

Umweltforschungsplan
des Bundesministeriums für Umwelt,
Naturschutz und Reaktorsicherheit

Abfallwirtschaft

Förderkennzeichen (UFOPLAN) 201 31 327

**Erarbeitung und Validierung von Verfahren zur Bestimmung von polychlorierten
Biphenylen und polychlorierten Terphenylen
in organischen Materialien**

von

Dr. Petra Lehnik-Habrink

Sebastian Schütz

Christel Redlich

Dr. Tin Win

Dr. Rosemarie Philipp

Katja Kaminski

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

Zweiggelände Adlershof

Richard-Willstätter-Straße 11

12489 Berlin

IM AUFTRAG
DES UMWELTBUNDESAMTES

April 2005

Berichts – Kennblatt

Berichtsnummer 1. UBA-FB	2.	3.
4. Titel des Berichts Erarbeitung und Validierung von Verfahren zur Bestimmung von polychlorierten Biphenylen und polychlorierten Terphenylen in organischen Materialien		
5. Autor(en), Name(n), Vorname(n) Lehnik-Habrink, Petra; Schütz, Sebastian; Redlich, Christel; Win, Tin; Philipp, Rosemarie; Kaminski, Katja		8. Abschlussdatum April 2005
		9. Veröffentlichungsdatum
6. Durchführende Institution (Name, Anschrift) Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM) Zweiggelände Adlershof Richard-Willstätter-Str. 11, D -12489 Berlin		10. UFOPLAN-Nr. / Förderkennzeichen (FKZ) 201 31 327
		11. Seitenzahl 183
7. Fördernde Institution (Name, Anschrift) Umweltbundesamt 33 00 22, D -14191 Berlin Postfach		12. Literaturangaben 82
		13. Tabellen / Diagramme 40
		14. Abbildungen 35
15. Zusätzliche Angaben		
16. Kurzfassung Ziel des Projektes war die Erarbeitung und Validierung eines Prüfverfahrens zur Bestimmung von PCB und PCT in organischen Abfallmatrices wie Kabelshredder, Altholz und Shredderleichtfraktion. Die erarbeitete Methode beinhaltet Verfahrensschritte zur Probenzerkleinerung, Extraktion, Reinigung (clean-up) und Quantifizierung. Für die verschiedenen Abfallmatrices werden Korngrößen festgelegt, auf die das Probenmaterial zu zerkleinern ist, um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten. Zur Extraktion der PCB wurden vergleichende Versuchsreihen mit den Extraktionsverfahren Soxhlet-, ASE-, Ultraschall- und Schüttelmethode durchgeführt. Dabei wurden Extraktionsmittel und Extraktionszeiten variiert. Verschiedene Methoden zur Extraktreinigung wurden getestet und bewertet. Die Ergebnisse sind in den Methodenvorschlag eingeflossen. Zur Quantifizierung wird das GC/ECD-Verfahren favorisiert, da hiermit die Analyse sowohl von PCB als auch der PCB-Ersatzstoffe in einem chromatographischen Lauf bei ausreichender Nachweisempfindlichkeit durchführbar ist. Durch Variation der GC-Bedingungen können PCB neben Störsubstanzen wie polychlorierte Naphthaline quantifiziert werden. Für die Gehaltsbestimmung der PCT wird ein Berechnungsverfahren über frei wählbare Leitkongenere vorgeschlagen. Zur Untersuchung von PCB und PCT in Abfall sind qualitätssichernde Maßnahmen formuliert, die sowohl den gesetzlichen wie auch den analytischen Anforderungen entsprechen.		
17. Schlagwörter Validierung von Analysenverfahren, Polychlorierte Biphenyle (PCB), Polychlorierte Terphenyle (PCT), Polychlorierte Naphthaline (PCN), Gaschromatographie, Kabelshredder, Altholz, Shredderleichtfraktion, Messunsicherheit, Qualitätssicherung		
18. Preis	19.	20.

Report - Data Sheet

1. Report No.: UBA-FB	2.	3.
4. Report Title Development and validation of methods for the analysis of polychlorinated biphenyls and polychlorinated terphenyls in organic materials		
5. Author(s), Family Name(s), First Name(s) Lehnik-Habrink, Petra; Schütz, Sebastian; Redlich, Christel; Win, Tin; Philipp, Rosemarie; Kaminski, Katja		8. Report Date April 2005
		9. Publication Date
6. Performing Organisation (Name, Address) Federal Institute for Materials Research and Testing (BAM)		10. UFOPLAN-No. (FKZ) 201 31 327
		11. No. of Pages 183
7. Sponsoring Agency (Name, Address) Federal Environmental Agency Postfach 33 00 22 D -14191 Berlin		12. No. of References 82
		13. Tables and Diagrams 40
		14. Figures 35
15. Supplementary Notes		
16. Abstract The aim of the project was to develop and validate a testing method for the determination of PCB and PCT in organic waste matrices such as cable covering material, waste wood and automotive shredder residue. The proposed method contains steps to grind the sample, extraction, clean up and quantification. For each matrix a maximum particle sizes was determined , necessary for reproducible results. A test series with different extraction methods such as accelerated solvent extraction (ASE), sonication extraction, shaking extraction and Soxhlet extraction was carried out to compare various extraction techniques. Solvent and extraction times were varied. Different clean up methods were tested and evaluated. The results were taken into account in the method proposal. For quantification the GC/ECD procedure is favored, since hereby both PCB and PCB substitutes can be analysed simultaneously within one chromatographic run, if the detector response is sufficient. In presence of interfering substances like polychlorinated naphthalenes PCB can be quantified by variation of the GC-conditions. For the quantitation of PCT a calculation method based on freely selectable congeners is suggested. For the investigation of PCB and PCT in waste quality-assurance measures are formulated, which correspond both with the legal as well as the analytic requirements.		
17. Key Words Validation of analytical methods, polychlorinated biphenyls (PCB), polychlorinated terphenyls (PCT), polychlorinated naphthalenes (PCN), gas chromatography, cable covering material, waste wood, automotive shredder residue, measurement uncertainty, quality assurance		
18. Price	19.	20.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen und Symbole	8
Abbildungsverzeichnis	11
Tabellenverzeichnis	13
Zusammenfassung	16
Abstract	20

Entwicklung und Validierung von Prüfverfahren zur Bestimmung von Polychlorierten Biphenylen und Polychlorierten Terphenylen in organischen Materialien

1	PCB und PCB-Ersatzstoffe	24
1.1	Eigenschaften und Verwendung	24
1.1.1	Polychlorierte Biphenyle	24
1.1.2	Polychlorierte Terphenyle	28
1.1.3	Halogenierte Monomethyldiphenylmethane	29
1.2	Gesetzliche Regelungen und Normen	30
2	Stand der Analytik	34
2.1	Extraktionsverfahren	34
2.2	Extraktreinigungsverfahren	36
2.2.1	Einleitung	36
2.2.2	Adsorptionschromatographie	37
2.2.3	Chemische Aufreinigung durch Behandlung mit Säuren oder Oxidationsmitteln	39
2.2.4	Gelpermeationschromatographie	39
2.2.5	Phasenverteilung	40
2.3	Analytische Bestimmung	43

2.3.1	Injektionssysteme	43
2.3.2	GC-Kapillarsäulen	45
2.3.3	Detektoren	47
2.3.4	GC-Analysenbedingungen	50
2.4	Quantifizierungsmethoden	51
2.5	Statistische Kriterien für Methodenvergleiche	57
3	Bestimmung von PCB in Kabelshredder	61
3.1	Einführung	61
3.2	Vergleich der Extraktionsmethoden	63
3.3	Einfluss der Korngröße	68
3.4	Vergleich verschiedener clean-up-Verfahren	71
3.5	Vergleich verschiedener Detektoren	72
3.6	Zusammenfassung	75
4	Bestimmung von PCB in Altholz	76
4.1	Einführung	76
4.2	Untersuchungen von Deckenplatten	77
4.3	Untersuchungen von dotiertem Holz	79
4.4	Untersuchungen von ölhaltigem Holz	84
4.5	Zusammenfassung	88
5	Bestimmung von PCB in Shredderleichtfraktion	89
5.1	Einführung	89
5.2	Durchführung von Spotttests	90
5.3	Vergleich der Extraktionsmethoden	92
5.4	Einzelbestandteile der Shredderleichtfraktion	94
5.5	Zusammenfassung	96

6	Polychlorierte Terphenyle und halogenierte Monomethyldiphenylmethane	97
6.1	Einleitung	97
6.2	Beeinflussung der PCB-Bestimmung durch PCT und PCBT	99
6.3	PCT-/PCBT-Bestimmung nach E DIN EN 12766-3	102
6.4	Bestimmung von PCT und PCBT in Abfall mittels GC-ECD	106
6.5	Bestimmung von PCT und PCBT in Abfall mittels GC-MS	111
6.6	Zusammenfassung	112
7	Polychlorierte Naphthaline	114
7.1	Einführung	114
7.2	Trennungsmethode aus der Literatur	115
7.3	Durchgeführte Untersuchungen	117
7.3.1	Untersuchung der technischen PCN-Gemische (Halowaxe)	117
7.3.2	Versuche zur chemischen Abtrennung der PCN von den PCB	120
7.3.3	Säulenchromatographie an Aktivkohle	120
7.4	Zusammenfassung	124
8	Maßnahmen der Qualitätssicherung	125
8.1	Aspekte der Qualitätssicherung bei der PCB-Analytik	125
8.2.	Anforderung des Fachmodul Abfall	128
8.3	Validierung	130
8.3.1	Richtigkeit, Präzision und Robustheit	131
8.3.1.1	Richtigkeit	131
8.3.1.2	Präzision	135
8.3.1.3	Robustheit	136
8.4	Ringversuch zur Bestimmung von PCB in Kabelshredder	138
8.5	Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen	140
8.6	Bestimmung der Messunsicherheit	143
8.6.1	Unsicherheitsbudget	143
8.6.2	Unsicherheit aus Ringversuchsdaten	147

8.6.3	Zusammenfassung	149
9	Methodenvorschlag zu Bestimmung von PCB und PCT in organischen Materialien	151
9.1	Zusammenfassung	151
9.2	Ergebnistransfer und Ausblick	152
	Anhang 1 - Bestimmung von PCB in festen organischen Materialien	154
	Anhang 2 - Methode zur Quantifizierung von PCT	166
	Anhang 3 - Chromatogramme	167
	Literaturverzeichnis	176

Abkürzungen und Symbole

a	Steigung der Kalibriergeraden
A	Peakfläche
Abb.	Abbildung
ASE TM	Beschleunigte Lösemittlextraktion (Accelerated Solvent Extraction)
atm	Atmosphäre
b	Ordinatenabschnitt
BAM	Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung
BBodSchV	Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung
c	Konzentration
°C	Grad Celsius
CEN	European Committee for Standardization
DIN	Deutsches Institut für Normung e.V., Deutsche Industrienorm
E	Entwurf bzw. Einwaage
ECD	Elektroneneinfang-Detektor
EI	Elektronenstoßionisation
EN	European Norm
EPA	Environmental Protection Agency
ERRT	Experimentelle relative Retentionszeit
eV	Elektronenvolt
f	Freiheitsgrad
g	Gramm
GC	Gaschromatographie
GHz	Giga-Hertz
GPC	Gelpermeations-Chromatographie
HP	Hewlett-Packard
HPLC	Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie
ID	Innendurchmesser
ISO	International Organization of Standardization
ISTD	Interner Standard

k	Erweiterungsfaktor
kg	Kilogramm
LAGA	Länderarbeitsgemeinschaft Abfall
M	Meter
m	Masse
mg	Milligramm
ml	Milliliter
min	Minuten
mm	Millimeter
µg	Mikrogramm
µl	Mikroliter
µm	Mikrometer
kHz	Kilo-Hertz
K _{OW}	Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient
MS	Massenspektroskopie, Massenspektrometer
MSD	Massenselektiver Detektor
MW	Mittelwert
M/z	Masse/Ladung
PCB	Polychlorierte Biphenyle
PCBT	Polychlorierte Benzyltoluene
PCN	Polychlorierte Naphthaline
PCT	Polychlorierte Terphenyle
PG	Prüfgröße
PN	Probenahme
pr	Prenorm
PTV	Programmed Temperature Vaporizer
PVC	Polyvinylchlorid
RRF	Relativer Responsfaktor
RT	Retentionszeit
s	Standardabweichung
Σ	Summe

S_R	Vergleichsstandardabweichung
S_r	Wiederholstandardabweichung
SFE	Supercritical Fluid Extraction
SIM	Selected Ion Mode
SLF	Shredderleichtfraktion
SPE	Solid-Phase-Extraction
t	Tonnen
TBA	Tetrabutylammoniumhydrogensulfat
TC	Technical Committee
TIC	Totalionenstrom
u	Standardunsicherheit
u(c)	Kombinierte Standardunsicherheit
UBA	Umweltbundesamt
UV	Ultraviolett(-Detektor)
VDLUFA	Verband deutscher landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten
w	Gehalt
ZRM	Zertifiziertes Referenzmaterial

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: PCB-Strukturformel	24
Abbildung 2: PCT-Strukturformel	28
Abbildung 3: Strukturformel von Tetrachlorbenzyltoluol	29
Abbildung 4: Typisches PCB-Muster am Beispiel der Shredderleichtfraktion, gemessen mit GC-ECD und HT-8	48
Abbildung 5: Clophen-Mix und PCB 103	54
Abbildung 6: Clophen-Mix und PCB 155	54
Abbildung 7: Clophen-Mix und PCB 198	56
Abbildung 8: Σ 6PCB-Gehalte in Abhängigkeit von der Extraktionsmethode und vom Extraktionsmittel	66
Abbildung 9: Abhängigkeit der prozentualen Standardabweichung von der Korngröße am Beispiel des Kabelshredders F-90	70
Abbildung 10: Σ 6PCB-Gehalte eines Kabelshredderextraktes in Abhängigkeit vom clean-up-Verfahren	72
Abbildung 11: Σ 6PCB-Gehalte in Abhängigkeit von der Extraktionsmethode und Extraktionsmittel – Deckenplatten	78
Abbildung 12: Σ 6PCB-Gehalte in Abhängigkeit von der Extraktionsmethode und dem Extraktionsmittel – dotiertes Holz	81
Abbildung 13: PCB-Einzelbestimmung der dotierten Holzprobe an verschiedenen Messplätzen	82
Abbildung 14: PCB-Gehaltes von ölhaltigem TRO-Holz - bestimmt mittels verschiedener Quantifizierungsmethoden	87
Abbildung 15: Mittlere Zusammensetzung der Shredderleichtfraktion	89
Abbildung 16: PCB-Verteilung in zwei SLF-Fractionen	91
Abbildung 17: Gemittelte PCB-Gehalte der SLF bei unterschiedlichen Extraktionsverfahren	93
Abbildung 18: PCB-Belastung in der Shredderleichtfraktion	95
Abbildung 19: Retentionsverhalten von Clophen-Mix , Aroclor 5442 und Aroclor 5460	97

Abbildung 20: Retentionsverhalten von Clophen-Mix und Ugilec 141	98
Abbildung 21: Beeinflussung von PCB-Kongeneren durch Aroclor 5442	100
Abbildung 22: Koelution des Internen Standards PCB 209 mit Aroclor 5442	100
Abbildung 23: Beeinflussung von PCB-Kongeneren durch Ugilec 141	101
Abbildung 24: Clophen-Mix und Aroclor 5442	105
Abbildung 25: Retentionsverhalten von Clophen-Mix , Halowax 1001 und Halowax 1051	114
Abbildung 26: PCB/PCN-Gemisch vor und nach dem Aktivkohle- clean-up (Carbopack C : Celite 545-AW (1:1)) / eluiert mit 25 ml Cyclohexan; PCB 31 bis PCB 101	121
Abbildung 27: PCB/PCN-Gemisch vor und nach dem Aktivkohle- clean-up (Carbopack C : Celite 545-AW (1:1)) / eluiert mit 25 ml Cyclohexan; PCB 149 bis PCB 138	122
Abbildung 28: Unsicherheitsbudget für PCB 153	147
Abbildung 29: Altholz dotiert mit Clophen-Mix (A40+A50+A60) und Aroclor 5442	169
Abbildung 30: Quantifizierung von Aroclor 5442 über Leitkongenere nach E DIN EN 12766-3	170
Abbildung 31: Quantifizierung von Aroclor 5442 über selbst gewählte Leitkongenere	171
Abbildung 32: Altholz dotiert mit Clophen-Mix (A40+A50+A60) und Aroclor 5460	172
Abbildung 33: Quantifizierung von Aroclor 5460 über Leitkongenere nach E DIN EN 12766-3	173
Abbildung 34: Quantifizierung von Aroclor 5460 über selbst gewählte Leitkongenere	174
Abbildung 35: PCB-Standard und Ugilec 141 mit Leitkongeneren nach E DIN EN 12766-3	175

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Zusammensetzung technischer PCB-Gemische	28
Tabelle 2:	Vergleich der Extraktionsverfahren	36
Tabelle 3:	Einsatz von clean-up-Materialien	41
Tabelle 4:	Vergleich der PCB-Koelutionen an der HT-8 und BPX-35	46
Tabelle 5:	Übersicht über die Kabelmaterialien	62
Tabelle 6:	Extraktionsbedingungen Kabelshredder F-90	63
Tabelle 7:	Vergleich der Extraktionsmethoden - Kabelshredder F-90 (Fraktion 0,5 - 1,0 mm)	66
Tabelle 8:	Mittelwert-t-Test zur Bewertung der Gleichwertigkeit verschiedener Extraktionsmethoden und Extraktionsmittel – Kabelshredder	67
Tabelle 9:	Mindestvolumen der Laborprobe in Abhängigkeit von der Korngröße (nach LAGA PN 98)	69
Tabelle 10:	Vergleich verschiedener clean-up-Verfahren am Beispiel Kabelshredder	71
Tabelle 11:	Kabelshredder F-90; Vergleich der ECD mit MSD-Messungen	73
Tabelle 12:	Vergleich der Auswertung mit verschiedenen internen Standards und Detektoren	74
Tabelle 13:	Vergleich der Extraktionsmethoden – Deckenplatten	78
Tabelle 14:	Vergleich der Extraktionsmethoden – dotiertes Altholz	80
Tabelle 15:	Mittelwert-t-Test zur Bewertung der Gleichwertigkeit verschiedener Extraktionsmethoden und Extraktionsmittel – dotiertes Altholz	81
Tabelle 16:	Bestimmung der Vergleichspräzision anhand einer dotierten Holzprobe	83
Tabelle 17:	Auswertung des PCB-Gehaltes von ölhaltigem TRO-Holz bei unterschiedlichen Extraktionsverfahren	85
Tabelle 18:	Auswertung des PCB-Gehaltes von ölhaltigem TRO-Holz mittels verschiedener Quantifizierungsmethoden	86

Tabelle 19:	PCB-Gehalte in zwei SLF-Fractionen	91
Tabelle 20:	Gemittelte PCB-Gehalte der SLF bei Soxhlet- und Ultraschallextraktion	93
Tabelle 21:	PCB-Gehalte der Einzelkomponenten der Shredderleichtfraktion	95
Tabelle 22:	Experimentelle relative Retentionszeiten beispielhafter PCT- und PCBT-Leitkongenere (nach E DIN EN 12766-3)	103
Tabelle 23:	Quantifizierung von polychlorierten Terphenylen des Aroclor 5442 nach clean-up über Aluminiumoxid - Auswertung über Leitkongenere entsprechend E DIN EN 12766-3	109
Tabelle 24:	Quantifizierung von polychlorierten Terphenylen des Aroclor 5442 nach clean-up über Aluminiumoxid - Auswertung über frei gewählte Leitkongenere	109
Tabelle 25:	Quantifizierung von polychlorierten Terphenylen des Aroclor 5460 nach clean-up über Benzolsulfonsäure/Kieselgel - Auswertung über Leitkongenere entsprechend E DIN EN 12766-3	109
Tabelle 26:	Quantifizierung von polychlorierten Terphenylen des Aroclor 5460 nach clean-up über Benzolsulfonsäure/Kieselgel – Auswertung über frei gewählte Leitkongenere	110
Tabelle 27:	Bestimmung des Gehaltes an Aroclor 5442 mittels GC/MSD – Auswertung über frei gewählte Leitkongenere	112
Tabelle 28:	Retentionszeiten und chemische Zusammensetzung der PCN	117
Tabelle 29:	Bestimmung des PCB-Gehaltes eines Kabelshredders (Spotttestprobe) mit ECD und MSD, verschiedenen Säulen und Standardaddition	118
Tabelle 30:	Vergleich der Massenspuren von ¹³ C PCB und PCN	119
Tabelle 31:	PCB-Wiederfindung nach dem Aktivkohle-clean-up (Carbopack C : Celite 545-AW (1:1))	123
Tabelle 32:	Ergebnisse des 2. Ringversuchs „Bestimmung von PCB in Kabelgranulaten“ - Messungen mit GC/ECD und GC/MSD	133
Tabelle 33:	Messpräzision - Standardabweichung von 6 Mehrfachinjektionen	135

Tabelle 34:	Methodenpräzision - Standardabweichungen von 4 Aufbereitungen	136
Tabelle 35:	Einflussfaktoren auf Robustheit des Prüfverfahrens	137
Tabelle 36:	Ringversuch „PCB in Kabeln“	139
Tabelle 37:	Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen	142
Tabelle 38:	Unsicherheiten PCB in Kabelshredder, bestimmt aus Unsicherheitsbudget für eine repräsentative Einzelmessung (GC-ECD)	146
Tabelle 39:	Relative Unsicherheiten aus Ringversuchsdaten und Budget	149
Tabelle 40:	Massen für native PCB und ^{13}C -PCB	163

Zusammenfassung

Im Zuge der Harmonisierung der Rechtsvorschriften der Mitgliedsstaaten der Europäischen Gemeinschaft wurde im September 1996 die Richtlinie 96/59/EG des Rates über die Beseitigung polychlorierter Biphenyle und polychlorierter Terphenyle (PCB/PCT) verabschiedet. Ziel dieser Richtlinie ist die Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten über die kontrollierte Beseitigung der PCB, die Dekontaminierung oder Beseitigung PCB-haltiger Geräte und die Beseitigung von PCB-Abfall.

In der Bundesrepublik Deutschland wurde mit der Verabschiedung der „Verordnung über die Entsorgung polychlorierter Biphenyle, polychlorierter Terphenyle sowie halogenierter Monomethyldiphenylmethane (PCB/PCT-Abfallverordnung - PCBAbfallV)“ vom 26. Juni 2000 die EU-Richtlinie umgesetzt.

Polychlorierte Biphenyle und polychlorierte Terphenyle sind Stoffgruppen von schwer abbaubaren chlorierten aromatischen Verbindungen. Aufgrund ihrer Resistenz gegenüber photolytischer, biologischer und chemischer Zersetzung sind sie ubiquitär verteilt. Diese Stoffe reichern sich in der Nahrungskette an und können zu erheblichen Gesundheits- und Umweltschäden führen. Im Brandfall können aus polychlorierten Biphenylen und polychlorierten Terphenylen toxische chlorierte Dibenzofurane entstehen. Polychlorierte Biphenyle gehören zur Gruppe der „Persistent Organic Pollutants (POP)“, die von der Umweltbehörde der Vereinten Nationen als besonders gefährliche Industriechemikalien eingestuft wurden. In der Bundesrepublik Deutschland werden diese Stoffe seit 1983 nicht mehr produziert.

Entsprechend der PCB/PCT-Abfallverordnung wird für PCB-haltigen Abfall ein Grenzwert von 50 mg/kg festgelegt. Beim Haupteinsatzgebiet der PCB - als Isolierflüssigkeiten in Transformatoren – ist die Bestimmung des PCB-Gehaltes durch DIN-Normen geregelt. Polychlorierte Biphenyle wurden auch als Weichmacher in Dichtungsmassen und Kunststoffen, z.B. in Kabelummantelungen, und als Flammschutzmit-

telanstrich für Holz eingesetzt. Für feste Abfallmatrices gibt es keine verbindliche Prüfvorschrift.

Im Rahmen des Forschungsprojektes wurde für feste Abfallstoffe, in denen potentiell PCB sowie PCB-Ersatzstoffe enthalten sein können, eine Methodenvorschrift erarbeitet. Als organische Abfallmatrices wurden diverse Kabelshreddermaterialien, Altholz und die sogenannte Shredderleichtfraktion, ein inhomogenes Stoffgemisch, welches nach der Rückgewinnung von Metallen aus Altfahrzeugen in Shredderanlagen anfällt, untersucht. Als PCB-belastetes Altholzes wurden beschichtete Deckenplatten, mit Transformatoröl kontaminiertes Massivholz sowie dotierte Holzspäne analysiert. Es wurden Versuche zur verlustfreien Probenzerkleinerung durchgeführt. Dabei wurde die Praktikabilität, der zeitliche Aufwand und der technische Ausstattungsgrad von Prüflaboratorien, die im Umweltbereich tätig sind, berücksichtigt. Für die verschiedenen Abfallmatrices wurden Korngrößen festgelegt, auf die das Probenmaterial zu zerkleinern ist, um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten.

Zur Extraktion der PCB wurden vergleichende Versuchsreihen mit den Extraktionsverfahren Soxhlet-, ASE-, Ultraschall- und Schüttelmethode durchgeführt. Dabei wurden das Extraktionsmittel und die Extraktionszeiten variiert. Bei Einhaltung der in der erarbeiteten Methode festgeschriebenen Extraktionsbedingungen gibt es keinen Unterschied zwischen den Extraktionsmethoden. Die Wahl kann dem Prüflaboratorium freigestellt werden. Zu beachten ist, dass der Einsatz von unpolaren Extraktionsmitteln insbesondere für Kabelshredder, ölhaltiges Altholz und die Shredderleichtfraktion empfohlen wird. Generell ist mit einem internen Standard zu arbeiten, der der Probe vor der Extraktion zugefügt wird. PCB 209 ist ein geeigneter interner Standard.

Die Durchführung einer Reinigung (clean-up) ist zwingend erforderlich. Aus Praktikabilitäts- und Kostengründen wird der Einsatz von kommerziellen Benzolsulfonsäure-Kieselgel-Fertigkartuschen empfohlen. Alternative Extraktreinigungsmethoden sind möglich, wobei in jedem Fall die Eignung anhand von Wiederfindungsraten von Standards zu bestimmen ist.

Die chromatographische Analyse kann sowohl mit einem GC/ECD als auch mit einem GC/MS durchgeführt werden. Für ölhaltige Abfallproben empfiehlt sich der Einsatz eines GC/ECD. Zur chromatographischen Auftrennung sollte die schwach polare GC-Kapillarsäule eine Länge von mindestens 50 m haben. Die Säule muss geeignet sein, die PCB-Kongener 28/31, 118/149 und 138/163 voneinander zu trennen.

Zur Quantifizierung des PCB-Gesamtgehaltes werden die 6 PCB-Kongener 28, 52, 101, 138, 153 und 180 quantifiziert und die Summe mit einem von der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) empirisch festgelegten Faktor 5 multipliziert. Die Kalibrierung ist im linearen Bereich des Detektors durchzuführen, der messtäglich durch mindestens zwei Kalibrierpunkte zu überprüfen ist. Zur Absicherung der Ergebnisse kann eine zweite Säule unterschiedlicher Polarität eingesetzt werden. Dies ist insbesondere empfehlenswert, wenn das PCB-Peakmuster durch koeluiierende Substanzen nicht zweifelsfrei erkennbar ist. Polychlorierte Naphthaline können insbesondere bei der Matrix Kabelshredder zu Peaküberlagerungen führen. Auch die Variation des Trägergasflusses (1 - 3 ml/min) kann zur Trennung von koeluiierenden Peaks führen. Es ist für jedes PCB-Kongener zu entscheiden, welche chromatographischen Bedingungen eine optimale Auswertung ermöglichen. Aufgrund von unterschiedlichen Massenspuren von PCB und polychlorierten Naphthalinen ist eine Trennung mittels GC/MS möglich.

Entsprechend der Definition der PCB/PCT-Abfallverordnung fällt auch die Substanzklasse der polychlorierten Terphenyle unter die gesetzlichen Regelungen. Für die Bestimmung von PCT in festen Matrices gibt es ebenfalls keine gültigen DIN-Normen. Im Rahmen des Projektes konnten Untersuchungen nur an dotierten Proben durchgeführt werden, da in verfügbaren realen Abfallproben keine PCT enthalten waren. Die Extraktion und das clean-up der PCT-dotierten Proben erfolgte analog zum PCB-Verfahren. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von PCB und PCT kann es in Abhängigkeit vom technischen PCT-Gemisch zu Koelutionen kommen. Zur Quantifizierung der PCT wurde eine Methode entwickelt, nach der die Auswertung über drei gut integrierbare Peaks, die nicht explizit festgeschrieben und die nur über die relative Retentionszeit definiert sind, erfolgt. Die gemittelten Wiederfindungsraten lagen zwischen 85 und 107 %.

Im Rahmen der Validierung der Methode zur Bestimmung von PCB in Abfall wurden Untersuchungen zur Richtigkeit, Präzision und Robustheit durchgeführt. In einem bundesweiten Ringversuch wurde die Methode für die Matrix Kabelshredder erfolgreich getestet. In Auswertung des Ringversuchs wurden Verfahrenskenndaten zur Wiederhol- und Vergleichbarkeit von Ergebnissen ermittelt. Für die Methode wurde ein Budget zur Messunsicherheit aufgestellt.

Untersuchungen im Rahmen der PCB/PCT-Abfallverordnung fallen unter den gesetzlich geregelten Umweltbereich unterliegen den Vorgaben der umweltrechtlichen Regelungen. Prüflaboratorien, die Untersuchungen im gesetzlich geregelten Umweltbereich durchführen, müssen ihre Kompetenz in Akkreditierungs- bzw. Notifizierungsverfahren nachweisen. Die entsprechenden methodenübergreifenden Anforderungen an die Qualitätssicherung sind im Fachmodul Abfall zusammengefasst. Für die Untersuchung von PCB in Abfall wurden diese Qualitätssicherungsmaßnahmen spezifiziert.

Die Ergebnisse des Forschungsvorhabens werden in die internationale Normung des CEN TC 292 und TC 308 zur Erarbeitung eines Prüfverfahrens zur Bestimmung von PCB in Boden, Schlamm und festen Abfall einfließen.

Mit Hilfe der erarbeiteten Methode können Untersuchungen auf polychlorierte Biphenyle im Rahmen der Altholzverordnung durchgeführt werden.

Abstract

In the course of harmonization of the European Community legislation in September 1996 the guideline 96/59/EG on disposal of polychlorinated biphenyls and polychlorinated terphenyls (PCB/PCT) was adopted. The aim of this guideline was the adjustment of the legislation of the member states on controlled disposal of PCB, on decontamination or disposal of PCB contaminated equipment and on disposal of PCB waste.

Germany has implemented the EU guideline by its national PCB/PCT Waste Ordinance of 26th June 2000.

Polychlorinated biphenyls and polychlorinated terphenyls are groups of stable aromatic substances. Due to their resistance against photolytical, biological and chemical decomposition they are ubiquitously distributed. They are persistent compounds which accumulate in the food chain and can lead to considerable health and environmental problems. In case of fire toxic chlorinated dibenzofurane may develop from PCBs and PCTs. Polychlorinated biphenyls belong to the group of „Persistence Organic Pollutants (POPs)“, which were classified as particularly dangerous industrial chemicals by the environmental protection authority of the United Nations. In Germany production was stopped in 1983.

According to the PCB/PCT Waste Ordinance the legal limit for PCB in waste is 50 mg/kg. PCBs were mainly used as isolating liquids in transformers. The determination of PCB content in this field is regulated by DIN standards. Apart from transformers, polychlorinated biphenyls were also used as softeners in sealants and plastics, e.g. in cables, and as flame retardants for wood. For these materials no obligatory standard method exists till now.

In the framework of the research project a method for determination of PCB in solid waste materials has been developed and validated. Various cable covering materials, waste wood and automotive shredder residue (ASR), which is an inhomogeneous mix-

ture resulting from recycling of metals of old vehicles in shredders, were chosen as organic waste matrices. As examples for PCB contaminated wood we used so called 'Wilhelmi-Deckenplatten' and wood contaminated with transformer oil as well as wooden chips spiked with PCB.

Some experiments were carried out to minimize the loss of analyte when grinding the samples into smaller pieces. For sample preparation commercial laboratories should use their normal technical equipment like different mills etc. For each matrix maximum particle sizes were determined, necessary for reproducible results.

A test series with different extraction methods such as accelerated solvent extraction (ASE), sonication extraction, shaking extraction and Soxhlet extraction was carried out to compare various extraction techniques. Solvent and extraction times were varied. In the case of optimum extraction conditions, as described in the proposed method, there is no difference between the extraction methods. The laboratories may choose a method. For cable covering materials, oil-contaminated wood and automotive shredder residue a nonpolar solvent is recommended. An internal standard has to be used, which should be added to the sample before extraction. PCB 209 is a suitable internal standard.

A clean up step is necessary. For practical and financial reasons the application of commercial benzene sulfonic acid/silica-cartridges is recommended. Alternative clean up methods are possible. In these cases the suitability of the method must be demonstrated by determination of recovery rates from standards.

Chromatographic analysis can be done both by GC/ECD and GC/MS. For oil-contaminated waste samples GC/ECD is recommended. For GC separation a weakly polar high resolution fused silica capillary column with a length of at least 50 m should be applied. The column must be suitable to separate the PCB congeners 28/31, 118/149 and 138/163.

The total PCB-content is determined by analysing the six indicator compounds PCB 28, 52, 101, 138, 153 and 180 and multiplying the sum of these six congeners by a factor of 5.

Calibration should be done in the linear range of the detector. This range should be checked daily by at least two calibration points. To confirm the results a second column of different polarity can be used. In particular this is recommended, if coeluting substances interfere the PCB peakpattern. Polychlorinated naphthalenes can lead to interferences, in particular in the cable covering materials. To separate coeluting peaks the variation of the carrier gas flow (1 - 3 ml/min) can be tested. It has to be decided for each PCB congener, under which chromatographic conditions an optimal determination is possible. Due to different mass traces of PCB and polychlorinated naphthalenes a separation with GC/MS is possible.

According to the definition of the PCB/PCT Waste ordinance also the polychlorinated terphenyls fall under these legal regulations. There are no international standard procedures available for the determination of PCT. Because there was no PCT contaminated real life material available, waste wood was spiked with PCT. The extraction and clean up procedure for the analysis of PCT was comparable to the PCB method. If PCB and PCT are simultaneously present in the samples, this can lead to coelutions. For the quantification of PCT a method was developed, which is based on the evaluation of three well integrated peaks, defined by relative retention times. The recovery rates were between 81 and 89%.

In the process of validating the method for determination of PCB in waste investigations of the trueness, precision and robustness were carried out. The method for cable covering materials was successfully tested in a national interlaboratory comparison. Based on this comparison coefficients for variation and repeatability were determined. For the method an uncertainty budget was set up.

Laboratories which work in the field of routine analysis of waste have to consider special requirements for their competence to carry out these tests. These requirements for the quality assurance of measurements of PCB are summarized in the method.

The results of the research project will enter into the international standardization of CEN TC 292 and TC 308 for the development of a method for determination of PCB in soil, sludge and waste.

With the proposed method investigations on PCB can also be carried out in the framework of the Ordinance of Waste Wood.

1 PCB und PCB-Ersatzstoffe

1.1 Eigenschaften und Verwendung

1.1.1 Polychlorierte Biphenyle

Polychlorierte Biphenyle sind eine aus 209 Einzelkomponenten, sogenannten Kongeneren bestehende Verbindungsklasse von aromatischen organischen Chlorverbindungen. Das chemische Grundgerüst bilden zwei gegeneinander frei drehbare Phenylringe. Die allgemeine chemische Formel für PCB lautet $C_{12}H_{10-n}Cl_n$, wobei n die Anzahl der Chloratome (1-10) angibt.

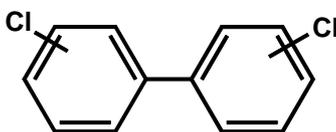


Abbildung 1: PCB-Strukturformel

International durchgesetzt hat sich die Nomenklatur der PCB nach Ballschmiter^[1], nach der alle 209 Kongeneren durchnummeriert werden. Die Reihenfolge wird einerseits durch die Anzahl der Chloratome im Molekül, andererseits innerhalb der Gruppe mit gleicher Anzahl Chloratome durch die Stellung der Chloratome festgelegt.

Auf folgende PCB-Kongeneren wird im Bericht Bezug genommen:

- zu quantifizierende PCB

- PCB 28 2,4,4'-Trichlorbiphenyl
- PCB 52 2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl
- PCB 101 2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl
- PCB 138 2,2',3,4,4',5'-Hexachlorbiphenyl
- PCB 153 2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl
- PCB 180 2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl

- PCB zur Beurteilung der Trennleistung der GC-Säule

- PCB 31 2,4',5-Trichlorbiphenyl
- PCB 118 2,3',4,4',5-Pentachlorbiphenyl
- PCB 149 2,2',3,4',5',6-Hexachlorbiphenyl

- Interne Standards

- PCB 103 2,2',4,5',6-Pentachlorbiphenyl
- PCB 155 2,2',4,4',6,6'-Hexachlorbiphenyl
- PCB 198 2,2',3,3',4,5,5',6-Octachlorbiphenyl
- PCB 209 2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-Decachlorbiphenyl

PCB wurden technisch durch Chlorierung von Biphenyl ($C_{12}H_{10}$) in Anwesenheit von Eisenchlorid oder Eisenpulver als Katalysator hergestellt. Das Biphenyl ist ein Produkt, welches bei der Destillation von Steinkohleteer anfällt. Industriell sind nicht einzelne PCB-Kongenerer definierter Struktur hergestellt worden, sondern immer komplexe PCB-Gemische, deren Chlorgehalte in der Regel zwischen 20 - 60 % liegen. Entsprechend entstehen dünn- oder dickflüssige Öle bzw. Wachse. Produktionsbedingt können in den technischen Produkten auch chlorierte Dibenzofurane und chlorierte Naphthaline enthalten sein.

