulfat-Pentahydrat (7.3.8.1) werden in einem 1 000-ml-Becherglas in 480 ml Wasser gelöst, das 20 ml Salzsäure (7.3.8.2) enthält.

In einem anderen 1 000-ml-Becherglas werden zu 15 g Zinkgranulat (7.3.8.3) 25 ml Wasser und ein Tropfen anionischer Tensidlösung (7.3.8.4) gegeben.

Es wird mit einem Magnetrührer bei hoher Geschwindigkeit gerührt, um eine Aufschlämmung herzustellen. Anschließend wird während des Rührens bei dieser hohen Geschwindigkeit vorsichtig unter Anwendung eines Glasstabes tropfenweise die Kupfer(II)-Sulfatlösung hinzugeben.

Wasserstoff wird freigesetzt, und elementares pyrogenes Kupfer wird ausgefällt (rot gefärbter Niederschlag).

Der Rührvorgang wird fortgesetzt, bis die Bildung von Wasserstoff weitgehend zum Ende gekommen ist. Anschließend wird das ausgefällte Kupfer absetzen gelassen. Das überstehende Wasser wird vorsichtig entfernt und das Produkt dreimal mit deoxygeniertem Wasser (7.3.8.5) gewaschen, um Restsalze zu entfernen.

Anschließend wird das Wasser vorsichtig durch 250 ml Aceton (7.2.1) ersetzt (unter ständigem Rühren des Gemisches). Dieser Vorgang wird noch zweimal wiederholt, um sicherzustellen, dass das Wasser beseitigt wurde.

Anschließend wird das vorstehend beschriebene Verfahren dreimal mit 250 ml Hexan (7.3.5.5) wiederholt, um die Entfernung des Acetons sicherzustellen.

Das Kupfer wird vorsichtig mit Hexan in einen Erlenmeyerkolben überführt und unter Hexan aufbewahrt. Der Kolben muss dicht verschlossen werden, um den Eintritt von Luft zu verhindern, und in einem explosionsgeschützten Kühlschrank bei 2 °C bis 8 °C aufbewahrt werden.

Die Lagerfähigkeit des pyrogenen Kupfers beträgt mindestens zwei Monate. Danach nimmt der Wirkungsgrad der Reinigung ab. Mit abnehmendem Wirkungsgrad der Reinigung ändert sich die Farbe des Kupfers.

7.3.9 Reinigungsverfahren I mit Siliciumdioxid/Silbernitrat

7.3.9.1 Silbernitrat, AgNO₃.

7.3.9.2 Silbernitrat/Siliciumdioxid-Adsorbens.

10 g AgNO₃ (7.3.9.1) werden in 40 ml Wasser gelöst, und dieses Gemisch wird in Teilmengen zu 90 g Siliciumdioxid (7.3.5.1) hinzugefügt. Das Gemisch wird geschüttelt, bis es homogen ist, und 30 min stehen gelassen. Das Gemisch wird bei (70 ± 5) °C in einen Trockenschrank gegeben. Die Temperatur wird gleichmäßig innerhalb von 5 h von 70 °C auf 125 °C erhöht. Das Gemisch wird für 15 h bei 125 °C aktiviert. Das Gemisch wird in Braunglasflaschen gelagert.

ANMERKUNG Laboratorien könnten die Reinigungssäule nach den nachfolgend aufgeführten Verweisungen vorbereiten. Handelsübliche vorgepackte Säulen könnten ebenfalls verwendet werden.

7.4 Gaschromatographische Analyse

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

7.5 Standards

7.5.1 Allgemeines

Es werden die Stoffe für die internen Standards gewählt, 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.

7.5.2 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 37680-73-2)
PCB 118	2,3',4,4',5-Pentachlorbiphenyl	(CAS-RN 31508-00-6)

PCB 138	2,2',3,4,4',5'-Hexachlorbiphenyl	(CAS-RN 35065-28-2)
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.

7.5.3 Interne Standards und Injektionsstandards

7.5.3.1 Allgemeines

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 ein Aliquot 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 dem Aliquot des Extrakts, das 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. Injektionsstandards sind für die Untersuchung jeglicher Störungen im chromatographischen Prozess hilfreich.

ANMERKUNG 1 Einige PCB-Gemische enthalten bis zu 2,5 % PCB 155 als Verunreinigung.

