

DIN EN 1948-3**DIN**

ICS 13.040.40

Einsprüche bis 2004-03-31
Vorgesehen als Ersatz für
DIN EN 1948-3:1997-05**Entwurf**

**Emissionen aus stationären Quellen –
Bestimmung der Massenkonzentration von PCDD/PCDF und
dioxin-ähnlichen PCB –
Teil 3: Identifizierung und Quantifizierung von PCDD/PCDF;
Deutsche Fassung prEN 1948-3:2003**

Stationary source emissions –
Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs –
Part 3: Identification and quantification of PCDDs/PCDFs;
German version prEN 1948-3:2003

Emissions de sources fixes –
Détermination de la concentration massique en PCDDs/PCDFs et PCBs de type dioxine –
Partie 3: Identification et quantification de PCDDs/PCDFs;
Version allemande prEN 1948-3:2003

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

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

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise als Datei per E-Mail an krdl@din.de in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/stellungnahme oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an die Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) im VDI und DIN - Normenausschuss, 40002 Düsseldorf (Hausanschrift: Robert-Stolz-Str. 5, 40470 Düsseldorf).

Gesamtumfang 50 Seiten

Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) im VDI und DIN – Normenausschuss

Nationales Vorwort

Der europäische Norm-Entwurf prEN 1948-3:2003 wurde im Europäischen Komitee für Normung (CEN) in der Arbeitsgruppe 1 „Dioxine (Emission)“ (Sekretariat und Obmannschaft: Deutschland) des Technischen Komitees CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ (Sekretariat: Deutschland) unter intensiver Mitwirkung deutscher Experten, die von der Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) im VDI und DIN – Normenausschuss benannt worden sind, erarbeitet.

Für die im Inhalt zitierten Technischen Regeln wird im Folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen hingewiesen:

EN 1948-1	siehe E DIN EN 1948-1
EN 1948-2	siehe E DIN EN 1948-2
ISO 5725-2	siehe DIN ISO 5725-2

Änderungen

Gegenüber DIN EN 1948-3:1997-05 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- **Titel:** Erweiterung des Titels in Hinblick auf die zukünftige EN 1948-4 zur Bestimmung von dioxin-ähnlichen PCB
- **Vorwort:** Streichung aller Vorgängerdokumente, die als Grundlage bei der Erstellung der EN 1948 ge-dient haben sowie der Aufstellung der an der Normenerstellung beteiligten Normungsinstitute
- **Vorwort:** Aktualisierung des Hinweises zur Mandatierung der Norm und zur Erfüllung der grundlegenden Anforderungen der EU-Direktiven 94/67/EC und 2000/76/EC.
- **Normative Verweisungen:** Aktualisierung der Verweise auf EN 1948-2:2003, EN 1948-3:2003.
- **Abschnitt 3 Begriffe:** Unterscheidung zwischen Abschnitt 3 „Begriffe“ und Abschnitt 4 „Symbole und Abkürzungen“, daraus ergibt sich eine veränderte Nummerierung der folgenden Kapitel.
- **Abschnitt 3:** Zusätzlicher Literaturhinweis auf ISO 6879:1995
- **Abschnitt 3:** Korrigierte Definition des „Blindwertes“ zur Verdeutlichung.
- **Abschnitt 3:** Korrigierte Definition des „Extraktionsblindwertes“ zur Verdeutlichung.
- **Abschnitt 3:** Korrigierte Definition des „Probenahmestandards“: nur Furan.
- **Abschnitt 3:** Umbenennung „Spritzstandard“ in „Wiederfindungsstandard“
- **Abschnitt 3:** Korrigierte Definition des „Wiederfindungsstandards“: nur Dioxine.
- **Abschnitt 3:** Zusätzliche Definition von „dioxin-ähnlichen PCB“
- **Abschnitt 4:** Zusätzliche Abkürzung PCB
- **Abschnitt 4:** Zusätzliche Abkürzung GC/MS
- **Abschnitt 8.1 Mindestanforderungen zur Identifizierung:** Einheitliche Festlegung der Retentionszeiten für alle nativen Kongenere auf +3 s bis 0 s im Verhältnis zu den ¹³C-markierten Kongeneren.
- **Abschnitt 8.1:** Korrektur der Messung des Grundlinienrauschens
- **Abschnitt 8.3 Mindestanforderungen zur Quantifizierung:** Korrektur der Anforderungen an die Quanti-fizierung in den Abschnitten 8.3.a, c, f, g, h,
- **Abschnitt 8.3.1. Mindestanforderungen zur Quantifizierung:** Zusätzliche Anforderung, die Quantifizie-rung anhand von zwei Isotopen durchzuführen
- **Abschnitt 11 Quantifizierung der HRGC/HRMS-Ergebnisse:** Korrektur des Quantifizierungsschemas (Tabelle 1): Quantifizierung von Dioxinen mit ¹³C-markierten Dioxinen, Quantifizierung von Furanen mit ¹³C-markierten Furanen.
- **Abschnitt 11:** Korrektur des Berechnungsschemas für die Wiederfindungsrate der Probenahmestan-dards (Tabelle 3): ¹³C-markierte Furan-Probenahmestandards werden mit ¹³C-markierten Furan-Extrakti-onsstandards in Beziehung gesetzt.
- **Abschnitt 12 Berechnung der Messergebnisse:** Zusammenfassung der vormalig zwei Formeln zu einer Formel zur Berechnung der Konzentration der ermittelten PCDD/PCDF und Anpassung der Formel-legenden
- **Anhang B:** Zusätzlicher Anhang B zur Abschätzung der Messunsicherheit und der Genauigkeit bei der Bestimmung von polychlorierten PCDD/PCDF
- **Anhang ZA:** Aktualisierung des Hinweises zur Mandatierung der Norm und zur Erfüllung der grundle-genden Anforderungen der EU-Direktiven 94/67/EC und 2000/76/EC.
- **Literaturhinweise:** Aktualisierung der Literaturhinweise