Als Einzelsubstanzen sind die PCB weiße Kristalle mit folgenden physikalischen Daten:

- Flammpunkt: 170 - 380°C
- sehr geringe Wasserlöslichkeit: 0,1 - 7000 $\mu\text{g/l}$
- Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient K_{OW} : 10^3 - 10^8
(gute Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln)
- Dampfdruck bei 25°C: 10^{-12} - 10^{-4} atm

Anwendungstechnisch betrachtet haben PCB recht vorteilhafte Eigenschaften:

- hohe Hitzestabilität, damit schwere Entflammbarkeit
(vollständige Verbrennung erst bei Temperaturen über 1000 °C)
- relativ beständig gegen Säuren, Laugen und andere Chemikalien
- stabil gegen Oxidation und Hydrolyse in technischen Systemen
- gute Fettlöslichkeit
- niedriger Dampfdruck
- gute Wärmeleitfähigkeit
- sehr geringe elektrische Leitfähigkeit (gute Isolatoren)

Dem gegenüber stehen folgende Nachteile:

- langsame biologische Abbaubarkeit in der Umwelt
- Akkumulierbarkeit in der Nahrungskette, z.B. in der Muttermilch
- Ubiquität in den Umweltmedien
- chronische Toxizität (Stoffwechselstörungen der Leber, Hautschäden, Beeinträchtigung des Immunsystems wurden im Tierversuch bei wiederholter Verabreichung beobachtet)
- die Entsorgung ist technisch schwierig und kostspielig
- im Brandfall können Dioxine entstehen

Aufgrund der genannten physikalischen und anwendungstechnischen Eigenschaften wurden PCB, teils rein, teils in Mischungen mit anderen Stoffen, zur folgenden Verwendung eingesetzt.

▪ Offene Systeme:

- Schmierstoffe
- Zusatzstoffe, als Flammschutzmittel oder Weichmacher für Lacke, Farben, Kunststoffe, Kitte und Wachse

- Schneid- und Bohröle in der Metallbearbeitung
 - Öle in Gasturbinen und Vakuumpumpen
 - feuerhemmendes Imprägniermittel in der Elektroindustrie
 - Flammschutzanstrich (Chlor-Kautschuk-Lack) von Holzfaserplatten
 - in Silikon für Dehnfugen
 - in der Landwirtschaft als Träger für Insektizide und Pestizide
- Geschlossene Systeme:
- Isolier- und Kühlflüssigkeit in Transformatoren
 - Dielektrikum in Kondensatoren
 - Hydraulische Flüssigkeit für Hubwerkzeuge, Hochdruckpumpen und automatische Getriebe im Untertagebau

Die Unterteilung in offene und geschlossene Systeme resultiert aus der gesetzlichen Regelung, dass die Anwendung in offenen Systemen in der Bundesrepublik 1978 ^[2] verboten wurde, während PCB in geschlossenen Systemen noch bis 1989 ^[3] eingesetzt werden durften.

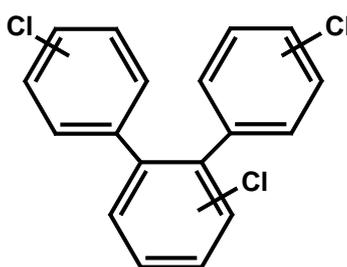
Technische PCB-Mischungen waren unter verschiedenen Handelsnamen in Gebrauch. Die in Deutschland produzierten PCB-Gemische wurden als Clophen A30, A40, A50 und A60 bezeichnet. Die Zahl nach dem A gibt die mittlere Anzahl von Chloratomen pro Molekül an. Der amerikanische Handelsname ist Aroclor. Die Zahlen 1242, 1248, 1254 und 1260 beziehen sich auf 12 C-Atome pro Molekül und die folgenden 2 Ziffern geben den Prozentgehalt an gebundenem Chlor an. Tabelle 1 fasst diese Fakten zusammen.

Tabelle 1: Zusammensetzung technischer PCB-Gemische

Handelsname	% gebundenes Chlor	Mittlere Anzahl Chloratome pro Molekül
Clophen A30	41,3	3
Aroclor 1242	42,0	3,1
Clophen A40	48,6	4
Aroclor 1248	48,0	3,9
Clophen A50	54,3	5
Aroclor 1254	54,0	4,9
Clophen A60	59,0	6
Aroclor 1260	60,0	6,3

1.1.2 Polychlorierte Terphenyle

Die Produktion polychlorierter Terphenyle (PCT) begann zeitgleich mit der Produktion der PCB 1929 in den USA. Die Stoffgruppe der PCT leitet sich formal durch ortho-, meta- oder para-Substitution eines H-Atoms durch einen Phenylrest ab und kann maximal 14 Chloratome enthalten. Durch den unterschiedlichen Chlorierungsgrad und die Vielzahl der Stellungsisomere gibt es mehr als 8500 möglich PCT-Kongenere ^[4].

**Abbildung 2:** PCT-Strukturformel

Aufgrund ihrer höheren Molekularmasse im Vergleich zu den PCB haben die PCT harzartigen Charakter, die anderen physikalisch-chemischen Stoffeigenschaften ähneln denen der PCB. Eingesetzt wurden die PCT nur in offenen Systemen unter anderem als

Weichmacher in synthetischen Harzen, Schmiermitteln, Papierbeschichtungen, Druckerschwärze, Dichtungsmassen, Brandhemmern und Wachsen ^[5].

Technische Gemische von polychlorierten Terphenylen kamen unter den Bezeichnungen Aroclor 5432, 5442 und 5460 in den Handel. Im Vergleich zu den mehr als 1,3 Millionen Tonnen hergestellten PCB ^[6] liegen die Produktionsmengenangaben der PCT zwischen 60.000 t und 150.000 t ^[7].

PCB und PCT wurden überwiegend in den hochindustrialisierten Ländern verwendet, was sich dort auch in der Rückstandssituation widerspiegelt. Aufgrund von Unfällen und durch Monitoringprogramme wurde die Toxizität sowohl für den Menschen als auch für das Ökosystem erkannt, und es wurden Ersatzstoffe gesucht, die vergleichbare anwendungstechnische Eigenschaften haben.

1.1.3 Halogenierte Monomethyldiphenylmethane

Monomethyltetrachlordiphenylmethan (Tetrachlorbenzyltoluol) - Handelsname Ugilec 141 - und Monomethyldichlordiphenylmethan (Dichlorbenzyltoluol) - Handelsname Ugilec 121 - wurden seit 1981 bzw. 1984 als PCB-Ersatzstoffe vermarktet und fallen im Rahmen der PCB/PCT-Abfallverordnung ^[8] unter die Definition des Begriffs „PCB“.

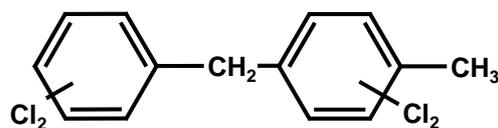


Abbildung 3: Strukturformel von Tetrachlorbenzyltoluol

Ugilec werden als weniger toxisch und schneller biologisch abbaubar eingeschätzt ^[9]. Sie wurden vermutlich nur in Frankreich produziert. Konkrete Produktionszahlen sind nicht verfügbar. In Deutschland wurden bis 1990 pro Jahr 1.500 t importiert, vorwiegend zur Nutzung als Hydraulikflüssigkeit im Untertagebau ^[10]. 1993 erfolgte das Verbot für Ugilec mit Inkrafttreten der Chemikalienverbots-Verordnung ^[11].

1.2 Gesetzliche Regelungen und Normen

Mit der Verabschiedung der EU-Richtlinie 96/95 des Rates vom 16. September 1996^[12] über die Beseitigung polychlorierter Biphenyle und polychlorierter Terphenyle stand die Bundesrepublik Deutschland in der Pflicht, innerhalb von 18 Monaten diese Richtlinie in nationales Recht umzusetzen. Ziel der am 26. Juni 2000 in Kraft getretenen PCB/PCT-Abfallverordnung^[8] ist die Festschreibung von Maßnahmen, die es ermöglichen, schnellstmöglich, aber spätestens bis Ende 2010 für eine kontrollierte Beseitigung von PCB und PCB-Abfall sowie für die Dekontaminierung oder Beseitigung PCB-haltiger Geräte zu sorgen, um sie aus dem Wirtschafts- und Stoffkreislauf auszuschleusen. Hierzu werden PCB, PCB-haltige Geräte und PCB-Abfall definiert, die der Dekontaminierung und Beseitigung vorausgehenden Schritte bestimmt, die Mindestanforderungen an die Dekontaminierung und Beseitigung vorgegeben sowie festgestellt, wer unter welchen Voraussetzungen mit diesen Stoffen umgehen darf. Die Verordnung beschreibt die Zusammenhänge und Geltungsbereiche der tangierenden Chemikalienverbots-^[11] und der Gefahrstoffverordnung^[13], des Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetzes^[14] und des Bundes-Immissionsschutzgesetzes^[15].

Im Sinne der PCB/PCT-Abfallverordnung bezeichnet der Ausdruck „PCB“:

- polychlorierte Biphenyle
- polychlorierte Terphenyle
- Monomethyltetrachlordiphenylmethan, Monomethyldichlordiphenylmethan, Monomethyldibromodiphenylmethan
- jedes Gemisch mit einem Summengehalt von mehr als 0,005 Gewichtsprozent der vorgenannten Stoffe.

Zubereitungen mit einem PCB-Gehalt > 50 mg/kg und Erzeugnisse, die Stoffe bzw. Zubereitungen mit einem PCB-Gehalt > 50 mg/kg enthalten, sind PCB-Abfall und müssen ordnungsgemäß entsorgt werden. Das gleiche gilt bei dem Verdacht auf einen entsprechenden PCB-Gehalt, solange das Gegenteil nicht bewiesen ist.

In der EU-Richtlinie wie auch in der PCB/PCT-Abfallverordnung werden oben genannte Grenzwerte festgeschrieben, ohne konkrete Angaben zu den Analysemethoden zu machen. In der Begründung zur PCBAbfallV wird angemerkt, dass entsprechend der Bekanntmachung des Bundesumweltministeriums vom 6. Dezember 1989 ^[16] die Analyseverfahren zur Bestimmung von PCB und PCT veröffentlicht sind. Das dort zitierte Analyseverfahren ist die Bestimmung des PCB-Gehaltes nach DIN 51527 T 1 ^[17]. Unter dem Punkt „Andere Analyseverfahren“ werden zwei Schnelltests angeführt, die aber bei positivem Ergebnis ebenfalls durch die DIN 51527 T 1 überprüft werden müssen. Danach sollte auch die Bestimmung von PCT in Anlehnung an diese Norm möglich sein, jedoch wird darauf nicht näher eingegangen. Über die Bestimmung der Benzyltoluole, Monomethyltetrachlordiphenylmethan, Monomethyldichlordiphenylmethan und Monomethyldibromdiphenylmethan werden keine Aussagen getroffen.

Das Verfahren DIN 51527 T 1 vom Mai 1987 gilt für die Prüfung von Mineralölerzeugnissen und beinhaltet die Bestimmung sechs ausgewählter PCB nach flüssigchromatographischer Vortrennung und Quantifizierung mittels Gaschromatographie und Einsatz eines Elektroneneinfangdetektors (GC/ECD). Dieses normierte Verfahren wird in Kürze zurückgezogen und durch die Normenreihe DIN EN 12766 Teil 1 bis 3 ^{[18], [19]}, ^[20] ersetzt. Der Inhalt der drei Teile der Norm wird aus den Titeln deutlich:

DIN EN 12766-1, Ausgabe: 2000-11

Mineralölerzeugnisse und Gebrauchttöle

Bestimmung von PCB's und verwandten Produkten – Teil 1: Trennung und Bestimmung von ausgewählten PCB Congeneren mittels Gaschromatographie (GC) unter Verwendung eines Elektroneneinfang-Detektors (ECD)

DIN EN 12766-2, Ausgabe: 2001-03

Mineralölerzeugnisse und Gebrauchttöle

Bestimmung von PCB's und verwandten Produkten – Teil 2: Berechnung des Gehaltes an polychlorierten Biphenylen (PCB)

prDIN EN 12766-3, Ausgabe: 2002-01

Mineralölerzeugnisse und Gebrauchtöle

Bestimmung von PCB's und verwandten Produkten – Teil 3: Bestimmung und Berechnung der Gehalte von polychlorierten Terphenylen (PCT) und polychlorierten Benzyltoluolen (PCBT) mittels Gaschromatographie (GC) und Verwendung eines Elektroneneinfang-Detektors (ECD)

Teil 1 und 2 der DIN EN 12766 sind in der seit April 2002 gültigen Altöl-Verordnung^[21] zitiert. Es sind die festgeschriebenen Analysemethoden, nach denen der PCB-Gehalt in Altöl zu bestimmen ist.

In der Richtlinie für die Bewertung und Sanierung PCB-belasteter Baustoffe und Bauteile in Gebäuden von 1994 (PCB-Richtlinie)^[22] wird eine Empfehlung für die analytische Bestimmung von PCB in Raumluft gegeben. Über die PCB-Gehaltsbestimmung der Baustoffe werden keine Aussagen getroffen.

In der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) vom 12. Juli 1999^[23] werden für die Analyse von Boden, Bodenmaterial und sonstigen Materialien drei Prüfmethode zur Bestimmung des PCB-Gehalts genannt. Es sind :

E DIN ISO 10382, Ausgabe: 1998-02

Bodenbeschaffenheit - Bestimmung von Organochlorpestiziden und polychlorierten Biphenylen - Gaschromatographisches Verfahren mittels Elektroneneinfang-Detektor

DIN 38414-20, Ausgabe: 1996-01

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser und Schlammuntersuchung - Schlamm und Sedimente (Gruppe S) - Teil 20: Bestimmung von sechs polychlorierten Biphenylen (PCB) (S20)

VDLUFA-Methodenbuch, Band VII

Bestimmung ausgewählter PCB-Einzelkomponenten und chlorierter Kohlenwasserstoffe in Böden, Klärschlämmen und Komposten

Bedingt durch industrielle Abwässer kann auch Klärschlamm mit PCB verunreinigt sein und ist entsprechend der Verordnung zur Umsetzung des Europäischen Abfallverzeichnis^[24] als Abfall einzustufen. In der Klärschlammverordnung von 1992^[25] wird ein Analysenverfahren beschrieben, das im wesentlichen auf der Norm DIN 51527-1 basiert.

In der Verordnung über Anforderungen an die Verwertung und Beseitigung von Altholz (Altholzverordnung) vom August 2002^[26] wird ein Verfahren zur Bestimmung von PCB kurz beschrieben, welches auf der DIN 38414-20^[30] basiert. Es wird der Hinweis gegeben, dass das Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit andere wissenschaftlich anerkannte Prüfverfahren bekannt geben wird, wenn entsprechende Erkenntnisse vorliegen.

Für feste Abfälle gibt es derzeit keine validierten Prüfverfahren. Deshalb werden von Prüflaboratorien diverse Hausverfahren angewendet, die zwar auf Komponenten der genannten Normverfahren basieren, aber aufgrund der möglichen Variationen eine Vergleichbarkeit der Analysenergebnisse verschiedener Laboratorien nicht gestatten. Hinzu kommt, dass es für Prüflaboratorien schwierig ist, ihre Hausverfahren hinsichtlich Richtigkeit zu testen, da es für feste Abfälle keine zertifizierten Referenzmaterialien gibt.

Der vorliegende Bericht beschreibt die Untersuchungen zur Entwicklung und Validierung einer Prüfmethode zur Bestimmung von PCB, die für feste Abfälle eingesetzt werden kann.

2 Stand der Analytik

2.1 Extraktionsverfahren

Ziel der Extraktion ist das Herauslösen bestimmter Komponenten aus der Probenmatrix mit Hilfe geeigneter Lösungsmittel. Im Falle der Extraktion aus einer festen Probenmatrix ist die Wirksamkeit vom Verteilungsgleichgewicht des Analyten zwischen Extraktionsmittel und zu extrahierendem Gut abhängig. Dieses Verteilungsgleichgewicht kann unter anderem durch das Verhältnis Extraktionsmittel/Extraktionsgut, Wiederholung der Extraktion, Temperatur und Extraktionszeit beeinflusst werden.

Als Extraktionsmittel kommen flüssige organische Lösungsmittel zum Einsatz. Cyclohexan sowie Gemische aus Aceton und Cyclohexan haben sich in der PCB-Analytik bewährt. n-Hexan sollte aufgrund seiner humanneurotoxischen Eigenschaften ^[27] durch andere geeignete Lösungsmittel ersetzt werden.

Im Rahmen des Projektes kamen folgende Extraktionsverfahren zum Einsatz:

- Soxhletextraktion
- Accelerated Solvent Extraction (ASE)
- Ultraschallextraktion
- Schüttelextraktion

Die Soxhlet- und die ASE-Methode werden als Heißextraktionsverfahren bezeichnet, da das Lösungsmittel bei erhöhter Temperatur mit der Probenmatrix in Kontakt ist. Bei der Soxhletextraktion wird der Feststoff in spezielle Papierextraktionshülsen eingebracht. Das Extraktionsmittel wird zum Sieden erhitzt und am Rückflusskühler kondensiert. Es durchdringt anschließend das Extraktionsgut und eluiert hierbei die zu untersuchenden Stoffe aus der Feststoffprobe. Durch einen Überlauf wird der Extrakt periodisch abgehebert und der Zyklus beginnt von vorn. Die Soxhletmethode wird primär über die Zahl der durchgeführten Zyklen, sekundär über die Extraktionszeit definiert ^[28].

Die Accelerated Solvent Extraction (in deutschen Publikationen teilweise als beschleunigte Lösemittlextraktion bezeichnet; auch Pressurized Fluid Extraction - PFE) ist ein vollautomatisches Extraktionsverfahren, das sich aus dem Entwicklungsprozess der überkritischen Fluidextraktion (Supercritical Fluid Extraction - SFE) herauskristallisiert hat. Dabei wird der zu extrahierende Feststoff in spezielle Edelstahlzellen eingewogen. Das Extraktionsmittel wird bei erhöhter Temperatur mittels Druck durch die Zellen gepresst und nach Druckentspannung in spezielle Vials abgelassen. Wie bei der Soxhletextraktion erhält man nach der Extraktion das Lösungsmittel getrennt vom Feststoff. Es sind keine aufwendigen Fest-Flüssig-Trennschritte erforderlich. Da es derzeit nur einen Anbieter - Firma DIONEX - gibt, findet dieses Extraktionsverfahren erschwerten Einzug in die Normung.

Bei der Ultraschallextraktion wird das zu extrahierende Material mit ausreichend Lösungsmittel versetzt und in ein je nach Ausstattungsgrad temperierbares Ultraschallbad gestellt. An der Unterseite des Bades befinden sich Piezoschwinger, die mechanische Schwingungen an das Bad weiterleiten ^[29]. Als Ultraschall werden Schallwellen zwischen 20 kHz und 1 GHz bezeichnet. Wird in ein flüssiges Medium Ultraschallenergie mit Frequenzen unterhalb 100 kHz eingebracht, entstehen in der Flüssigkeit Zonen mit hohen Überdruck- und Unterdruckphasen. In der Unterdruckphase entstehen mikroskopisch kleine Dampfbläschen. Diese kleinen Dampfbläschen brechen in der anschließenden Überdruckphase wieder zusammen (sie implodieren). Diesen physikalischen Effekt bezeichnet man als Dampf Kavitation. Durch die schnellen Druckänderungen werden in Anwesenheit von geeigneten Lösungsmitteln die Analyten aus der festen Matrix herausgelöst.

Bei der Schüttelextraktion wird das Extraktionsgut mit Lösungsmittel überschichtet und mechanisch geschüttelt, wobei beim automatischen Schütteln die Frequenz variierbar ist.

Die beiden letztgenannten Verfahren werden als Kaltextraktion bezeichnet. Entsprechend dem Nernst'schen Verteilungssatz ist es bei diesen Verfahren empfehlenswerter

bei gleicher Menge Extraktionsmittel zweimal mit der Hälfte zu extrahieren, statt einmal mit der Gesamtmenge. Tabelle 2 zeigt die Vor- und Nachteile der beschriebenen Extraktionsverfahren.

Tabelle 2: Vergleich der Extraktionsverfahren

Extraktion	Norm/Verordnung	Vorteile	Nachteile
Soxhlet	DIN 38414-20 ^[30] Klärschlammverordnung ^[25] CEN TC 292 WI 028 ^[31] EPA 3540 C ^[32]	geringe Anschaffungskosten Trennung Probe/Extrakt große Probemengen	lange Extraktionszeit hoher Lösungsmittelverbrauch hohe Betriebskosten
ASE	CEN TC 292 WI 028 ^[31] EPA 3545 ^[33]	schnell geringer Lösungsmittelverbrauch	hohe Anschaffungskosten kleine Probemengen
Ultraschall	CEN TC 292 WI 028 ^[31] EPA 3550B ^[34]	geringe Anschaffungskosten schnell große Probemengen	arbeitsintensiv keine Trennung Probe/Extrakt Freisetzung von Lösungsmittel
Schütteln	DIN ISO 10382 ^[35] DIN 38414-20 ^[30] CEN TC 292 WI 028 ^[31]	geringe Anschaffungskosten schnell große Probemengen	arbeitsintensiv keine Trennung Probe/Extrakt

2.2 Extraktreinigungsverfahren

2.2.1 Einleitung

Die Reinigung der PCB-Extrakte von störenden Komponenten (clean-up), welche mit-extrahiert wurden, kann mittels verschiedener chromatographischer bzw. nass-chemischer Methoden geschehen:

- Adsorptionschromatographie
- Chemische Aufreinigung durch Behandlung mit Säuren und/oder Basen
- Gelpermeationschromatographie (GPC)
- Phasenverteilung
- Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC)

2.2.2 Adsorptionschromatographie

Die in der Umweltanalytik am häufigsten eingesetzte clean-up-Methode, die Festphasenextraktion, basiert auf dem Prinzip der Adsorptionschromatographie. Bei der Festphasenextraktion (Solid-Phase-Extraction oder SPE) werden zwei Methoden unterschieden:

- Probe wird durch SPE-Packungsbett chromatographiert, das die störenden Probenbestandteile zurückhält, während der Analyt ungehindert durchfließt
- Probe wird durch SPE-Packungsbett chromatographiert, wobei die störenden Probenbestandteile durchfließen bzw. schwächer adsorbiert werden als der Analyt. Die störenden Begleitstoffe werden aus dem Packungsbett ausgewaschen, bevor der Analyt eluiert wird.

Mit Hilfe der Adsorptionschromatographie lassen sich Substanzklassen ähnlicher Polarität von Komponenten mit differierender Polarität trennen. Die Reinigung des PCB-Extraktes basiert auf Normalphasenchromatographie, d.h. das Adsorptionsmaterial weist polare Eigenschaften auf und ist in der Lage, polare und mäßig polare Substanzen zu binden, während das relativ unpolare PCB im unpolaren Lösungsmittel die Säule passiert, ohne maßgeblich retardiert zu werden. Der Retentionsmechanismus basiert auf Wasserstoffbrückenbindung, Dipolwechselwirkungen und/oder π -Elektronenaustausch. Als Adsorptionsmaterialien kommen Kieselgel (SiOH), Florisil - ein spezielles Magnesiumsilikat - (SiO_n) oder Aluminiumoxid (Al_2O_3) zur Anwendung. Welches der drei Materialien eingesetzt wird, hängt von der Natur der abzutrennenden Störkomponenten

ab. Für spezielle Anwendungen werden diese Materialien auch modifiziert. Durch Zugabe von Wasser (in der Regel 1 – 10 %) kann die adsorptive Wirkung gezielt eingestellt werden. Durch Modifizierungen zum Beispiel mit Benzolsulfonsäure werden zusätzlich noch Kationenaustauschwirkungen ausgenutzt. Ziel ist es, Substanzen mit positiven Ladungszentren, z.B. Amine, am Packungsmaterial zu adsorbieren und so aus dem Extrakt zu entfernen. Modifizierungen mit Oxidationsmaterialien wie Schwefelsäure oder Silbernitrat bewirken die Zersetzung von leicht oxidierbaren Substanzen (siehe Abschnitt 2.2.3).

Durch Variation der Polarität des an sich unpolaren Lösungsmittels, zum Beispiel durch Zumischen von Methylenchlorid zu Hexan, können Fraktionierungen erfolgen. Dies ist insbesondere sinnvoll, wenn neben PCB auch andere ähnlich polare Verbindungen fraktioniert werden sollen.

Mit den Adsorptionsmaterialien können Chromatographiesäulen individuell gefüllt werden, oder es kommen kommerzielle Fertigkartuschen zum Einsatz. Fertigkartuschen haben den Vorteil eines geringeren Lösungsmittelverbrauchs und der zeitliche Aufwand ist geringer. Allerdings haben sie durch die vorgegebene Füllmenge (meistens 0,5 - 3,0 g) eine begrenzte Kapazität. Als Faustregel gilt, dass 1 g Adsorptionsmaterial circa 10 - 30 mg Störkomponenten entfernt.

Das individuelle Herstellen von Chromatographiesäulen hat den Vorteil, verschiedene Materialien kombinieren oder modifizieren zu können, um gezielt Matrixbestandteile abzutrennen. Außerdem kann man durch Einsatz größerer Mengen Packungsmaterial die Kapazität der Trennsäule erhöhen, um Proben mit hohem Matrixanteil zu reinigen bzw. die Trennung von sich chemisch ähnlich verhaltenden Komponenten zu ermöglichen.

2.2.3 Chemische Aufreinigung durch Behandlung mit Säuren oder Oxidationsmitteln

Bei der chemischen Aufreinigung durch Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure werden Begleitstoffe sulfoniert oder oxydiert. Polychlorierte Naphthaline als möglicher Bestandteil von PCB-haltigem Abfall werden nicht zerstört. Der Einsatz von konzentrierter Schwefelsäure birgt allerdings die Gefahr, dass durch starke Erwärmung des Extraktes niedrigchlorierte PCB zersetzt werden.

Ein Verfahren zur Entfernung von Schwefel und schwefelhaltigen Verbindungen ist die chemische Umsetzung mit Tetrabutylammoniumhydrogensulfat (TBA) und Natriumsulfat als Oxidationsreagenz.

Zur Entfernung von elementarem Schwefel kann pyrogenes Kupfer eingesetzt werden. Es entsteht Kupfersulfid, welches als schwarzer Niederschlag ausfällt.

Eine zeitsparende Alternative zur nasschemischen Extraktreinigung mit Säuren oder Oxidationsmitteln ist die Kombination mit der Adsorptionschromatographie. So wird kommerziell mit Schwefelsäure modifiziertes Kieselgel angeboten bzw. entsprechende Fertigkartuschen. Ebenso gibt es Vorschriften zum clean-up von PCB-Proben, die Kieselgel im Gemisch mit Silbernitrat als Oxidationsreagenz empfehlen.

2.2.4 Gelpermeationschromatographie

Die Gelpermeationschromatographie (GPC) bzw. Ausschlusschromatographie trennt gelöste Moleküle nach ihrer Größe und basiert auf der unterschiedlichen Permeation der Analyten in ein poröses Trägermaterial mit kontrollierter Porengröße. Für das Trennverhalten ist das hydrodynamische Volumen der Probenmoleküle verantwortlich. Moleküle ab einer bestimmten Größe können nicht in die Poren eindringen und eluieren zuerst. Kleinere Moleküle bewegen sich nicht nur ungehindert zwischen den einzelnen Teilchen der stationären Phase, sondern dringen außerdem auch in die Poren ein. Dadurch erfahren sie eine Verzögerung und ihr Elutionsvolumen entspricht der Summe des

internen Porenvolumens und des Partikelzwischenraumes. Die kleinsten Komponenten haben somit die längste Aufenthaltsdauer in den Poren und werden zuletzt eluiert. Es kommt nicht zur Adsorption von Probenmolekülen am Trägermaterial. Da die komplette Probe eluiert wird, können GPC-Säulen mehrfach benutzt werden. Die mobile Phase dient nur als Lösemittel und hat im Gegensatz zur Adsorptionschromatographie keinen Einfluss auf die Trennung. Der Trenneffekt wird maßgeblich nur durch das Trenngel bestimmt. Als Trenngel für organische Extrakte in der Umweltanalytik werden vor allem poröse Harze wie Biobeads eingesetzt. Anwendbar ist die GPC zur Abtrennung von hochmolekularen Verbindungen, Polymeren und Copolymeren von den PCB. Für die Abtrennung der lipophilen PCB von fettreicher Matrix ist die GPC die optimale Methode. Ebenso können hochsiedende Komponenten, die gegebenenfalls das Einlasssystem des Gaschromatographen kontaminieren, durch die GPC entfernt werden. Eine Abtrennung von Molekülen ähnlicher Größe, wie zum Beispiel die Trennung polychlorierter Terphenyle (drei verbundene Benzolringe) von polychlorierten Biphenylen (zwei verbundene Benzolringe), ist theoretisch bedingt möglich, gelingt aber nur durch genaueste Fraktionierung des Eluenten und setzt reproduzierbare Elutionsbedingungen voraus. Folglich sollte für diese Anwendungsfälle eine automatisierte GPC-Anlage zur Verfügung stehen.

2.2.5 Phasenverteilung

Die Phasenverteilung ist eine geeignete Methode zur Extraktion von Probensubstanzen aus wässrig-organischen Extrakten, oder wenn als Extraktionsmittel ein Lösungsmittelgemisch wassermischbar / unpolar zum Beispiel Aceton / Hexan eingesetzt wurde. Voraussetzung ist, dass sich die zu extrahierenden Substanzen - hier PCB - stärker in die organische Phase als im Wasser verteilen. Zur Entfernung des Acetons wird die Probe mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt. In der wässrigen Phase befinden sich die polaren wasserlöslichen Substanzen, die durch Phasentrennung von den im unpolaren Lösungsmittel befindlichen PCB getrennt werden.

Ein weiteres Extraktreinigungsverfahren ist die HPLC, setzt aber die Option einer präparativen Arbeitsweise voraus. Über die UV-Detektion wird erkannt, wann die zu analysierende Substanzklasse eluiert. Über ein Schaltventil wird das Eluat fraktioniert. In der Routineausstattung eines im Umweltbereich agierenden Prüflaboratoriums ist dies die Ausnahme.

In einigen Vorschriften (DIN EN 12766 ^[18]; CEN TC 292 WI 028:2003 ^[31]) wird auch die Thermoschockmethode beschrieben, nach der durch Erwärmen der Probe auf 370°C in einer speziellen Glasapparatur chlorierte Wachse (Ester höherer geradkettiger Monocarbonsäuren) durch Kondensation abgetrennt werden.

Tabelle 3: Einsatz von clean-up-Materialien

clean-up-Material	Entfernung von Störkomponenten	Norm / Verordnung
Kieselgel	Polare Verbindungen Pestizide, die polarer sind als PCB	DIN ISO 10382:2003 ^[35] CEN TC 292 WI 028:2003 ^[31] DIN 38407-3 ^[36] DIN EN 12766 ^[18] EPA 3630 C ^[37]
Modifiziertes Kieselgel mit Benzolsulfonsäure (+H ₂ SO ₄)	Polare Verbindungen Polyaromaten Amine	DIN EN 12766 ^[18] DIN EN 61619 ^[38] DIN 38407-3 ^[36]
Modifiziertes Kieselgel mit Silbernitrat	Polare Verbindungen Schwefel	DIN 38414-20 ^[30] DIN 38407-3 ^[36] Klärschlammverordnung ^[25]
H ₂ SO ₄ /Kieselgel/NaOH		CEN TC 292 WI 028:2003 ^[31]
Aluminiumoxid	Phthalate und Phthalsäureester PAH	Klärschlammverordnung ^[25] DIN 38407-3 ^[36] CEN TC 292 WI 028:2003 ^[31] EPA 3610 B ^[39] EPA 3611 B ^[40]
Hexan/DMSO	Aliphatische Verbindungen	CEN TC 292 WI 028:2003 ^[31]

Florisil	Pestizide, die polarer sind als PCB Phthalate und Phthalsäureester Aniline und Anilinderivate Chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Chlorbenzole Fette und Öle (partiell)	CEN TC 292 WI 028:2003 ^[31] EPA 3620 B ^[41]
H ₂ SO ₄ (konz.)	Oxydierbare und sulfonierbare Substanzen	DIN EN 12766 ^[18] DIN 38407-3 ^[36] CEN TC 292 WI 028:2003 ^[31]
TBA-Reagenz	Schwefel und schwefelhaltige Verbindungen	DIN ISO 10382:2003 ^[35] DIN EN 12766 ^[18] CEN TC 292 WI 028:2003 ^[31]
Pyrogenes Kupfer	Schwefel	DIN ISO 10382:2003 ^[35] DIN EN 12766 ^[18] DIN 38407-3 ^[36] CEN TC 292 WI 028:2003 ^[31]
Gelpermeation	Hochmolekulare Verbindungen Fette	
Waschen mit Wasser	Wasserlösliche polare Substanzen	DIN ISO 10382:2003 ^[35] CEN TC 292 WI 028:2003 ^[31]
Thermoschock	chlorierte Wachse	DIN EN 12766 ^[18] CEN TC 292 WI 028:2003 ^[31]

Tabelle 3 zeigt Einsatzmöglichkeiten der Materialien und listet auf, in welchen aktuellen Normen das clean-up-Verfahren beschrieben ist.

Alle clean-up-Verfahren müssen darauf geprüft werden, ob Verluste an Analyten auftreten und ob Störsubstanzen abgetrennt wurden. Da das Verhalten des Analyten bei den verschiedenen Reinigungsschritten auch von der Menge und Beschaffenheit der anwesenden Matrix abhängt, sollten für jede Matrix Wiederfindungsversuche durch Aufstocken von unbelastetem Kontrollmaterial möglichst gleicher Natur durchgeführt werden. In der Umweltanalytik gelten allgemein Wiederfindungsraten von 70 - 120 % als tolerabel.

2.3 Analytische Bestimmung

2.3.1 Injektionssysteme

Voraussetzung für die Gaschromatographie ist, dass sich die zu analysierenden Substanzen unzersetzt verdampfen lassen. Als Injektionssystem können drei Typen von Injektoren eingesetzt werden:

- split/splitless-Injektor
- on-column-Injektor
- PTV-Injektor (programmable temperature vaporizer)

Der split/splitless-Injektor arbeitet mit konstanter Temperatur, die bei der Bestimmung von PCB in den gängigen Vorschriften mit 250°C angegeben wird. Arbeitet man im split-Modus, wird der Proben-/Trägergasstrom im Injektor aufgeteilt. Die Splitverhältnisse können in weiten Grenzen der Probenkonzentration, der Detektorempfindlichkeit und der Kapazität der Trennsäule angepasst werden. Typische Splitverhältnisse liegen zwischen 1:10 und 1:100. Der Vorteil der Splitinjektion liegt darin, dass sich durch den Splitstrom die Trägergasgeschwindigkeit im Injektor erhöht und die gasförmige Probe schnell auf die GC-Säule transportiert wird. Hierdurch erhält man eine schmale Probezone auf der GC-Säule und folglich scharfe Peaks. Der Nachteil der Splitinjektion liegt in der nicht kontrollierbaren Diskriminierung von Probenbestandteilen, wenn diese einen großen Siedepunktsbereich wie bei der Substanzklasse der PCB haben.

Aus diesem Grund empfiehlt sich die Injektion der PCB-Proben im splitless-Modus. Dass heißt, die Probe wird im Injektor erhitzt und mit dem Trägergas vollständig auf die GC-Säule überführt. Dieser Vorgang benötigt in der Regel ca. 30 - 90 Sekunden, danach wird in den split-Betrieb umgeschaltet. Aufgrund dieser langen Transferzeit kann es zu einer Verteilung der Probenwolke in die Trennsäule hinein kommen, was zu einer Peakverbreiterung führt. Um dem entgegen zu wirken, wird die Starttemperatur des GC-Ofenprogramms auf 10 - 15 °C unterhalb der Siedetemperatur des verwendeten Lösemittels gesetzt. Dies bewirkt eine Refokussierung der Probe.

Zu beachten ist, dass das Volumen des Injektors die Lösemittel-Proben-Dampf Wolke vollständig aufnehmen kann. Ist das Volumen des Inserts zu klein, kommt es zur explosionsartigen Verdampfung des Lösemittels und zu einer Expansion des Probendampfes über das Insert hinaus. Folge kann eine Kontamination im Bereich des Septums bzw. der Splitleitung sein. Zu große Inserts führen zu einer Verdünnung der Probenwolke und damit zu längeren Transferzeiten. Optimal sind Insertvolumina von 1 ml bei einem Injektionsvolumen von 1 - 2 μl . 1 μl Injektionsvolumen ergibt bei einer Injektortemperatur von 250°C und einem Säulenvordruck von 0,7 bar ein Expansionsvolumen von 195 μl bei Hexan und 401 μl bei Dichlormethan. Der split/splitless-Injektor ist für die Bestimmung von PCB empfehlenswert.