ANMERKUNG 2 PCB 30, PCB 143 und PCB 207 werden ebenfalls als interne Standards empfohlen, da sie in echten Proben selten zu finden sind.

ANMERKUNG 3 Für eine ECD-Detektion werden aufgrund geringerer Störungen PCB 198 oder PCB 209 als Injektionsstandards empfohlen.

7.5.3.2 Markierte PCB-Kongenere

PCB 28	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,4,4'-Trichlorbiphenyl
PCB 52	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl
PCB 101	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl
PCB 118	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3',4,4',5-Pentachlorbiphenyl
PCB 138	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,2',3,4,4',5'-Hexachlorbiphenyl
PCB 153	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl
PCB 180	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl

7.5.3.3 Nicht markierte PCB-Kongenere

PCB29	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)

7.5.3.4 PCB-Kongenere für die Überprüfung der Auflösung

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

7.6 Herstellung von Standardlösungen

7.6.1 Herstellung von PCB-Kalibrierstandardlösungen

Es werden einzelne konzentrierte primäre Standardlösungen von etwa 0,4 mg/ml in *n*-Heptan (7.2.2) hergestellt, indem etwa 10 mg jedes Kalibrierstandards (7.5.2) auf 0,1 mg eingewogen und in 25 ml *n*-Heptan gelöst werden.

Geringe Mengen (2 ml bis 10 ml) von diesen einzelnen primären Standardlösungen werden zu einer gemischten PCB-Standardlösung vereint.

ANMERKUNG Wegen der gefährlichen Eigenschaften der zu verwendenden Stoffe werden bevorzugt handelsübliche, vorzugsweise zertifizierte Standardlösungen oder gemischte Standardlösungen verwendet. Es ist entscheidend, Hautkontakt zu vermeiden.

Die Arbeitsstandardlösungen müssen im gleichen Lösemittel wie der Extrakt vorliegen.

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

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

7.6.2 Herstellung der Lösungen von internen Standards

Es wird eine konzentrierte primäre Lösung von internen Standards, die mindestens drei verschiedene Komponenten (7.5.3) enthält, mit einer Konzentration von etwa 0,4 mg/ml in *n*-Heptan (7.2.2) hergestellt, 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 wird eine sekundäre Lösung von internen Standards mit einer solchen Konzentration hergestellt, dass die zugesetzte Menge im Chromatogramm einen Peak mit einer messbaren Peakfläche oder Peakhöhe (mindestens 10fache Nachweisgrenze) ergibt.

Wird das zweistufige Verfahren bei der GC-MS angewendet, werden zwei unterschiedliche Lösungen der internen Standards hergestellt, 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.

Lösungen der internen Standards müssen bei $(5 \pm 3)^\circ\text{C}$ aufbewahrt werden.

7.6.3 Herstellung der Lösung des Injektionsstandards

Es wird eine konzentrierte primäre Injektionsstandardlösung, die mindestens zwei verschiedene Komponenten (7.5.3) enthält, mit einer Konzentration von etwa 0,4 mg/ml in einem geeigneten Lösemittel hergestellt, indem etwa 10 mg jedes ausgewählten Injektionsstandards auf 0,1 mg eingewogen und in 25 ml gelöst werden. Aus dieser Lösung wird eine sekundäre Injektionsstandardlösung mit einer solchen Konzentration hergestellt, dass die zugesetzte Menge im Chromatogramm einen Peak mit einer messbaren Peakfläche oder Peakhöhe (mindestens 10fache Nachweisgrenze) ergibt.

Injektionsstandardlösungen müssen bei $(5 \pm 3) ^\circ\text{C}$ aufbewahrt werden.

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 $100 ^\circ\text{C}$ 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. $27 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$, 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 Kalibrierte 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 .

ANMERKUNG 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, jeweils beschichtet mit einer stationären Phase aus 5 % Phenyl-Methylsilicon oder eine gleichwertige Säule 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 1701¹⁾, usw.).

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

9 Lagerung und Konservierung von Proben

9.1 Lagerung der Proben

Die Proben müssen so bald wie möglich nach der Probenahme analysiert werden. Dies gilt insbesondere für die Untersuchung von mikrobiologisch aktiven Feststoffen.