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

E DIN EN 1948-31, *Emissionen aus stationären Quellen – Bestimmung der Massenkonzentration von PCDD/PCDF und dioxinähnlichen PCB – Teil 1: Probenahme*; Deutsche Fassung prEN 1948-3:2003.

E DIN EN 1948-2, *Emissionen aus stationären Quellen – Bestimmung der Massenkonzentration von PCDD/PCDF und dioxinähnlichen PCB – Teil 2: Extraktion und Reinigung von PCDD/PCDF*; Deutsche Fassung prEN 1948-2:2003.

DIN ISO 5725-2, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen – Teil 2: Grundlegende Methode für Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens (ISO 5725-2:1994 einschließlich Technisches Korrigendum 1:2002)*.

VDI 3498 Blatt 1:2002-07, *Messen von Immissionen – Messen von Innenraumlufte – Messen von polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen und Dibenzofuranen: Verfahren mit großem Filter*.

VDI 3498 Blatt 2:2002-07, *Messen von Immissionen – Messen von Innenraumlufte – Messen von polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen und Dibenzofuranen: Verfahren mit kleinem Filter*.

VDI 3499 Blatt 1:2003-07, *Messen von Emissionen – Messen von polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen (PCDD) und Dibenzofuranen (PCDF) – Verdünnungsmethode; Ausführungsbeispiel zur DIN EN 1948 im Konzentrationsbereich < 0,1 ng I-TEQ/m³ und Ergänzung für den Konzentrationsbereich > 0,1 ng I-TEQ/m³; Bestimmung in Filterstaub, Kesselasche und Schlacken*.

E VDI 3499 Blatt 2:2001-01, *Messen von Emissionen – Messen von polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen (PCDD) und Dibenzofuranen (PCDF) – Filter-/Kühler-Methode; Ausführungsbeispiel zur DIN EN 1948 im Konzentrationsbereich < 0,1 ng I-TEQ/m³ und Ergänzung für den Konzentrationsbereich > 0,1 ng I-TEQ/m³*.

E VDI 3499 Blatt 3:2001-01, *Messen von Emissionen – Messen von polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen (PCDD) und Dibenzofuranen (PCDF) – Gekühltes-Absaugrohr-Methode; Ausführungsbeispiel zur DIN EN 1948 im Konzentrationsbereich < 0,1 ng I-TEQ/m³ und Ergänzung für den Konzentrationsbereich > 0,1 ng I-TEQ/m³*.

— Leerseite —

**Emissionen aus stationären Quellen — Bestimmung der
Massenkonzentration von PCDD/PCDF und dioxin-ähnlichen PCB — Teil 3:
Identifizierung und Quantifizierung von PCDD/PCDF**

Emissions de sources fixes — Détermination de la concentration massique en PCDDs/PCDFs et PCBs de type dioxine — Partie 3 : Identification et quantification de PCDDs/PCDFs

Stationary source emissions — Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs — Part 3: Identification and quantification of PCDDs/PCDFs

ICS:

Deskriptoren

Inhalt

Seite

Vorwort	3
Einleitung	3
1 Anwendungsbereich	4
2 Normative Verweisungen	4
3 Begriffe	4
4 Symbole und Abkürzungen	6
5 Kurzbeschreibung der Identifizierung und Quantifizierung	6
6 Reagenzien, Materialien und Ausrüstung	7
7 Sicherheitsmaßnahmen	7
8 Qualitätssicherungsanforderungen für die Identifizierung und Quantifizierung	7
9 Qualitätssicherungskriterien für die Extraktions-, Reinigungs-, Quantifizierungsverfahrensblindwerte	10
10 Kalibrierung der HRGC/HRMS	10
11 Quantifizierung der HRGC/HRMS-Ergebnisse	11
12 Berechnung der Messergebnisse	14
13 Analysenbericht	14
14 Verfahrenskenngrößen	15
15 Störungen	17
Anhang A (informativ) Ausführungsbeispiele Gaschromatographie/Massenspektrometrie zur Analyse der PCDD/PCDF in Emissionsproben	18
Anhang B (informativ) Abschätzung der Messunsicherheit und der Präzision bei der Bestimmung polychlorierter Dibenzo-p-Dioxine und Dibenzofurane	29
Anhang C (informativ) Massen gemessener PCDD/PCDF-Ionen	33
Anhang D (informativ) Relative Häufigkeitsverteilung der Chlorisotopenionen und deren Verhältnis für die PCDD/PCDF-Kongenere, die 4 bis 8 Chlorsubstituenten enthalten	34
Anhang E (informativ) Weitere allgemeine Empfehlungen zur Trennung, Bestimmung und Quantifizierung der PCDD/PCDF	35
Anhang F (informativ) Bestimmung der Streuung basierend auf den Ergebnissen des Validierungstests	37
Anhang ZA (informativ) Abschnitte in dieser Europäischen Norm, die grundlegende Anforderungen oder andere Vorgaben von EU-Richtlinien betreffen	45
Literaturhinweise	46

Vorwort

Dieses Dokument (prEN 1948-3:2003) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom DIN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

Diese Europäische Norm wurde unter einem Mandat erarbeitet, das die Europäische Kommission und die Europäische Freihandelszone dem CEN erteilt haben, und unterstützt grundlegende Anforderungen der EU-Richtlinie 94/67/EC vom 16. Dezember 1994 [1] über die Verbrennung gefährlicher Abfälle und der EU-Richtlinie 2000/76/EC vom 4. Dezember 2000 über die Verbrennung von Abfällen [2].

Zusammenhang mit EU-Richtlinien siehe informativen Anhang ZA, der Bestandteil dieser Norm ist.

Die Präzision und die Verfahrenskenngrößen wurden in vier Vergleichs- und Validierungsversuchsreihen an Müllverbrennungsanlagen bestimmt, die von der Europäischen Kommission, der Europäischen Freihandelszone und dem deutschen Umweltbundesamt finanziell unterstützt wurden.

Diese Europäische Norm EN 1948:2003 besteht aus drei Teilen, die die Bestimmung der Massenkonzentration von PCDD und PCDF in Emissionen aus stationären Quellen behandeln:

Teil 1: Probenahme

Teil 2: Extraktion und Reinigung

Teil 3: Identifizierung und Quantifizierung

Alle drei Teile werden für die Ausführung von Dioxinmessungen benötigt.

Einleitung

Als polychlorierte Dibenzodioxine (PCDD) und polychlorierte Dibenzofurane (PCDF) werden zwei Gruppen verwandter chlorierter aromatischer Ether bezeichnet; sie setzen sich aus insgesamt 210 einzelnen Substanzen (Kongeneren) zusammen: 75 PCDD und 135 PCDF.

PCDD und PCDF können sich bei der Verbrennung organischen Materials bilden; sie treten auch als unerwünschte Nebenprodukte bei der Herstellung oder Weiterverarbeitung chlorierter organischer Chemikalien auf. PCDD/PCDF gelangen über diese Emissionspfade und durch die Anwendung kontaminierter Materialien in die Umwelt. Sie sind in sehr geringen Konzentrationen überall vorhanden. Die 2,3,7,8-chlorsubstituierten Kongeneren sind toxikologisch signifikant. Von wesentlich geringerer toxikologischer Bedeutung als die tetra- bis octachlorierten Dibenzodioxine/Dibenzofurane sind die 74 mono- bis trichlorierten homologen Dibenzodioxine/Dibenzofurane (Toxizitätsäquivalentfaktoren, siehe Anhang A von EN 1948-1:2003).

Nur qualifiziertes Bedienungspersonal, das im Umgang mit hochtoxischen Verbindungen Erfahrung hat, sollte das in dieser Europäischen Norm beschriebene Verfahren anwenden.

1 Anwendungsbereich

Der vorliegende Teil der Norm legt das Identifizierungs- und Quantifizierungsverfahren für die gesammelten PCDD/PCDF fest. Er ist integraler Bestandteil des vollständigen Messverfahrens. Die Anwendung der anderen beiden Teile dieser Norm EN 1948-1:2003 und EN 1948-2:2003, die die Probenahme bzw. die Extraktion und Reinigung beschreiben, ist notwendig für die Bestimmung der PCDD und PCDF.

Diese Norm ist für die Messung von PCDD/PCDF-Emissionskonzentrationen von stationären Quellen im Bereich von 0,1 ng I-TEQ/m³ konzipiert.