Bei der on-column-Injektion wird die Probe direkt auf die GC-Trennsäule aufgebracht. Der Injektor wird nicht beheizt, die Injektion wird durch die Starttemperatur des Ofenprogramms beeinflusst. Diese sollte ca. 10 - 15 °C über dem bei Normalbedingungen angegebenen Siedepunkt des Lösungsmittels liegen. Durch diese Arbeitsweise ist die Gefahr der thermischen Zersetzung während der Injektion praktisch ausgeschlossen. Es erfolgt eine verlustfreie und reproduzierbare Probenaufgabe und es kommt zu keiner Diskriminierung von schwerflüchtigen Substanzen im Injektor. Der Nachteil besteht in einer Überlastung der Trennsäule durch Probenmatrix. Selbst durch Einsatz einer Vorsäule kommt es bei Matrixproben bedingt durch die geringe Kapazität der Vorsäule zu Adsorptionen und Peakverbreiterungen. Deshalb ist der Einsatz von on-column-Injektoren nicht zu empfehlen.

Der Einsatz eines PTV-Injektors vereint die Vorteile der Heißinjektion mittels split/splitless-Injektor und der „kalten“ on-column-Injektion. Der PTV-Injektor ist ein temperaturprogrammierbarer split/splitless-Injektor. Die Injektion erfolgt in der Regel bei den Temperaturen des on column-Injektors, so dass Verluste durch Zersetzung und Diskriminierung ausgeschlossen werden können. Die Probenbestandteile verdampfen durch das kontrollierte Aufheizen des Injektors in der Reihenfolge ihrer Siedepunkte. Aerosol- und Tröpfchenbildung wird dadurch vermieden. Bedingt durch die Konstruktion muss das Insert nicht das komplette Expansionsvolumen der eingespritzten Probe

aufnehmen, weshalb Inserts mit kleineren Innenvolumen eingesetzt werden. Der dadurch schnellere Transfer auf die Säule verringert die Bandenverbreiterung der Peaks und wirkt sich damit günstig auf das Signal/Rausch-Verhältnis aus. Differieren die Siedepunkte der Probenkomponenten wie bei den PCB stark, können größere Probenvolumina eingespritzt werden, da das Lösungsmittel durch den Solventsplitt abgetrennt werden kann. Die PTV-Injektoren sind für die Bestimmung von PCB geeignet. Sie haben aber im Vergleich zu den weit verbreiteten split/splitless-Injektoren einen deutlich höheren Preis. Manche PTV-Injektoren besitzen die Option der Kühlung, die aber für die relativ schwerflüchtigen PCB nicht relevant ist.

2.3.2 GC-Kapillarsäulen

Die eigentliche chromatographische Trennung erfolgt in Kapillarsäulen, in denen die Trennphase als dünner Film auf der Innenwandung aufgebracht ist. Es gibt eine Vielzahl von GC-Säulen, die für die Bestimmung von PCB geeignet sind. Dies ist ein sehr dynamischer Markt und die genaue Zusammensetzung der Trennphasen ist patentrechtlich geschützt. Daraus folgt, dass im Gegensatz zu älteren Vorschriften in den Normen keine konkreten Säulen gefordert werden, sondern maximal Empfehlungen ausgesprochen werden. Vorgeschrieben wird aber explizit die Trennleistung anhand von retentionszeitnah eluierenden PCB-Kongeneren. Beim heutigen Stand der Technik sollte die eingesetzte Säule die PCB-Kongeneren 28/31 und 118/149 zu mindestens 50 % voneinander trennen können. Dieser Nachweis muss im Rahmen einer Validierung oder Verifizierung von entsprechenden PCB-Normen erbracht werden.

Entsprechend der Literatur kommt es noch zu weiteren Koelutionen der sechs in Deutschland zu quantifizierenden PCB mit anderen Kongeneren. Die Trennleistung von zwei GC-Säulen (HT-8; 50 m x 0,22 mm ID x 0,25 µm Film und BPX-35; 60 m x 0,25 mm ID x 0,25 µm Film) wurde diesbezüglich getestet. Die HT-8 Säule (Siloxan-Carboran-Phase) ist nahezu unpolar, während die BPX-35 (65% Dimethyl- und 35% Diphenyl-Polysiloxan) als mittelpolar eingestuft wird.

Die koeluiierenden PCB wurden für die Untersuchungen im Verhältnis von 1 : 1 gemischt, was den realen Bedingungen in technischen Gemischen nicht entspricht. In realen Proben ist der Fehler durch oben genannte Koeluenten nicht gravierend, da zum einen der prozentuale Anteil der Koeluenten am PCB-Gesamtgehalt gering ist und zum anderen auf einer der beiden Säulen mindestens eine teilweise Trennung möglich ist.

Tabelle 4: Vergleich der PCB-Koelutionen an der HT-8 und BPX-35

PCB	PCB-Koeluent	Koelution auf HT-8	Koelution auf BPX-35
28 (tri)*	31 (tri) 53 (tetra)	Trennung Koelution	ca.50% mit PCB 31 Trennung
52 (tetra)	69 (tetra)	vordere Flanke	Trennung
	36 (tri)	vordere Flanke	Trennung
	43 (tetra)	Trennung	Koelution
101 (penta)	90 (penta)	Koelution	Trennung
	150 (hexa)	Koelution	Trennung
	113 (penta)	Trennung	hintere Flanke
153 (hexa)	168 (hexa)	vordere Flanke	hintere Flanke
138 (hexa)	163 (hexa)	Trennung	Trennung
	160 (hexa)	Trennung	Koelution
180 (hepta)	193 (hepta)	teilw. Trennung	Koelution
	157 (hexa)	Trennung	Koelution

* Angabe des Chlorierungsgrades des PCB

Tabelle 4 zeigt, dass es insbesondere in der Spurenanalytik sinnvoll ist, mit zwei Säulen unterschiedlicher Polarität zu arbeiten. Es ist aber dank der Verbesserung der Trennleistung der neuen GC-Säulen nicht zwingend notwendig. In älteren Normen wie der DIN 38414-20 von 1996 ^[30] besteht noch diese Forderung, in neueren Normen wie der DIN EN 12766 von 2001 ^[18] oder der DIN ISO 10382 von 2003 ^[35] nicht mehr. Allerdings ist die Absicherung von Analyseergebnissen mit einer zweiten Säule insbesondere bei komplexer Matrix und Einsatz eines ECD sinnvoll. Im Realfall werden wirtschaftliche Aspekte entscheiden, ob ein Gaschromatograph mit Säulenschaltung und

zwei ECD zur Verfügung steht, oder ein zweiter Gaschromatograph mit einer unterschiedlichen Säule.

Die Trennleistung einer Säule wird maßgeblich durch die Länge beeinflusst. Für die Bestimmung der PCB sollte die Trennsäule eine Länge von 50 m haben, wobei der Innendurchmesser in der Regel 0,2 mm bis 0,32 mm und die Filmdicke 0,1 µm bis 0,32 µm beträgt. Kürzere Säulen zeigen eine schlechtere Trennung, die Forderung der 50%-igen Trennung der PCB-Kongenerere 28/31 kann nicht eingehalten werden.

Während der Untersuchungen wurden folgende Säulen verwendet:

- HT-8; 50 m Länge; 0,22 mm ID; 0,25 µm Film
- BPX35; 60 m Länge; 0,25 mm ID; 0,25 µm Film
- DB17; 60 m Länge; 0,25 mm ID; 0,25 µm Film
- HP5MS; 30 m Länge; 0,25 mm ID; 0,25 µm Film
- BP 10; 50 m Länge; 0,22 mm ID; 0,25 µm Film

2.3.3 Detektoren

Für die Bestimmung von PCB wird traditionell der Elektroneneinfangdetektor eingesetzt. In den letzten Jahren hat sich der massenselektive Detektor als Alternative etabliert, und in Normen werden beide Quantifizierungsmethoden beschrieben.

Der Elektroneneinfangdetektor (ECD) ist ein spezifischer Detektor zum Nachweis von halogenierten Verbindungen und Molekülen mit elektronegativen Teilstrukturen. Im Detektor werden permanent langsame negative Elektronen gebildet, die durch die Ionisierung des Trägergases durch radioaktive β -Strahler (^{63}Ni) entstehen. Sie gelangen bei angelegter Spannung zur Anode, und dieser Anodenstrom wird registriert. Gelangen nun elektronegative Probenmoleküle in den Detektor, haben sie entsprechend ihrer Elektronenaffinität das Bestreben, diese Elektronen einzufangen und anzulagern. Dadurch sinkt der Anodenstrom und führt zum eigentlichen Messsignal, da die gebildeten tragen

Anionen durch das Trägergas ausgespült werden bevor sie die Anode erreichen. Bedingt durch das Messprinzip ist das Detektorsignal um so größer, je höher die Elektronenaffinität des Analyten ist. Für die Substanzklasse der PCB folgt daraus, dass das Detektorsignal mit steigender Anzahl der Chloratome im Molekül zunimmt. Dadurch entsteht das typische PCB-Muster (Fingerprint), da die technischen Gemische die Einzelkongenere je Chlorierungsgrad in bestimmten Verhältnissen zueinander enthalten. Abbildung 4 zeigt ein typisches PCB-Muster am Beispiel einer gemessenen Probe der Shredderleichtfraktion (siehe Abschnitt 5).

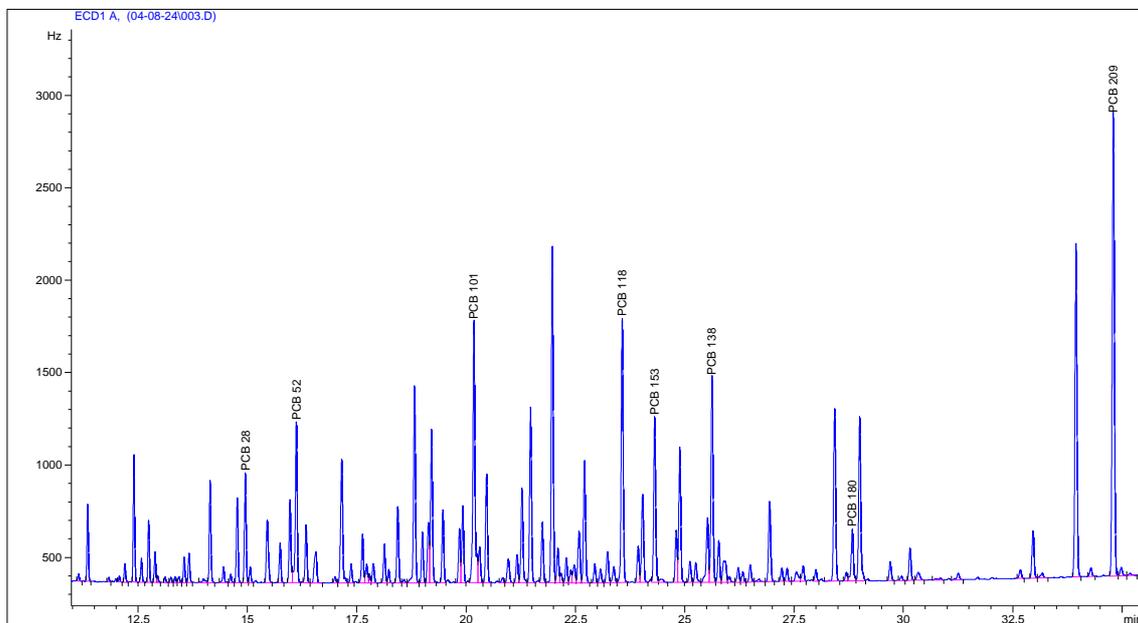


Abbildung 4: Typisches PCB-Muster am Beispiel der Shredderleichtfraktion, gemessen mit GC-ECD und HT-8

Sehr unempfindlich ist der ECD für gesättigte Kohlenwasserstoffe und aliphatische Verbindungen mit einfachen funktionellen Gruppen. Sind PCB in Anwesenheit solcher Verbindungen, z.B. als unabgetrennte Matrices, zu quantifizieren, kann es dazu kommen, dass die PCB nicht ungehindert Elektronen anlagern können und es folglich zu Negativbefunden kommt.

Die Identifizierung der Substanzen erfolgt am ECD nur über die Retentionszeit, zeitgleich eluierende Verbindungen führen zu falsch positivem Signal. Aus diesem Grund wird zunehmend der massenselektive Detektor für die PCB-Analytik eingesetzt.

Die Massenspektroskopie bzw. der Einsatz eines massenselektiven Detektors (MSD) zählt zu den universellen Detektionsmethoden. Das Funktionsprinzip besteht in der Ionisation der Probenmoleküle bei Kollision mit Elektronen. Die Elektronenstoßionisation (EI) mit einer Energie von i.d.R. 70 eV führt als Hauptreaktion zur Herausschlagung eines Bindungselektrons des Probenmoleküls, und es entsteht ein energiereiches Kation, welches je nach vorhandener Überschussenergie mehr oder weniger stark fragmentiert. Die Fragmentierung erfolgt so, dass möglichst energiearme, stabile Fragmentionen entstehen. Eine starke Fragmentierung hat zur Folge, dass nur wenig Molekülionen verbleiben, die aber substanzcharakteristisch und für die selektive Detektion im SIM-Mode entscheidend sind. Alternativ gibt es deshalb die Möglichkeit der „weichen“ chemischen Ionisierung, bei der bevorzugt Molekülionen entstehen. Der apparative Aufwand ist aber gegenüber der EI-Arbeitsweise deutlich höher, die Reproduzierbarkeit ist schlechter und die Spektrenbibliotheken zur Strukturaufklärung oder -bestätigung deutlich kleiner. Für wechselnde Aufgabenstellungen und unterschiedliche Matrices ist in kommerziell arbeitenden Prüflaboratorien die Massenspektroskopie bzw. der massenselektive Detektor (MSD) mit der Elektronenstoßionisation optimal einsetzbar.

Der massenselektive Detektor kann in zwei Betriebsarten benutzt werden. Im SCAN-Mode werden vollständige Massenspektren etwa 1 - 10 mal je Sekunde aufgenommen. Aus dem Totalionenstrom-Chromatogramm (TIC) kann zu jeder Retentionszeit das Massenspektrum angezeigt werden. Es dient zur Identifizierung der Substanz, die über Interpretation und rechnergestütztem Vergleich mit Bibliotheksspektren durchgeführt wird. Ferner lassen sich aus den Massenspektren charakteristische Fragmentmassen bestimmen, mit denen man im SIM-Mode (Selected Ion Mode) Analysen durchführen kann. Da hierbei nur ausgewählte Massenspuren verfolgt werden, ist die Messzeit je Signal wesentlich höher. Dies führt zu einer Erhöhung der Empfindlichkeit um ca. den Faktor 100.

Im Gegensatz zum ECD steht folglich neben der Retentionszeit das Massenspektrum zur eindeutigen Peakzuordnung zur Verfügung. Aber auch hier ist eine ordentliche Probenvorbereitung zur Matrixabtrennung unumgänglich, da zu hohe Matrixanteile zu undefinierten Zuständen in der Ionenquelle und folglich uncharakteristischen Massenspektren und Überlagerungen führen. Um der Beeinflussung durch wechselnde Verhältnisse in der Ionenquelle Rechnung zu tragen, ist es empfehlenswert mit zeitgleich zum Analyten eluierenden Isotopen zu arbeiten. Diese können massenmäßig von den nativen Substanzen getrennt werden. Allerdings sind Isotope sehr kostenintensiv und nicht für alle Analyten erhältlich.

Für die Bestimmung von PCB in Abfallproben kann sowohl ein MSD als auch der kostengünstigere ECD eingesetzt werden. Bei stark ölhaltigen Proben hat der ECD eindeutig Vorteile, da für den Einsatz des MSD die Ölmatrix in sehr aufwendigen clean-up-Schritten entfernt werden muss (siehe Abschnitt 2.2).

2.3.4 GC-Analysenbedingungen

Für die in den folgenden Abschnitten beschriebenen GC-Analysen wurde mit den nachfolgend beschriebenen Standardbedingungen gearbeitet. Abweichungen von dieser Vorgehensweise sind in den jeweiligen Abschnitten ausgewiesen.

GC-ECD

- Injektor: split/splitless
- Injektortemperatur: 250 °C
- GC-Säule: siehe Abschnitt 2.3.4
- Trägergas: Wasserstoff (H₂)
- konstanter Fluss: 2 ml/min
- Ofentemperaturprogramm: 50°C (2 min) → 50°C/min → 168°C (0 min) → 4°C/min → 310°C (20 min)
- Detektortemperatur: 350 °C
- Make-up-Gas: Stickstoff (N₂)

GC-MSD

- Injektor: split/splitless
- Injektortemperatur: 250 °C
- GC-Säule: siehe Abschnitt 2.3.4
- Trägergas: Helium (He)
- konstanter Fluss: 1,0 ml/min
- Ofentemperaturprogramm: 50°C (2 min) → 50°C/min → 168°C (0 min) → 4°C/min → 310°C (20 min)

2.4 Quantifizierungsmethoden

Zur quantitativen Analyse der PCB werden kommerzielle Standards eingesetzt. Dies sind Gemische von sechs oder mehr PCB in verschiedenen Lösungsmitteln. Eine Herstellung von Kalibrierlösungen aus Festsubstanzen wird von Prüflaboratorien selten durchgeführt. Mit der Forderung der Angabe von Messunsicherheiten beim Analyseergebnis sollten Standards eingesetzt werden, bei denen im Zertifikat eine Messunsicherheit angegeben ist, so dass diese in die Gesamtmessunsicherheit eingerechnet werden kann.

Mit Hilfe der Kalibrierlösungen in abgestufter Konzentration kann der lineare Bereich des Detektors ermittelt werden. Dies ist bei der Einarbeitung einer neuen Prüfmethode einmalig notwendig, da der Response des Detektors nur innerhalb eines begrenzten Bereichs proportional der injizierten PCB-Menge ist. Das Verfahren zur Bestimmung des linearen Bereichs des ECD ist in der DIN EN 61619 ^[38] und EN 12766 ^[18] - beide Verfahren dienen der Bestimmung von PCB in Mineralölprodukten - ausführlich beschrieben und kann für andere Matrices adaptiert werden.

Die Messwerte zur Überprüfung des linearen Detektorbereiches können für die Erstellung einer Grundkalibrierung genutzt werden. Diese Grundkalibriergerade sollte mindestens fünf Kalibrierpunkte in äquidistanten Abständen innerhalb des linearen Bereichs enthalten. Wenn die komplette Kalibrierung nicht messtäglich wiederholt wird, ist es

zumindest erforderlich, die Grundkalibrierung mit zwei Kalibrierstandards vor jeder Messserie zu überprüfen. Die Konzentration der zwei Kalibrierstandards sollte im Bereich $20 \pm 10 \%$ und $80 \pm 10 \%$ liegen. Unter der Voraussetzung dass die Verbindungslinie dieser beiden Punkte im Bereich des 95%-Vertrauensbereichs der Grundkalibrierung liegt, kann diese zur Auswertung herangezogen werden. Ist das nicht der Fall, muss eine neue Kalibriergerade mit mindestens fünf Punkten erstellt werden.

In der Norm DIN EN 12766 ^[18] wird eine Überprüfung der Kalibrierung mit nur einem Punkt gefordert. In diesem Fall kann keine gesicherte Aussage über die Gültigkeit der Grundkalibrierung getroffen werden, es sei denn, die Kalibrierung geht immer durch den Nullpunkt. Dies müsste aber durch mehrere Kalibrierpunkte im unteren Konzentrationsbereich nachgewiesen sein.

Bei der Kalibrierung werden prinzipiell zwei Arbeitsweisen unterschieden, die externe und die interne Kalibrierung. Bei der externen Kalibrierung werden Verdünnungen der kommerziellen Kalibrierstandards hergestellt und gleiche Mengen Kalibrierlösung und Probenextrakt in den GC injiziert. Bei der Arbeit mit internen Standards werden sowohl der Kalibrierlösung als auch dem Probenextrakt die gleiche Bezugssubstanz in definierter Menge zugesetzt. Grundsätzlich sollten die Kalibrierlösungen und der Probenextrakt das gleiche Lösungsmittel enthalten. Die Auswertung erfolgt über das Peakflächen- oder Peakhöhenverhältnis Analyt zu internem Standard.

Den internen Standard kann man zu verschiedenen Zeitpunkten der Probenbearbeitung zusetzen. Erfolgt die Zugabe zur fertigen Messlösung, werden Fehler bei der Injektion in den GC kompensiert bzw. beim Arbeiten mit dem MSD wird auf diese Weise der Zustand in der Ionenquelle zum Messzeitpunkt erfasst. Wird der interne Standard vor dem clean-up zugesetzt, werden mögliche Verluste bei der Reinigung berücksichtigt, indem man die Konzentration bzw. Menge der Probesubstanz auf die bekannte Konzentration bzw. Menge der internen Standards bezieht. Voraussetzung ist jedoch, dass sich der interne Standard bei der Probenaufbereitung gleich verhält wie die zu analysierenden Probesubstanzen.

Man kann ebenso den internen Standard vor der Extraktion zur Probe zugeben, um auch diesen Analysenschritt zu berücksichtigen. Nachteilig ist allerdings, dass der interne Standard häufig in großer Menge bzw. hoher Konzentration zugegeben werden muss, da bei den clean-up-Schritten die Probe erheblich verdünnt wird. Außerdem ist es fraglich, ob durch diese Arbeitsweise der eigentliche Extraktionsschritt beurteilt werden kann, da der zugesetzte interne Standard sofort in Lösung vorliegt, während die zu bestimmenden Analyten erst aus der Matrix herausgelöst werden müssen. Man kann folglich nur Aussagen über mögliche Verluste bei der Extraktion machen, aber nicht die Wirksamkeit beurteilen.

Eine Schwierigkeit bei der Kalibrierung mit internem Standard ist die Wahl einer geeigneten Substanz. Der interne Standard sollte nicht in der Analysenprobe enthalten sein, sich chemisch ähnlich wie die Analyten verhalten und im Chromatogramm ungestört und retentionszeitnah zu den Analyten eluieren.

Arbeitet man mit einem MSD bieten sich isotoopenmarkierte Probesubstanzen an. Optimal ist, für jedes native zu quantifizierende PCB ein entsprechendes ^{13}C -Isotop einzusetzen, mindestens aber je Chlorierungsstufe ein Isotop. Die Isotope verhalten sich chemisch identisch und erscheinen im Totalionen (TIC)-Chromatogramm zur gleichen Zeit wie der native Analyt. Über die Arbeitsweise im SIM-Mode kann anhand der verschiedenen Massenspuren Analyt und interner Standard selektiv ausgewertet werden. In einem verbindlichen Analysenverfahren bzw. in einer Norm sollte aber nicht festgeschrieben werden, dass Isotope schon vor der Extraktion zugesetzt werden müssen. Dies würde für den Anwender einen enormen Kostenaufwand bedeuten, da die markierten Substanzen sehr teuer sind und bei Anpassung an den zu erwartenden Konzentrationsbereich der zu bestimmenden PCB (was bei Abfalluntersuchungen recht hoch sein kann) große Mengen bzw. hohe Konzentrationen eingesetzt werden müssten.

Bei der PCB-Analyse mit dem ECD zeigt das Chromatogramm sehr viele Peaks (siehe Abbildung 4), wobei nicht alle der 209 möglichen Kongenere in den technischen Gemischen enthalten sind. Die Abbildungen 5 bis 7 zeigen Chromatogramme von Clophen

A 30, A 50 und A 60 im Verhältnis 2:1:1 gemischt. Als mögliche interne Standards wurden PCB 103, PCB 155 und PCB 198 in vergleichbaren Konzentrationen eingesetzt.

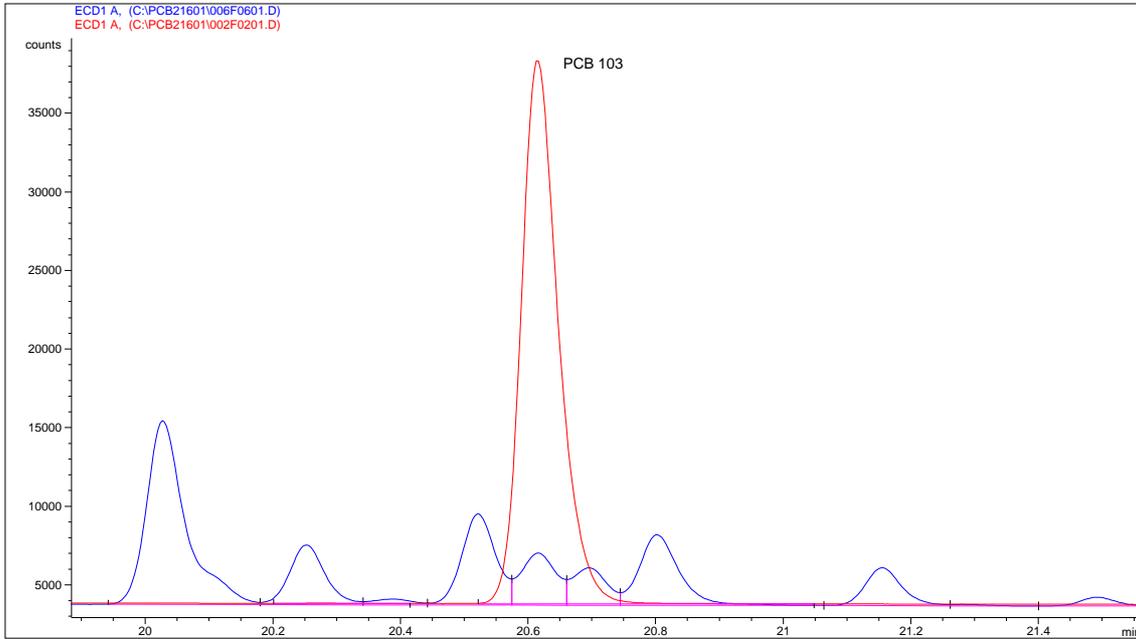


Abbildung 5: Clophen-Mix (blau) und PCB 103 (rot)

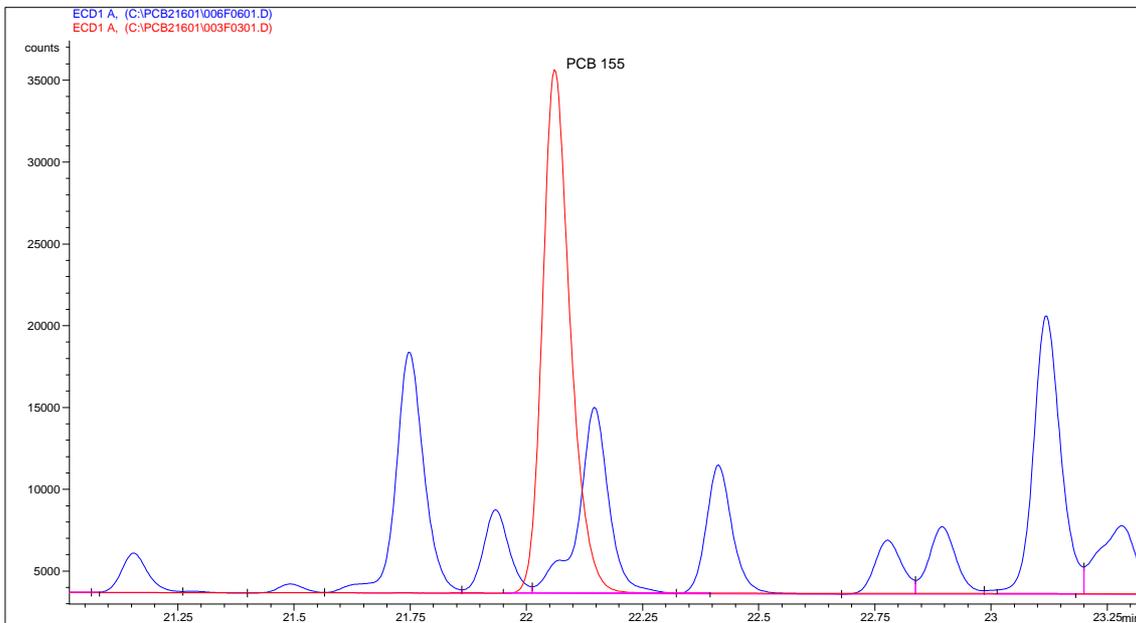


Abbildung 6: Clophen-Mix (blau) und PCB 155 (rot)

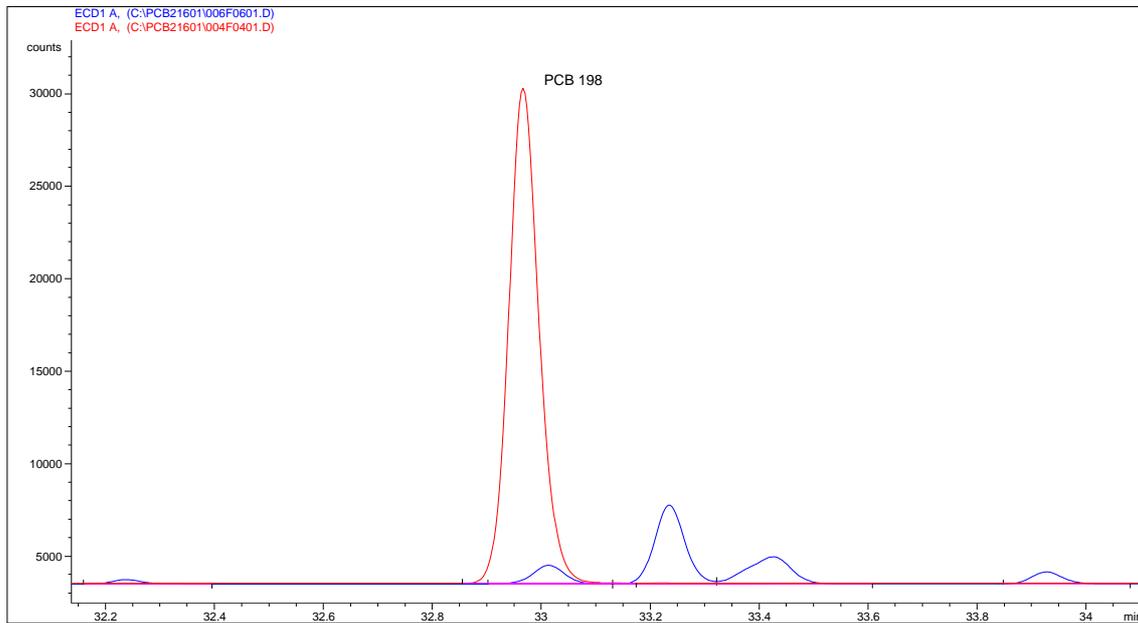


Abbildung 7: Clophen-Mix (blau) und PCB 198 (rot)

In diesem Clophen-Mix sind ca. 1,1 % PCB 103, 2,5 % PCB 155 und 0,2 % PCB 198 enthalten. PCB 209, der am häufigsten eingesetzte interne Standard, ist im technischen Produkt nicht enthalten und deshalb unempfindlich gegenüber Koelutionen. Allerdings ist PCB 209 retentionszeitmäßig am weitesten von den zu quantifizierenden PCB entfernt. PCB 198 ist von den dargestellten PCB am geringsten beeinflusst und somit als interner Standard ebenfalls geeignet. Optimal wäre die Auswertung über PCB 103 im vorderen und PCB 198 im hinteren Bereich des Chromatogramms. Dies sollte aber innerhalb einer Vorschrift zur Bestimmung von PCB in Abfall, bei der es um eine Ja/Nein-Entscheidung geht, nicht gefordert werden.

In Rechtsvorschriften wird als Grenzwert meist der PCB-Gesamtgehalt angegeben. In einigen Fällen z.B. im Bundesbodenschutzgesetz ^[75] beziehen sich die Angaben auf die Summe der sechs „Ballschmitter-PCB“. Um auf den Gesamtgehalt hochzurechnen wird die Summe dieser PCB-Kongenerne 28, 52, 101, 138, 153 und 180 mit dem Faktor 5 multipliziert. Dieses Verfahren wurde von der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) 1985 vorgeschlagen, um die Lücke zwischen der Quantifizierung ausgewählter PCB und den Grenzwerten, die sich auf den Gesamtgehalt beziehen, zu schließen und

ein einheitliches Vorgehen im Vollzug des Abfallrechts in allen Bundesländern zu sichern. Da dieses Verfahren mit einem gewissen Unsicherheitsfaktor behaftet ist, ergibt sich bereits aus der Tatsache, dass PCB-haltiger Abfall immer eine Mischung aus verschiedenen technischen Gemischen ist (siehe Abschnitt 1.1) und dieser Faktor für ein Mischungsverhältnis von Clophen A30:A50:A60 von 2:1:1 gilt ^[42]. Liegen andere Mischungsverhältnisse vor, kann es zu Fehlern kommen. Durch Einwaage von 4 technischen Clophengemischen und Bestimmung des Gehaltes der 6 PCB wurde für verschiedene Mischungen der Faktor ermittelt:

A30 : A40 : A50 : A60	= 1 : 1 : 1 : 1	→	Faktor 5,84
A40 : A50 : A60	= 1 : 1 : 1	→	Faktor 5,27
A50 : A 60	= 1 : 1	→	Faktor 4,94

Eine andere Möglichkeit ist die Bestimmung des PCB-Gesamtgehaltes nach der Norm DIN EN 12766-2 Teil A ^[19] bzw. DIN EN 61619 ^[38]. Grundlage dieses Verfahrens ist die Aufteilung des Chromatogramms in neun Segmente, für die jeweils ein „Marker-PCB“ festgelegt wurde. Die Zuordnung der Peaks zu den Segmenten erfolgt über die relative Retentionszeit. Die neun „Marker-PCB“ gehören in den jeweiligen Retentionszeitfenstern zu den größten Peaks. Es sind PCB 18, 31, 44, 101, 118, 138, 180, 170 und 194. Anhand einer Kalibrierung sind für diese PCB die relativen Responsefaktoren, bezogen auf PCB 209, zu ermitteln (RRF_{209}). Danach sind für alle Peaks im Chromatogramm relative Retentionszeiten auf der Basis von PCB 30 und PCB 209 festzulegen und die Zuordnung entsprechend Ballschmiter-Nomenklatur durchzuführen. Hierbei spielt die Trennleistung der GC-Säule eine entscheidende Rolle. Allen Peaks sind Responsefaktoren aus der Literatur zugeordnet, wobei für koeluiierende Kongenere ein gewichteter Ansprechfaktor entsprechend den technischen Gemischen angegeben ist.

Zur Berechnung des PCB-Gehaltes ist ein Korrekturfaktor (Quotient aus relativem Responsefaktor und Literaturwert) für die 9 PCB zu ermitteln. Mit diesem Korrekturfaktor, der für jedes Segment des Chromatogramms unterschiedlich ist, werden die relativen Responsefaktoren eines jeden Peaks multipliziert ($CRRF_i$) und entsprechend der Formel

$$m_i = \frac{m_{209} \times A_i \times RRF_{209}}{A_{209} \times CRRF_i}$$

m_i :	Masse PCB in der Probe
m_{209} :	Masse PCB 209 in der Probe
A_i :	Fläche/Höhe des Peaks i
A_{209} :	Fläche/Höhe des Peaks des internen Standards PCB 209
RRF_{209} :	relativer Responsefaktor des internen Standards PCB 209
$CRRF_i$:	korrigierter relativer Responsefaktor des Peaks i

wird die Masse eines jeden detektierten Peaks berechnet. Der PCB-Gesamtgehalt ergibt sich aus der Summierung der Massen aller Peaks bezogen auf die Einwaage.

Anhand eines Gemisches von Clophen A 40, A 50 und A 60, zu gleichen Teilen gelöst in Cyclohexan, wurden folgende PCB-Gesamtgehalte ermittelt:

- theoretischer Wert laut Einwaage: 810 ng/ml
- Berechnung über Summe 6 PCB x 5 nach LAGA: 883 ng/ml
(DIN EN 12766-2 Teil B)
- Berechnung über Summierung aller Peaks: 843 ng/ml
(DIN EN 12766-2 Teil A)

Mit der Schwankungsbreite von $\pm 5 \%$ können beide Berechnungsvarianten als vergleichbar angesehen werden. Das Verfahren der Bestimmung von sechs PCB und Multiplikation mit Faktor 5 wird vorwiegend von den Prüflaboratorien angewandt. Dieser Tatsache sollte in einem zukünftigen Normentwurf Rechnung getragen werden.

2.5 Statistische Kriterien für Methodenvergleiche

Um verschiedene Methoden hinsichtlich ihrer Gleichwertigkeit beurteilen zu können, müssen zwei verschiedene statistische Tests durchgeführt werden. Der F-Test wird zur Prüfung der Ungleichheit oder Gleichheit der Standardabweichungen bzw. Varianzen (Quadrate der Standardabweichungen) zweier unabhängiger Datenreihen (hier Prüfmethoden) herangezogen.

Der Mittelwert-t-Test dient als statistisches Entscheidungskriterium der Methodenvergleichbarkeit, wobei eine Normalverteilung der Messwerte (kein systematischer Unterschied in den Standardabweichungen; F-Test) vorausgesetzt wird.