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

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

9.2 Probenvorbehandlung

Die Proben werden, sofern nicht anders festgelegt, nach EN 16179 (Schlamm, Bioabfall und Boden) oder nach EN 15002 (Abfall) unter Beachtung der in Tabelle 3 festgelegten besonderen Trocknungsverfahren zum Erhalten einer Prüfprobe vorbehandelt.

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

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

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

Wenn die quantitative Bestimmung von PAK am selben Extrakt vorgesehen ist, darf die Trocknung in einem belüfteten Trockenschrank bei 40 °C nicht angewendet werden.

Vollständiges Trocknen der Probe ist erforderlich, wenn die Soxhlet-Extraktion angewendet wird. Vollständiges Trocknen wird ebenfalls empfohlen, wenn die Probe über einen langen Zeitraum gelagert werden muss.

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

Matrix	Trocknungsverfahren			
	Lufttrocknung oder belüfteter Trockenschrank bei 40 °C	Gefrier- trocknung (EN ISO 16720)	Na ₂ SO ₄ ^a	Keine Trocknung
Schlamm	x	x	x ^a	
Bioabfall (Kompost, Mischabfall)		x	x	x
Abfall	x	x	x	x
Boden Sediment	x	x	x	x
^a Na ₂ SO ₄ kann zur Konservierung verwendet werden.				

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

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

Bei Kunststoffmaterialien (z. B. Kabelschredderfraktion) wird das zu granulierende Material in Teilmengen in flüssigen Stickstoff gegeben und in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Zentrifugalmühle (10 000 U/min bis 15 000 U/min) gemahlen. Es sollte darauf geachtet werden, die Mühle durch Zugabe von flüssigem Stickstoff in kurzen Abständen kontinuierlich zu kühlen. Die Mühle sollte kontinuierlich mit kleinen Teilmengen des Kunststoffmaterials befüllt werden, um keine wesentliche Verlangsamung des Zerkleinerers zu verursachen.

10 Durchführung

10.1 Blindwertbestimmung

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

10.2 Extraktion

10.2.1 Allgemeines

In Abhängigkeit von der Probe (Matrix und Feuchtegehalt) wird ein geeignetes Extraktionsverfahren (siehe Tabelle 4) gewählt. Das Extraktionsverfahren 1 (10.2.2) oder das Extraktionsverfahren 3 (10.2.4) wird empfohlen, wenn es wichtig ist, Aggregate in der Probe aufzubrechen, um die PCB freizusetzen. Bei feuchten Proben müssen diese Verfahren angewendet werden, um vorhandenes Wasser zu entfernen. Falls das Lösen der PCB der wichtigste 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, muss die Verwendung von Aceton vermieden werden, 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 der Wirkungsgrad der Extraktion einem der in dieser Europäischen Norm beschriebenen Extraktionsverfahren 1, 2 oder 3 entspricht; oder
- die Probe eine andere Herangehensweise erfordert, wie vom Laboratorium nachgewiesen wurde, und die mit diesen Verfahren erzielten Ergebnisse den in 10.7.4 und 10.8.6 beschriebenen 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 sind geeignet für die Extraktion von bis zu 20 g einer trockenen Probe. Hat die Probe eine geringe Dichte (d. h. einige Abfälle) oder ist die Probe homogen, kann in Abhängigkeit von dem erwarteten PCB-Gehalt und der Homogenität der Probe weniger Probenmaterial verwendet werden. Im Allgemeinen können die folgenden Mengen einer trockenen Probe verwendet werden: 2 g bis 10 g bei Klärschlamm, 10 g bis 25 g bei Abfall, 5 g bis 20 g bei Kompost oder 2 g bis 20 g bei Bioabfall, 2 g bis 20 g bei Boden oder Sediment. Die Probenmenge muss mit einer Messunsicherheit von mindestens 1 % gewogen werden.