In dieser Norm werden sowohl die Verfahrensvalidierung als auch ein Rahmen für die Qualitätskontrollanforderungen, die von allen anzuwendenden Verfahren zur Identifizierung und Quantifizierung der PCDD/PCDF erfüllt werden müssen, festgelegt. Im Anhang A werden einige Verfahren als erprobte Ausführungsbeispiele ausführlich beschrieben.

Jedes der drei Probenahmeverfahren (Teil 1) kann mit der Extraktion und Reinigung (Teil 2) und der Identifizierung und Quantifizierung zur Vervollständigung des Messverfahrens kombiniert werden.

Anhand von Vergleichsmessungen an städtischen Müllverbrennungsanlagen bei einer PCDD/PCDF-Emission von 0,1 ng I-TEQ/m³ wurden diese drei Verfahren innerhalb des erwarteten Unsicherheitsbereiches für gleichwertig erachtet. Die Validierungsmessungen wurden im Abgas von städtischen Müllverbrennungsanlagen im PCDD/PCDF-Emissionsbereich von etwa 0,1 ng I-TEQ/m³ und einer Staubbelastung von 1 mg/m³ bis 15 mg/m³ durchgeführt.

Grundsätzlich ist es nicht möglich, die Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Emissionsmessungen zu beurteilen. Die Internen und Externen Streuungen wurden für den betrachteten Prozess im Anschluss an die Validierungsmessungen berechnet und sind im Abschnitt 14 wiedergegeben. Diese Streuungen geben einen Hinweis auf die bei der Anwendung dieser Norm ermittelten Streuungen und müssen bei der Ergebnisangabe berücksichtigt werden.

Das in den drei Teilen von EN 1948:2003 beschriebene Verfahren legt Anforderungen für die Bestimmung jedes einzelnen 2,3,7,8-chlorsubstituierten PCDD/PCDF-Kongeners fest, das zur Berechnung des Gesamt-I-TEQ benötigt wird (siehe Tabelle A.1 von EN 1948-1:2003).

2 Normative Verweisungen

Diese Europäische Norm enthält durch datierte oder undatierte Verweisungen Festlegungen aus anderen Publikationen. Diese normativen Verweisungen sind an den jeweiligen Stellen im Text zitiert, und die Publikationen sind nachstehend aufgeführt. Bei datierten Verweisungen gehören spätere Änderungen oder Überarbeitungen dieser Publikationen nur zu dieser Europäischen Norm, falls sie durch Änderung oder Überarbeitung eingearbeitet sind. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe der in Bezug genommenen Publikation (einschließlich Änderungen).

EN 1948-1:2003, *Stationary source emissions – Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs – Part 1: Sampling.*

EN 1948-2:2003, *Stationary source emissions – Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs – Part 2: Extraction and clean-up of PCDDs/PCDFs.*

ISO 5725-2:1994, *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results – Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method.*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieser Europäischen Norm gelten die in EN 1948-1:2003 und EN 1948-2:2003 angegebenen und die folgenden Begriffe.

3.1

Dotieren

Zugabe ¹³C₁₂-markierter PCDD- und PCDF-Standards

3.2

isokinetische Probenahme

Probenahme, bei der das in die Probenahmesonde einströmende Gas die gleiche Geschwindigkeit und Richtung hat wie das Gas am Probenahmepunkt im Kamin (EN 13284-1:2001) [3]

3.3

betriebliche Verfahrenskenngrößen

Kenngrößen, die den Einfluss der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Umgebung und die mit der Wartung verbundenen Probleme, z. B. Netzspannung, Temperatur, Zuführung von gewissen Substanzen, Rüstzeit, Wartungsintervall, behandeln (ISO 6879:1995) [4]

3.4

statistische Verfahrenskenngrößen

Kenngrößen, die die möglichen Abweichungen, die sich für die Messwerte aus dem zufälligen Anteil des Messvorgangs ergeben, quantifizieren; statistische Verfahrenskenngrößen sind beispielsweise die Wiederholbarkeit oder die Instabilität (ISO 6879:1995) [4]

3.5

Feldblindwert

Wert, der mit Hilfe einer Blindwertprobe ermittelt wird, die einem festgelegten Verfahren unterworfen wird, um sicherzustellen, dass während des gesamten Messablaufs keine signifikanten Verunreinigungen aufgetreten sind, und um zu überprüfen, ob der Anwender einen Quantifizierungsgrad entsprechend der Messaufgabe erzielen kann.

3.6

Extraktionsblindwert

Wert, der mit Hilfe einer Blindwertprobe ermittelt wird, die dem vollständigen analytischen Verfahren unterworfen wird, einschließlich Extraktion, Reinigung, Identifizierung und Quantifizierung, wobei alle relevanten Reagenzien und Materialien enthalten sind.

3.7

Probenahmestandard

¹³C₁₂-markierte 2,3,7,8-chlorsubstituierte PCDF, die vor der Probenahme hinzugefügt werden

3.8

Extraktionsstandard

¹³C₁₂-markierte 2,3,7,8-chlorsubstituierte PCDD/PCDF, die vor der Extraktion hinzugefügt werden. Diese Standards dienen auch zur Berechnung der Ergebnisse.