F-Test:

Fall 1: $s_1 > s_2$

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} \quad f_1 = N_1 - 1 \quad f_2 = N_2 - 1$$

Fall 2: $s_2 > s_1$

$$F = \frac{s_2^2}{s_1^2} \quad f_1 = N_2 - 1 \quad f_2 = N_1 - 1$$

f : Anzahl der Freiheitsgrade; $f = N - 1$

N: Anzahl der unabhängigen Messungen

Durch den Vergleich der Prüfgröße F mit dem Tabellenwert F_{PG} (95%) der F-Verteilung für $f_1 = N_1 - 1$ und $f_2 = N_2 - 1$ Freiheitsgrade auf dem 95%-Wahrscheinlichkeitsniveau kann entschieden werden, welcher Art der Unterschied zwischen den Standardabweichungen ist.

- $F \leq F_{PG} (95\%)$: Zwischen s_1 und s_2 kann kein systematischer Unterschied festgestellt werden
- $F_{PG} (95\%) < F \leq F_{PG} (99\%)$ Zwischen s_1 und s_2 besteht ein wahrscheinlicher Unterschied
- $F > F (99\%)$: s_1 und s_2 unterscheiden sich systematisch

t-Test:

$$PG = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{s_d} \cdot \sqrt{\frac{N_1 \cdot N_2}{N_1 + N_2}}$$

\bar{x}_1, \bar{x}_2 : zu vergleichende Mittelwerte 1 und 2 von zwei Messmethoden

N_1, N_2 : Anzahl der Wiederholbestimmungen

bei $N_1 = N_2 = N$ ergeben sich die Freiheitsgrade $f = 2 \cdot N - 2$ und somit:

$$s_d = \sqrt{\frac{s_1^2 + s_2^2}{2}}$$

s_1^2, s_2^2 : Varianzen der Mittelwerte 1 und 2

Unter Berücksichtigung der statistischen Wahrscheinlichkeit betragen die t-Tabellenwerte für die Freiheitsgrade $f = 6$ (da $N = 4$):

- t-Tabellenwert (95%) = 2,447
- t-Tabellenwert (99%) = 3,707
- t-Tabellenwert (99,9%) = 5,959

Die Entscheidung, welche Art von Unterschied zwischen den Prüfmethode(n) vorliegt, wird nach folgenden Regeln gefällt:

$PG \leq t\text{-Tabellenwert (95\%)} \rightarrow$ zufälliger Unterschied

$t\text{-Tabellenwert (95\%)} < PG \leq t\text{-Tabellenwert (99\%)} \rightarrow$ wahrscheinlicher Unterschied

$t\text{-Tabellenwert (99\%)} < PG \leq t\text{-Tabellenwert (99,9\%)} \rightarrow$ signifikanter Unterschied

$t\text{-Tabellenwert (99,9\%)} < PG \rightarrow$ hochsignifikanter Unterschied

In den folgenden Abschnitten werden diese statistischen Tests zur Beurteilung der Vergleichbarkeit von Prüfverfahren angewandt.

3 Bestimmung von PCB in Kabelshredder

3.1 Einführung

In Deutschland fallen jährlich ca. 150.000 t Altkabel an. Diese Kabel werden von Firmen der Metallrecyclingwirtschaft in Metalle und Kunststoffe zerlegt. Dabei fallen 50.000 t/Jahr Kupfergranulat und andere Nichteisenmetalle sowie 60.000 t/Jahr Kunststoffgranulate an. PCB-haltig können Kabel aus Rückbauten und Demontagen u.a. von Industriebetrieben, Energieversorgern und der Telekommunikation sein. Der mengenmäßig größte Teil fällt in Form von Kleinmengen unterschiedlicher Herkunft an, die von Altmetallhändlern erfasst und als „gemischtes Altkabel“ verkauft werden. Je nach Zusammensetzung der Kabelisolierungen erfolgt derzeit eine stoffliche oder thermische Verwertung. Für eine stoffliche Verwertung kommen vor allem PVC-reiche Fraktionen in Betracht. Gerade für die Herstellung von Kabelummantelungen aus Weich-PVC wurde als Weichmacher PCB eingesetzt, so dass eine Bestimmung des PCB-Gehalts des zerkleinerten Kabelmantelmaterials, im folgenden als Kabelshredder bzw. Kabelmahlgut bezeichnet, erforderlich ist.

Derzeit existiert kein validiertes Prüfverfahren für die Bestimmung von PCB in derartigen Materialien. Die Vergleichbarkeit von Analyseergebnissen verschiedener Laboratorien ist jedoch eine Voraussetzung für die sachgerechte Bewertung solcher Materialien und zur Vermeidung von Wettbewerbsverzerrungen unumgänglich.

Für die Durchführung des Projektes wurden die in Tabelle 5 aufgeführten Kabelmaterialien, von Kabelzerlegungsfirmen zur Verfügung gestellt. In Abhängigkeit vom Ausgangszustand wurden die Materialien nach Versprödung mit flüssigem Stickstoff und bei Kühlung der Mühle aufgemahlen, bis zur Massekonstanz luftgetrocknet und anschließend siebfraktioniert.

Tabelle 5: Übersicht über die Kabelmaterialien

Matrix Bezeichnung Siebfraktion	Material	Einsatz/PCB-Gehalt
Kabelshredder F-90 500 0,5 - 1,0 mm	Kabel der Telekom	Methodenvalidierung und 1. Ringversuch (Σ 6 PCB = ca. 21 mg/kg)
Kabelshredder F-90 250 0,25 - 0,5 mm	Kabel der Telekom	Methodenvalidierung (Σ 6 PCB = ca. 22 mg/kg)
Kabelshredder F-90 125 0,125 - 0,25 mm	Kabel der Telekom	Methodenvalidierung und 2. Ringversuch (Σ 6 PCB = ca. 16 mg/kg)
Kabelshredder LW 1,0 - 2,0 mm	Kabelgranulat diverser Kabelsorten	1. Ringversuch (Σ 6 PCB = ca. 2 mg/kg)
Kabelshredder LW 000 0,00 - 0,25 mm	Kabelgranulat	2. Ringversuch (Σ 6 PCB = ca. 4,3 mg/kg)
Kabelshredder Z 90 0,5 - 1,0 mm	Kabel der Telekom	1. Ringversuch (Σ 6 PCB = ca. 65 mg/kg)
Kabelshredder WST 000 0,00 - 0,5 mm	Kabel verschiedener Hersteller	2. Ringversuch (Σ 6 PCB = ca. 5 mg/kg)

Für die Entwicklung und Validierung der Prüfmethode wurde aus folgenden Gründen das Kabelmahlgut F-90 der Kornfraktion 0,5 - 1 mm ausgewählt:

- ausreichende Menge in den verschiedenen Siebfraktionen
- gut messbarer PCB-Gehalt mit ca. 22 mg/kg für die Summe der 6 PCB
- relativ wenig chromatographische Störungen durch Chlornaphthaline

3.2 Vergleich der Extraktionsmethoden

Für die Extraktion der PCB aus dem Kabelmahlgut wurden die im Abschnitt 2.1 erläuterten Extraktionsmethoden Soxhlet-, Ultraschall-, Schüttel- und ASE-Extraktion vergleichend getestet. Als Extraktionsmittel kamen als unpolares Lösungsmittel n-Hexan bzw. Cyclohexan und als mittelpolares Lösungsmittel ein Gemisch n-Hexan/Aceton bzw. Cyclohexan/Aceton zum Einsatz. Vor der Extraktion wurde PCB 209 als interner Standard zugesetzt. Die Extraktionsbedingungen sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Tabelle 6: Extraktionsbedingungen Kabelshredder F-90

Extraktionsmethode	Extraktionsmittel	Einwaage	Durchführung
Soxhlet	Hexan 80 ml	9 g (angepasst an Größe der Extraktionshülse)	ca. 100 Zyklen (8 h)
	Hexan/Aceton 2:1 80ml	9 g (angepasst an Größe der Extraktionshülse)	ca. 100 Zyklen (8 h) nach Abkühlung Ausfällen von Kunststoff - Abfiltration Entfernung des Acetons: Rotationsverdampfer
Ultraschall	Cyclohexan 200 ml + 100 ml (Zweitextraktion)	20 g	2 x 30 min Extraktion Badtemperatur: 40°C Dekantieren und Vereinigen der Extrakte
	Aceton/Cyclohexan 1:1 300 ml (aufgrund Quellung) + 200 ml (Zweitextraktion)	20 g	2 x 30 min Extraktion, Dekantieren und Vereinigen der Extrakte Entfernung des Acetons: Zugabe von 2 x 500 ml Wasser - Ausfällung von Kunststoff Abtrennung der Cyclohexanphase und Trocknung über Na ₂ SO ₄
Schütteln	Hexan 200 ml + 100 ml (Zweitextraktion)	20 g	2 x 30 min Extraktion im Scheidetrichter, Vereinigen der Extrakte

Schütteln	Aceton/Hexan 1:1 200 ml + 100 ml + 100 ml (Zweitex- traktion)	20 g	15 min Extraktion mit Aceton Zugabe von Hexan und 15 min Extraktion Extraktabtrennung 15 min Zweitextraktion mit Hexan Vereinigen der Extrakte Entfernung des Acetons: Zugabe von 2 x 500 ml Wasser - Ausfällung von Kunststoff Abtrennung der Cyclohexanphase und Trocknung über Na ₂ SO ₄
ASE	Hexan	4 g	Extraktionsdruck: 140 bar Extraktionstemperatur: 80°C Aufheizzeit: 5 min Statische Extraktion: 10 min Statische Zyklen: 2

Durch die Extraktion wurden bereits optisch sichtbar Matrixanteile gelöst, so dass ein clean-up unumgänglich war. Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurde als einheitliches clean-up die Reinigung über kommerzielle Kieselgel/Benzolsulfonsäure-Fertigkartuschen durchgeführt. Die GC/ECD-Analyse erfolgte mit einer HT 8-Säule entsprechend den Vorgaben des Abschnitt 2.3.4.

Es wurde eine 5-Punkt-Kalibrierung durchgeführt. Unter der Voraussetzung einer linearen Kalibrierfunktion gilt:

$$\frac{A_i}{A_{St}} = a_i \cdot \frac{c_i}{c_{St}} + b_i \quad (3.1)$$

- A_i - Messwert des PCB i in Kalibrierlösung (Peakfläche oder Peakhöhe)
- A_{St} - Messwert des internen Standards in Kalibrierlösung (Peakfläche oder Peakhöhe)
- c_i - Konzentration des PCB i in Kalibrierlösung
- c_{St} - Konzentration des internen Standards in der Kalibrierlösung
- a_i - Steigung der Kalibriergeraden
- b_i - Achsenabschnitt der Kalibriergeraden auf der Ordinate

Die Gehalte der sechs PCB-Leitkongenere PCB 28, 52, 101, 138, 153 und 180 in der Probe wurden unter Anwendung nachfolgender Gleichung berechnet:

$$w_i = \frac{\frac{A_i}{A_{St}} - b_i}{a_i} \cdot \frac{m_{St}}{E} \quad (3.2)$$

- w_i - Gehalt des gewählten PCB-Leitkongeners i (mg/kg)
 A_i, A_{St} - siehe Gleichung (3.1)
 m_{St} - Masse des internen Standards, die der Probe zugefügt wurde, in g
 E - Probeneinwaage in kg
 a_i, b_i - siehe Gleichung (3.1)

Der in den Tabellen angegebene PCB-Gehalt wird entsprechend folgender Gleichung berechnet:

$$w(PCB) = 5 \cdot \sum_{i=1}^6 w_i \quad (3.3)$$

- $w(PCB)$ - PCB-Gesamtgehalt in der Probe in mg/kg
 w_i - siehe Gleichung (3.2)

Die Ergebnisse der Untersuchungen des Kabelshredders sind in Tabelle 7 und Abbildung 8 zusammengefasst. Vergleichend wird der PCB-Gehalt der Summe der sechs Kongenere betrachtet. Die für jede Extraktionsmethode und jedes Extraktionsmittel dargestellten Werte sind Mittelwerte von jeweils 4 unabhängigen Einwaagen.

Tabelle 7: Vergleich der Extraktionsmethoden - Kabelshredder F-90
(Fraktion 0,5 - 1,0 mm)

Extraktionsmethode	Extraktionsmittel	Σ 6 PCB in mg/kg	Prozent (bezogen auf MW aller Extraktionsvarianten)	Standardabweichung mg/kg
ASE	Hexan	21,26	95 %	1,77
Soxhlet	Hexan	22,05	99 %	0,80
Soxhlet	Hexan/Aceton	23,15	104 %	1,06
Schütteln	Hexan	20,82	94 %	1,54
	Hexan/Aceton	22,71	102 %	1,30
Ultraschall	Cyclohexan	21,34	96 %	1,17
	Cyclohexan/Aceton	24,53	110 %	0,96
Mittelwert		22,27	100 %	
Stand.abw.		1,30	6 %	

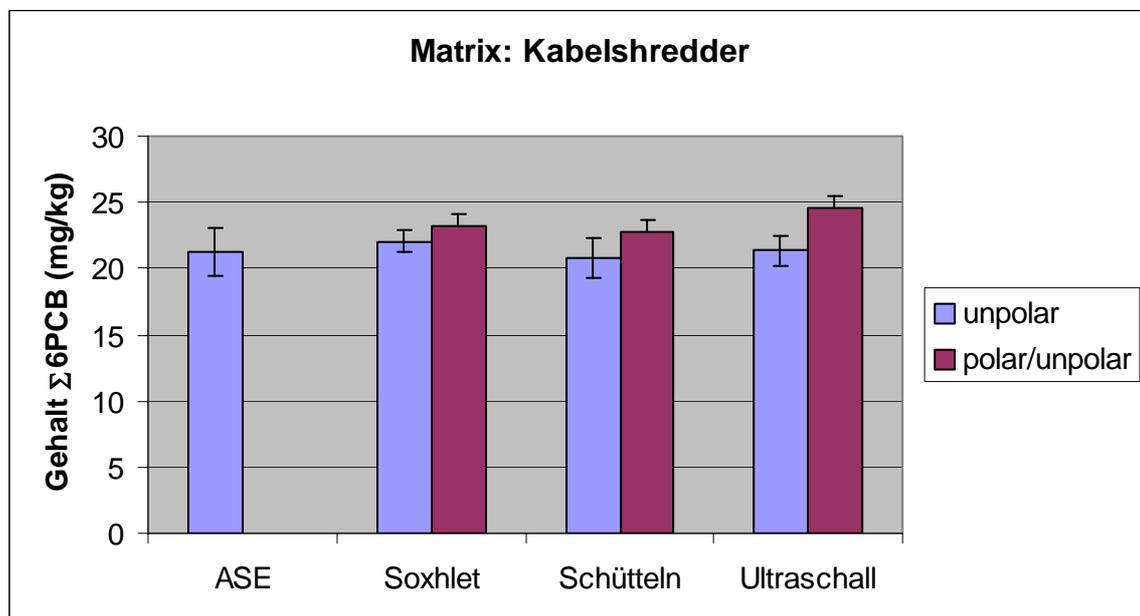


Abbildung 8: Σ 6PCB-Gehalte in Abhängigkeit von der Extraktionsmethode und vom Extraktionsmittel

Bei der Soxhletextraktion mit Hexan wurde zusätzlich der Einfluss der Extraktionsdauer untersucht, da in verschiedenen Vorschriften unterschiedliche Extraktionszeiten ange-

geben sind. Es konnte kein signifikanter Unterschied der extrahierten PCB-Menge bei 64 bzw. 100 Extraktionszyklen festgestellt werden. In der Tabelle ist der Wert für 100 Extraktionszyklen angegeben.

Für die Bewertung der Methodenvergleichbarkeit muss eine Methode als Referenz definiert werden, mit der die anderen Methoden verglichen werden. Da von der Wahl der Referenzmethode der Vergleich maßgeblich abhängig ist, wurde jede Extraktionsmethode mit unpolarem Lösungsmittel einmal als Referenz gewählt.

Tabelle 8: Mittelwert-t-Test zur Bewertung der Gleichwertigkeit verschiedener Extraktionsmethoden und Extraktionsmittel - Kabelshredder

Extraktionsmittel	Soxhlet	ASE	Ultraschall	Schütteln
unpolar	Referenzmethode	-	-	-
Polar/unpolar	-		++	-

Extraktionsmittel	Soxhlet	ASE	Ultraschall	Schütteln
unpolar	-	Referenzmethode	-	-
Polar/unpolar	-		+	-

Extraktionsmittel	Soxhlet	ASE	Ultraschall	Schütteln
unpolar	-	-	Referenzmethode	-
Polar/unpolar	-		++	-

Extraktionsmittel	Soxhlet	ASE	Ultraschall	Schütteln
unpolar	-	-	-	Referenzmethode
Polar/unpolar	-		++	-

(-) zufälliger Unterschied, (+) wahrscheinlicher Unterschied, (++) systematischer Unterschied, (+++) hochsignifikanter Unterschied

Da man unabhängig von der gewählten Referenz zu der Aussage kommt, dass zwischen den Extraktionsmethoden mit unpolarem Extraktionsmittel keine systematischen Unterschiede bestehen, können sie als gleichwertig angesehen werden.

Mit dem Einsatz von Aceton im Extraktionsmittelgemisch erzielt man zwar etwas höhere Extraktionsausbeuten, aber die Probenvorbereitungsschritte sind schwieriger und wesentlich zeitaufwendiger. Durch Aceton löst sich der im Kabelshredder enthaltene Kunststoff viel stärker heraus als bei Verwendung von unpolaren Lösemitteln. Aus diesem Grund kann auch die ASE bei polar/unpolarem Extraktionsmittel nicht eingesetzt werden, da es zur Verstopfung der Leitungen kommt.

Um den Anteil des herausgelösten Kunststoffs zu ermitteln, wurden Differenzwägungen vor und nach der Extraktion durchgeführt. Bei der Soxhletextraktion betrug der Masseverlust 15 % bei Einsatz von Hexan und 27 % bei Verwendung von Hexan/Aceton als Extraktionsmittel. Der angelöste Kunststoff führt außerdem zu einer irreversiblen Verschmutzung von Glasgeräten, so dass bei der Extraktion von Kabelshredder nur unpolare Extraktionsmittel empfohlen werden.

3.3 Einfluss der Korngröße

Für die Durchführung von zuverlässigen und reproduzierbaren Analysen, ausgehend von dem zur Verfügung stehenden Probenmaterial, ist die Herstellung einer repräsentativen Laborprobe Grundvoraussetzung.

Bei der Vor-Ort-Probenahme ist die LAGA PN 98 ^[43] zu beachten. Hier ist neben der Anzahl der vor Ort zu nehmenden Proben in Abhängigkeit vom Gesamtvolumen des Prüfgutes festgeschrieben, welche Probenmenge dem Laboratorium zur Analyse bereitgestellt werden muss. Je grober das Material, um so größer hat die Probemenge zu sein. Tabelle 9 zeigt den Zusammenhang des Mindestvolumens der Laborprobe in Abhängigkeit von der Korngröße.

Tabelle 9: Mindestvolumen der Laborprobe in Abhängigkeit von der Korngröße (nach LAGA PN 98)

Maximale Korngröße/Stückigkeit [mm]	Mindestvolumen der Laborprobe [l]
≤ 2	1
> 2 bis ≤ 20	2
> 20 bis ≤ 50	4
> 50 bis ≤ 120	10

Die Größe der Laborprobe wird außerdem durch die Anzahl und Art der zu analysierenden Parameter und der benötigten Rückstellprobenmenge bestimmt. Die Probennahme sollte in jedem Fall vor der Durchführung mit der Untersuchungsstelle abgestimmt werden.

Für die Bestimmung des PCB-Gehaltes von festen Matrices sollte die maximale Korngröße der Analysenprobe 2 mm nicht überschreiten. Diese Korngröße ist sowohl in der Altholzverordnung ^[26] als auch der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung ^[23] als Maximalwert festgeschrieben. Je nach Art der Probe sind im Labor Probenvorbereitungsschritte wie Teilen, Homogenisieren, Trocknen, Zerkleinern, Mahlen und Auftrennen in Kornfraktionen durchzuführen. In der Arbeitsgruppe CEN/TC 292 wird derzeit die Norm prEN 15002 „Characterization of waste - Preparation of test portions from the laboratory sample“ ^[44] international abgestimmt. Hierin werden oben genannte Verfahren und ihre Anwendbarkeit beschrieben.

Die untersuchten Kabelshredder lagen in verschiedenen Kornfraktionen nach der Siebfractionierung vor. Verfahrensbedingt wurden für die Extraktion Probenmengen von 4 bis 20 g eingesetzt. Je geringer die Einwaage ist, um so größeren Einfluss hat die Homogenität der Probe. Anhand der ASE-Extraktion, bei der nur 4 g aufgrund der Extraktionszellengröße eingesetzt werden, wurde der Einfluss der Kornfraktion auf die Reproduzierbarkeit der Analyseergebnisse untersucht. Dazu wurden die Kornfraktionen 0,125 - 0,25 mm, 0,25 - 0,5 mm und 0,5 - 1,0 mm je viermal extrahiert und mittels GC/ECD quantifiziert. Abbildung 9 zeigt die Standardabweichungen der Werte für die

einzelnen Kongenere im Vergleich zur Wiederholstandardabweichung bei 6-fach-Injektion eines Extraktes.

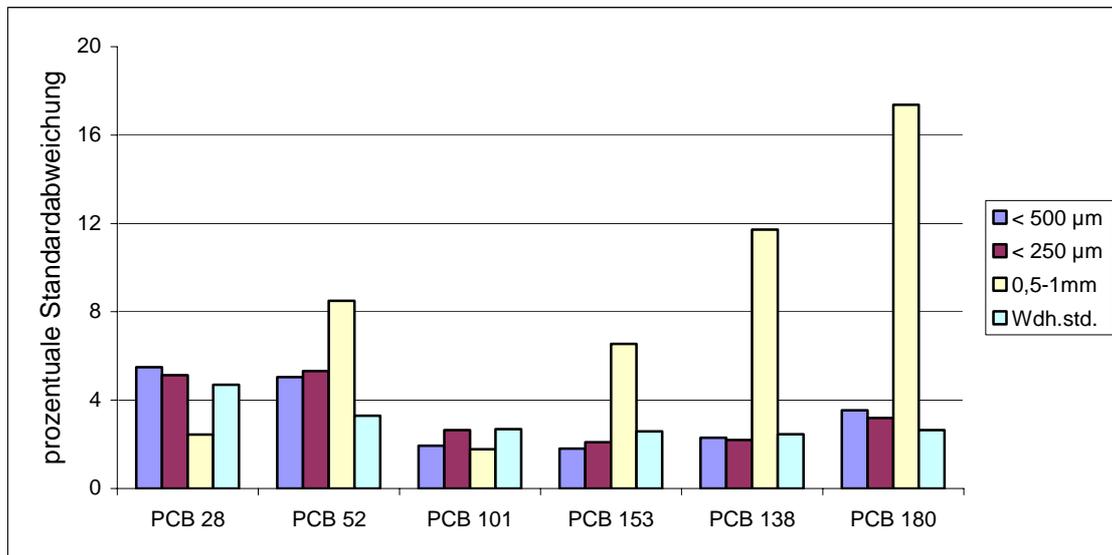


Abbildung 9: Abhängigkeit der prozentualen Standardabweichung von der Korngröße am Beispiel des Kabelshredders F-90

Aus den Ergebnissen wird ersichtlich, dass bei der Kornfraktion 0,5 - 1,0 mm deutlich höhere Standardabweichungen, insbesondere bei den höhermolekularen PCB 138, PCB 153 und PCB 180 auftreten. Daraus folgt, dass bei nicht so fein gemahlene Materialien Wiederholextraktionen unumgänglich sind. Ob diese Inhomogenitäten durch das Material an sich oder möglicherweise durch behinderte Diffusionsprozesse der PCB in das Extraktionsmittel aufgrund der größeren Körnung verursacht werden, kann im Rahmen dieses Projektes nicht geklärt werden.

Bei der Betrachtung von Standardabweichungen muss beachtet werden, dass bereits durch Mehrfachinjektion und Integration der Flächen der Einzel-PCB Standardabweichungen von 2 – 5 % auftreten. Empfehlenswert ist eine generelle Aufmahlung des Materials auf eine Korngröße < 0,5 mm. Bei größeren Korngrößen sind die Menge des Probenmaterials zu erhöhen und ggf. die Extraktionszeiten zu verlängern.

3.4 Vergleich verschiedener clean-up-Verfahren

Mit dem praktikablen Extraktreinigungsverfahren über kommerzielle Benzolsulfonsäure-Kieselgel-Fertigkartuschen (PCB-N) wurden auswertbare Chromatogramme erhalten. Zusätzlich wurden an der Kabelshreddermatrix noch folgende clean-up-Varianten getestet:

- Schwefelsäure-Kieselgel-Benzolsulfonsäure- und Kieselgel-Fertigkartusche (PCB-A) entsprechend DIN EN 12766 ^[18]
- mit Silbernitrat modifiziertes Kieselgel entsprechend DIN 38414-20 ^[30]
- basisches Aluminiumoxid mit 10% Wasser entsprechend DIN ISO 10382 ^[35]

Die Wiederfindungsrate eines Kalibrierstandards lag zwischen 93 % und 104 % für die Einzelkongenere, bezogen auf die Summe der sechs PCB zwischen 97 % und 101 %.

Tabelle 10 und Abbildung 10 zeigen die Ergebnisse am Beispiel eines Kabelshredderextraktes F-90. Die Werte repräsentieren Mittelwerte aus vier unabhängigen Extraktreinigungen.

Tabelle 10: Vergleich verschiedener clean-up-Verfahren am Beispiel Kabelshredder

clean-up-Verfahren	Σ 6 PCB in mg/kg	Prozent (bezogen auf MW aller clean-up- Verfahren	Standardabweichung mg/kg
PCB-N-Kartuschen	19,82	98 %	1,29
PCB-A-Kartuschen	19,82	98 %	1,53
AgNO ₃ /Kieselgel	21,46	106 %	1,30
Al ₂ O ₃	19,57	97 %	1,17

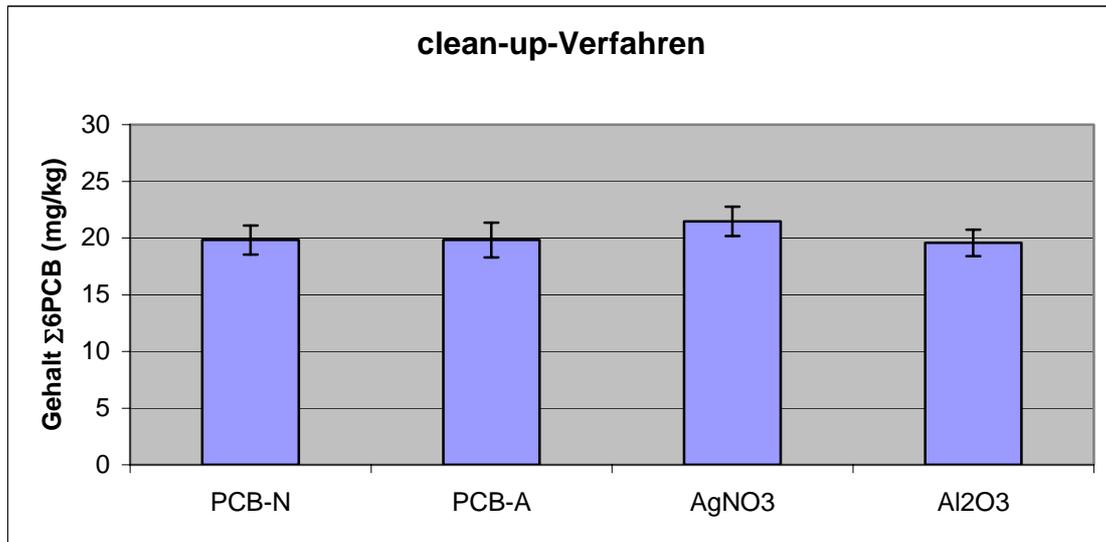


Abbildung 10: $\Sigma 6\text{PCB}$ -Gehalte eines Kabelshredderextraktes in Abhängigkeit vom clean-up-Verfahren

Ziel des clean-up-Schrittes ist neben der Nichtüberlastung der GC-Säule das Erhalten von auswertbaren Chromatogrammen. Aufgrund der vergleichbaren Ergebnisse, die statistische Auswertung über F- und t-Test ergab keinen wahrscheinlichen bzw. signifikanten Unterschiede, ist die Wahl freigestellt, allerdings empfiehlt sich aus Praktikabilitäts- und Kostengründen der Einsatz von kommerziellen Benzolsulfonsäure-Kieselgel-Fertigkartuschen.

3.5 Vergleich verschiedener Detektoren

Für die Analytik der PCB wird aufgrund seiner Spezifität und Empfindlichkeit beim Nachweis halogener Verbindungen traditionell der Elektroneneinfangdetektor eingesetzt. Bedingt durch das Haupteinsatzgebiet der PCB als Zusatz zu Transformatorenölen stand die Ölanalytik jahrelang im Mittelpunkt. Die älteste PCB-Norm von 1987 bezieht sich folglich auch auf die Bestimmung von PCB in Mineralölerzeugnissen mittels ECD^[17]. Der ECD ist aufgrund seines Funktionsprinzips (siehe Abschnitt 2.3.3) quasi „blind“ für die Ölmatrix. Der universelle massenselektive Detektor hat sich aufgrund seines breiteren Einsatzspektrums - nicht beschränkt auf halogenierte bzw. elektronegative Gruppen im Molekül - und seines Preises zu einer Alternative entwickelt, insbeson-

dere auch für kleinere Laboratorien, die mit wenigen Geräten ein breites Spektrum an Analyten abdecken wollen. Einschränkend muss anerkannt werden, dass für ölhaltige Proben der ECD der Detektor der Wahl ist. Bei gleicher Probenvorbereitung liefert der MSD auch beim Arbeiten im SIM-Mode durch die Überlagerung der PCB-Massen mit Massenspuren der Ölmatrix keine auswertbaren Chromatogramme. Bei der Untersuchung von Kabelshredder, Böden, Holz und anderen Matrices, deren PCB-Kontamination nicht auf PCB-haltiges Öl zurück zu führen ist, ist der MSD sehr gut einsetzbar, da für die Identifizierung und Peakzuordnung neben der Retentionszeit auch die Massenzahlen der Molekülfragmente zur Verfügung stehen. Damit lässt sich feststellen, ob es sich bei einem bestimmten Peak um ein PCB handelt und welchen Chlorierungsgrad es besitzt. Eine Unterscheidung von Stellungsisomeren und damit eine eindeutige Peakzuordnung über das Massenspektrum ist nicht möglich.

Parallel zur Quantifizierung mit dem GC/ECD wurden die Extrakte des Kabelshredders F-90 (Kornfraktion 0,5 - 1,0 mm) mit dem GC/MSD (HP 6890; MSD 5973) unter den in Abschnitt 2.3.4 angegebenen Bedingungen gemessen. Tabelle 11 zeigt vergleichend die Messwerte, wobei die Ergebnisse jeweils Mittelwerte aus 4 unabhängigen Extraktionen darstellen. Die Auswertung erfolgte über PCB 209.

Tabelle 11: Kabelshredder F-90; Vergleich der ECD mit MSD-Messungen

Extraktionsmethode	Σ 6 PCB in mg/kg	Σ 6 PCB in mg/kg
Extraktionsmittel	ECD	MSD
ASE - unpolar	21,26	22,48
Soxhlet - unpolar	22,05	25,12
Soxhlet - polar/unpolar	23,15	25,68
Schütteln - unpolar	20,82	21,68
Schütteln - polar/unpolar	22,71	23,85
Ultraschall - unpolar	21,34	22,87
Ultraschall - polar/unpolar	24,53	26,45
Mittelwert	22,27	24,41
Stand.abw.	1,30	2,81

Die Ergebnisse zeigen, dass es erwartungsgemäß keinen systematischen Unterschied zwischen den Messungen mit den zwei verschiedenen Detektoren gibt.

Im Rahmen des europäischen Projektes „Horizontal“ zur Erarbeitung eines harmonisierten Standards zur Bestimmung von PCB in diversen Matrices wie Schlamm, Boden und Abfall wird der Einsatz von ^{13}C -PCB Isotopen als interner Standard diskutiert.

Tabelle 12 zeigt vergleichend die Ergebnisse der Bestimmung der Summe der 6 PCB-Kongeneren eines Shredderextraktes, dem nach dem clean up als interner Standard PCB 209 bzw. die 6 PCB- ^{13}C -Isotope zugesetzt wurde.

Tabelle 12: Vergleich der Auswertung mit verschiedenen internen Standards und Detektoren

Detektor	μ -ECD	MSD	MSD
Interner Standard	PCB 209	PCB 209	PCB- ^{13}C -Isotope
Σ 6 PCB (mg/kg)	20,85 \pm 0,21	24,00 \pm 0,10	20,04 \pm 0,22

Es zeigt sich, dass die Übereinstimmung zwischen ECD und MSD-Werten deutlich besser ist, wenn Isotopen als Surrogate eingesetzt werden. Mit PCB 209 erhält man etwas höhere Werte. Ursache ist wahrscheinlich der ständig wechselnde Messzustand in der Ionenquelle, den man nur durch retentionszeitnahe Messung der in der Ionenquelle vergleichbar fragmentierenden Isotopen ausgleichen kann. Allerdings gilt auch für ECD-Messungen, dass der interne Standard retentionszeitnah zum Analyten im Chromatogramm erscheinen sollte. Bei der Bestimmung von mehreren Analyten in einem chromatographischen Lauf ist die Wahl des internen Standards immer ein Kompromiss.

Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass im Rahmen von Deklarationsanalysen zur Einstufung von Abfall der Einsatz von ^{13}C -Isotopen als interner Standard nicht zwingend erforderlich ist. Der Zusatz von ^{13}C -Isotopen als Surrogate ist sinnvoll, sollte aber aus Kostengründen nicht vorgeschrieben werden.

Die prinzipielle Richtigkeit der entwickelten Methoden wurde durch die erfolgreiche Teilnahme an dem im Jahr 2003/04 von der BAM ausgerichteten Ringversuch „Bestimmung von PCB in Kabelgranulaten“ nachgewiesen. Die Ergebnisse, ermittelt mit GC/ECD und GC/MSD, sind im Abschnitt 8.3.1.1 dargestellt.

3.6 Zusammenfassung

Für die Bestimmung von PCB in Kabelmahlgut haben sich unpolare Extraktionsmittel wie Hexan, Cyclohexan oder Petrolether (60 - 80 °C) als geeignet erwiesen. Lösemittel, die Kunststoff an- bzw. auflösen, sind zu vermeiden. Die Extraktionsmethoden Soxhlet-Ultraschall-, Schüttel- und ASE-Extraktion sind als gleichwertig anzusehen. Es ist zu beachten, dass bei kleineren Probeneinwaagen höhere Anforderungen an die Repräsentativität der Analysenprobe sowie an deren Homogenität gestellt werden. Grundsätzlich ist mit einem internen Standard zu arbeiten, der möglichst vor der Extraktion zugegeben werden sollte, um auch eventuelle Verluste bei der Extraktion auszugleichen. Die Durchführung eines clean-up ist zwingend erforderlich. Aus Praktikabilitäts- und Kostengründen empfiehlt sich hier der Einsatz von kommerziellen Benzolsulfonsäure-Kieselgel-Fertigkartuschen. Die Analyse kann sowohl mit einem GC-ECD bzw. GC-MSD durchgeführt werden. Die GC-Kapillarsäule sollte in der Lage sein, die PCB-Kongenere 28/31, 118/149 und 138/163 zu trennen. Empfohlen wird eine Säulenlänge von 50 m. Die Messungen sind im linearen Bereich des Detektors durchzuführen. Dieser ist messtäglich durch mindestens 2 Kalibrierpunkte im oberen und unteren Kalibrierbereich zu überprüfen. Alternativ können Mehrpunktkalibrierungen während der Messserien durchgeführt werden. Die detaillierte Methode ist in Abschnitt 9 beschrieben.

4 Bestimmung von PCB in Altholz

4.1 Einführung

Unter die Definition Altholz fallen nach AltholzV sowohl Industrierestholz als auch Gebrauchtholz. Industrierestholz sind die in Betrieben der Holzbe- oder -verarbeitung anfallenden Holzreste einschließlich der in Betrieben der Holzwerkstoffindustrie anfallenden Holzwerkstoffreste sowie anfallende Verbundstoffe mit überwiegendem Holzanteil. Zu Gebrauchtholz zählen gebrauchte Erzeugnisse aus Massivholz, Holzwerkstoffen oder aus Verbundstoffen mit überwiegendem Holzanteil ^[26].

Althölzer fallen in erster Linie auf vier verschiedenen Wegen an:

- als Reststoffe in der Holzbearbeitung und -verarbeitung,
- als Verpackungsmaterial (z.B. Paletten),
- als Baustoffe im Baugewerbe sowie
- als ausgediente Gebrauchsgegenstände (z.B. Möbel) aus Haushaltungen ^[45].

Am 01. März 2003 ist die Verordnung über Anforderungen an die Verwertung und Beseitigung von Altholz, kurz Altholzverordnung, in Kraft getreten ^[26]. Entsprechend den Forderungen der Verordnung muss Altholz in Abhängigkeit seiner Schadstoffbelastung in eine von vier Kategorien eingeteilt werden. Diese Altholzkategorien werden bestimmten zulässigen Verwertungsverfahren zugeordnet. Mit PCB kontaminiertes Altholz (PCB-Altholz) muss nach der PCB/PCT-Abfallverordnung ^[8] beseitigt werden.