Tabelle 4 — Extraktionsverfahren, die auf unterschiedliche Matrices anzuwenden sind

Feuchte- zustand der Probe	Matrix	Extraktions- lösemittel	Extraktions- technik	Extraktions- verfahren	Bemerkung
Trocken	Boden, Sediment, Schlamm, Bio- abfall, Kompost	Aceton/Petrol- ether oder hexanähnliches Lösemittel	Schütteln, Ultraschall	Extraktions- verfahren 1 (siehe 10.2.2)	
	Kunststoff- reicher Abfall	Petrolether oder hexanähnliches Lösemittel	Schütteln, Ultraschall	Extraktions- verfahren 1 (siehe 10.2.2)	
	Boden, Sediment, Schlamm, Bio- abfall, Kompost, Abfall	Petrolether oder hexanähnliches Lösemittel	Soxhlet-Extrak- tion, Hoch- druck-Flüssig- extraktion	Extraktions- verfahren 2 (siehe 10.2.3)	
Feucht	Boden, Sediment, Bioabfall, Abfall, Kompost	Aceton/Petrol- ether oder hexanähnliches Lösemittel	Schütteln, Ultraschall	Extraktions- verfahren 1 (siehe 10.2.2)	Auch anwendbar auf feldfeuchte Proben mit einem Trockenmasse- gehalt > 75 %
	Boden, Sediment, Bioabfall, Kompost	Aceton/Petrol- ether oder hexanähnliches Lösemittel/NaCl	Schütteln	Extraktions- verfahren 3 (siehe 10.2.4)	

10.2.2 Extraktionsverfahren 1: Proben, bei denen Aceton/Petrolether oder hexanähnliches Lösemittel und Schütteln oder Ultraschall angewendet werden

Die Probe wird in eine Probenflasche (8.1.1) gegeben. Ein festgelegtes Volumen der sekundären Lösung des internen Standards (7.5.3) wird zugesetzt. 50 ml Aceton (7.2.1) werden zur Probe hinzugefügt und durch gründliches Schütteln oder Ultraschallanwendung 30 min extrahiert, um die Aggregate aufzubrechen. Anschließend werden 50 ml Petrolether oder hexanähnliches Lösemittel (7.2.3) hinzugefügt und erneut mindestens 1 h gründlich geschüttelt oder ultraschallbehandelt. Eine Schüttelvorrichtung mit horizontaler Schüttelbewegung (8.1.2) wird verwendet, damit die Bewegung des Lösemittels in der Probenflasche möglichst lange (horizontale Position) erfolgt. Nachdem sich die Feststoffe abgesetzt haben, wird die überstehende Lösung dekantiert. Die Festphase wird mit 50 ml Petrolether oder hexanähnlichem Lösemittel (7.2.3) gewaschen und die Lösung erneut dekantiert. Die Extrakte werden in einem Scheidetrichter (8.1.4) gesammelt und das Aceton wird durch zweimaliges Ausschütteln mit 400 ml Wasser (7.2.5) entfernt. Der Extrakt wird über Natriumsulfat (7.2.4) getrocknet. Das Natriumsulfat wird mit Petrolether oder einem hexanähnlichen Lösemittel (7.2.3) gespült und die Spülflüssigkeiten werden zum Extrakt hinzugefügt.

Bei Abfallmaterial mit einem hohen Anteil an Kunststoff, z. B. Kunststoffschredder, führt die Extraktion mit einem acetonhaltigen Lösemittel zu einer großen Menge an Begleitstoffen. In diesen Fällen sollte die Extraktion zweimal mit 50 ml Petrolether oder hexanähnlichem Lösemittel (7.2.3) durchgeführt werden.

ANMERKUNG 1 Es wurde nachgewiesen, dass Leitungswasser für das Entfernen von Aceton eingesetzt werden kann, da die Zielverbindungen nicht darin enthalten sind.

Dasselbe 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 oder hexanähnliches Lösemittel sollte konstant bei 2 : 1 gehalten werden.

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

ANMERKUNG 2 In Matrices mit einem hohen Gehalt an organischen Stoffen (z. B. einige Schlämme) können längere Extraktionsverfahren erforderlich sein. Für diese Proben kann bevorzugt das Extraktionsverfahren 2 (siehe 10.2.3) angewendet werden.

10.2.3 Extraktionsverfahren 2: Proben, bei denen Soxhlet angewendet wird

Die Probe wird in eine Extraktionshülse (8.1.6) gegeben. Dem Extraktionsgefäß werden die festgelegte Menge der sekundären Lösung des internen Standards (7.5.3) und etwa 70 ml des Extraktionslösemittels (7.2.2 oder 7.2.3) zugesetzt. Die Probe wird mithilfe des Soxhlet-Extraktionsapparats (8.1.6) extrahiert. Die Dauer der Extraktion sollte ausgehend von mindestens 100 Extraktionszyklen berechnet werden.