3.9

Wiederfindungsstandard

¹³C₁₂-markierte 2,3,7,8-chlorsubstituierte PCDD, die vor der GC-Injektion hinzugefügt werden

3.10

Keeper

Lösemittel mit hohem Siedepunkt, das zu der Extraktionsstandardlösung hinzugefügt wird

3.11

Kongener

jedes der 210 individuellen PCDD/PCDF

3.12

PCDD/PCDF-Isomere

PCDD oder PCDF mit identischer chemischer Zusammensetzung, aber unterschiedlicher Struktur

3.13

dioxin-ähnliche PCB

jedes PCB, das gemäß WHO eine ähnliche Toxizität wie die 2,3,7,8-substituierten PCDDs/PCDFs aufweist [5]

3.14

Muster

chromatographischer Ausdruck einer jeden Abfolge von PCDD/PCDF-Isomeren

3.15

Profil

graphische Darstellung der Summen der PCDD/PCDF-Isomeren-Konzentrationen

4 Symbole und Abkürzungen

I-TEQ

Internationales Toxizitätsequivalent (genaue Beschreibung, siehe Anhang A von EN 1948-1:2003)

I-TEF

Internationaler Toxizitätsäquivalentfaktor (genaue Beschreibung, siehe Anhang A von EN 1948-1:2003)

HRGC

Hochauflösende Gaschromatographie

HRMS

Hochauflösende Massenspektrometrie

TCDD

Tetrachlordibenzo-p-dioxin

PeCDD

Pentachlordibenzo-p-dioxin

HxCDD

Hexachlordibenzo-p-dioxin

HpCDD

Heptachlordibenzo-p-dioxin

OCDD

Octachlordibenzo-p-dioxin

TCDF

Tetrachlordibenzofuran

PeCDF

Pentachlordibenzofuran

HxCDF

Hexachlordibenzofuran

HpCDF

Heptachlordibenzofuran

OCDF

Octachlordibenzofuran

PCDD/PCDF

Polychloriertes Dibenzo-p-dioxin/Dibenzofuran

PCB

Polychloriertes Biphenyl

PTFE

Polytetrafluorethylen

5 Kurzbeschreibung der Identifizierung und Quantifizierung

Das in dieser Norm festgelegte Verfahren basiert auf der Anwendung der Gaschromatographie/Massenspektrometrie in Verbindung mit der Isotopenverdünnungstechnik zur Trennung, Detektion und Quantifizierung von PCDD/PCDF in den Extrakten von Emissionsproben. Diese Extrakte werden nach EN 1948-2:2003 hergestellt und enthalten die beiden Wiederfindungsstandards. Die gaschromatographischen Parameter liefern die Information zur Identifizierung von Isomeren (Position der Cl-Substituenten), wohingegen die massenspektrometrischen Parameter die Differenzierung zwischen den Kongeneren mit unterschiedlicher Anzahl an Chlor-Substituenten und zwischen den Substanzklassen (Dibenzo-p-dioxine und Furane) ermöglichen.

6 Reagenzien, Materialien und Ausrüstung

siehe Ausführungsbeispiele im Anhang A

7 Sicherheitsmaßnahmen

Alle relevanten nationalen Sicherheitsvorschriften sollten beachtet werden. Die 2,3,7,8-chlorsubstituierten PCDD/PCDF gehören zu den toxischsten Chemikalien. Daher erfordern alle Arbeiten mit PCDD/PCDF äußerste Sorgfalt; die nationalen Sicherheitsmaßnahmen, die denen für toxische Substanzen entsprechen, sollten strikt eingehalten werden.

8 Qualitätssicherungsanforderungen für die Identifizierung und Quantifizierung

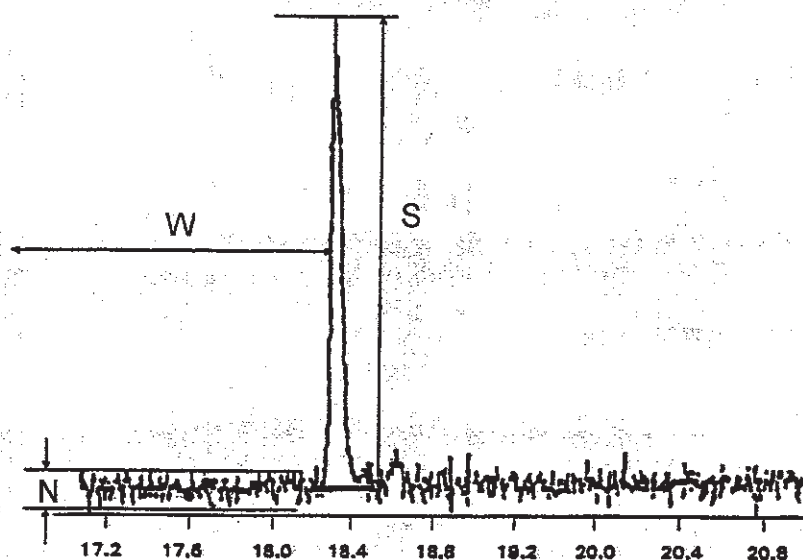
8.1 Anforderungen für die Identifizierung von PCDD/PCDF-Kongeneren