Im Rahmen des Forschungsvorhabens wurden folgende Althölzer untersucht:

- beschichtete Deckenplatten
- dotiertes Holz
- mit Transformatorenöl belastetes Holz („TRO-Holz“)

Die Durchführung der Extraktionen orientierte sich im allgemeinen am Normentwurf des CEN TC 292 für die Bestimmung von PCB in Abfällen ^[31]. Als Lösungsmittel wur-

den Hexan bzw. Cyclohexan und/oder Aceton/Hexan (1:1) bzw. Aceton-Cyclohexan (1:1) eingesetzt. Parallel wurden folgende Extraktionsverfahren getestet:

- Soxhlet: 64 Zyklen (ca. 7 Zyklen/h)
- ASE: 80°C, 140 bar, statische Phase 5min, 2 Zyklen
- Ultraschall: 2 x 30 min, 40°C
- Schütteln: 2 x 15 min
bei Lösungsmittelgemisch 15 min mit Aceton, 15 min nach Zugabe von Hexan bzw. Cyclohexan, 15 min Nachextraktion nach Zugabe von Hexan bzw. Cyclohexan (Vorgehensweise entspricht ISO 10382 ^[35])

Beim Arbeiten mit Lösungsmittelgemischen wurde das Aceton durch zweimaliges Waschen mit Wasser entfernt.

Für die Extrakte aus den verschiedenen Extraktionsverfahren wurde jeweils das gleiche clean-up-Verfahren gewählt, um die Vergleichbarkeit der Methoden zu gewährleisten. Für das clean-up kamen Benzolsulfonsäure-Kieselgel-Kartuschen zum Einsatz.

4.2 Untersuchungen von Deckenplatten

Bei PCB-belasteten Deckenplatten, sogenannten Wilhelmi-Platten, handelt es sich um ca. 5 mm starke Spanplatten der Größe 600 x 600 mm, die mit einer ca. 1 mm starken weißen porösen Deckschicht beschichtet sind. Die von der Firma Wilhelmi hergestellten Akustikplatten, die vor 1972 eingebaut wurden, können PCB-belastet sein ^[45]. Es sind jedoch nur bestimmte Typen der Wilhelmi-Akustikplatten mit PCB-haltigen Flammenschutzmitteln behandelt worden, was anhand der rückseitigen Plattenstempelung erkennbar ist.

Das vorliegende Deckenplattenmaterial wurde für die bevorstehenden Analysen zerkleinert. Hierbei kamen ein Häcksler sowie eine Schneidmühle mit einem 2 mm - Bodenblech zum Einsatz. Das mit dem Häcksler zerkleinerte Deckenplattenmaterial wurde

mit flüssigem Stickstoff versprödet, um einen besseren Zerkleinerungseffekt zu erzielen. Aufgrund des hohen Feinanteils, der vornehmlich aus der Deckenplattenbeschichtung resultierte, kam es hierbei zu einer sehr hohen Staubentwicklung.

Tabelle 13: Vergleich der Extraktionsmethoden – Deckenplatten

Extraktionsmethode	Extraktionsmittel	Σ 6 PCB in mg/kg	Prozent (bezogen auf MW aller Extraktionsvarianten)	Standardabweichung von 4 Bestimmungen mg/kg
ASE	Hexan	666,87	80 %	67,62
ASE	Hexan/Aceton	798,66	96 %	59,74
Soxhlet	Hexan	648,77	78 %	55,79
Soxhlet	Hexan/Aceton	843,63	101 %	37,29
Schütteln	Hexan	1081,35	130 %	30,39
	Hexan/Aceton	909,48	109 %	70,58
Ultraschall	Hexan	888,35	107 %	60,50
	Hexan/Aceton	804,63	97 %	87,22
Mittelwert		830,22	100 %	
Stand.abw.		61,08	7,4 %	

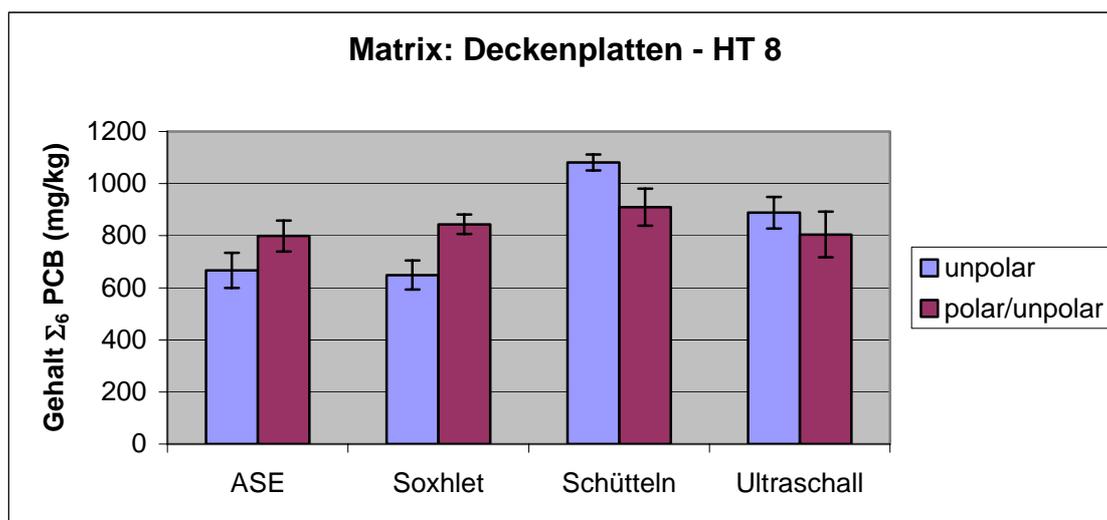


Abbildung 11: Σ 6PCB-Gehalte in Abhängigkeit von der Extraktionsmethode und Extraktionsmittel - Deckenplatten

Die Analysen wurden mittels GC/ECD und einer HT-8-Säule unter den in Abschnitt 2.3.4 genannten GC-Bedingungen durchgeführt. Die Ergebnisse des Methodenvergleichs zur Bestimmung des PCB-Gehaltes der Deckenplatten zeigen Tabelle 13 und Abbildung 11.

Für die beschichteten Deckenplatten erhält man statistisch vergleichbare Ergebnisse nur bei Einsatz des Extraktionsmittelgemisches polar/unpolar, unabhängig welche Extraktionsmethode als Referenz gewählt wird. Die schwankenden Ergebnisse bei Einsatz eines unpolaren Lösungsmittels könnten in der Natur der Flammschutzbeschichtung liegen. Wahrscheinlicher ist allerdings, dass die Probenahme des gemahlten Materials nicht reproduzierbar durchgeführt werden kann. In Voruntersuchungen ist nachgewiesen worden, dass sich die PCB hauptsächlich in der Deckschicht befinden und nur ein geringer Teil in die Spanplatte diffundiert. Das Material wurde zwar aufgemahlen, es kann aber trotzdem zu gewissen Entmischungseffekten zwischen Deckschicht- und Holzpartikeln kommen, so dass bei einer Probenahme von 2 g pro Analyse das Verhältnis von Spanplatte zu Deckschicht durchaus geringfügig schwanken kann. Aufgrund der stark unterschiedlichen Belastung von Spanplatte und Deckschicht kann das die oben beschriebenen Differenzen in den PCB-Gehalten ebenso verursachen.

4.3 Untersuchungen von dotiertem Holz

Um konkrete Aussagen über die PCB-Analytik von Altholz in Grenzwertnähe zu erörtern, wurde ein unbelastetes Holz im grenzwertnahen Bereich dotiert und 3 Monate gelagert.

Für die Holzdotierung kam Rotbuche (*Fagus Silvatica* L; 0,25 - 1,0 mm) zum Einsatz. Eine Untersuchung des undotierten Holzes ergab keine Verunreinigungen durch PCB. Das Holz wurde in einem Rundkolben mit Petrolether und einer definierten PCB-haltigen Stammlösung versetzt. Die Vermischung erfolgte durch Rotation am Rotationsverdampfer. Nach dem Abziehen des Petrolethers wurde das Holz in ein Edelstahlgefäß umgefüllt und im Rhönradmischer 6 Stunden homogenisiert. Dieses Verfahren

der Dotierung und Homogenisierung wurde u.a. bei der Herstellung des zertifizierten Referenzmaterials CRM PCP und PAH in Holz angewendet und führte auch in diesem Fall zu einem homogenen Material ^[46].

Für den Methodenvergleich wurden wiederum die Extraktionsmethoden Soxhletextraktion, ASE, Ultraschall- und Schüttelextraktion mit den unter Abschnitt 4.1 genannten Extraktionsbedingungen gewählt. Als Lösungsmittel kamen Cyclohexan und Aceton/Cyclohexan (1:1) und als interner Standard PCB 209 zum Einsatz. Der Extraktion schloss sich jeweils das unter Abschnitt 4.1 beschriebene clean-up mit kommerziellen Kartuschen an. Die Quantifizierung erfolgte mittels GC/ECD mit einer GC-Säule HT-8.

Die Ergebnisse der Untersuchungen des dotierten Altholzes sind in Tabelle 14 und Abbildung 12 zusammengefasst. Die für jede Extraktionsmethode und jedes Extraktionsmittel dargestellten Werte sind Mittelwerte von jeweils vier unabhängigen Einwaagen.

Tabelle 14: Vergleich der Extraktionsmethoden – dotiertes Altholz

Extraktionsmethode	Extraktionsmittel	Σ 6 PCB in mg/kg	Prozent (bezogen auf MW aller Extraktionsvarianten)	Standardabweichung mg/kg
ASE	Cyclohexan	13,040	103 %	0,41
ASE	Cyclohexan/Aceton	12,963	102 %	0,23
Soxhlet	Cyclohexan	13,094	103 %	0,69
Soxhlet	Cyclohexan/Aceton	12,796	101 %	0,38
Schütteln	Cyclohexan	12,005	94 %	0,17
	Cyclohexan/Aceton	12,966	102 %	0,21
Ultraschall	Cyclohexan	12,274	97 %	0,26
	Cyclohexan/Aceton	12,602	99 %	0,23
Mittelwert		12,717	100 %	
Stand.abw.		0,395	3 %	

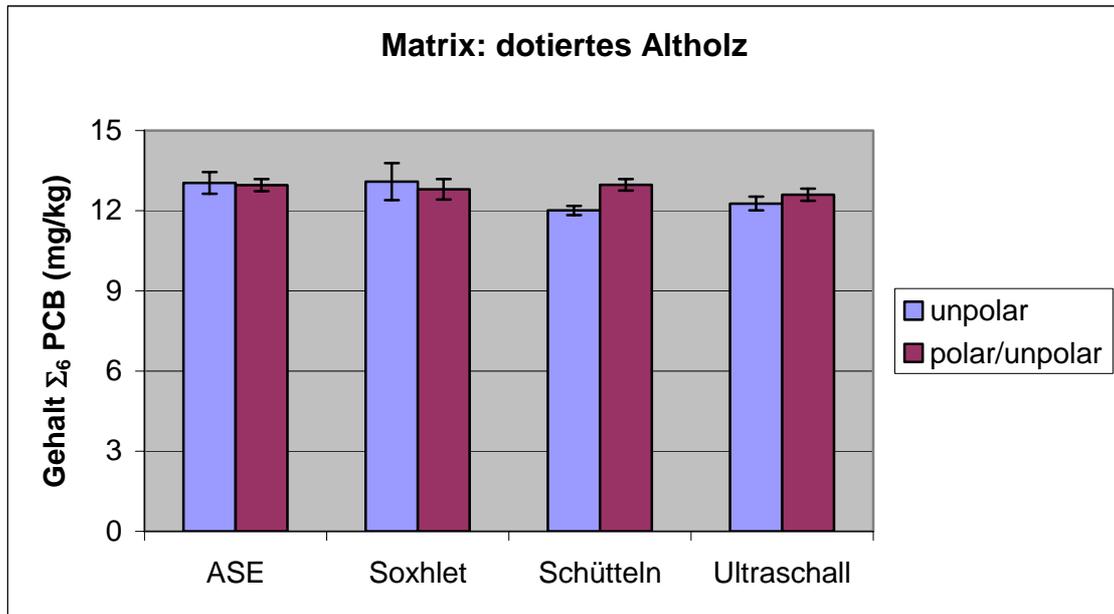


Abbildung 12: Σ_6 PCB-Gehalte in Abhängigkeit von der Extraktionsmethode und dem Extraktionsmittel - dotiertes Holz

Die Ergebnisse des Signifikanztests zeigt Tabelle 15. Als Referenzmethode wurde die Soxhletextraktion mit einem unpolaren Lösungsmittel als auch mit dem Lösungsmittelgemisch gewählt.

Tabelle 15: Mittelwert-t-Test zur Bewertung der Gleichwertigkeit verschiedener Extraktionsmethoden und Extraktionsmittel – dotiertes Altholz

Extraktionsmittel	Soxhlet	ASE	Ultraschall	Schütteln
unpolar	Referenzmethode	-	-	+
Polar/unpolar	-	-	-	-

Extraktionsmittel	Soxhlet	ASE	Ultraschall	Schütteln
unpolar	-	-	-	+
Polar/unpolar	Referenzmethode	-	-	-

(-) zufälliger Unterschied, (+) wahrscheinlicher Unterschied, (++) systematischer Unterschied, (+++) hochsignifikanter Unterschied

Es zeigen sich keine signifikanten Unterschiede. Wählt man die ASE als Referenzmethode (unpolares und polar/unpolares Extraktionsmittel) ergaben sich hingegen systematische Unterschiede zur Methode der Schüttel- und Ultraschallextraktion mit einem unpolaren Lösungsmittel.

Allerdings zeigen die in Tabelle 14 aufgelisteten Messwerte und die dazugehörigen Standardabweichungen, dass, bedingt durch die sehr kleinen Standardabweichungen, man zwar rein mathematisch zu der Aussage von systematischen Unterschieden zwischen den Methoden kommt, diese aber im Rahmen der Messunsicherheit liegen. Die Wiederfindungsraten weichen maximal 6% vom Mittelwert ab.

Bei der Soxhletextraktion hat sich gezeigt, dass eine Extraktionsdauer von 64 Zyklen als ausreichend angesehen werden kann. Dies gilt aber nur unter der Voraussetzung, dass die Extraktionsgeschwindigkeit nicht schneller als 10 Zyklen/h gewählt werden darf.

Bei der Schüttelextraktion ergab sich, dass der Einsatz des Extraktionsmittelgemisches Aceton/Cyclohexan größere Ausbeuten bringt. Die im Normentwurf des CEN TC 292 festgehaltene Extraktionsdauer von 15 Minuten Aceton + 15 Minuten Hexan + 15 Minuten Nachextraktion wird als optimale Vorgehensweise eingeschätzt. Eine Nachextraktion ist unabdingbar, da festgestellt wurde, dass in der ersten Nachextraktion noch über 10 % an PCB zu finden sind. In der zweiten Nachextraktion waren nur noch vereinzelt PCB in sehr geringen Mengen vorhanden.

Auch bei der Ultraschallextraktion ist das Lösemittelgemisch Aceton/Cyclohexan vorzuziehen. Dieses Extraktionsverhalten gleicht dem Verhalten der Schüttelextraktion. Im Nachextrakt fanden sich noch 20 % PCB, so dass eine zweimalige Extraktion unabdingbar ist. Weiterhin zeigt sich, dass die Extraktionen bei Raumtemperatur nur unzureichende Ergebnisse liefern, eine Extraktion bei 40 °C ist somit zu empfehlen.

Zur Bestimmung der Vergleichbarkeit von GC-Messplätzen (unterschiedliche Gaschromatographen mit unterschiedlichen Detektoren und verschiedenen GC-Säulen)

wurden eine Probe von dotiertem Holz nach Ultraschallextraktion und clean-up an den im folgenden genannten Messplätzen vermessen und über den internen Standard PCB 209 ausgewertet. Folgende Messplätze wurden vergleichend getestet:

1. GC-ECD (HP 5890) - GC-Säule: HT 8; 50 m Länge; 0,22 mm ID; 0,25 μ m Film
2. GC- μ ECD (HP 6890) - GC-Säule: HT8; 50 m Länge; 0,22 mm ID; 0,25 μ m Film
3. GC- μ ECD (HP 6890) - GC-Säule: BPX35; 60 m Länge; 0,25 mm ID; 0,25 μ m Film
4. GC-MSD (HP 5973) - GC-Säule: DB17; 60 m Länge; 0,25 mm ID; 0,25 μ m Film
5. GC-MSD (HP 5973) - GC-Säule: HP5MS; 30 m Länge; 0,25 mm ID; 0,25 μ m Film

Die GC-Messbedingungen sind in Abschnitt 2.3.4 genannt.

Tabelle 16: Bestimmung der Vergleichspräzision anhand einer dotierten Holzprobe

Detektor	ECD		μ ECD		μ ECD		MSD		MSD	
Säule	HT 8		HT 8		BPX35		DB17		HT5-MS	
	MW [ppm]	STABW [%]								
PCB 28	1,18	2,9	1,16	3,4	1,33	4,2	0,76	6,1	0,89	4,6
PCB 52	2,85	3,1	3,27	3,0	3,08	4,2	3,11	4,2	2,94	4,1
PCB 101	3,13	2,4	3,05	2,3	2,77	3,8	2,88	4,3	3,15	9,0
PCB 153	2,19	2,3	2,32	2,1	2,37	3,3	2,28	4,6	2,21	2,8
PCB 138	2,05	2,4	2,11	2,2	2,42	3,4	2,59	4,9	3,00	3,3
PCB 180	1,29	2,4	1,23	3,1	1,32	3,5	1,25	5,3	1,23	2,4
<i>SUMME</i>	<i>12,69</i>	<i>2,4</i>	<i>13,14</i>	<i>2,1</i>	<i>13,30</i>	<i>3,5</i>	<i>12,87</i>	<i>4,5</i>	<i>13,40</i>	<i>4,0</i>
<i>WFR</i>	<i>97%</i>		<i>100%</i>		<i>102%</i>		<i>98%</i>		<i>102%</i>	

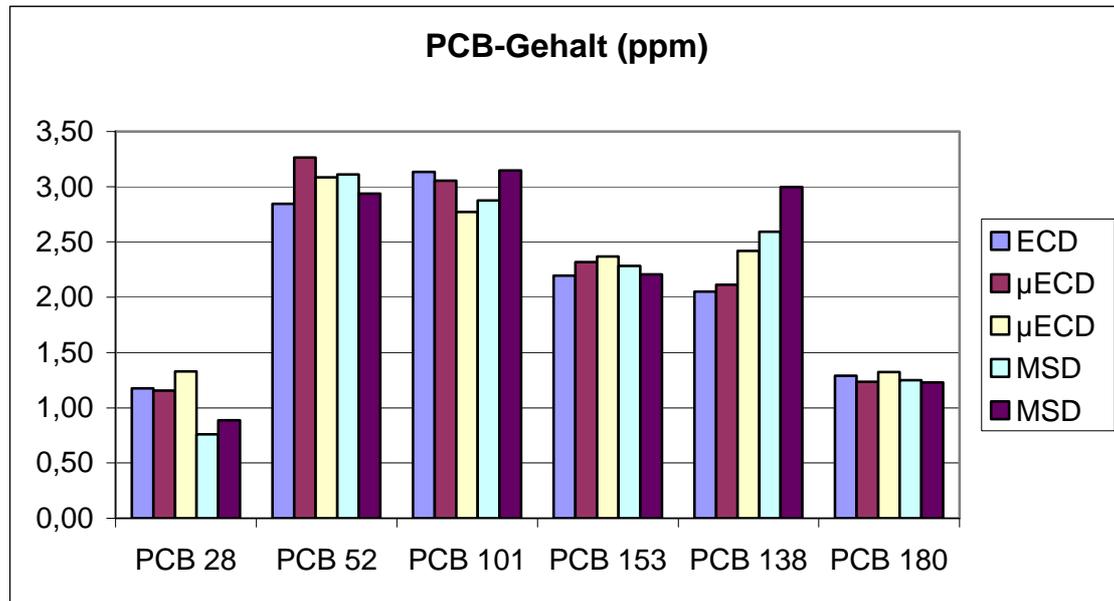


Abbildung 13: PCB-Einzelbestimmung der dotierten Holzprobe an verschiedenen Messplätzen

Bezogen auf die Summe der sechs zu quantifizierenden PCB zeigen sich keine Unterschiede bei Einsatz der oben beschriebenen GC-Säulen und verschiedener Detektoren.

4.4 Untersuchungen von ölhaltigem Holz

Beim TRO-Holz handelt es sich um einen Holzfußboden aus einer Werkhalle, der jahrelang mit PCB-haltigem Transformatorenöl kontaminiert wurde.

Das ölhaltige Fußbodenholz lag in Form von Holzkloben vor. Die Holzkloben wurden zersägt, mit einem Häcksler zerkleinert und abschließend in einer Schneidmühle mit einem 2 mm - Bodensieb aufgemahlen. Der Versuch, das Holz in kleinere Siebfraktionen zu teilen, scheiterte, da die Holzpartikeln aufgrund des hohen Ölgehaltes zusammenhafteten und das Sieb verklebten. Die vorliegende Partikelgröße von 2 mm wurde als ausreichend angesehen (siehe auch Altholzverordnung ^[26]), so dass das ölige Holz ungesiebt zum Einsatz kam.

Die PCB-Analytik des TRO-Holzes erwies sich als äußerst schwierig, da die Analyse sehr stark von der Ölmatrix beeinflusst wurde. Die gravimetrische Bestimmung des Ölanteils nach E DIN EN 14345 ^[47] ergab einen Gehalt von 180.000 mg/kg.

Die Holzspäne wurden mittels ASE und Schüttelextraktion extrahiert. Die Extrakte wurden über eine Benzolsulfonsäure/Silicagel-Kartusche gereinigt. Die Analyse erfolgte mittels GC-ECD. Die Auswertung über GC-MSD ist aufgrund der Ölmatrix nicht geeignet.

Betrachtet man das Altholz unter der rechtlichen Kategorie Abfall, müsste es nach Zusatz eines internen Standards (PCB 209), Extraktion und clean up über eine interne Kalibrierung quantifiziert werden. Die Kalibrierlösungen sollten die zu quantifizierenden PCB in einem unpolaren Lösungsmittel enthalten. Tabelle 17 zeigt die Ergebnisse.

Tabelle 17: Auswertung des PCB-Gehaltes von ölhaltigem TRO-Holz bei unterschiedlichen Extraktionsverfahren

PCB-Gehalt [mg/kg]	ASE	Schütteln
PCB 28	0,128 ± 0,009	0,118 ± 0,010
PCB 52	0,678 ± 0,048	0,653 ± 0,053
PCB 101	5,537 ± 0,467	5,234 ± 0,151
PCB 153	10,832 ± 0,854	10,174 ± 0,209
PCB 138	9,098 ± 0,555	8,653 ± 0,132
PCB 180	8,128 ± 0,497	7,673 ± 0,078
Σ6 PCB	33,617 ± 2,367	31,756 ± 0,476

Geht man von der Art der Kontamination aus, könnte man auch nach Extraktion des Holzes die Quantifizierung nach zwei derzeit parallel existierenden Normen zur Bestimmung von PCB in Öl durchführen. Die Norm DIN 51527 Teil 1 ^[17] sieht eine Kalibrierung über Hexan - oder ein anderes unpolares Lösungsmittel- vor. Dies entspricht dem derzeitigen Entwurf der Abfallnorm für PCB. Die seit November 2000 gültige DIN EN 12766-1 ^[18] schreibt eine Kalibrierung über ein PCB-freies Öl vor. Da bei die-

ser Methode die Ölmatrix über das gesamte Verfahren berücksichtigt wird, erhält man zwangsläufig höhere Werte. Der PCB-Gehalt des Holzes nach Kalibration über Öl ergab mit 44,18 mg/kg einen deutlich höheren Wert.

Die folgende Tabelle 18 und die Abbildung 14 geben einen Überblick über die verschiedenen Auswertungsmethoden. Es wurde über eine Hexan-Kalibrierung mit und ohne internen Standard (PCB 209) ausgewertet. Mit internem Standard wurden 36 % mehr PCB gefunden. In Anlehnung an die Vorgehensweise bei PCB-haltigen Ölen (siehe DIN EN 12766-1 ^[18]) wurde eine Einpunktkalibrierung über Öl erstellt. Hierbei wurde der Ölgehalt des Holzextraktes für die Ölkalibrierung simuliert. Es wurde mit und ohne internen Standard ausgewertet. Die Ergebnisse der externen Auswertung lagen hierbei im Bereich der Auswertung über die Hexankalibrierung mit internem Standard, die Werte für die Auswertung der Ölkalibrierung mit internem Standard lagen um 44 % über denen der externen Auswertung. Die Abweichung zwischen externer und interner Kalibrierung resultiert aus der durch das Öl hervorgerufenen, ungleichmäßigen ECD-Beeinflussung bei den verschiedenen Retentionszeiten, sowohl der zu quantifizierenden PCB als auch des internen Standards. Abschließend wurde eine Auswertung mittels Standardaddition vorgenommen.

Tabelle 18: Auswertung des PCB-Gehaltes von ölhaltigem TRO-Holz mittels verschiedener Quantifizierungsmethoden

PCB-Gehalt [mg/kg]	Kalibrierung normal		Kalibrierung über Öl		Standard- addition
	extern	intern	extern	intern	
PCB 28	0,10	0,12	0,16	0,24	0,16
PCB 52	0,50	0,64	0,93	1,39	0,87
PCB 101	3,58	4,78	5,48	7,88	4,46
PCB 153	6,83	9,48	8,99	12,96	13,00
PCB 138	6,18	8,42	8,28	11,84	8,77
PCB 180	5,51	7,44	6,89	9,87	5,66
Σ6 PCB	22,70	30,89	30,74	44,18	32,93

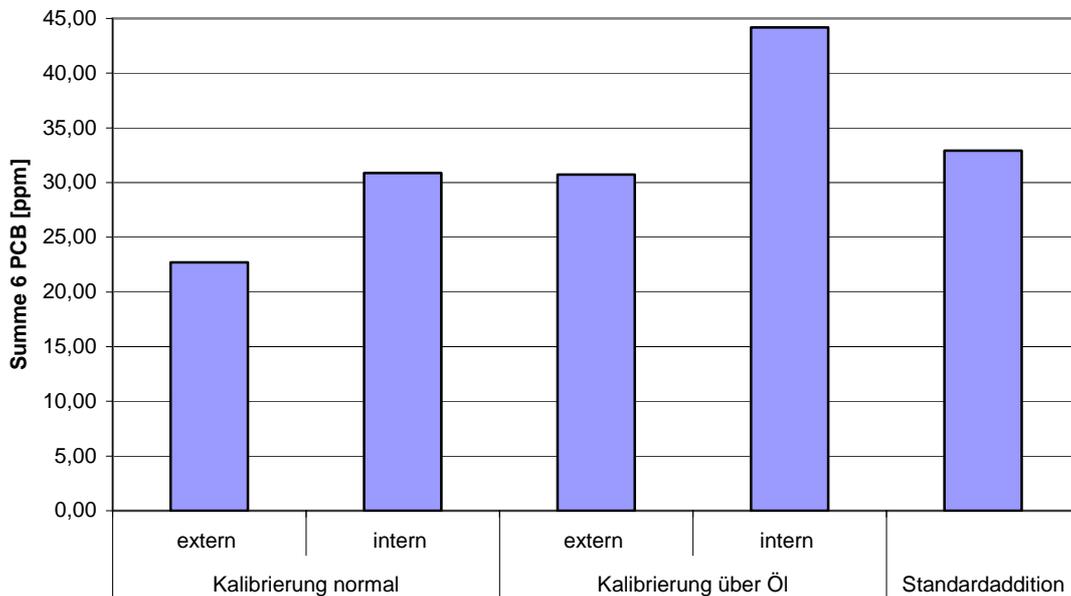


Abbildung 14: PCB-Gehaltes von ölhaltigem TRO-Holz - bestimmt mittels verschiedener Quantifizierungsmethoden

Bei der Festschreibung eines Verfahrens zur Bestimmung von PCB in ölhaltigem Abfall muss eindeutig festgelegt werden, nach welchem Verfahren zu kalibrieren ist. Es wird vorgeschlagen, den festen Abfall als solchen anzusehen und folglich die Auswertung mittels internen Standard und Kalibrierung ohne Matrixsimulation (keine Ölkalibrierung nach DIN EN 12766) durchzuführen. Nur diese Vorgehensweise gestattet eine Vergleichbarkeit der Analysenergebnisse. Wollte man die Ölmatrix berücksichtigen, müssten folgende Zusatzleistungen durch die Prüflaboratorien erbracht werden:

- Bestimmung des MKW-Gehaltes nach E DIN ISO 16703 ^[48]
- Charakterisierung des Öls - Siedebereich bestimmen
- Beschaffung eines Öls mit vergleichbarem Siedebereich, welches die Kontamination verursacht hat und Prüfung auf dessen PCB-Freiheit
- Herstellung von Kalibrierlösungen mit angepasstem Ölmatrixgehalt

Dieser Aufwand wird als nicht gerechtfertigt eingeschätzt, zumal er für jede ölhaltige Abfallprobe geleistet werden müsste. Zur Reduzierung dieses Analysenaufwandes emp-

fehlt die DIN EN 12766 die Verwendung eines speziellen Weißöls. Eigene Untersuchungen haben aber gezeigt, dass diese Art der Normierung ebenfalls fehlerbehaftet ist, so dass man den PCB-Gehalt auch bei ölhaltigem Abfall durch Arbeiten mit internem Standard und „üblicher“ PCB-Kalibrierung (definierte PCB-Gehalte in unpolarem Lösungsmittel) bestimmen sollte.

4.5 Zusammenfassung

Entsprechend den Festlegungen in der Altholzverordnung ist PCB-Altholz mit einem Gehalt > 50 mg/kg als PCB-Abfall zu betrachten und fällt folglich unter die Regelungen der PCB/PCT-Abfallverordnung. Für die Matrix Altholz sind die getesteten Extraktionsverfahren als gleichwertig anzusehen. Für das clean-up hat sich die Reinigung über Benzolsulfonsäure/Silicagel-Fertigkartuschen bewährt. Es ist in jedem Fall mit einem internen Standard zu arbeiten, der möglichst vor der Extraktion zugesetzt werden sollte. Zur Ermittlung des PCB-Gehaltes kann sowohl ein GC/ECD als auch GC/MSD eingesetzt werden. Eine Ausnahme bilden ölhaltige Hölzer, hier empfiehlt sich der Einsatz eines GC/ECD. Die detaillierte Methode ist in Abschnitt 9 beschrieben.

5 Bestimmung von PCB in Shredderleichtfraktion

5.1 Einführung

Die Shredderleichtfraktion (SLF) ist die Stofffraktion, die nach der Rückgewinnung von Metallen aus Altfahrzeugen bei Shredderanlagen anfällt. Ihre stoffliche Zusammensetzung ist in hohem Maße von der Zusammensetzung des Shreddervormaterials abhängig. Neben den Restkarossen der Altfahrzeuge werden in den Shredderbetrieben auch Misch- und Sammelschrott, weiße Ware, Haushaltsschrott und sonstige Abfälle verarbeitet ^[49].

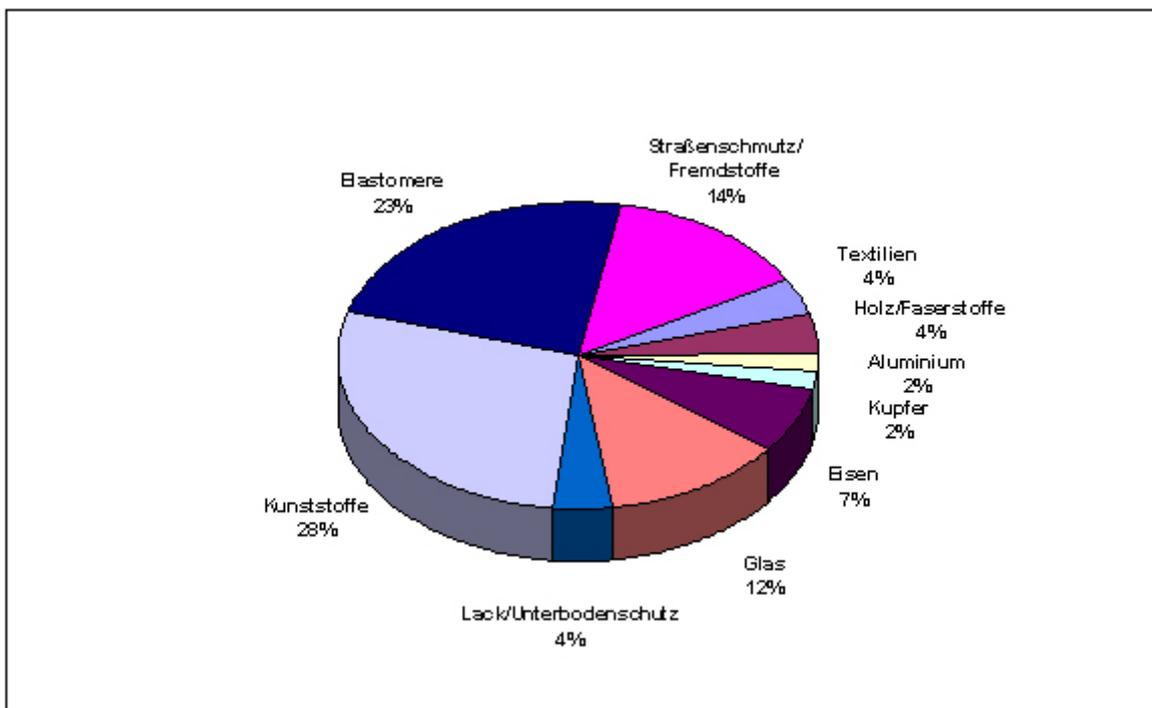


Abbildung 15: Mittlere Zusammensetzung der Shredderleichtfraktion ^[50]

Die Shredderleichtfraktion gerät durch die Altautoverordnung ^[51] in den Blickpunkt des Interesses. Diese fordert ab dem 01. Januar 2006 eine Verwertung des nichtmetallischen Anteils der Shredderrückstände von fünf Gewichtsprozent (5 Gew%), ab dem 01. Januar 2015 eine stoffliche Verwertung von fünf Gewichtsprozent, sowie die Verwertung weiterer 10 Gewichtsprozent jeweils bezogen auf das Fahrzeugleergewicht. Gleichzeitig wird ab dem 01. Juni 2005 die Ablagerung unbehandelter Shredderrückstände auf Deponien nicht mehr möglich sein, da diese die Zuordnungskriterien der Abfallablage-

rungs-Verordnung nicht erfüllen ^[52]. Bereits ab diesem Zeitpunkt wird eine geeignete Behandlung der Shredderleichtfraktion notwendig.

Derzeit existieren mehrere Aufbereitungsverfahren, deren Ziel die energetische oder stoffliche Verwertung der Shredderleichtfraktion ist ^[53].

In verschiedenen Literaturquellen wird auf mögliche PCB-Belastungen der Shredderleichtfraktion hingewiesen. Das Öko-Institut e.V., Darmstadt nimmt in seinen Ausführungen Bezug auf verschiedene Analysen der SLF, die PCB-Belastungen von maximal 250 mg/kg aufweisen ^[54]. Nach Aussage des Öko-Instituts resultieren diese PCB-Gehalte im wesentlichen aus ölhaltigen elektrischen Bauteilen des Misch- und Sammelschrottes. Sommer et al. untersuchten einzelne Karossteile deutscher und ausländischer PKW und stellten dabei PCB-Konzentrationen von maximal 8 mg/kg fest ^[55].

Die SLF ist ein sehr heterogenes Material, das immer vom Input der Shredderanlagen abhängig ist. Kurzzeitige Belastungen mit PCB-kontaminierten Bauteilen können zu erhöhten PCB-Konzentrationen in der Shredderleichtfraktion führen, was nach der PCB/PCT-Abfallverordnung ^[8] eine Verwertung des Materials ausschließen kann.

5.2 Durchführung von Spottests

Es lagen zwei Fraktionen der Shredderleichtfraktion vor, die aus einem nordrhein-westfälischen Abfallunternehmen stammen. Aus jeder Fraktion wurde eine Probe an SLF entnommen (ca. 15 g) und diese mit der Soxhlet-Apparatur extrahiert. Die Analysen ergaben für die Probe der Fraktion 1 eine PCB-Belastung von $\Sigma 6\text{PCB} = 2,18 \text{ mg/kg}$, für die Probe der Fraktion 2 $\Sigma 6\text{PCB} = 4,72 \text{ mg/kg}$. Interessant ist hierbei, dass die PCB-Verteilung der SLF-Proben, wie in Abbildung 16 und Tabelle 19 ersichtlich ist, unterschiedlich ist. So ähnelt die Verteilung der Fraktion 1 mit einem hohen Anteil an PCB 28 eher der eines niedriger chlorierten technischen PCB-Gemisches (z.B. Clophen A 30). Dies ist insbesondere deshalb interessant, da PCB 28 als leicht flüchtig eingestuft

wird, hier aber noch das typische A30-Muster prägt. In den Proben der Fraktion 2 ist der Anteil an PCB 28 geringer. Es liegt eine Belastung mit höher chlorierten PCB vor.