ANMERKUNG Ist die Probe hygroskopisch und wird diese nicht direkt vor der Analyse getrocknet, wird empfohlen, der Probe Na₂SO₄ zuzusetzen, um ein rieselfähiges Material zu erhalten.

Hochdruck-Flüssigextraktion (PLE, en: pressurised liquid extraction) darf ebenfalls angewendet werden.

Bei Abfallmaterial mit einem hohen Anteil an Kunststoff, z. B. Kunststoffschredder, führt die Extraktion mit einem acetonhaltigen Lösemittel zu einer hohen Konzentration an Begleitstoffen. In diesen Fällen sollte die Extraktion nur mit 50 ml Petrolether oder hexanähnlichem Lösemittel (7.2.3) durchgeführt werden. In diesem Fall wird PLE nicht empfohlen.

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

Es wird eine Probemenge genommen und in eine 1-l-Probenflasche (8.1.1) gegeben. Die festgelegte Menge der sekundären Lösung des internen Standards (7.5.3) wird zugesetzt. Falls die Probe trocken ist, werden 50 ml Wasser hinzugefügt. 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, ermittelt nach EN 15934, angegeben in Prozent (%).

40 g Natriumchlorid (7.2.6), 100 ml Aceton (7.2.1) und 50 ml Petrolether oder hexanähnliches Lösemittel (7.2.3) werden zu den angefeuchteten Proben gegeben, die Probenflasche wird verschlossen und auf der Schüttelvorrichtung (8.1.2) mindestens 12 h geschüttelt.

Die organische Phase muss, falls erforderlich, in einer Zentrifuge mit verschließbaren Zentrifugengläschen abgetrennt werden. Der Extrakt wird in einem Scheidetrichter mit einem Fassungsvermögen von 1 l gesammelt. Der Extrakt wird über Natriumsulfat (7.2.4) getrocknet und der getrocknete Extrakt wird in den Verdampfer (8.1.7) überführt. Das Natriumsulfat wird mit Petrolether oder einem hexanähnlichen Lösemittel (7.2.3) gespült und die Spülflüssigkeit wird zum Extrakt hinzugefügt.

10.3 Einengen

Dem Extrakt wird ein Siedesteinchen (8.1.8) zugegeben, und er wird mit einem Verdampfer (8.1.7) auf etwa 10 ml durch Verdampfen einengt. Der eingengte Extrakt wird in ein kalibriertes Reagenzglas (8.1.10) überführt und mithilfe eines schwachen Stromes von Stickstoff oder eines anderen inerten Gases bei Raumtemperatur auf 1 ml eingengt. Falls Reinigungsverfahren H angewendet wird, ist kein Einengen erforderlich. Das Endvolumen des Extrakts wird aufgezeichnet.

Bei stark verunreinigten Proben wird für die weitere Reinigung ein Aliquot verwendet. Der Anteil *f* des Extrakts, der für die weitere Reinigung verwendet wird, wird ermittelt. Falls nicht markierte Kongenere als der Probe hinzugefügter interner Standard verwendet wurden, wird eine festgelegte Menge der sekundären Lösung des internen Standards, die ¹³C₁₂-Kongenere enthält, hinzugefügt.

Um Verluste der flüchtigsten PCB zu verhindern, darf nicht bis zur völligen Trockenheit eingengt werden. Es ist empfehlenswert, eine kleine Menge (einen Tropfen) der Keeper-Substanz (7.2.7) zuzusetzen.

10.4 Reinigen des Extrakts

10.4.1 Allgemeines

Ein Reinigungsverfahren 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. Verunreinigung des chromatographischen Systems). Sofern keine oder nur vernachlässigbare Störsubstanzen vorliegen, ist kein Reinigungsverfahren erforderlich. In Abhängigkeit von den zu entfernenden Stoffen muss Tabelle 5 herangezogen werden. Müssen polare Verbindungen entfernt werden, wird besonders auf die Wiederfindung der niedrig chlorierten PCB geachtet.