Die hochauflösende Gaschromatographie/hochauflösende Massenspektrometrie mit einer Auflösung von größer bzw. gleich 10 000 wird derzeit benötigt, um eine ausreichende Empfindlichkeit und Selektivität zu erreichen, und den Einsatz aller $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten Standards zu ermöglichen. Die Auflösung im Bereich 6 000 bis 10 000 ist zulässig, wenn dokumentiert ist, dass keine Störungen auftreten. Andere Techniken, mit denen nachgewiesen wird, dass sie die in dieser Norm beschriebenen Anforderungen erfüllen, dürfen angewendet werden.

Für jedes 2,3,7,8-chlorsubstituierte Kongener müssen mindestens zwei Ionen des Molekül-Isotopen-Clusters sowohl für die nativen als auch für die hinzugefügten $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten Kongenere aufgezeichnet werden (siehe Anhang C). Eine positive Identifizierung eines Kongeners ist gegeben, wenn alle folgenden Anforderungen erfüllt sind:

- a) Das Isotopenverhältnis zwischen den zu überwachenden Ionen muss dem theoretischen Wert $\pm 20\%$ entsprechen (siehe Anhang D).
- b) Die Retentionszeit eines nativen 2,3,7,8-chlorsubstituierten Isomers (Cl_4 - Cl_6 -Kongenere) muss innerhalb eines Zeitfensters von +3 s bis 0 s liegen, bezogen auf die Retentionszeit des entsprechenden $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten Isomers in der Probe. Alternativ können die relativen Retentionszeiten, bezogen auf 1,2,3,7,8-PeCDF, berechnet werden. Im Vergleich zum Kalibrierungsstandard darf die Differenz nicht mehr als 0,25 % betragen.
- c) Das Signal-Rausch-Verhältnis der Rohdaten muss, wie in Bild 1 wiedergegeben, mindestens 3 : 1 für das zur Identifizierung angewandte Signal betragen.

Das Rauschen der Grundlinie wird in einem signalfreien Fenster entsprechend der 10fachen Signalbreite bei halber Signalthöhe vor einem Signal des nativen Kongeners gemessen. Die Signal-zu-Signal-Werte werden verwendet.



Legende

- S Signalthöhe
- N Peak-zu-Peak-Rauschen
- W 10fache Signalbreite bei halber Höhe

Bild 1 — Bestimmung des Signal-Rausch-Verhältnisses

8.2 Summen der Isomeren von PCDD/PCDF-Kongeneren

Falls die Summenkonzentrationen der Isomerengruppen benötigt werden, müssen die folgenden Anforderungen erfüllt werden:

- a) Die Retentionszeit für alle Isomere einer Isomerengruppe muss mit einer Lösung gemessen werden, die alle nativen PCDD/PCDF enthält. Ein Flugascheextrakt lässt sich zu diesem Zweck verwenden. Jede Isomerengruppe (Tetra- bis Octa-Isomere) sollte durch die relativen Retentionszeiten definiert werden (und zwar das zentrale Isomer zuerst). Das Muster der überlappenden Fenster (Tetra-/Penta-Isomere) sollte während einer Messserie konstant sein; die Abweichungen der relativen Retentionszeiten dürfen nicht größer als $\pm 10\%$ sein.
- b) Die Retentionszeiten aller Kongenere, die zu einer Isomerengruppe gehören, müssen innerhalb des Zeitfensters des ersten und zuletzt eluierenden Isomers liegen.

8.3 Anforderungen für die Quantifizierung

Zusätzlich zu den Identifizierungsanforderungen müssen die folgenden Punkte als Quantifizierungsanforderungen erfüllt sein:

- a) Derzeit gibt es keine Chromatographie-Säule, die in der Lage ist, alle 2,3,7,8-chlorsubstituierten Kongeneren von allen nicht-2,3,7,8-chlorsubstituierten Kongeneren zu trennen. Eine vollständige Trennung lässt sich durch Mehrfachanalyse der Probe mit verschiedenen Säulen unterschiedlicher Art (Polarität) erreichen. Daher dürfen Ergebnisse einer einzelnen Säulenanalyse nach diesem Verfahren zwar angegeben werden, bei Überschreitung eines Grenzwertes sollte jedoch eine bestätigende Analyse an einer zweiten Säule durchgeführt werden.