Tabelle 19: PCB-Gehalte in zwei SLF-Fractionen

PCB-Gehalt [mg/kg]	SLF 1	SLF 2
PCB 28	0,89	0,41
PCB 52	0,58	0,92
PCB 101	0,34	1,50
PCB 153	0,15	0,77
PCB 138	0,13	0,97
PCB 180	0,09	0,15
Σ 6 PCB	2,18	4,72

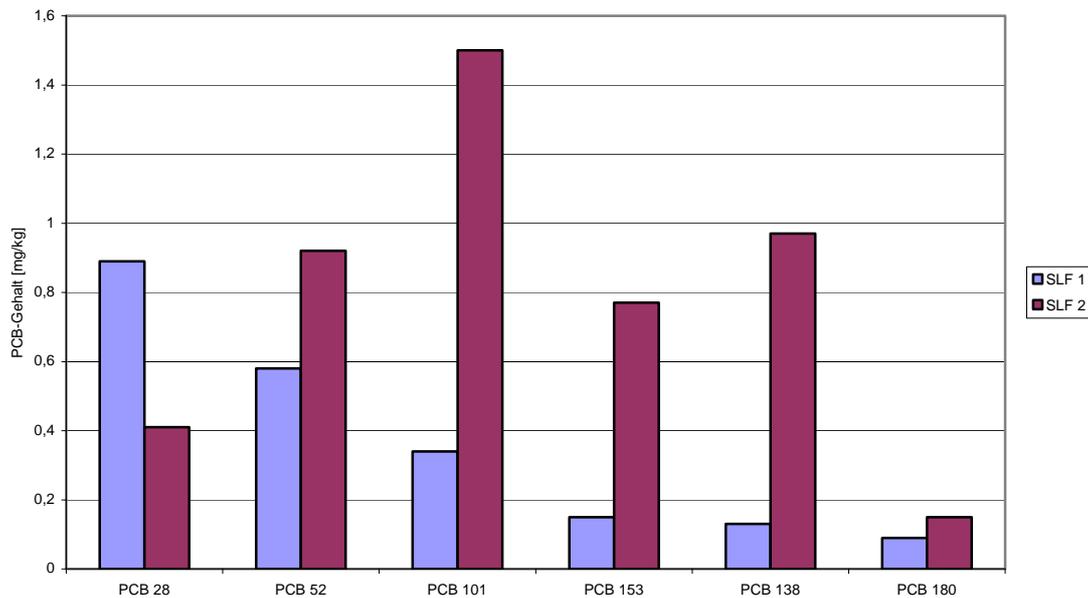


Abbildung 16: PCB-Verteilung in zwei SLF-Fractionen

5.3 Vergleich der Extraktionsmethoden

Das SLF-Material der Fraktion 2 wurde vor der im weiteren beschriebenen Behandlung auf größere Metallteile untersucht, da sich diese störend auf den Aufbereitungsprozess auswirken können. Sie wurden per Hand vom Probenmaterial separiert. Ausgehend von der aus der Literatur gewonnenen Aussage, dass der höchste PCB-Gehalt bei einer Korngröße < 2 mm zu erwarten ist ^[55], wurde zur Zerkleinerung des Materials eine Schneidmühle mit einem 2 mm - Bodensieb eingesetzt. Das Probenmaterial wurde mittels flüssigem Stickstoff versprödet und dann auf die Schneidmühle gegeben. Der Prozess der Zerkleinerung stellte sich als sehr aufwendig dar, da aufgrund des hohen Anteils an textilem Material die Mühle oft verstopfte, gleichzeitig aber auch Kunststoffteile auf dem Sieb liegen blieben und per Hand entfernt werden mussten. Durch weiteren ungewollten Materialaustritt aus der Schneidmühle kam es außerdem zu einem sehr hohen Verlust an Probenmaterial von ca. 25 %. Aufgrund der schwierigen Aufbereitung wurde auf eine weitere Zerkleinerung mittels Zentrifugalmühle verzichtet. Das SLF-Material wurde abschließend sechs Stunden in einem Rhönradmischer homogenisiert, wobei die Bildung von Agglomeraten aus textilen Materialien zu beobachten war.

Für die Extraktion der aufbereiteten Shredderleichtfraktion wurden die Soxhletextraktion, ASE und Ultraschallextraktion ausgewählt, wobei die Methoden, bei denen das Material vom Extrakt getrennt bleibt, bevorzugt werden sollten. In einem ersten Schritt wurde 8 g Shredderleichtfraktion per Soxhlet über 64 Zyklen bei einer Geschwindigkeit von ca. 5 Zyklen/h extrahiert. Untersuchungen mittels ASE erwiesen sich aufgrund des Kunststoffanteils der SLF als ungeeignet, da bei den hohen Betriebstemperaturen und -drücken Kunststoffe die Extraktionszellen von innen verschlossen, und somit die Extrakte nur unvollständig aus den Zellen gedrückt wurden. Weitere Untersuchungen erfolgten mittels Ultraschallextraktion. Hierbei wurde das Untersuchungsmaterial eine Stunde bei 40°C im Ultraschallbad extrahiert. Als Lösungsmittel kam immer Cyclohexan zum Einsatz. Bei der Extraktion der SLF mit dem Lösemittelgemisch Aceton/Cyclohexan bildeten sich, aufgrund des hohen Kunststoffanteils, Ausfällungen, die ein weiteres Handling der Proben erschwerten, sowie starke, nur schwer zu entfernende Verunreinigungen an Glasgerätschaften.

Die Extrakte wurden über eine Benzolsulfonsäure/Kieselgel-Kartusche gereinigt. Die gaschromatographische Analyse erfolgte mittels GC-ECD. In Tabelle 20 und Abbildung 17 sind die Ergebnisse aus jeweils 3 Messungen aufgeführt.

Tabelle 20: Gemittelte PCB-Gehalte der SLF bei Soxhlet- und Ultraschallextraktion

PCB-Gehalt [mg/kg]	Soxhlet	Ultraschall
PCB 28	0,51 ± 0,05	0,37 ± 0,06
PCB 52	1,15 ± 0,09	0,84 ± 0,13
PCB 101	1,55 ± 0,12	1,12 ± 0,16
PCB 153	0,76 ± 0,04	0,54 ± 0,09
PCB 138	0,89 ± 0,04	0,63 ± 0,10
PCB 180	0,19 ± 0,01	0,12 ± 0,03
Σ 6 PCB	5,04 ± 0,33	3,62 ± 0,56

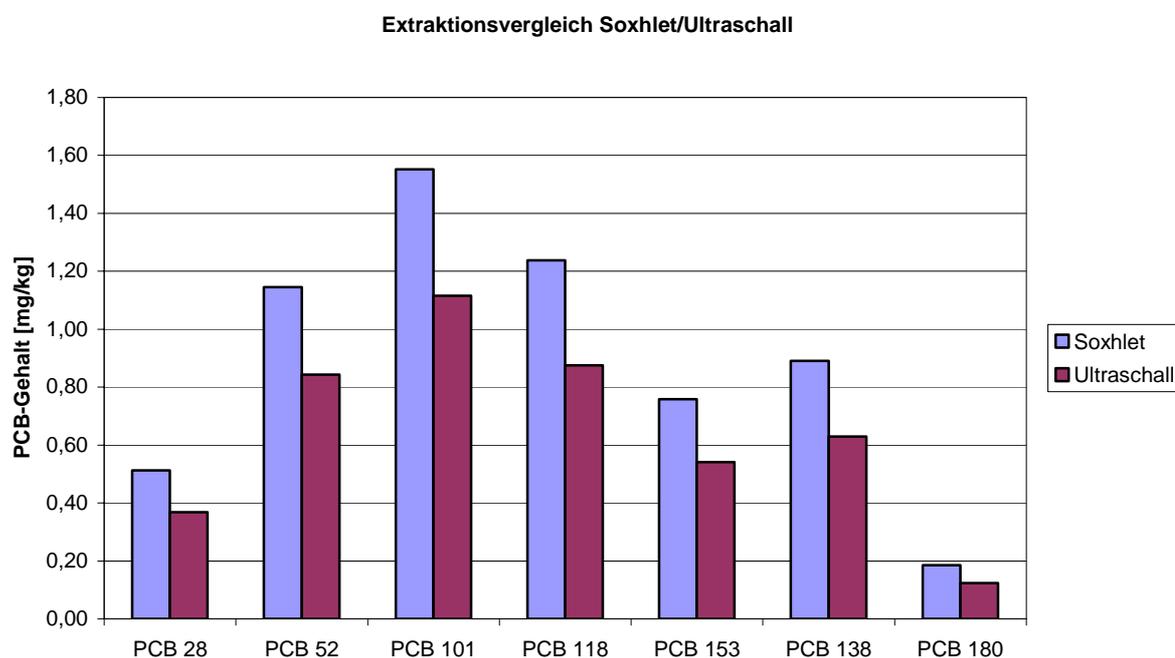


Abbildung 17: Gemittelte PCB-Gehalte der SLF bei unterschiedlichen Extraktionsverfahren

Die Ultraschallextraktion erbrachte lediglich eine Wiederfindung von ca. 70 % an PCB gegenüber den mit der Soxhletextraktion analysierten Gehalten. Eine mögliche Ursache

könnte die höhere Extraktionstemperatur bei der Soxhletextraktion sein. Da diese Abhängigkeit – PCB-Gehalt/Extraktionsmethode- aber bei den anderen Abfallmatrices nicht gefunden wurde, ist der Unterschied wahrscheinlicher auf die Heterogenität des Materials, obwohl es auf eine Korngröße < 2 mm aufgemahlen war, zurückzuführen.

5.4 Einzelbestandteile der Shredderleichtfraktion

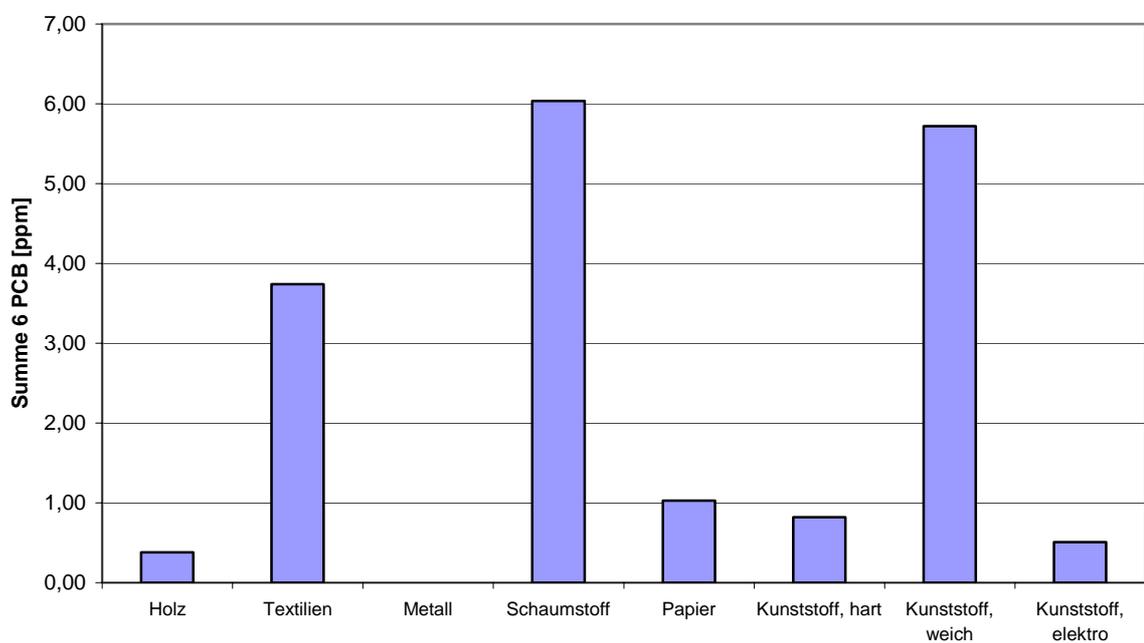
Welche Matrices u.a. in der Shredderleichtfraktion zu finden sind, konnte mit den folgenden Untersuchungen gezeigt werden. Die Shredderleichtfraktion wurde in ihre Einzelmatrices unterteilt, welche einzeln analysiert wurden:

1. Holz (Stroh, Spanplatte (beschichtet))
2. Textilien
3. Metalle
4. Schaumstoff
5. Papier / Pappe
6. feste Kunststoffe (verschiedenfarbig, z.T. weiße Ware)
7. weiche Kunststoffe (Kabelummantelungen (z.T. mit Metallresten), Folien, Gummi)
8. Kunststoffe aus E-Schrott
9. Restfraktion - hauptsächlich textiler Natur, Spuren von Glas, Alufolie, Styropor, Verbundmaterial, Daunenfedern, Restanteile der Fraktionen 1-8

Die Einzelmatrices wurden mittels Soxhletextraktion aufbereitet. Das clean-up erfolgte über PCB-Fertigkartuschen (Benzolsulfonsäure/Kieselgel). Die Analysen ergaben die in Tabelle 21 und Abbildung 18 dargestellten Ergebnisse.

Tabelle 21: PCB-Gehalte der Einzelkomponenten der Shredderleichtfraktion

PCB-Gehalt [mg/kg]	Holz	Textilien	Metall	Schaumstoff	Papier	Kunststoff hart	Kunststoff weich	Kunststoff elektro
PCB 28	0,18	1,67	0,02	2,84	0,39	0,41	2,49	0,28
PCB 52	0,17	1,21	0	1,89	0,31	0,22	2,12	0,19
PCB 101	0,03	0,51	0	0,75	0,21	0,1	0,68	0,02
PCB 153	0	0,14	0	0,2	0,04	0,01	0,15	0
PCB 138	0,01	0,13	0	0,24	0,05	0,02	0,19	0,01
PCB 180	0	0,08	0	0,13	0,03	0,07	0,08	0,01
Σ6PCB	0,39	3,74	0,02	6,05	1,03	0,83	5,71	0,51

**Abbildung 18:** PCB-Belastung in der Shredderleichtfraktion

Es ist ersichtlich, dass neben den Kunststoffen, in denen PCB als Weichmacher vorkommen kann, Textilien und Schaumstoffe am meisten belastet sind. Diese Belastung

lässt sich damit erklären, dass die textilen Matrices wahrscheinlich mit PCB-haltigen Betriebsflüssigkeiten kontaminiert wurden. Es konnte weiterhin nachgewiesen werden, dass die PCB-Verteilung der verschiedenen Matrixanteile der SLF immer gleich war, und damit die PCB-Kontamination auf eine Quelle zurückzuführen ist.

5.5 Zusammenfassung

Bei der Shredderleichtfraktion handelt es sich um ein sehr inhomogenes Materialgemisch. Die Zerkleinerung des Materials erwies sich als sehr aufwendig. Mit der Soxhletextraktion konnte eine höhere Ausbeute an PCB im Vergleich zur Ultraschallextraktion erbracht werden, gleichzeitig blieben Matrix und Extrakt voneinander getrennt. Wahrscheinlich ist dieser Unterschied in den PCB-Gehalten auf die Inhomogenität des Probenmaterials zurückzuführen. Aufgrund der Heterogenität der SLF ist im Vergleich zu anderen Abfällen ein größerer Probeneinsatz empfehlenswert. Beim Einsatz von 8 g SLF lag die Standardabweichung für eine 6fach-Bestimmung zwischen 15 und 20 %.

6 Polychlorierte Terphenyle und halogenierte Monomethyldiphenylmethane

6.1 Einführung

Die PCB-/PCT-Abfallverordnung ^[8] erfasst unter dem Begriff „PCB“ neben polychlorierten Biphenylen auch polychlorierte Terphenyle, sowie halogenierte Monomethyldiphenylmethane.

Polychlorierte Terphenyle (PCT) wurden seit 1929 produziert und fanden ihre Anwendungen in ähnlichen Bereichen wie polychlorierte Biphenyle. Diese sind in Abschnitt 1.1 näher beschrieben. Neben den „reinen“ technischen PCT-Gemischen wurden auch technische Gemische mit unterschiedlichen Anteilen an PCB und PCT hergestellt ^[56]. Des Weiteren ist in technischen PCT-Gemischen ein PCB-Anteil von 1% bis 5% als Verunreinigung enthalten ^[57].

Abbildung 19 zeigt das Retentionsverhalten der technischen PCT-Gemische Aroclor 5442 und Aroclor 5460 im Vergleich zu einem Mix aus den technischen PCB-Gemischen Clophen A40, Clophen A50 und Clophen A60.

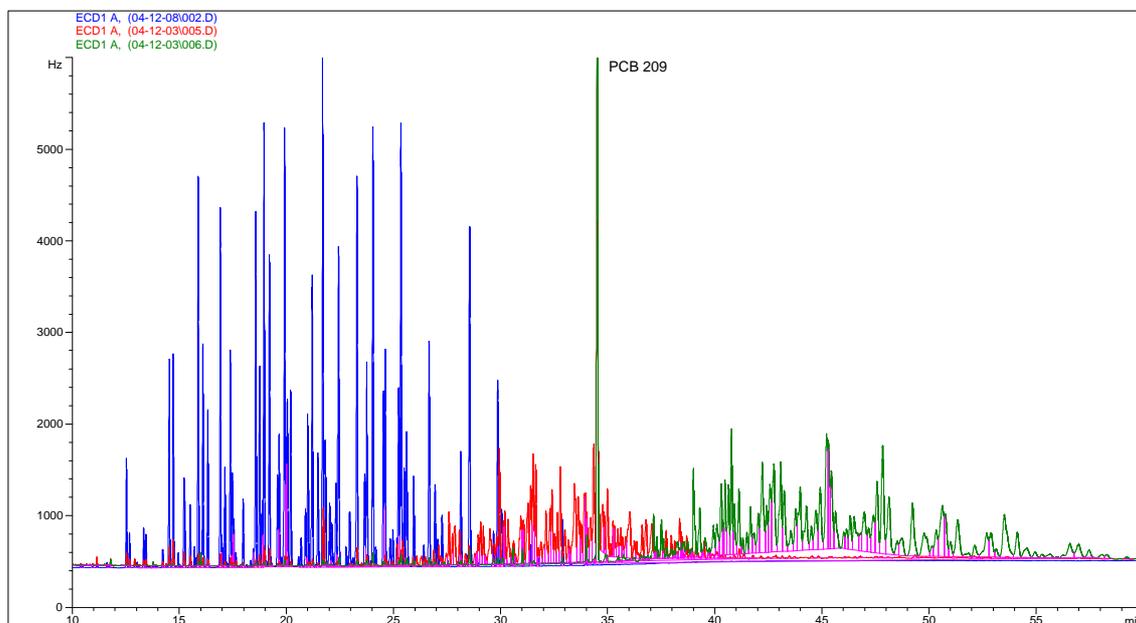


Abbildung 19: Retentionsverhalten von Clophen-Mix (blau), Aroclor 5442 (rot) und Aroclor 5460 (grün)

Unter halogenierte Monomethyldiphenylmethane fallen nach der PCB-/PCT-Abfallverordnung:

- Monomethyltetrachlordiphenylmethan (auch Tetrachlorbenzyltoluol (TCBT), technisches Gemisch: Ugilec 141, Ugilec T ^[58])
- Monomethyldichlordiphenylmethan (auch Dichlorbenzyltoluol (DCBT), technisches Gemisch: Ugilec 121, Ugilec C21 ^[10])
- Monomethyldibromdiphenylmethan (auch Dibrombenzyltoluol (DBBT), technisches Gemisch: -)

Die Substanzen sind in Abschnitt 1.1 beschrieben.

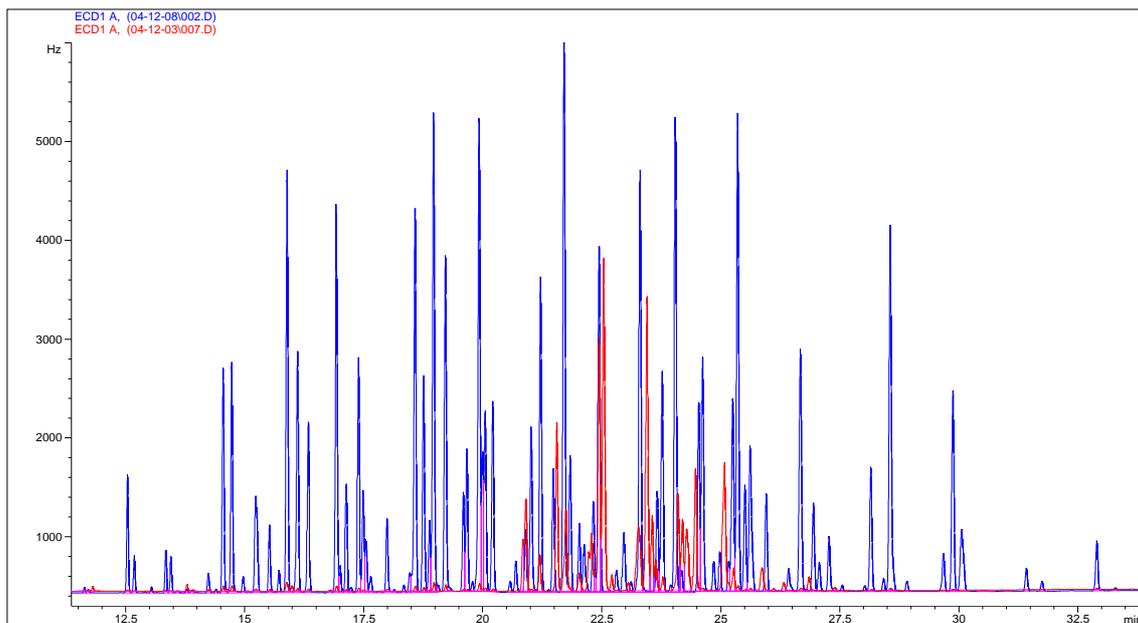


Abbildung 20: Retentionsverhalten von Clophen-Mix (blau) und Ugilec 141 (rot)

Abbildung 20 zeigt das Retentionsverhalten des technischen Gemisches Ugilec 141 im Vergleich zu einem Mix aus den technischen PCB-Gemischen Clophen A40, Clophen A50 und Clophen A60.

Die genannten chlorierten Monomethyldiphenylmethane werden im weiteren Text als polychlorierte Benzyltoluole (PCBT) bezeichnet.

Um den PCB-Gehalt nach PCB-/PCT-Abfallverordnung bestimmen zu können, müssen polychlorierte Terphenyle und polychlorierte Benzyltoluole analysiert und quantifiziert, und in den PCB-Gehalt mit eingerechnet werden. Eine mögliche Vorgehensweise zur Bestimmung von polychlorierten Terphenylen und polychlorierten Benzyltoluolen bietet die E DIN EN 12766-3 ^[20].

6.2 Beeinflussung der PCB-Bestimmung durch PCT und PCBT

Entsprechend der PCB/PCT-Abfallverordnung sind unter dem Begriff PCB auch die PCT und die PCBT erfasst und müssen folglich auch getrennt quantifiziert werden. Als Gesamt-PCB-Gehalt ist die Summe von PCB, PCT und PCBT anzugeben.

Wie aus Abbildung 19 und 20 ersichtlich, kann es dabei aufgrund von Retentionszeitüberlagerungen zu gegenseitigen Störungen kommen. Aus diesem Grund ist es notwendig, Gemische von PCB, PCT und PCBT unter identischen chromatographischen Bedingungen zu messen. Dabei sollte berücksichtigt werden, dass das GC-Temperaturprogramm lang genug ist, um Aroclor 5460 zu detektieren. In Untersuchungen wurde festgestellt, dass es ausreichend ist, das bekannte GC-Temperaturprogramm für PCB isotherm um 10 min zu verlängern.

Bei der Beurteilung der Beeinflussung der PCB-Bestimmung durch PCT und PCBT wurde neben den üblichen sechs PCB-Kongeneren zusätzlich noch PCB 118 betrachtet.

Wie aus Abbildung 19 ersichtlich, kommt es bei Aroclor 5442 zu Retentionszeitüberlagerungen mit den PCB; Aroclor 5460 und PCB stören sich nicht. Unter den gewählten Messbedingungen (Abschnitt 2.3.4) werden PCB 138 und 180 geringfügig von Aroclor 5442 beeinflusst (Abb. 21). Im dargestellten Chromatogramm übersteigt die Aroclor 5442-Konzentration das 100-fache der PCB-Konzentration, so dass die Größe der

Überbefunde bei der PCB-Bestimmung nicht ins Gewicht fällt. In diesem Fall wird der Gesamt-PCB-Gehalt durch den Aroclor 5442-Anteil maßgeblich bestimmt.

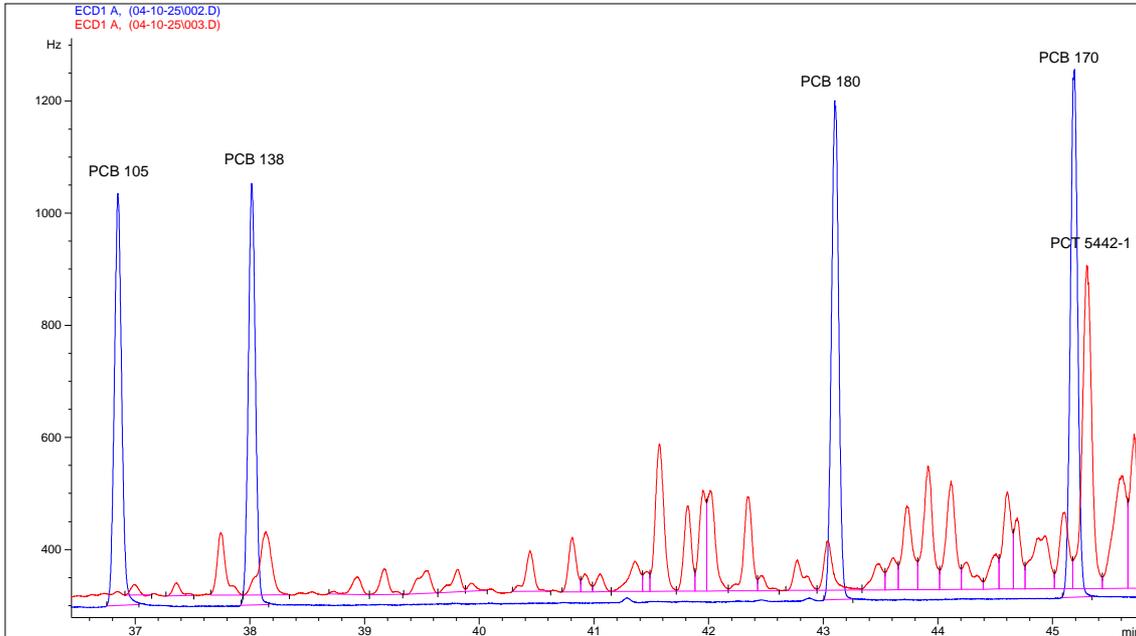


Abbildung 21: Beeinflussung von PCB-Kongeneren (blau) durch Aroclor 5442 (rot)

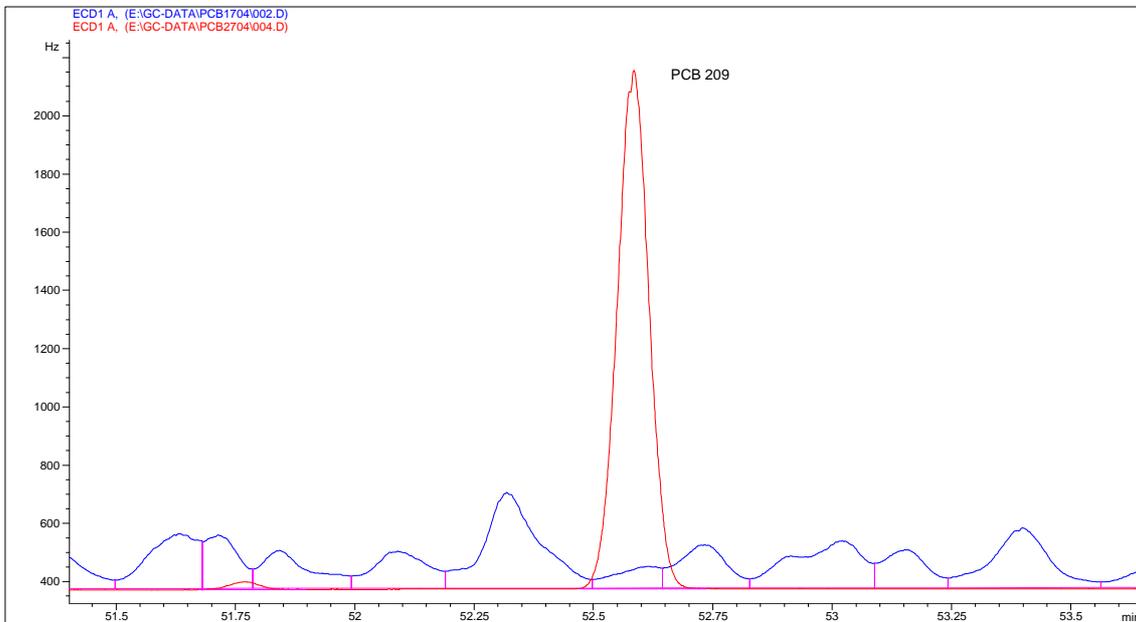


Abbildung 22: Koelution des internen Standards PCB 209 (rot) mit Aroclor 5442 (blau)

Die Bestimmung der PCB erfolgt in den meisten Fällen über den internen Standard PCB 209. Wie aus Abbildung 22 ersichtlich, kommt es dabei zu Koelutionen mit Aroclor 5442. In den durchgeführten Untersuchungen wurde aufgrund der großen Peakfläche des PCB 209 im Vergleich zur Störsubstanz diese als vernachlässigbar angesehen. Bei einem großen Gehalt an Aroclor 5442 und einem kleinen Gehalt an PCB 209 kann die Koelution möglicherweise nicht vernachlässigt werden.

Ugilec 141 und PCB eluieren im gleichen Retentionszeitbereich (Abb. 20). Aus Abbildung 23 wird ersichtlich, dass PCB 118 und 153 durch Ugilec 141 beeinflusst werden. Bei PCB 101 und 138 ist die Beeinflussung vernachlässigbar, PCB 28, 52 und 180 sind ungestört.

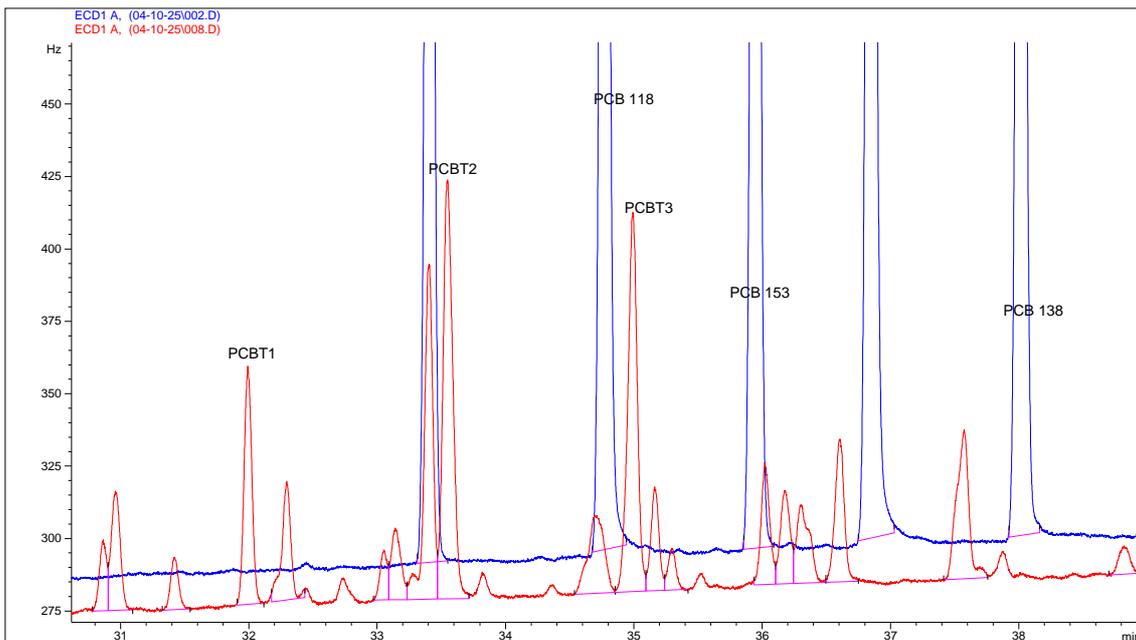


Abbildung 23: Beeinflussung von PCB-Kongeneren (blau) durch Ugilec 141 (rot)

Im dargestellten Chromatogramm ist die Konzentration von Ugilec 141 viermal höher als die PCB-Konzentration. Bei hohen Ugilec-Gehalten müssen die Überbefunde bei PCB 118 und PCB 153 abgeschätzt werden.

Durch Variation des Temperaturprogramms, der Flussrate des Trägergases bzw. des Einsatzes einer anderen GC-Säule kann man versuchen, die Trennung zu optimieren.

Die Auswirkung solcher Änderungen ist für alle zu quantifizierenden Peaks - auch der PCT- und PCBT-Leitkongenere- zu berücksichtigen.

6.3 PCT-/PCBT-Bestimmung nach E DIN EN 12766-3

In einem ersten Schritt wurde das Bestimmungsverfahren nach den Vorgaben der E DIN EN 12766-3 ^[20] geprüft. Im Vergleich zu üblichen PCB-Verfahren unterscheidet sich die Vorgehensweise der Norm in der Kalibrierung über ein Weißöl, im clean-up von Probe und Kalibrierung, in einem verlängerten GC-Ofentemperaturprogramm, sowie der zusätzlichen Quantifizierung der PCT und PCBT.

Entsprechend der DIN EN 12766-3 werden die Gehalte der PCT bzw. PCBT über Leitkongenere bestimmt, die über die relative Retentionszeit (Gl. 6.1) festgelegt werden.

$$ERRT_{i,j} = \frac{t_{i,j} - t_{30}}{t_{209} - t_{30}} \quad (6.1)$$

i – Index für Leitkongener i

j – Index für PCT-Typ

$ERRT_{i,j}$ – experimentelle relative Retentionszeit des Peaks i im technischen Gemisch j

t_{30} – Retentionszeit des PCB-Kongeners 30

t_{209} – Retentionszeit des PCB-Kongeners 209

$t_{i,j}$ – Retentionszeit eines PCT/PCBT-Leitkongeners i im technischen PCT- oder PCBT-Gemisch j

Die experimentellen relativen Retentionszeiten von PCT- und PCBT-Leitkongeneren, über die die Auswertung entsprechend E DIN EN 12766-3 durchgeführt wird, sind in Tabelle 22 zusammengestellt.

Tabelle 22: Experimentelle relative Retentionszeiten beispielhafter PCT- und PCBT-Leitkongenere (nach E DIN EN 12766-3)

Leitkongenere	ERRT*
PCB 30	0
PCBT 1	0,4375
PCBT 2	0,4602
PCBT 3	0,4999
PCT 5442-1	0,8005
PCT 5442-2	0,8467
PCT 5442-3	0,8642
PCB 209	1
PCT 5460-1	1,2867
PCT 5460-2	1,3629
PCT 5460-3	1,4135

* Die relative Retentionszeit kann in Abhängigkeit vom chromatographischen System geringfügig von den hier angegebenen Werten abweichen.

In Anhang 3 sind die Chromatogramme eines PCB-Gemisches, Aroclor 5442, Aroclor 5460 und Ugilec 141 in Vergrößerung dargestellt, sowie die zu quantifizierenden Peaks gekennzeichnet.

Die durch die Norm DIN EN 12766 vorgegebenen Leitkongenere sind entsprechend Tabelle 22 mit -1, -2 bzw. -3 gekennzeichnet. Zur Optimierung der Methode wurden für die Abfalluntersuchungen andere Leitkongenere ausgewählt, diese sind in Anhang 3 mit den Suffixen -A, -B und -C gekennzeichnet.

Anhand von dotierten Ölproben wurde die E DIN EN 12766-3 nachvollzogen. Die Zuordnung der Leitkongenere über die experimentelle relative Retentionszeit war möglich. Die Abweichungen zu den Werten aus der Norm waren bei den PCT kleiner 1%, beim Ugilec 141 kleiner 3%.

Die drei Leitkongenere für jedes technische Gemisch sind als chemische Einzelsubstanzen nicht definiert und es gibt folglich auch keine Standards. In der Norm ist für jedes Leitkongener ein Abundance in % angegeben, der der Peakfläche des Leitkongeners im Vergleich zur Gesamtfläche und damit dem prozentualen Anteil technischen Gemisches entspricht. Zur Berechnung des Gehaltes wird jedem Leitkongener die Gesamtkonzentration des technischen Gemisches multipliziert mit der prozentualen Abundance zugeordnet.

Die Analysenschritte und die Berechnungen konnten entsprechend der Beschreibung der Norm anhand von ölhaltigen PCT- und PCBT-Testlösungen nachvollzogen werden. Die Gehaltsbestimmung über die Leitkongenere ergab eine Wiederfindungsrate nach einem durchgeführten clean-up von 99% für Aroclor 5442, 100% für Aroclor 5460 und 90% für Ugilec 141.

Bei weiteren Messungen wurde untersucht, ob die Quantifizierung von PCT und PCBT auch in Anwesenheit technischer PCB-Gemische gelingt. Hierfür wurde eine Lösung von Testgemischen aus Aroclor 1254 (PCB), Aroclor 5442 (PCT), Aroclor 5460 (PCT) und Ugilec 141 (PCBT) analysiert. Die Wiederfindungsraten betragen 97% für Aroclor 5460 und 95% für Ugilec 141.