Tabelle 5 — Reinigungsverfahren

Verfahren	Reinigung	Zur Entfernung von	Geeig- net für	Bemerkungen
Reinigungs- verfahren A	Aluminiumoxid	polaren Verbindungen		Schwierig, den Wassergehalt einzustellen und 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 diesem Reinigungsverfahren ist eine Analyse von Pestiziden möglich
Reinigungs- verfahren E	H ₂ SO ₄ /Silicium- dioxid NaOH	polaren Verbindungen, PAK, Fetten		Besonders geeignet für fetthaltige Proben
Reinigungs- verfahren F	Benzensulfon- säure/Schwefel- säure	polaren Verbindungen, (Poly)aromaten, Basen, Heteroverbindun- gen, Öl		Besonders geeignet für Proben mit hohen Konzentrationen an Mineralöl
Reinigungs- verfahren G	TBA	Schwefel	ECD	
Reinigungs- verfahren H	Cu	Schwefel	ECD	
Reinigungs- verfahren I	AgNO ₃ /Silicium- dioxid	Schwefel + polaren Verbindungen	ECD	Auch anwendbar für MS

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

Der in 10.3 oder einem vorangehenden Reinigungsschritt erhaltene Extrakt muss quantitativ in das Reinigungssystem überführt werden; alternativ darf ein Aliquot verwendet werden.

10.4.2 Reinigungsverfahren A – Aluminiumoxid

Eine Adsorptionssäule wird vorbereitet, indem ein kleiner Pfropfen Quarzwolle (8.1.9) in die Chromatographiesäule (8.1.11) hineingebracht wird und diese mit (2,0 ± 0,1) g Aluminiumoxid (7.3.1.1) trocken gepackt wird. Falls erforderlich wird eine Schicht Natriumsulfat (7.2.4) hinzugefügt.

Der Extrakt wird in die trocken gepackte Adsorptionssäule überführt. Das Reagenzglas wird zweimal mit 1 ml Petrolether oder einem hexanähnlichen Lösemittel (7.2.3) gespült, und die Spülflüssigkeiten werden quantitativ in die Säule überführt, sobald der Flüssigkeitspegel den oberen Rand der Säulenpackung erreicht hat. Es wird mit etwa 20 ml Petrolether oder hexanähnlichem Lösemittel eluiert. Das gesamte Eluat wird aufgefangen.

Dem Eluat wird Keeper-Substanz (7.2.7) zugegeben, und anschließend wird das Eluat auf das gewünschte Volumen eingeeengt (siehe 10.3).

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

ANMERKUNG Alternativ können handelsübliche Einwegkartuschen mit Aluminiumoxid verwendet werden, wenn diese sich als geeignet erwiesen haben. Eine Säule ist geeignet, wenn die Leistungsfähigkeit des Verfahrens 5.2 und 10.8.6 entspricht.

10.4.3 Reinigungsverfahren B – Kieselgel

Glaswolle (8.1.9) und 10 g Kieselgel (7.3.2.2) werden in die Chromatographiesäule (8.1.11) gegeben. Anschließend wird eine Schicht Natriumsulfat (7.2.4) darauf gegeben und mit 20 ml Petrolether oder einem hexanähnlichen Lösemittel (7.2.3) konditioniert. Der Extrakt wird auf die Säule gegeben, wenn der Pegel des Lösemittelgemischs auf etwa 0,5 cm über der Säulenpackung abgesunken ist.

Die Elution wird mit insgesamt 10 ml Petrolether oder hexanähnlichem Lösemittel (7.2.3) durchgeführt. Dem Eluat wird Keeper-Substanz (7.2.7) zugegeben, und anschließend wird das Eluat auf das gewünschte Volumen eingeeengt (siehe 10.3).

10.4.4 Reinigungsverfahren C – Gelpermeationschromatographie

Der Extrakt wird mithilfe eines schwachen Stickstoffstromes vorsichtig eingeeengt. Der Rückstand wird sofort in 5 ml des Lösemittelgemisches [Ethylacetat (7.3.3.2) und Cyclohexan (7.3.3.3) (Volumenanteil 1 : 1)] gelöst. Der gelöste Rückstand wird auf die GPC-Säule gegeben.

Das Lösemittelgemisch für GPC wird zur Elution verwendet.