- b) Die Peakform des gaschromatographischen Signals eines Kongener muss zehn oder mehr Messpunkte (Scan-Einheiten) enthalten.
- c) 2,3,7,8-TCDD muss von allen anderen störenden Isomeren mit "25 % Tal" unterhalb der Spitze des kleineren Peaks hinsichtlich der Höhe dieses Peaks getrennt werden.
- d) Die Wiederfindungsrate jedes einzelnen 2,3,7,8-chlorsubstituierten PCDD/PCDF der Extraktionsstandards muss in jeder Probe innerhalb folgender Bereiche liegen:
 - 1) 50 % bis 130 % für die tetra- bis hexachlorierten Kongenere
 - 2) 40 % bis 130 % für die hepta- und octachlorierten Kongenere.

Falls die oben erwähnten Bereiche überschritten werden, müssen die Wiederfindungsraten im unten genannten Bereich liegen, vorausgesetzt, dass die Summe der Beiträge zu dem Gesamt-I-TEQ von allen Kongeneren, deren Wiederfindungen nicht in den oben genannten Bereichen liegen, 10 % nicht überschreitet:

- 3) 30 % bis 150 % für die tetra- bis hexachlorierten Kongenere
- 4) 20 % bis 150 % für die hepta- und octachlorierten Kongenere
- e) Das Signal-Rausch-Verhältnis des Signals der für die Quantifizierung verwendeten $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten Kongenere muss $> 20 : 1$ sein.
- f) Der Messbereich (zumindest über einen Konzentrationsbereich mit einem Faktor 100) muss linear sein. Die Standardabweichung des relativen Responsefaktors darf $\pm 15\%$ nicht überschreiten und muss zumindest auf fünf Messpunkten über den gesamten Bereich basieren.
- g) Eine Extraktionsblindwert ist zu ermitteln. Der Blindwert aller 2,3,7,8-chlorsubstituierten Kongenere muss gleich oder kleiner sein als die Nachweisgrenze des Verfahrens. Alternativ müssen die ermittelten Konzentrationen zumindest um den Faktor 10 unter den niedrigsten gemessenen Konzentrationen in den Probenserien liegen.

ANMERKUNG Im Fall der Überwachung von Dioxin-Emissionen signifikant kleiner als $0,1 \text{ ng I-TEQ/m}^3$ kann der Extraktionsblindwert im Bereich der gemessenen Konzentration liegen.

- h) Die zulässigen Nachweisgrenzen (LOD) mit einem Signal-Rausch-Verhältnis wie in Abschnitt 8.1 definiert, müssen für das einzelne Kongener i wie folgt sein, ausgedrückt in pg/m^3 :

$$LOD_i \leq \frac{0,5}{I - TEF_i} \text{ in } \text{pg/m}^3 \quad (1)$$

Dabei ist

LOD Nachweisgrenze

I-TEF Internationaler Toxizitätsäquivalentfaktor

- i) Die Quantifizierung basiert auf zwei Isotopenionen.

ANMERKUNG Falls die Quantifizierung aufgrund von Störungen der zweiten Spur (z.B. durch PCB) nur mit einem einzelnen Ion möglich ist, ist dieses zu dokumentieren.

9 Qualitätssicherungskriterien für die Extraktions-, Reinigungs-, Quantifizierungsverfahrensblindwerte

Der Extraktionsblindwert aller 2,3,7,8-chlorsubstituierten Kongenere muss durch eine Blindwertprobe gemessen werden, die das vollständige analytische Verfahren einschließlich Extraktion, Reinigung und Quantifizierung abdeckt, wenn eine der folgenden Situationen eintritt:

- a) Nach einer Serie von nicht mehr als 10 Proben.
- b) Nach größeren Änderungen im Extraktions- oder Reinigungsverfahren, wie z. B.:
 - 1) Gebrauch neuer oder reparierter Ausrüstung.
 - 2) Gebrauch neuer Chargen von Lösemitteln oder Adsorbentien.
- c) Nach der Analyse einer Probe mit ungewöhnlich hohen Werten, die das Durchschnitts-Konzentrationsniveau um einen Faktor von 10 überschreiten.

Ein Extraktionsblindwert kann akzeptiert werden, wenn alle in Abschnitt 8 aufgeführten Anforderungen erfüllt sind.

Weitere Empfehlungen, die zur Trennung, Identifizierung und Quantifizierung beachtet werden sollten, sind im Anhang E (informativ) aufgeführt.

10 Kalibrierung der HRGC/HRMS

Die Kalibrierung wird mit mindestens 5 Kalibrierlösungen durchgeführt. Diese Lösungen enthalten alle nativen PCDD/PCDF in genau definierten Mengen und alle $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten Standards (Probenahme-, Extraktions- und Wiederfindungsstandards). Der Kalibrierbereich sollte die PCDD/PCDF-Konzentrationen der Probe umfassen. Die Kalibrierkurve wird benötigt, um die relativen Responsefaktoren der zu analysierenden Komponenten zu berechnen (siehe auch Anhang E).