Die Versuche zur Bestimmung des Gehaltes an Aroclor 5442 waren nicht befriedigend. Zum einen zeigte Aroclor 5442 bei gleichzeitiger Anwesenheit von PCB-haltigem Öl nach dem clean-up über Benzolsulfonsäure/Kieselgel-Fertigkartuschen entsprechend DIN EN 12766 eine geringe Wiederfindung. Zum anderen retentiert PCB 170 sehr dicht mit „PCT 5442-1“, das eines der nach E DIN EN 12766 Teil 3 gewählten PCT-Kongenere für die Quantifizierung ist (Abbildung 24). Je nach Konzentrationsverhältnis PCB/PCT 5442 kann es zu Überbefunden an Aroclor 5442 führen.

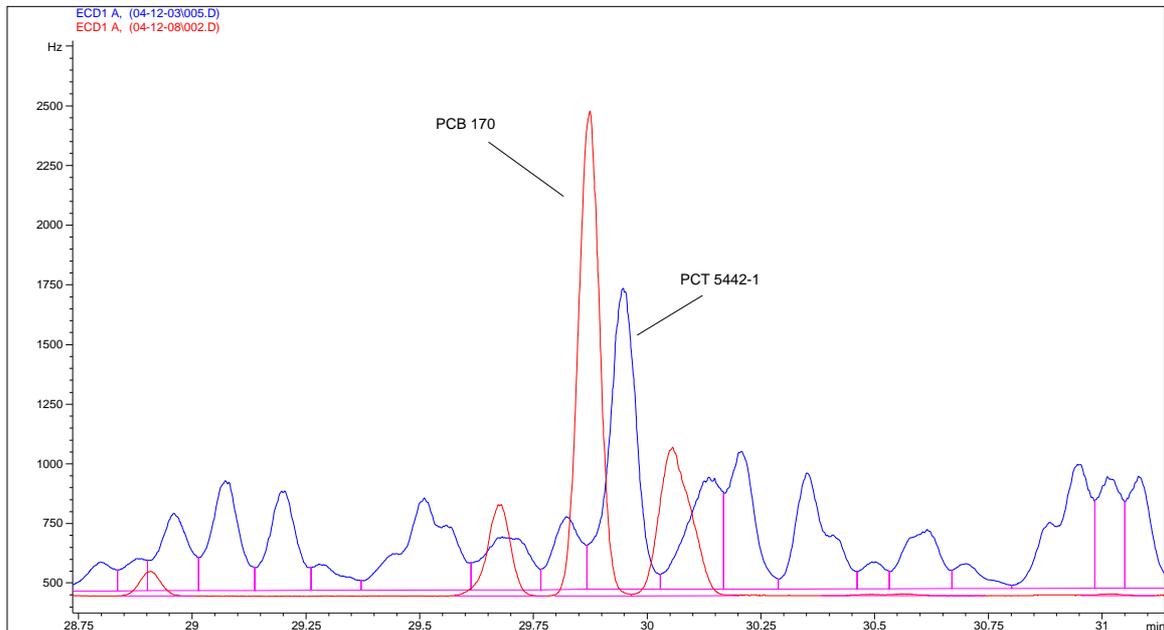


Abbildung 24: Clophen-Mix (rot) und Aroclor 5442 (blau)

In den folgenden Untersuchungen wurden andere Leitkongenere zur Auswertung herangezogen.

In Auswertung der Untersuchungen zur Überprüfung der E DIN EN 12766-3 wurden für die Bestimmung von PCT in Abfall folgende Schlussfolgerungen gezogen:

- Anhand des Peakmusters ist zu entscheiden, ob neben PCB auch PCT oder PCBT in der Probe enthalten sind.
- Die Festlegung bestimmter Leitkongenere durch Ermittlung über vorgegebene experimentelle relative Retentionszeiten konnte nachvollzogen werden. Dabei ist das in der Norm vorgeschriebene GC-Temperaturprogramm einzuhalten. Die Zuordnung der Leitkongenere erwies sich jedoch aufgrund von Unterschieden im chromatographischen System als weniger praktikabel.
- Theoretisch ist es möglich, die Quantifizierung über jedes frei gewählte PCT- bzw. PCBT-Kongener eines technischen Gemisches vorzunehmen. Bei dieser Verfahrensweise ist es nicht notwendig, dass in der Norm vorgeschlagene GC-Temperaturprogramm zu nutzen. Einfacher ist, das für die PCB-Analytik routinemäßig eingesetzte Temperaturprogramm isotherm um 10 Minuten zu verlän-

gern, um Aroclor 5460 zu detektieren. In jedem Fall ist für die Identifizierung möglicher PCB-Ersatzstoffe und die Quantifizierung das gleiche GC-Programm zu verwenden.

- Zur Absicherung der Messergebnisse ist es sinnvoll, analog der E DIN EN 12766-3 drei Leitkongenere je technischen Gemisches auszuwählen und eine Mittelwertbildung vorzunehmen.
- Das Einfügen von Faktoren entsprechend dem prozentualen Anteil der Leitkongenere am Gesamtgehalt der technischen Gemische (% Abundance) ist überflüssig.

6.4 Bestimmung von PCT und PCBT in Abfall mittels GC-ECD

Da ein PCT- bzw. PCBT-kontaminierter Abfall nicht verfügbar war, wurde PCB-belastetes Altholz mit den technischen PCT-Gemischen Aroclor 5442 und Aroclor 5460 dotiert und über einen Zeitraum von 3 Monaten bei Raumtemperatur gealtert. Eine Dotierung des Altholzes mit einem technischen PCBT-Gemisch wurde nicht verfolgt, da das Gemisch in ausreichender Konzentration kommerziell nicht verfügbar war.

In Anhang 3 sind die Chromatogramme sowohl im Überblick als auch in Vergrößerung mit Kennzeichnung der zur Quantifizierung herangezogenen Peaks dargestellt.

Das Altholz wurde entsprechend der optimierten Prüfmethode (Abschnitt 4) aufbereitet und analysiert. Es wurde mittels ASE extrahiert und der Extrakt über Benzolsulfonsäure/Kieselgel-Kartuschen gereinigt. Analog zu den Ölproben (Abschnitt 6.3) zeigte die mit Aroclor 5442 dotierten Altholzproben nur eine sehr geringe Wiederfindung.

Daraufhin wurden die in Abschnitt 3.4 vorgestellten clean-up-Methoden getestet. Nur die Reinigung über Aluminiumoxid entsprechend ISO 10382 zeigte befriedigende Ergebnisse. Die Wiederfindungsrate beträgt 96 % (Tabelle 23).

Aufgrund der geringen Wiederfindungsrate des Aroclor 5442 nach der üblichen clean-up-Methode über Benzolsulfonsäure-Kieselgel-Kartuschen besteht die Gefahr, dass es im Chromatogramm übersehen wird. Für das technische PCT-Gemisch Arocolor 5460 erwies sich das clean-up über Benzolsulfonsäure/Kieselgel-Kartuschen als geeignet.

Das GC-Ofentemperaturprogramm wurde entsprechend den Angaben in Abschnitt 2.3.4. eingestellt. Da Aroclor 5460 quantifiziert werden sollte, wurde das Temperaturprogramm entsprechend den Schlussfolgerungen aus Abschnitt 6.2 um 10 Minuten isotherm verlängert.

Im Gegensatz zur E DIN EN 12766-3 wurden für die Quantifizierung drei Kalibrierlösungen im erwarteten Konzentrationsbereich hergestellt. Dazu wurden die technischen PCT-Gemische (Aroclor 5442, Aroclor 5460) eingesetzt, die kommerziell verfügbar sind.

Die Bestimmung des PCT- und PCBT-Gehaltes erfolgt durch Quantifizierung drei einzelner, frei wählbarer, über experimentelle relative Retentionszeiten zuordenbarer Leitkongenere der entsprechenden technischen Gemische. Die gewählten Leitkongenere sind aus den Chromatogrammen in Anhang 3 ersichtlich.

Bei der Wahl der Leitkongenere ist zu prüfen, ob die Gefahr von Koelutionen mit polychlorierten Biphenylen besteht. Gegebenenfalls sind andere Leitkongenere zu wählen. Für die reproduzierbare Peakzuordnung werden unter Zuhilfenahme von PCB 30 und PCB 209 die experimentellen relativen Retentionszeiten bestimmt.

Unter der Voraussetzung einer linearen Kalibrierfunktion gilt nachfolgende Gleichung, wobei jedem Leitkongener die Gesamtkonzentration des entsprechenden technischen Gemisches zugeordnet wurde.

$$\frac{A_{i,j}}{A_{St}} = a_{i,j} \cdot \frac{c_j}{c_{St}} + b_{i,j} \quad (6.2)$$

i, j - siehe Gleichung (6.1)

$A_{i,j}$ - Messwert des PCT-Leitkongeners i in Kalibrierlösung des technischen Gemisches j (Peakfläche oder Peakhöhe)

A_{St} - Messwert des internen Standards in Kalibrierlösung des technischen Gemisches j (Peakfläche oder Peakhöhe)

c_j - Konzentration der Kalibrierlösung des technischen Gemisches j

c_{St} - Konzentration des internen Standards in der Kalibrierlösung des technischen Gemisches j

$a_{i,j}$ - Steigung der Kalibriergeraden

$b_{i,j}$ - Achsenabschnitt der Kalibriergeraden auf der Ordinate

Der PCT- Gehalt wurde für jedes der 3 Leitkongenere von Aroclor 5442 und Aroclor 5460 einzeln entsprechend folgender Gleichung bestimmt:

$$w(PCT_i) = \frac{A_{i,j} - b_{i,j}}{a_{i,j}} \cdot \frac{m_{St}}{E} \quad (6.3)$$

i, j - siehe Gleichung (6.1)

$w(PCT_i)$ - PCT-Gehalt in der Probe in mg/kg, berechnet über ein Leitkongener i (bezogen auf das jeweilige technische Gemisch j)

$A_{i,j}, A_{St}$ - siehe Gleichung (6.2)

m_{St} - Masse des internen Standards, die der Probe zugefügt wurde, in g

E - Probeneinwaage in kg

$a_{i,j}, b_{i,j}$ - siehe Gleichung (6.2)

Die Ergebnisse für das dotierte Altholz sind in den Tabellen 23 - 26 ersichtlich, wobei in den Tabelle 23 und 25 die Einzelwerte für die Leitkongenere entsprechend E DIN EN 12766-3 und in Tabelle 24 und 26 die Ergebnisse bei Auswertung über 3 frei gewählte Leitkongenere dargestellt sind. Es wurden jeweils 4 Extraktionen durchgeführt.

Tabelle 23: Quantifizierung von polychlorierten Terphenylen des Aroclor 5442 nach clean-up über Aluminiumoxid – Auswertung über Leitkongenere entsprechend E DIN EN 12766-3

Theoretischer PCT-Gehalt	25,89 µg/g	100,0 %
PCT 5442-1	19,78 ± 0,55 µg/g	76,4 %
PCT 5442-2	20,96 ± 0,80 µg/g	81,0 %
PCT 5442-3	33,85 ± 0,74 µg/g	130,8 %
Mittelwert	24,86 ± 0,73 µg/g	96,0 %

Tabelle 24: Quantifizierung von polychlorierten Terphenylen des Aroclor 5442 nach clean-up über Aluminiumoxid – Auswertung über frei gewählte Leitkongenere

Theoretischer PCT-Gehalt	25,89 µg/g	100,0 %
PCT 5442-A	22,25 ± 0,75 µg/g	85,9 %
PCT 5442-B	25,19 ± 2,22 µg/g	84,6 %
PCT 5442-C	18,84 ± 0,97 µg/g	72,8 %
Mittelwert	21,01 ± 0,92 µg/g	81,2 %

Tabelle 25: Quantifizierung von polychlorierten Terphenylen des Aroclor 5460 nach clean-up über Benzolsulfonsäure/Kieselgel – Auswertung über Leitkongenere entsprechend E DIN EN 12766-3

Theoretischer PCT-Gehalt	33,90 µg/g	100,0 %
PCT 5460-1	32,11 ± 0,58 µg/g	94,7 %
PCT 5460-2	28,07 ± 4,80 µg/g	82,8 %
PCT 5460-3	26,38 ± 5,20 µg/g	77,8 %
Mittelwert	28,85 ± 3,53 µg/g	85,1 %

Tabelle 26: Quantifizierung von polychlorierten Terphenylen des Aroclor 5460 nach clean-up über Benzolsulfonsäure/Kieselgel – Auswertung über frei gewählte Leitkongenere

Theoretischer PCT-Gehalt	33,90 µg/g	100,0 %
PCT 5460-A	30,36 ± 1,89 µg/g	89,6 %
PCT 5460-B	30,66 ± 1,80 µg/g	90,5 %
PCT 5460-C	29,09 ± 2,10 µg/g	85,8 %
Mittelwert	30,04 ± 1,69 µg/g	88,6 %

Als Ergebnis für den Gehalt an Aroclor 5442 und Aroclor 5460 wurde der gemittelte Wert, errechnet über den Gehalt von 3 Leitkongeneren angegeben.

$$w(PCT_j) = \frac{1}{3} \cdot \sum_{i=1}^3 w(PCT_i) \quad (6.4)$$

$w(PCT_j)$ - PCT-Gehalt für ein technisches PCT-Gemisch j

$w(PCT_i)$ - PCT-Gehalt in der Probe in mg/kg, berechnet über ein Leitkongener i (bezogen auf das jeweilige technische Gemisch j)

Die Bestimmung des PCT-Gehaltes über Leitkongenere ist prinzipiell durchführbar. Wie aus Tab. 23 – 26 ersichtlich, ist die Streuung der Ergebnisse bei Quantifizierung über frei wählbare Leitkongenere geringer als bei Auswertung über die in der Norm festgelegten Leitkongenere. Diese Quantifizierungsmethode hat den Vorteil, dass individuelle chromatographische Gegebenheiten besser berücksichtigt werden. Man ist nicht an feste Leitkongenere gebunden, die möglicherweise nicht so gut zu integrieren sind wie andere Peaks. Die frei wählbaren Peaks sollten über den Retentionszeitbereich verteilt sein.

Die gewonnenen Ergebnisse beziehen sich auf ein mit technischen PCT-Gemischen dotiertes Material. Zur Auswertung konnten die gleichen technischen Gemische eingesetzt werden. Die vorgeschlagene Auswertemethode sollte auch für den realen Fall anwendbar sein, wenn Abfall „natürlich“ mit PCT kontaminiert ist. Anhand von unter-

schiedlichen Mischungsverhältnissen von PCB zu PCT ist in fortzuführenden Untersuchungen zu testen, ob die Quantifizierung über drei Leitkongenere ausreichend ist.

6.5 Bestimmung von PCT und PCBT in Abfall mittels GC-MS

Parallel zu den GC/ECD-Bestimmungen wurden Messungen mit dem GC/MSD durchgeführt. Beim Arbeiten im Scan-Mode sind die Peakmuster der technischen Gemische Aroclor 5442 und 5460 nicht mit dem ECD-Chromatogrammen vergleichbar. Während der Response beim ECD von der Anzahl der Chloratome im Molekül abhängt, bestimmt beim MSD die Fragmentierung den Response. Daraus folgt, dass die Leitpeaks, die zur Quantifizierung des ECD ausgewählt wurden, für den MS nicht zwangsläufig geeignet sind. Das technische Gemisch Aroclor 5442 besteht überwiegend aus tetrachlorierten PCT-Kongeneren, Aroclor 5460 aus octachlorierten PCT.

Der Response der technischen PCT-Gemische ist beim massenselektiven Detektor unterschiedlich und insbesondere beim Aroclor 5460 sehr gering. Eine Auswertung im Scan-Mode ist aufgrund der geringeren Empfindlichkeit nicht geeignet.

Für die Quantifizierung mittels GC/MSD wurden gut integrierbare Peaks ausgewählt, die die gleiche Massenzahl aufwiesen, um trotz des schlechten Response so empfindlich wie möglich messen zu können. Für das Arbeiten im SIM-Mode wurden für Aroclor 5442 drei Peaks mit den Massenzahlen der tetrachlorierten PCT-Kongenere 366 und 368 und für Aroclor 5460 drei Peaks der octachlorierten PCT mit den Massenzahlen 506 und 508 ausgewählt. Die Quantifizierung erfolgte über drei Kalibrierlösungen von technischen Gemischen. Das GC-Temperaturprogramm entsprach dem um 10 Minuten isotherm verlängerten PCB-Temperaturprogramm (Abschnitt 2.3.4).

Beim Aroclor 5460 ist der Response bei der dotierten Holzprobe auch im SIM-Mode so schlecht, dass eine Quantifizierung mit einem MSD nicht möglich war. Abschätzungen zeigten, dass bei einer Probeneinwaage von 2 g Holz Messungen im Grenzwertbereich von 50 mg/kg nicht zuverlässig durchführbar sind.

Die Ergebnisse der Bestimmung des Gehaltes an Aroclor 5442 zeigt Tabelle 27. Die Berechnung erfolgte analog zu den GC/ECD-Bestimmungen.

Tabelle 27: Bestimmung des Gehaltes an Aroclor 5442 mittels GC/MSD - Auswertung über frei gewählte Leitkongenere

Theoretischer PCT-Gehalt	25,89 µg/g	100,0 %
PCT 5442-1	25,95 ± 1,66 µg/g	100,2 %
PCT 5442-2	29,28 ± 1,17 µg/g	113,1 %
PCT 5442-3	27,56 ± 1,90 µg/g	106,4 %
Mittelwert	27,59 µg/g	106,6 %

Im Vergleich zu den GC/ECD-Ergebnissen liegen die Ergebnisse deutlich höher. Eine durchgängige Wiederfindungsrate > 100% deutet auf einen systematischen Fehler hin. Die Ursache könnte im schlechten Response liegen. In Anbetracht des Grenzwertes von 50 mg/kg als Summe PCB, PCT und PCBT ist generell der Einsatz eines GC/ECD dem GC/MSD vorzuziehen.

6.6 Zusammenfassung

Sollten PCT oder PCBT in Abfallproben enthalten sein, ist eine Bestimmung mittels GC/ECD empfehlenswert. Wesentlich ist das Erkennen dieser Substanzklassen im ECD-Chromatogramm. Während PCBT und die PCT des Aroclor 5442 vor dem internen Standard PCB 209 im Chromatogramm erscheinen, eluieren die PCT des Aroclor 5460 nach PCB 209. PCB 209 muss frei von Koelutionen sein. Bei Verdacht auf Anwesenheit von Aroclor 5460 ist das routinemäßig angewandte PCB- Temperaturprogramm um 10 Minuten isotherm zu verlängern.

Für die Bestimmung des Gehaltes an PCT ist mit Hilfe des jeweiligen technischen Gemisches zu kalibrieren, wobei mindestens drei Kalibrierpunkte empfohlen werden. Zur Quantifizierung sind mindestens drei frei wählbare, gut integrierbare Peaks auszuwählen. Die PCT-typenspezifische Gehaltsbestimmung erfolgt durch Mittelwertbildung.

Es kann nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden, ob es sich bei den ausgewählten Leitkongeneren um Einzelsubstanzen handelt, oder ob Koelutionen auftreten. Da aber die Auswertung über das entsprechende technische Gemisch erfolgt, sollte das nicht ins Gewicht fallen. Dabei wird vorausgesetzt, dass die Koelutionen durch das jeweilige technische Gemisch verursacht werden. In fortzuführenden Untersuchungen sollte untersucht werden, ob die Quantifizierung über drei Leitkongenere ausreichend ist.

Eine Bestimmung der PCT mittels GC/MS ist aufgrund des geringen Response schwierig. Bei geringen Probeneinwaagen (weniger als 5 g) sind insbesondere die PCT des Aroclor 5460 im Grenzwertbereich von 50 mg/kg schwer detektierbar.

Entsprechend der Definition der PCBAbfallV ist der PCB-Gesamtgehalt als Summe von PCB, PCT und PCBT anzugeben. Es ist sinnvoll, alle Substanzklassen in einem chromatographischen Lauf zu quantifizieren. Dafür ist nur ein GC/ECD geeignet.

Eine detaillierte Methodenbeschreibung zur Bestimmung von PCT bzw. PCBT neben PCB ist in Anhang 1-3 zu finden. Die Bestimmung von PCT bzw. PCBT ist ein Methodenvorschlag, der nicht abschließend validiert ist.

7 Polychlorierte Naphthaline

7.1 Einführung

Die Synthese von polychlorierten Naphthalinen (PCN) wurde erstmals 1833 von Laurent veröffentlicht. Um 1900 ließ Aylsworth den Einsatz von PCN zur Imprägnierung von Holz, Papier und Textilien patentieren. Im ersten Weltkrieg wurden die PCN insbesondere in Deutschland zur Imprägnierung von Papiereinlagen in Gasmasken verwendet [56]. Ihre Anwendung fanden die PCN in den gleichen Bereichen wie die PCB. Die Produktionsmenge der PCN lässt sich nur schwer abschätzen. Falandysz [59] geht von etwa 10 % der Produktionsmenge der PCB aus. Die Produktion technischer PCN verringerte sich Ende der 70er Jahre. Bis in die 90er Jahre hinein wurden technische PCN-Gemische eingesetzt [60].

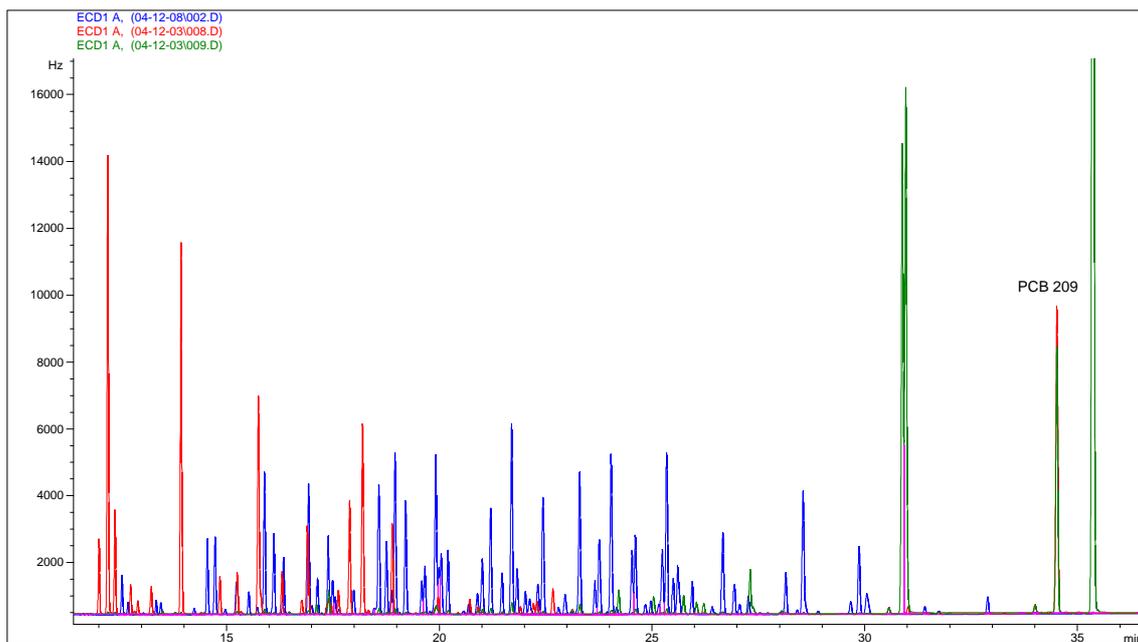


Abbildung 25: Retentionsverhalten von Clophen-Mix (blau), Halowax 1001 (rot) und Halowax 1051 (grün)

Bei der PCB-Analytik kommt es bei bestimmten Probenmatrices erfahrungsgemäß zu Koelutionen von polychlorierten Biphenylen und polychlorierten Naphthalinen (Abbildung 25). Dies rührt einerseits aus den gleichen Anwendungsbereichen von PCB- und PCN-haltigen technischen Gemischen her, findet seine Begründung aber auch in den ähnlichen chemischen Strukturen und Eigenschaften, folglich auch dem Retentionsver-

halten der Analyten. Diese Überlagerungen verfälschen jedoch die Ergebnisse von analytischen Untersuchungen. Um eine quantitative Aussage über den PCB-Gehalt einer Probe machen zu können, muss daher sichergestellt sein, dass die für die Quantifizierung des PCB-Gehaltes notwendigen PCB-Kongeneren frei von Koelutionen sind.

Falandysz^[59] verweist darauf, dass bereits in jedem technischen PCB-Gemisch polychlorierte Naphthaline enthalten sind, welche beim Herstellungsprozess technischer PCB-Gemische als Nebenprodukt anfallen. Im Mittel betrage ihr Anteil 0,0067 %, maximal 0,087 %. Yamashita et al.^[61] ergänzen, dass das Naphthalin bereits im technischen Biphenyl enthalten sei. Auch sie weisen Konzentrationen polychlorierter Naphthaline von 5,2 bis 730 µg/g (entspricht im Mittel 0,017 %) in technischen PCB-Gemischen nach. Im Vergleich mit vorangegangenen Analysen stellen sie jedoch stark differierende PCN-Gehalte in den PCB-Gemischen fest, welche sie mit veränderten Bedingungen bei der PCB-Synthese und möglichen Verlusten während der Lagerung begründen.

Das bei der PCB-Synthese anfallende Nebenprodukt PCN kann somit mit einer Größe < 0,1 % angenommen werden, einer für die praktizierende Umweltanalytik zu vernachlässigende Größe.

7.2 Trennmethode aus der Literatur

Für die Trennung polychlorierter Biphenyle und polychlorierter Naphthaline finden sich in der Literatur eine Vielzahl an Verfahrensbeschreibungen.

Holmes und Wallen^[62] beschreiben ein Verfahren, das auf der Oxidation der polychlorierten Naphthaline mit Chromtrioxid beruht, wohingegen sich PCB-Kongeneren resistent verhalten. Die sich anschließende GC-Analyse brachte ausschließlich PCB-Peaks hervor, die polychlorierten Naphthaline waren vollständig oxidiert. Brinkmann und Reymer^[63], sowie Brinkman et al.^[64] verweisen darauf, dass bei der Reaktion von polychlorierten Biphenylen mit Chromtrioxid Verluste an gering chlorierten PCB-

Kongeneren festgestellt wurden. Holmes und Wallen wandten ihre Methode lediglich für höherchlorierte Biphenyle an.

Hutzinger et al. ^[65] beschreiben zwei Methoden, polychlorierte Biphenyle und polychlorierte Naphthaline durch Perchlorierung zu trennen. Zimmerli ^[66] vollzieht die Trennung von PCB und PCN mit Hilfe eines Palladium-Katalysators. Bei der Reaktion werden polychlorierte Biphenyle in Biphenyl, polychlorierte Naphthaline (unvollständig) in Naphthalin umgewandelt. Cooke et al. ^[67] bewerten diese Methode als unkontrollierbar und unzuverlässig und weisen ihrerseits die vollständige Reduktion zu Biphenyl und Naphthalin nach.

Der Nachteil der bisher aufgeführten Verfahren besteht darin, dass die Information der chemischen Zusammensetzung der polychlorierten Biphenyle und/oder polychlorierten Naphthaline verloren geht. Ins Blickfeld fallen somit Methoden, bei denen die chemische Zusammensetzung erhalten bleibt.

Haglund et al. ^[68] zeigen, dass die Trennung polychlorierter Biphenyle und polychlorierter Naphthaline mittels Gelpermeationschromatographie möglich ist. Die Trennung erfolgt hierbei mittels einer hochauflösenden GPC-Säule, die mit einem Polystyrol-Divinylbenzol Copolymer gefüllt ist. Als Lösemittel zeigt Tetrahydrofuran (THF) die günstigsten Trenneigenschaften.

Stalling et al. ^[69] stellen eine Methode vor, die auf der Säulenchromatographie an „Carbon foam“ beruht. Er trifft jedoch keine differenzierten Aussagen zur Herstellung des Adsorbens. Yamashita et al. ^[61] verwenden eine mit Silicagel sowie einem Gemisch aus Silicagel und Aktivkohle, gefüllte Chromatographiesäule. Die polychlorierten Biphenyle werden mit Hexan und Dichlormethan / Hexan eluiert. Anschließend wird die Säule gewendet und die polychlorierten Naphthaline werden mit Toluol eluiert. Während der durchgeführten Untersuchungen lag die Wiederfindungsrate von PCB und PCN zwischen 80 und 100 %. Ein weiteres Verfahren zur Säulenchromatographie mit Aktivkohle beschreiben Athanasiadou et al. ^[70].

Concejero et al. ^[71], Krokos et al. ^[72], Loos et al. ^[73], sowie die EPA-Methode 1613 ^[74] stellen Trennmethode für die Abtrennung von polychlorierten Biphenylen, polychlorierten Dioxinen und polychlorierten Furanen vor. Auch diese Verfahren beruhen auf der Säulenchromatographie mit Aktivkohle bzw. Aluminiumoxid.

7.3 Durchgeführte Untersuchungen

7.3.1 Untersuchung der technischen PCN-Gemische (Halowaxe)

Um die Möglichkeiten der gaschromatographischen Trennung der technischen PCN-Gemische von den ebenfalls technischen Gemischen der PCB zu testen, wurden alle verfügbaren technischen PCN-Gemische (Halowax 1000, 1001, 1099, 1013, 1014, 1051) analysiert. Die Substanzen wurden unter den GC-ECD- bzw. GC-MSD-Bedingungen gemessen, wie sie in Abschnitt 2.3.4 dargestellt sind. Außerdem wurden technische PCB-Gemische (Clophen A30, A40, A50, A60) analysiert.

Sowohl die PCB als auch die PCN chromatographieren über einen breiten Retentionszeitbereich, der sich überlagert. Allerdings lässt sich mit Sachkunde und Erfahrung anhand des Fingerprints im ECD-Chromatogramm bzw. TIC-Chromatogramm des GC/MS erkennen, ob das typische PCB-Muster durch andere Substanzen überlagert ist.

Tabelle 28: Retentionszeiten und chemische Zusammensetzung der PCN

Halowax	RT-Bereich	Hauptkongenere
1000	9 - 19 min	82 % Mono-, 14 % Di-CN
1001	13 - 28 min	39 % Tri-, 52 % Tetra-CN
1099	13 - 28 min	36 % Tri-, 54 % Tetra-CN
1013	13 - 37 min	13 % Tri-, 56% Tetra-CN
1014	13 - 37 min	16% Tetra-, 59 % Penta-, 19% Hexa-CN
1051	30 - 43 min	15 % Hepta-, 80 % Octa-CN
PCB	15 - 41 min	Tri- bis Decachlorbiphenyl

Mittels GC-MSD wurden die Halowaxe hinsichtlich ihres Retentionsverhaltens und ihrer chemischen Zusammensetzung untersucht (Tabelle 28).

Anhand eines Kabelshredders, bei dem das PCB-Muster deutlich durch PCN gestört ist (Kabel verschiedener Herkunft, Spotttestmaterial), wurden vergleichende Untersuchungen mit dem GC-ECD und dem GC-MSD durchgeführt. Beim GC-ECD wurde mit zwei gaschromatographischen Säulen unterschiedlicher Polarität gearbeitet. Zur Absicherung der Ergebnisse wurde die Probe nach der Standardadditionsmethode mit drei Kalibrierlösungen unterschiedlicher Konzentration aufgestockt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 29 zusammengefasst. Die Messungen erfolgten unter den GC-Bedingungen entsprechend Abschnitt 2.3.4.

Tabelle 29: Bestimmung des PCB-Gehaltes eines Kabelshredders (Spotttestprobe) mit ECD und MSD, verschiedenen Säulen und Standardaddition

PCB	GC-ECD	GC-ECD	GC-ECD	GC-ECD	GC-MSD
in mg/kg	HT8	HT8	BP10	BP10	HT8
		Std.addition		Std.addition	
28	1,245	0,965	1,084	0,917	0,894
52	Koelution	Koelution	0,906	0,740	0,674
101	1,173	0,862	0,911	0,837	0,976
153	1,068	0,833	1,154	0,825	0,989
138	0,937	0,917	1,575**	1,099	0,894
180	0,445	0,344	0,481	0,285	0,501
Σ6 PCB	4,868*	3,921*	6,112	4,703	4,928

*) ohne PCB 52

**) PCB 138 + PCB 163

Unter den gewählten Messbedingungen mit einem Trägergasfluss von 1 ml/min für GC-ECD war PCB 52 auf der unpolaren HT-8-Säule durch Halowax-Komponenten im Chromatogramm sichtbar gestört. Eine Änderung des Säulenflusses auf eine Flussrate von 2 ml/min bewirkte, dass PCB 52 auf der HT-8 besser zu trennen war. Dafür ließ

sich PCB 101 nicht mehr vom koelueierenden PCN-Kongener trennen. Die Auswertung auf der polaren BP-10 zeigte ein besseres Trennverhalten von PCB- und PCN-Komponenten. Hier lassen sich hingegen PCB 28 und 31 bzw. PCB 138 und 163 nur sehr schlecht trennen.

Neben dem Standardadditionsverfahren ist es prinzipiell möglich, PCN und PCB während der GC-Messung zu trennen, indem entweder mit zwei Säulen unterschiedlicher Polarität oder mit einer Säule (schwach polar) und variierendem Trägergasfluss gearbeitet wird. Je PCB-Kongener ist zu entscheiden, welcher GC-Lauf zur Auswertung herangezogen wird.

Es ist zu beachten, dass die getroffenen Aussagen zur Trennung von PCB- und PCN-Kongeneren immer in Abhängigkeit der Konzentration beider Komponenten zu sehen sind. So haben unterschiedliche Konzentrationsverhältnisse, und damit unterschiedliche Peakverhältnisse, auch unterschiedlichen Einfluss auf die chromatographischen Trennmöglichkeiten.

Tabelle 30: Vergleich der Massenspuren von ^{13}C PCB und PCN

Masse	Substanz	Fragment	relat. Höhe
196	^{13}C - Monochlorbiphenyl	M+2+	100 %
	Dichlornaphthalin		
302	Pentachlornaphthalin	M+2+	64 %
	^{13}C -Tetrachlorbiphenyl	M+	78 %
336	Hexachlornaphthalin	M+2+	80 %
	^{13}C -Pentachlorbiphenyl	M+	62 %
370	Heptachlornaphthalin	M+2+	96 %
	^{13}C -Hexachlorbiphenyl	M+	52 %

Besser geeignet zur Quantifizierung von PCB in Anwesenheit von PCN ist der Einsatz eines MSD, wobei eine Quantifizierung mittels MSD im Spurenbereich nur im SIM-Mode, das heißt auf definierten Massenspuren der Fragmentionen sinnvoll ist. Native

PCB und PCN bilden keine Hauptfragmente mit gleicher Massenzahl. Vergleicht man die Massenspuren der ^{13}C PCB mit denen der PCN ist dies nicht der Fall (Tabelle 30).

Folglich ist der Einsatz von ^{13}C -PCB-Isotopen bei Anwesenheit von polychlorierten Naphthalinen nicht sinnvoll. Die Quantifizierung kann nur über PCB 209 erfolgen.

7.3.2 Versuche zur chemischen Abtrennung der PCN von den PCB

Die Versuche zur Trennung der technischen Gemische der PCN und PCB wurden anhand eines Gemisches von Halowax 1001 und Clophen A 50 durchgeführt. Folgende Varianten wurden getestet:

- clean-up über eine kombinierte Benzolsulfonsäure-Kieselgel-Kartusche
- zusätzliche Behandlung des Eluats mit konzentrierter Schwefelsäure
- clean-up über NH_2 -Aminopropyl- und CN-Cyanopropyl-Kartuschen
- clean-up über eine Aluminiumoxid-Säule (25 g) und fraktionierte Elution mit Hexan und Hexan / Dichlormethan
- HPLC bei Verwendung einer Kieselgel 60-Säule; Elution mit Hexan bzw. Hexan (97 %) / Dichlormethan (3 %)
- Dünnschichtchromatographie - verschiedene Trennsysteme:
 - Glasplatte mit Kieselgel 60; Laufmittel Hexan, Cyclohexan und Toluol
 - Glasplatte mit Aluminiumoxid; Laufmittel Hexan
 - RP 18 Platte; Laufmittel Methanol

Alle getesteten Varianten führten nicht zum Erfolg. Es wurde keine Abtrennung der polychlorierten Naphthaline von den PCB erreicht.

7.3.3 Säulenchromatographie an Aktivkohle

Ausgangspunkt weitergehender Untersuchungen zur Trennung von PCB und PCN waren die Beschreibungen von Yamashita et al. ^[61] und der EPA-Methode 1613 ^[74].

Für erste Untersuchungen wurden Aktivkohle Darco G-60 (Aldrich, 100 mesh) und Kieselgel (Merck, 230 - 400 mesh), wie Yamashita et al. sie benutzten, angewandt. Das in der Literaturquelle angegebene Mischungsverhältnis von 20:1, sowie die Mischungsverhältnisse 1:1 und 1:20 wurden untersucht. Aufgrund der jeweils sehr dichten Packung des Chromatographiematerials zeichnete sich ab, dass ohne Zuhilfenahme weiterer Pumpentechnik kein optimaler Lösemittelfluss und kein positives Trennergebnis erreicht werden konnte. Die Methode erwies sich als nicht geeignet.