Die Einstellungen des GPC-Systems sollten wie folgt sein:

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

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

Dem Eluat wird Keeper-Substanz (7.2.7) zugegeben, und anschließend wird das Eluat auf das gewünschte Volumen eingeeengt (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) werden 5 mm Natriumsulfat (7.2.4), 1,5 g Florisil (7.3.4.1) und nochmals 5 mm Natriumsulfat aufeinander geschichtet. Um das Gemisch zu fixieren, wird Glaswolle (8.1.9) darauf gegeben. Die Säule wird mit etwa 50 ml Isooctan (7.3.4.2) gespült. Der Extrakt wird auf die Säule gegeben. Das Extraktionsglas/-gefäß wird zweimal mit 1 ml Isooctan/Toluol (95/5 Volumenanteil) (7.3.4.4) gespült und die Spüllösungen werden quantitativ auf die Säule überführt. Anschließend wird mit 7 ml Isooctan/Toluol eluiert. Dem Eluat wird ein Tropfen Keeper-Substanz (7.2.7) zugegeben, und anschließend wird das Eluat auf das gewünschte Volumen eingengt (siehe 10.3).

Alternativ können anstelle der Chromatographiesäulen (8.1.11) leere SPE-Kartuschen, befüllt mit 2 g Florisil (7.3.4.1), verwendet werden. Zur Vorkonditionierung, Aufbringung der Probe und Eluierung der PCB siehe vorstehende Ausführungen. Es wird darauf hingewiesen, dass die Kartuschen während des Reinigungsverfahrens nicht trocken laufen sollten.

Handelsübliche Florisil-SPE-Kartuschen könnten ebenfalls verwendet werden. In diesem Fall sollte deren Eignung für das Reinigungsverfahren beurteilt werden.

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 wirksam.

Es wird eine Adsorptionssäule vorbereitet, indem nacheinander 1 g Siliciumdioxid/NaOH (7.3.5.4), 5 g Siliciumdioxid/H₂SO₄ (7.3.5.2) und 2 g Natriumsulfat (7.2.4) in eine saubere Chromatographiesäule (8.1.11) gegeben werden. Eine ausreichende Menge an *n*-Hexan (7.3.5.5) wird hinzugefügt und eluiert, bis die Oberkante der *n*-Hexan-Phase die Oberkante der Natriumsulfat-Schicht erreicht. Der Extrakt wird oben auf die Natriumsulfat-Schicht aufgebracht und es wird sichergestellt, dass er die Säule passiert. Es wird mit etwa 60 ml *n*-Hexan eluiert und die gesamte *n*-Hexan-Fraktion wird auffangen. Dem Eluat wird ein Tropfen Keeper-Substanz (7.2.7) zugegeben, und anschließend wird das Eluat auf das gewünschte Volumen eingengt (siehe 10.3).

10.4.7 Reinigungsverfahren F – Benzensulfonsäure/Schwefelsäure

Die Vorbehandlung mit Benzensulfonsäure/Schwefelsäure ist wirksam, wenn die Probe große Mengen an Öl enthält.

Die Siliciumdioxid-Kartuschen werden durch dreimaliges Eluieren mit 2-ml-Mengen an *n*-Hexan (7.3.5.6) konditioniert. Das Eluat wird verworfen und die Säulen vakuumgetrocknet. 500 µl des Extrakts werden auf die Säule gegeben und langsam in diese einsickern gelassen. Nach 30 s werden 2 × 1 ml *n*-Hexan ähnliches Lösemittel (7.2.3 oder 7.3.5.6) auf die Säule gegeben und es wird nochmals 30 s gewartet. Die PCB werden mit 3 × 0,5 ml des *n*-Hexan ähnlichen Lösemittels (7.2.3 oder 7.3.5.6) von der Säule eluiert. Das gesamte Eluat wird aufgefangen. Dem Eluat wird Keeper-Substanz (7.2.7) zugegeben, und anschließend wird das Eluat auf das gewünschte Volumen eingengt (siehe 10.3).

10.4.8 Reinigungsverfahren G – TBA-Sulfit-Reagenz

2 ml des TBA-Sulfit-Reagenz (7.3.7.1) werden zu 1 ml des eingengten Extrakts hinzugefügt und 1 min geschüttelt. Es werden 10 ml Wasser (7.2.5) hinzugefügt und erneut 1 min geschüttelt. Die organische Phase wird mit einer Pasteurpipette vom Wasser abgetrennt und einige Kristalle Natriumsulfat (7.2.4) werden hinzugefügt, um die restlichen Spuren an Wasser zu entfernen.