Die relativen Responsefaktoren werden zusammen mit den $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten Kongeneren, die der Probe zugesetzt sind, benötigt, um die Massen der nativen PCDD/PCDF mit Hilfe der Isotopenverdünnungsmethode zu quantifizieren.

Die Kalibrierhäufigkeit hängt von der Stabilität des Gerätes ab. Tägliche Kalibrierungsprüfungen müssen vorgenommen werden. Zusätzlich muss eine vollständige Kalibrierung nach größeren Änderungen vorgenommen werden, wie z. B.

- a) bei Gebrauch neuer oder reparierter Geräte
- b) nach Tausch der GC-Säulen
- c) nach der Reinigung des Trenn- und Detektionssystems
- d) falls die Abweichung von einem injizierten Kontrollkalibrierstandard 20 % überschreitet

Der relative Responsefaktor für das Kongener i wird wie folgt definiert und berechnet:

$$rrf_i = \frac{A_{i\ 12C}}{A_{i\ 13C}} \cdot \frac{Q_{i\ 13C}}{Q_{i\ 12C}} \quad (2)$$

Dabei ist

rrf_i relativer Responsefaktor des nativen Kongeners i relativ zum $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten Kongeners i

$\frac{A_{i\ 12C}}{A_{i\ 13C}}$ Responseverhältnis des nativen Kongeners i und des $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten Kongeners i

$\frac{Q_{i\ 13C}}{Q_{i\ 12C}}$ Massenverhältnis des $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten Kongeners i und des nativen Kongeners i

Die Kalibrierkurve ist eine graphische Darstellung des Massenverhältnisses (X-Achse) gegen das Responseverhältnis (Y-Achse) (siehe Bild 2).

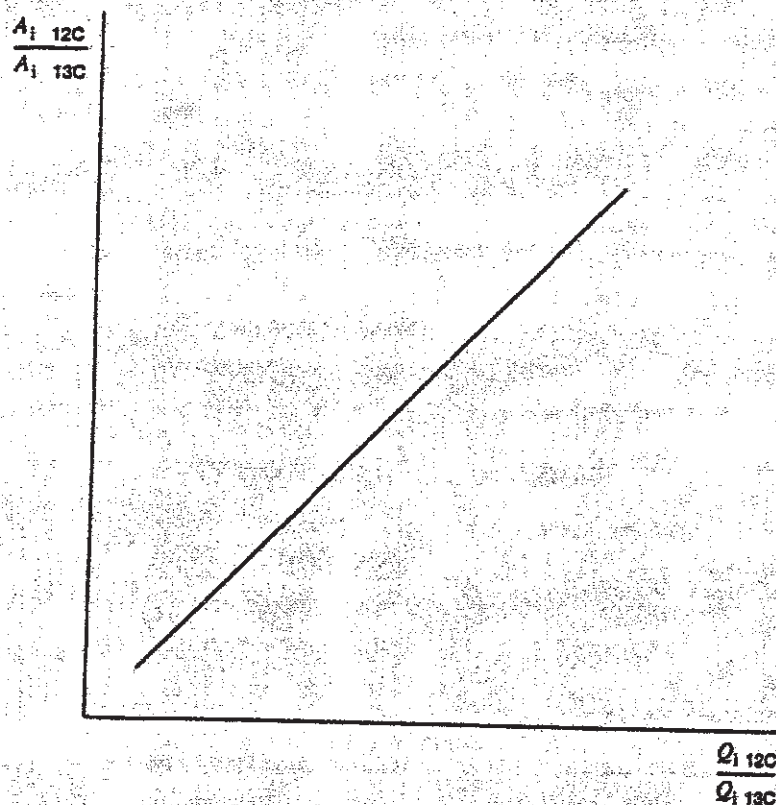


Bild 2 — HRGC/HRMS-Kalibrierkurve der Massenverhältnisse gegen die Responseverhältnisse

11 Quantifizierung der HRGC/HRMS-Ergebnisse

11.1 Quantifizierung der Probe

Die Masse des Kongeners i in der Probe berechnet sich wie folgt:

$$Q_{i\ 12C} = \frac{Q_{i\ 13C}}{rrf_i} \cdot \frac{A_{i\ 12C}}{A_{i\ 13C}} \quad (3)$$

Dabei ist

$Q_{i\ 12C}$ Masse des nativen Kongeners i

$Q_{i\ 13C}$ Masse des der Probe zugesetzten $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten Kongeners i

$\frac{A_{i\ 12C}}{A_{i\ 13C}}$ Responseverhältnis des nativen Kongeners i und des $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten Kongeners i in der Probe

rrf_i Relativer Responsefaktor des Kongeners i relativ zu dem $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten Kongener