10.4.9 Reinigungsverfahren H — Reinigung mit pyrogenem Kupfer zum Entfernen von elementarem Schwefel und einigen weiteren organischen Schwefelverbindungen

1 ml des Extrakts [in Petrolether oder hexanähnlichem Lösemittel (7.2.3)] werden in ein Zentrifugengläschen gegeben. Es werden 100 mg pyrogenes Kupferpulver (hergestellt nach dem in 7.3.8.6 angegebenen Verfahren) hinzugefügt. Das Zentrifugengläschen wird bei etwa 3 500 U/min für mehr als 5 min zentrifugiert (wobei sichergestellt wird, dass keine sichtbare Trübung vorliegt). Der Extrakt wird entnommen und, falls erforderlich, wird eine weitere Reinigung unter Verwendung der Säulenchromatographie vorgenommen.

10.4.10 Reinigungsverfahren I — AgNO_3 /Siliciumdioxid

In eine Chromatographiesäule (8.1.11) wird so viel Natriumsulfat (7.2.4) gegeben, dass sich eine Schicht von z. B. 5 mm Höhe ergibt, und darauf werden 2 g des AgNO_3 /Siliciumdioxid-Gemisches (7.3.9.2) und erneut eine 5 mm hohe Schicht von Natriumsulfat (7.2.4) gegeben. Die Säule wird mit etwa 50 ml *n*-Hexan (7.3.5.5) oder Petrolether oder hexanähnlichem Lösemittel (7.2.3) gespült. Der Extrakt wird auf die gefüllte Säule gegeben. Das Extraktionsgefäß wird dreimal mit jeweils 2 ml *n*-Hexan oder Petrolether oder hexanähnlichem Lösemittel gespült, und, sobald der Meniskus des Extrakts die Oberfläche der Natriumsulfat-Schicht (7.2.4) erreicht hat, wird jeweils die Spülflüssigkeit quantitativ auf die Säule überführt. Auf die gleiche Art und Weise werden 40 ml Hexan oder Petrolether oder hexanähnliches Lösemittel auf die Säule gegeben. Dem Eluat wird Keeper-Substanz (7.2.7) zugegeben, und anschließend wird das Eluat auf das gewünschte Volumen eingengt (siehe 10.3).

Falls das Eluat nach dem Reinigungsverfahren weiterhin gefärbt ist, sollte das Verfahren wiederholt werden.

10.5 Zugabe des Injektionsstandards

Sofern die Zugabe eines Injektionsstandards erforderlich ist, wird eine geeignete Menge des sekundären Injektionsstandards (7.6.3) dem nach dem Reinigen erhaltenen Extrakt zugesetzt (diese Menge muss mit der Konzentration des Kalibrierstandards übereinstimmen). Das Endvolumen *V* wird aufgezeichnet.

10.6 Gaschromatographische Analyse (GC)

10.6.1 Allgemeines

Es sind sowohl MS- als auch die ECD-Detektoren zulässig, wobei in besonderen Fällen jedoch nur ein Detektor zu den richtigen Ergebnissen führt. Im Allgemeinen wird die MS empfohlen. In den folgenden Fällen ist möglicherweise die ECD-Detektion zu bevorzugen:

- Vorhandensein von Mineralöl. Das Entfernen von Mineralöl kann schwierig sein, weil die Polarität dieser Verbindungen mit der von PCB vergleichbar sein kann. In Bezug auf Mineralöl ist ein ECD-Detektor unempfindlich, und es ist kein Reinigungsverfahren oder ein weniger wirksames Reinigungsverfahren möglich.
- Bei Anwendung eines ECD-Detektors ist das PCB-Muster leichter erkennbar.
- Für ein erstes Screening kann ein ECD-Detektor verwendet werden, um die Proben, deren PCB-Konzentrationen über dem kleinsten anzugebenden Wert liegen, auszuwählen. Für Proben mit PCB-Konzentrationen unter diesem Wert ist keine weitere Identifizierung erforderlich.

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