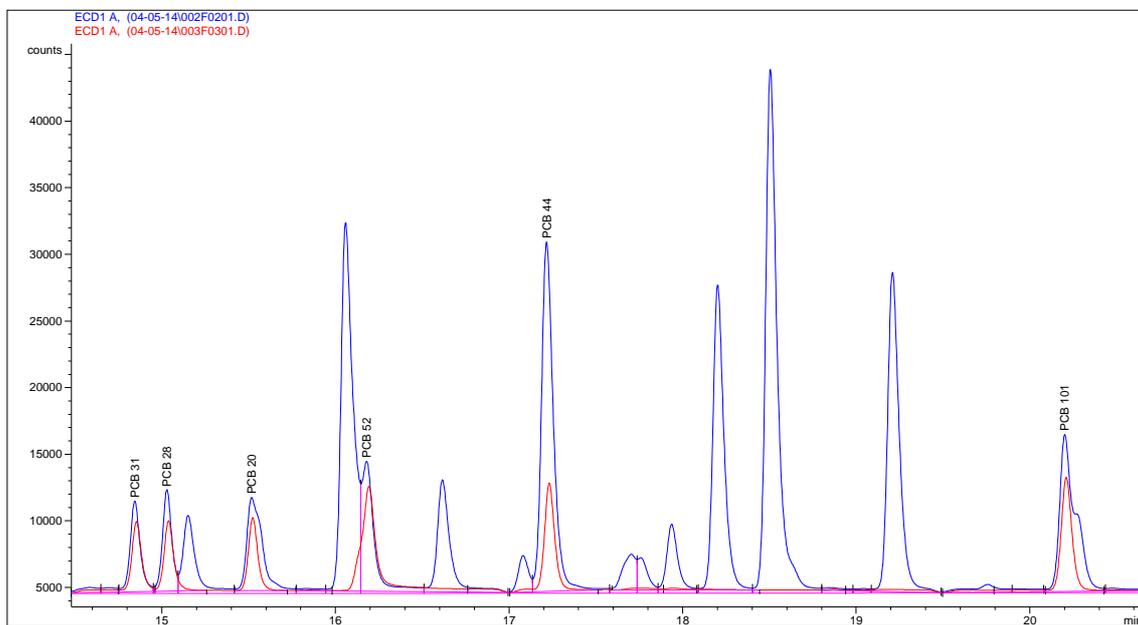


Abbildung 26: PCB/PCN-Gemisch vor (blau) und nach (rot) dem Aktivkohle-clean-up (Carbopack C : Celite 545-AW (1:1)) / eluiert mit 25 ml Cyclohexan; PCB 31 bis PCB 101

Die in der EPA-Methode 1613 angegebenen Adsorbenzien wurden in nachfolgenden Untersuchungen getestet. Aktivkohle Carbopack C (Supelco, 80 - 100 mesh) und Kieselgur Celite 545-AW (Supelco) wurden im empfohlenen Mischungsverhältnis von 9:41, sowie in weiteren Mischungsverhältnissen untersucht. Eine Glassäule (Innendurchmesser: 0,9 cm, Länge: 31 cm) wurde mit Glaswolle, dem jeweiligen Adsorbentgemisch und wieder Glaswolle gepackt. Die Säule wurde mit 20 ml Cyclohexan konditioniert. Ein Gemisch aus dem PCB-Standard NE-USL 100 (Promochem) und dem technischen PCN-Gemisch Halowax 1099 (Promochem) wurde auf die Säule gegeben und anschließend mit Cyclohexan eluiert. Die gaschromatographische Analyse erfolgte

mittels GC- μ ECD. Die besten Trennergebnisse wurden bei einem Mischungsverhältnis von Aktivkohle : Kieselgur (1:1) erreicht.

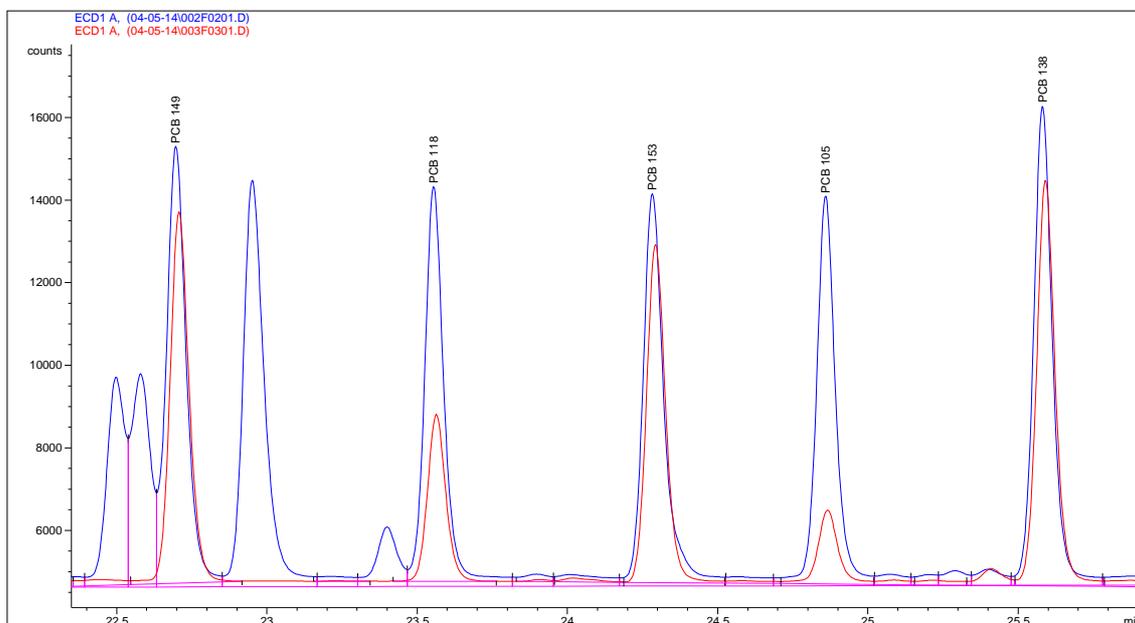


Abbildung 27: PCB/PCN-Gemisch vor (blau) und nach (rot) dem Aktivkohle-clean-up (Carbo-pack C : Celite 545-AW (1:1)) / eluiert mit 25 ml Cyclohexan; PCB 149 bis PCB 138

Die Abbildungen 26 und 27 stellen den Effekt der Abtrennung der PCN sehr deutlich dar. Lediglich PCB 52 wird weiterhin leicht von einer Störkomponente begleitet.

Die Wiederfindung der PCB-Kongenerere nach dem clean-up konnte zwischen 90 % und 107 % nachgewiesen werden (Tabelle 31). Bereits nach 20 ml Elutionsvolumen sind die meisten PCB vollständig eluiert. PCB 118 und PCB 105 (mono-ortho PCB) eluieren später. Für ihre Bestimmung ist ein größeres Elutionsvolumen erforderlich.

In weiteren Untersuchungen wurde die Anwendung der optimierten clean-up-Methode an einer Abfallmatrix erprobt. Das für die Untersuchungen zur Verfügung stehende PCN-belastete Kabelmaterial wurde mittels Ultraschalltechnik extrahiert und der Extrakt anschließend über eine Benzolsulfonsäure-Kieselgel-Kartusche vorgereinigt. Der so erhaltene Extrakt wurde auf die vorgereinigte Aktivkohlesäule gegeben und mit 20 ml Cyclohexan eluiert. Hierbei zeigte sich, dass entgegen dem Verhalten der Analyten

in den Standardlösungen weiter polychlorierte Naphthaline im ECD-Chromatogramm sichtbar waren. Durch das wiederholte Aufbringen des bereits über Aktivkohle gereinigten Extraktes des Kabelmaterials auf eine neue Aktivkohlesäule konnte kein besserer Trenneffekt erzielt werden.

Tabelle 31: PCB-Wiederfindung nach dem Aktivkohle-clean-up (Carbopack C : Celite 545-AW (1:1))

Wiederfindung	1-10 ml	11-20 ml	21-30 ml	31-40 ml	Summe
PCB 18	92,1%	15,0%	0,0%	0,0%	107,0%
PCB 31	85,1%	14,7%	0,0%	0,0%	99,8%
PCB 28	77,7%	20,6%	3,3%	0,0%	101,6%
PCB 52	84,5%	14,3%	0,0%	0,0%	98,8%
PCB 44*	30,0%	4,3%	0,0%	0,0%	34,3%
PCB 101*	50,8%	7,4%	0,0%	0,0%	58,2%
PCB 149	87,2%	12,5%	0,0%	0,0%	99,7%
PCB 118	18,7%	66,4%	13,5%	0,0%	98,6%
PCB 153	80,9%	10,9%	0,0%	0,0%	91,9%
PCB 105	0,0%	38,2%	42,4%	9,3%	89,9%
PCB 138	86,5%	12,4%	0,0%	0,0%	98,9%
PCB 180	87,3%	12,3%	0,0%	0,0%	99,6%
PCB 170	87,3%	12,3%	0,0%	0,0%	99,5%
PCB 194	86,3%	12,2%	0,0%	0,0%	98,6%
PCB 209	90,1%	13,3%	0,7%	0,0%	104,0%

* PCB 44 und PCB 101 - die geringe Wiederfindung resultiert aus der Störung der Originallösung durch polychlorierte Naphthaline

Neben den selbst gepackten Aktivkohlesäulen kamen auch Fertigkartuschen (Super-clean ENVI-Carb, Supelco) zum Einsatz. Es wurde ein Gemisch aus dem PCB-Standard NE-USL 100 (Promochem) und dem technischen PCN-Gemisch Halowax 1099 (Promochem) aufgegeben. Die PCN wurden zwar auf der Säule festgehalten., jedoch kann diese Methode aufgrund der schlechten Wiederfindungsraten für PCB von maximal 80 % nicht empfohlen werden.

7.4 Zusammenfassung

Im Rahmen des Projektes wurden in einigen Kabelshreddermaterialien polychlorierte Naphthaline nachgewiesen. Durch einzelne PCN-Kongenere kann es zu Koelutionen mit den sechs zu quantifizierenden PCB-Kongeneren kommen. Wesentlich ist, diese Koelutionen anhand des PCB-Peakmusters im ECD-Chromatogramm zu erkennen, damit es nicht zu falsch positiven Ergebnissen kommt. Dies erfordert den Einsatz von geschultem und erfahrenem Personal.

Eine Trennung der PCN von den PCB während des clean-up-Schrittes ist nur bei technischen Gemischen mittels Aktivkohle-Celite-Säulen, nicht aber bei der Kabelshreddermatrix gelungen. Weitere Untersuchungen wurden aus Kostengründen (je Probe ca. 20 €) nicht durchgeführt.

Eine Trennung der Komponenten gelingt unter folgenden Bedingungen:

- Standardadditionsverfahren
- Einsatz von zwei GC-Säulen unterschiedlicher Polarität - in Abhängigkeit der GC-Bedingungen muss entschieden werden, welches Kongener mit welcher Säule quantifiziert wird
- Variation des Trägergasflusses - zwei GC-Läufe mit unterschiedlichem Fluss notwendig - in Abhängigkeit der GC-Bedingungen muss entschieden werden, welches Kongener mit welchem Trägergasfluss quantifiziert wird
- Einsatz eines GC-MS

8 Maßnahmen der Qualitätssicherung

8.1 Aspekte der Qualitätssicherung bei der PCB-Analytik

Die Analytik der polychlorierten Biphenyle basiert auf der Quantifizierung bestimmter PCB-Kongenerer aus den technischen Gemischen, in denen theoretisch 209 Kongenerer enthalten sein können und praktisch 150 Einzelsubstanzen bisher nachgewiesen wurden. Berücksichtigt man noch das parallele Auftreten von Monomethyltetrachlordiphenylmethanen (Ugilec 141 - 69 mögliche Einzelverbindungen ^[10]) und polychlorierten Terphenylen (8557 mögliche Einzelverbindungen ^[4]), die im ungünstigen Fall bei Abfallproben auftreten können, wird deutlich, dass neben den im Folgenden dargestellten gerätetechnischen Voraussetzungen vor allem qualifiziertes und erfahrenes Personal vorhanden sein muss.

Gerätetechnische Voraussetzung	QM-Maßnahme
Gaschromatograph mit ECD	regelmäßige Funktionskontrolle Messung des ECD-Signals
<i>alternativ</i>	
Gaschromatograph mit MS	regelmäßige Funktionskontrolle Tunekontrolle
GC-Kapillarsäule - schwach polar Empfehlung: Länge: 50 m Innendurchmesser: max. 0,32 mm Filmdicke: 0,1 µm bis 0,5 µm	Trennung folgender PCB-Kongenerer muss gewährleistet sein: PCB 28/31, 118/149, 138/163
bei ECD	Peakzuordnung über relative Retentionszeit Empfehlung: Absicherung der Ergebnisse mit zweiter, mittelpolarer GC-Kapillarsäule

bei MS

Peakzuordnung über relative Retentionszeit
Arbeiten im SIM (MID) Mode
zwei Massenspuren je Chlorierungsgrad

Kalibrierung

Kalibrierlösung

Verwendung zertifizierter Lösungen oder
Herstellung aus Feststoffen (ggf. Überprüfung
der Reinheit mit GC/FID)

alternativ:

Bei Einsatz nicht zertifizierter Lösungen
sind diese auf zertifizierte Lösungen
rückzuführen; Anschlussmessungen bei
Herstellung neuer Kalibrierlösung

Einsatz von internem Standard

Kontrolle, dass interner Standard nicht in
Probe enthalten ist

Anschlussmessungen bei Herstellung neuer
Lösung für internen Standard

Empfehlung:

PCB 209 als interner Standard

PCB 30 zur Bestimmung der relativen Re-
tentionszeit (optional)

Grundkalibrierung

Fünf Punkte mit äquidistantem Abstand
innerhalb des linearen Bereichs des Detek-
tors

Erstellung bei Etablierung der Methode,
nach Reparaturen, größeren Wartungen und
wenn messtägliche Überprüfung es erfor-
dert

Messtägliche Kalibrierung	<p>Überprüfung der Grundkalibrierung mit zwei Messpunkten im Bereich von 20% und 80% der Grundkalibrierung</p> <p><i>alternativ:</i></p> <p>Messtägliche Kalibrierung mit mindestens fünf Punkten - für MS empfohlen</p>
Extraktion und clean-up	<p>Überprüfung der PCB-Freiheit der Lösungsmittel, clean-up-Materialien, etc. - Durchführung einer Blankprobenaufbereitung, z.B. mit Seesand</p> <p>Je zu analysierende Probe mindestens eine Doppelbestimmung (beginnend mit Einwaage)</p> <p>Zugabe des internen Standards vor der Extraktion</p>
Kontrollkarten	<p>Führen von Kontrollkarten</p> <p>insbesondere Mittelwertkontrollkarten für mindestens zwei ausgewählte PCB anhand einer Kontrolllösung</p> <p>Anmerkung:</p> <p>Verwendung der Kontrolllösung zur Überprüfung der Grundkalibrierung</p>

Die aufgelisteten QM-Maßnahmen sind Forderungen, die sich in anderen Normen zur Bestimmung von PCB (DIN ISO 10382 für Boden ^[35], EN 12766-1 + 2 für Öle ^{[18], [19]} und DIN 38407-3 für Wasser ^[36]) bewährt haben. Es sind Minimalforderungen, die durch die Anforderungen des Fachmoduls Abfall (im folgenden beschrieben) ergänzt werden müssen.

8.2 Anforderungen des Fachmodul Abfall

Mit Unterzeichnung der Verwaltungsvereinbarung durch die Umweltminister der Bundesländer über den Kompetenznachweis und die Notifizierung von Prüflaboratorien und Messstellen im gesetzlich geregelten Umweltbereich sollten Laboratorien, die Untersuchungen im Rahmen der PCB/PCT-Abfallverordnung ^[8] durchführen, notifiziert sein. Die Anforderungen an die Qualität von Untersuchungsstellen ist im Fachmodul Abfall festgelegt ^[76]. Diese entsprechen den Anforderungen an akkreditierte Laboratorien entsprechend DIN EN ISO/IEC 17025. Zusätzlich gelten die AQS-Merkblätter der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) ^[77]. Es wird im Fachmodul Abfall expliziert auf die Einhaltung folgender Qualitätssicherungs- und Kontrollmaßnahmen hingewiesen:

- problemorientierte Kalibrierung
- Blindwertüberprüfungen
- Mehrfachbestimmungen
- Überprüfung der Wiederfindung
- Kontrolle mit zertifizierten Standards
- Kontrollkartenführung (LAWA-AQS-Merkblatt A-2)
- Plausibilitätskontrollen (LAWA-AQS-Merkblatt A-4)

Bei der problemorientierten Kalibrierung für PCB ist neben den unter 8.1 genannten Forderungen vor allem zu berücksichtigen, dass die sechs zu quantifizierenden PCB in sehr unterschiedlichen Konzentrationen (z.B. Faktor 50) in einer Probe enthalten sein können. Da kommerzielle Standards die PCB-Kongenere fast immer in gleichen Konzentrationen beinhalten, ist darauf zu achten, dass alle Messpunkte innerhalb des kalibrierten Bereichs liegen und es unter Umständen sinnvoll ist, unterschiedliche Kalibrierbereiche für verschiedene Kongenere zu wählen.

Entsprechend der Forderung nach Mehrfachbestimmungen sind mindestens Doppelbestimmungen je Probe, ausgehend von der Einwaage, durchzuführen. Unter der Voraussetzung, dass die Einzelergebnisse nicht mehr als 20 %, bezogen auf den kleineren

Wert, differieren, ist der arithmetische Mittelwert anzugeben. Bei größeren Abweichungen sollte eine weitere Analyse durchgeführt werden.

Zur Überprüfung der Wiederfindung ist z.B. Seesand mit einem PCB-Standard zu dotieren und nach Extraktion und clean-up zu quantifizieren. Die Wiederfindungsrate sollte zwischen 80 % und 110 % liegen. Beim Arbeiten mit internem Standard, wie es das vorgestellte Prüfverfahren fordert, ist die Bestimmung der Wiederfindungsrate nur bei der Etablierung der Methode im Rahmen der Verifizierung erforderlich.

Im AQS-Merkblatt A-2 „Kontrollkartenführung“ werden eine Reihe von Kontrollkarten vorgestellt, wobei für Multiparameterverfahren wie der Gaschromatographie nicht festgeschrieben wird, welche Kontrollkarten zu führen sind. Für die Routineanalytik von PCB in Abfall sollte das Führen von Mittelwertkontrollkarten für ausgewählte PCB obligatorisch sein. Dafür können die zwei Lösungen zur messtäglichen Überprüfung der Grundkalibrierung genutzt werden. Blindwert-Kontrollkarten sind nicht relevant und Wiederfindungsraten-Kontrollkarten müssen bei Verfahren, bei denen über das Gesamtverfahren kalibriert wird, ebenfalls nicht geführt werden. Entsprechend dem AQS-Merkblatt A-4 „Plausibilitätskontrolle“ sind für Aussagen zur Plausibilität von Messergebnissen im Bereich der PCB-Abfallanalytik folgende Angaben zu berücksichtigen:

- Informationen über den Anlass der Untersuchung
- Herkunft und Art der Probenahme
- ggf. erwartete Werte im Rahmen von Überwachungen (z.B. Kabelzerlegerefirmen)
- Auswertung der Chromatogramme:
Erkennung des PCB-Peakmusters, Beachtung des Auftretens von Koelutionen mit anderen Substanzklassen wie polychlorierten Naphthalinen, Ugilecs oder PCT, die zu falsch positiven Befunden führen können

Letztgenannter Punkt unterstreicht die Forderung bezüglich der personellen Voraussetzungen an die Untersuchungsstelle. Sie darf nur von einer fachlich qualifizierten Person

mit mindestens dreijähriger Berufserfahrung in der entsprechenden Analytik geleitet werden und darüber hinaus müssen die Untersuchungen von ausgebildeten Fachkräften, die regelmäßig geschult werden, durchgeführt werden.

Die Kompetenz kann bei Vorliegen grober Mängel nicht bestätigt bzw. aberkannt werden. Kriterien sind:

- unzureichendes Qualitätsmanagementhandbuch
- fehlende Standardarbeitsanweisungen
- unzureichende personelle, räumliche oder apparative Ausstattung
- nicht erfolgreiche oder Nichtteilnahme an zwei der jeweils letzten drei von der Notifizierungsstelle vorgeschriebenen Ringversuche
- unzureichende interne analytische Qualitätssicherung, wie:
 - fehlende Dokumentation interner Audits
 - fehlende regelmäßige Kontrollanalysen (Kontrollkartenführung)
 - fehlende Ermittlung der Verfahrenskenndaten

8.3 Validierung

Ziel der Validierung ist entsprechend DIN EN ISO 8402 (1995) der Nachweis, dass mit einem Prüfverfahren die vorgegebene, spezifische Prüfaufgabe zu erfüllen ist.

Ausgehend von dieser Definition versteht man für Prüf- und Untersuchungsverfahren in der Chemie unter Validierung den dokumentierten Nachweis und die Absicherung, dass mit einem Prüfverfahren die Richtigkeit und Präzision der Messergebnisse nach dem Stand der Analytik gewährleistet ist.

Neben der genauen Beschreibung der durchzuführenden Arbeitsschritte der Herstellung einer homogenen Laborprobe, der Extraktion und des clean-up sowie der eigentlichen analytischen Bestimmung müssen Aussagen zur Richtigkeit, Präzision und Robustheit gemacht werden. Zur Leistungsbewertung des Analysenverfahrens müssen die Nach-

weis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen festgelegt sowie Aussagen zum Linearitätsbereich der Kalibrierfunktion getroffen werden.

Die Validierung des erarbeiteten Prüfverfahrens zur Bestimmung von PCB in festen Matrices wurde anhand der Matrix Kabelshredder durchgeführt. Unter dem Punkt Robustheit wird auf den Einfluss der Matrix von anderen Abfallarten eingegangen.

8.3.1 Richtigkeit, Präzision und Robustheit

8.3.1.1 Richtigkeit

Die Richtigkeit eines Analysenverfahrens ist die qualitative Bezeichnung für systematische Abweichungen des erhaltenen Analyseergebnisses vom wahren Wert des Analytgehalts. Dieser ist aber bei natürlich kontaminierten Proben nicht bekannt, so dass man keine Absolutaussagen treffen kann. Zertifizierte Matrix-Referenzmaterialien (ZRM) und Ringversuche können bei der Abschätzung von systematischen Abweichungen hilfreich sein. Für die Bestimmung von PCB in den untersuchten Abfallmatrices waren keine ZRM verfügbar.

Um dennoch systematische Fehler auszuschließen, wurden folgende Untersuchungen durchgeführt:

- Überprüfung der Extraktion – Wiederfindungsrate des Kalibrierstandards
- Überprüfung des clean-up - Wiederfindungsrate des Kalibrierstandards
- Standardaddition bei realen Proben

Die Wiederfindungsraten der Kongenere des Kalibrierstandards lagen sowohl nach Extraktion (Dotierung von Seesand) als auch nach clean-up im Bereich von 95 - 105 %. Unter Berücksichtigung der Standardabweichung der Wiederholinjektion des Kalibrierstandards von maximal 5 % kann festgestellt werden, dass bei der Probenvorbereitung keine Verluste des Analyten auftreten. Die Ergebnisse beziehen sich auf GC/ECD-Messungen.

Das Verfahren der Standardaddition wurde bei einem Shreddermaterial getestet, bei dem es zu Koelutionen bedingt durch die Anwesenheit von polychlorierten Naphthalinen kommt. Die Ergebnisse sowie Paralleluntersuchungen mit GC/MS sind in Kapitel 7 behandelt. Als Fazit lässt sich feststellen, dass bei Verdacht von Koelutionen zur Absicherung der Ergebnisse mindestens einer der folgenden Arbeitsschritte durchzuführen ist:

- Untersuchungen mit einem GC/MS - Trennung der Koeluenten über verschiedene Massenspuren

wenn nur GC/ECD verfügbar:

- Untersuchung mit einer zweiten GC-Säule unterschiedlicher Polarität
- Standardaddition
- Variation der Trägergas-Flussrate

Die Wirksamkeit der einzelnen Verfahren wird maßgeblich durch die vorliegende Matrix bestimmt und kann bei differierenden Matrices unterschiedlich sein. Bei den durchgeführten Untersuchungen hat sich der Einsatz eines GC/MS (Matrix darf nicht ölhaltig sein) als geeignet erwiesen. Der zeitliche Mehraufwand ist vertretbar. Die Trennung PCB/PCN kann an Testmischungen (technische PCB-Gemische + technische PCN-Gemische) überprüft werden.

Unabhängig von der Matrix ist grundsätzlich mit einem internen Standard zu arbeiten, wobei bei den durchgeführten Methodenvergleichen immer über das Gesamtverfahren kalibriert wurde. Unter der Voraussetzung des chemisch und chromatographisch ähnlichen Verhaltens von Analyt und internem Standard lassen sich systematische Fehler ausgleichen.

Zur Einschätzung der Kompetenz von Laboratorien und der Richtigkeit der Prüfverfahren dienen Ringversuche. Das BAM-Laboratorium I.22 hat an einem Ringversuch „PCB in Kabeln“, in dem die validierte Methode von insgesamt 25 Teilnehmern getestet werden sollte, teilgenommen.

Tabelle 32: Ergebnisse des 2. Ringversuchs „Bestimmung von PCB in Kabelgranulaten“ - Messungen mit GC/ECD und GC/MSD

Probe A

Name	Einheit	x	x _i (ECD)	S _R	Z-Score
PCB 28	mg/kg	0,109	0,143	0,036	0,942
PCB 52	mg/kg	0,393	0,280	0,109	-1,035
PCB 101	mg/kg	2,888	3,250	0,447	0,811
PCB 138	mg/kg	4,367	3,354	1,075	-0,942
PCB 153	mg/kg	4,877	4,653	0,676	-0,331
PCB 180	mg/kg	3,228	3,097	0,560	-0,233

Name	Einheit	x	x _i (MSD)	SR	Z-Score
PCB 28	mg/kg	0,109	0,153	0,036	1,226
PCB 52	mg/kg	0,393	0,550	0,109	1,443
PCB 101	mg/kg	2,888	2,678	0,447	-0,469
PCB 138	mg/kg	4,367	3,350	1,075	-0,946
PCB 153	mg/kg	4,877	4,555	0,676	-0,476
PCB 180	mg/kg	3,228	3,073	0,560	-0,277

Probe B

Name	Einheit	x	x _i (ECD)	SR	Z-Score
PCB 28	mg/kg	0,707	0,625	0,178	-0,461
PCB 52	mg/kg	0,552	0,470	0,117	-0,697
PCB 101	mg/kg	1,043	1,343	0,325	0,925
PCB 138	mg/kg	1,051	0,659	0,285	-1,374
PCB 153	mg/kg	0,943	0,724	0,236	-0,925
PCB 180	mg/kg	0,417	0,299	0,126	-0,933

Name	Einheit	x	x _i (MSD)	SR	Z-Score
PCB 28	mg/kg	0,707	0,632	0,178	-0,420
PCB 52	mg/kg	0,552	0,500	0,117	-0,446
PCB 101	mg/kg	1,043	0,858	0,325	-0,568
PCB 138	mg/kg	1,051	0,872	0,285	-0,628
PCB 153	mg/kg	0,943	0,969	0,236	0,112
PCB 180	mg/kg	0,417	0,370	0,126	-0,377

Probe C

Name	Einheit	x	x_i (ECD)	SR	Z-Score
PCB 28	mg/kg	0,570	0,459	0,158	-0,701
PCB 52	mg/kg	0,401	0,364	0,104	-0,352
PCB 101	mg/kg	0,760	0,691	0,164	-0,419
PCB 138	mg/kg	1,039	0,694	0,288	-1,198
PCB 153	mg/kg	0,937	0,807	0,135	-0,960
PCB 180	mg/kg	0,573	0,461	0,117	-0,954

Name	Einheit	x	x_i (MSD)	SR	Z-Score
PCB 28	mg/kg	0,570	0,560	0,158	-0,063
PCB 52	mg/kg	0,401	0,403	0,104	0,019
PCB 101	mg/kg	0,760	0,745	0,164	-0,091
PCB 138	mg/kg	1,039	0,955	0,288	-0,292
PCB 153	mg/kg	0,937	1,110	0,135	1,283
PCB 180	mg/kg	0,573	0,653	0,117	0,687

x: Gesamtmittelwert des Ringversuches

x_i: Labormittelwert

S_R: Vergleichsstandardabweichung

Z-score: $(x_i - x)/S_R$

Die Ergebnisse und Bewertung des Laboratoriums I.22 ist Tabelle 32 zu entnehmen. Der Parameter gilt als bestanden, wenn der Z-score im Bereich von $-2 \leq Z\text{-score} \leq +2$ liegt. Im angewandten Verfahren wurde mittels Ultraschall extrahiert, clean-up und Quantifizierung erfolgten entsprechend der in Kapitel 3 beschriebenen Methode. Die Quantifizierung wurde sowohl mit GC/ECD als auch mit GC/MSD über den internen Standard PCB 209 durchgeführt.

Die ECD- und die MSD-Ergebnisse liegen im Bereich von $-2 \leq Z\text{-score} \leq +2$ und wurden folglich bestanden. Umfassende Informationen zum Ringversuch als Instrument zur Validierung der Methode werden in Abschnitt 8.4 gegeben.

8.3.1.2 Präzision

Die Präzision charakterisiert das Ausmaß der Streuung unabhängiger Analyseergebnisse an derselben Probe. Die Streuung ist hierbei das Ergebnis zufälliger Fehler. Üblicherweise wird zwischen der Wiederholpräzision und der Vergleichspräzision unterschieden. Bei der Wiederholpräzision kann eine Unterteilung in Messpräzision und Methodenpräzision getroffen werden. Tabelle 33 gibt einen Überblick über die Messpräzision anhand von Mehrfachinjektionen in den GC/ECD, wobei nochmals zwischen Mehrfachinjektionen der Kalibrierung und von realen Proben unterschieden wird.

Als Maß für die Präzision gilt die Standardabweichung bzw. die relative Standardabweichung, die mit dem Variationskoeffizienten (z.B. bei Ringversuchen angegeben) identisch ist.

Tabelle 33: Messpräzision - Standardabweichung von 6 Mehrfachinjektionen

PCB	% STABW Kalibrierung	% STABW Kabelshredder	% STABW Kabelshredder PCN-haltig
28	1,70	4,69	3,67
52	1,84	3,29	6,18
101	1,97	2,69	6,37
138	2,95	2,46	5,03
153	2,53	2,59	5,31
180	3,46	2,65	6,04

Die Messpräzision wird zum einen durch den Gehalt des zu analysierenden Analyten und zum anderen durch die Matrix bei Realproben beeinflusst. Weiterhin spielt die Art der Integration der Peaks (Integrationsgrenzen, automatische oder manuelle Integration) eine Rolle.

Für die Bestimmung der Methodenpräzision wurde ein Kabelshreddermaterial und ein kontaminiertes Altholz sechsmal unter gleichen Extraktions- und clean-up-Bedingungen aufbereitet und quantifiziert. Die ermittelten Standardabweichungen sind in Tabelle 34 zusammengefasst.

Tabelle 34: Methodenpräzision – Standardabweichungen von 4 Aufbereitungen

PCB	% STABW Kabelshredder	% STABW Altholz
28	3,67	4,91
52	6,18	5,62
101	6,37	3,64
138	5,03	2,96
153	5,31	2,55
180	6,04	1,97

Die Methodenpräzision beinhaltet Schwankungen bei der Probenvorbereitung sowie die Messpräzision. Sie gestattet eine Aussage über die Fähigkeit eines Laboratoriums, reproduzierbare Messergebnisse zu liefern. Vergleicht man die ermittelte Methodenpräzision mit den Wiederholstandardabweichungen (Synonym für Methodenpräzision) anderer Laboratorien, die am Ringversuch „PCB in Kabeln“ teilgenommen haben (Abschnitt 8.4), sind die Werte des Laboratoriums I.22 kleiner als die durchschnittlichen Wiederholstandardabweichungen der Teilnehmer und folglich als akzeptabel einzuschätzen.

Aussagen zur Vergleichsstandardabweichung lassen sich aus Tabelle 36 (Abschnitt 8.4) zur Ringversuchsauswertung entnehmen. Die Werte liegen mit 14 - 33 % erwartungsgemäß höher.

Vergleicht man die Werte für die Wiederhol- und Vergleichspräzision mit Validierungsdaten anderer auf der GC-Methode basierender Verfahren z.B. der Bestimmung von PAK oder Pestiziden, kann die Methode als präzise eingeschätzt werden.

8.3.1.3 Robustheit

Robustheit beschreibt das Ausmaß der Unabhängigkeit eines Ergebnisses von Änderungen aller relevanter Einflussparameter. Als Maß für die Robustheit gilt der Bereich, in dem das Ergebnis von der Änderung eines Parameters unabhängig ist. Aus diesem

Grund ist der Anwendungsbereich der Methode anzugeben, wobei die Spezifikationsgrenzen des Gesetzgebers zu beachten sind, d.h. der Anwendungsbereich sollte von der Bestimmungsgrenze bis zu einem festzulegenden Betrag oberhalb des Grenzwertes reichen. Da sich der festgelegte Grenzwert von 50 mg/kg auf den PCB-Gesamtgehalt bezieht, muss entsprechend der LAGA-Berechnungsgrundlage ($\Sigma 6 \text{ PCB} \times 5 = \text{Gesamtgehalt}$) der Anwendungsbereiche für die Einzelkongenere, unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Anteile der Kongenere in den diversen technischen Gemischen, angegeben werden. Der Anwendungsbereich der entwickelten Methode zur Bestimmung von PCB in festen Matrices wurde auf 0,1 - 20 mg/kg je PCB-Kongener festgelegt.

Tabelle 35: Einflussfaktoren auf Robustheit des Prüfverfahrens

Untersuchter Einflussfaktor	Überprüfung	Ergebnis bezüglich Robustheit
Homogenität des Probenmaterials	Korngrößeneinfluss	Je geringer Korngröße, um so kleinere Einwaagen möglich Abschnitt 3.3
Extraktionsmethode	Soxhlet-, Ultraschall-, Schüttel-extraktion und ASE	gleichwertig Abschnitt 3.2 Kabelshredder Abschnitt 4.2 und 4.3 Altholz
Extraktionsmittel	Unpolar Gemisch polar/unpolar	gleichwertig für Kabel unpolar praktikabler Abschnitt 3.2 Abschnitt 4.2 und 4.3 Altholz
clean-up	Fertigkartuschen AgNO ₃ /SiO ₂ Al ₂ O ₃	gleichwertig Abschnitt 3.4
Interner Standard	PCB 209, 198 ¹³ C-PCB-Isotope	für MS gleichwertig für ECD PCB 209 und 198 gleichwertig
GC-Säule	Schwach polare Säule 30-60 m	gleichwertig

Anmerkung: Basis für die Aussage „gleichwertig“ ist der durchgeführte F- und t-Test

Die in Tabelle 35 aufgeführten Einflussfaktoren auf die Methode wurden im Rahmen des Projektes bzw. von Teilnehmern des Ringversuchs „PCB in Kabeln“ getestet.

Die Beurteilung der Robustheit der Methode bei Einsatz verschiedener GC-Säulen basiert auf der Auswertung der im folgenden Abschnitt dargestellten Ringversuchsergebnisse.

8.4 Ringversuch zur Bestimmung von PCB in Kabelshredder

Aussagen zur Richtigkeit, Präzision und Robustheit von Prüfverfahren können durch Ringversuche, bei denen die Teilnehmer entsprechend einer vorgeschlagenen Methode arbeiten sollen, getroffen werden.

Die entwickelten Methoden wurden im 1.Quartal 2004 im Rahmen des Ringversuches „Bestimmung von PCB in Kabeln“, veranstaltet von der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung“, getestet.

Für drei verschiedene Materialien war der PCB-Gehalt der Kongenere PCB 28, 52, 101, 138, 153 und 180 zu bestimmen. Vom Ringversuchsveranstalter wurde ein unpolares Extraktionsmittel (Hexan) sowie als clean-up eine Reinigung über Benzolsulfonsäure-Kieselgel-Fertigkartuschen empfohlen. Als Extraktionsmethode konnte zwischen Soxhlet-, ASE- bzw. Ultraschallextraktion gewählt werden. Am Ringversuch nahmen 25 Laboratorien teil, die Auswertung basierte auf dem ausreißerbereinigten Konsensuswert aller Teilnehmer. In Tabelle 36 sind die Ergebnisse des Ringversuchs zusammengefasst.

Tabelle 36: Ringversuch „PCB in Kabeln“

PCB	Probe	Mittelwert des RV [mg/kg]	Vergleichs-Standard- abweichung S_R [%]	Wiederhol-Standard- abweichung S_r [%]
28	A	0,109	33,38	10,92
	B	0,707	25,15	9,85
	C	0,570	27,76	6,65
52	A	0,393	27,64	8,77
	B	0,552	21,22	9,75
	C	0,401	25,90	8,44
101	A	2,888	15,49	5,56
	B	1,043	31,11	5,39
	C	0,760	21,58	7,23
138	A	4,367	24,62	4,57
	B	1,051	27,09	7,02
	C	1,039	27,75	5,53
153	A	4,877	13,85	4,29
	B	0,943	25,06	6,19
	C	0,937	14,39	4,42
180	A	3,228	17,36	6,11
	B	0,417	30,17	7,61
	C	0,573	20,49	8,08

Die Teilnehmer des Ringversuchs haben sich an die vorgeschlagene Methode gehalten. Von den 25 Laboratorien haben 13 eine Soxhletextraktion, 10 eine Ultraschalleextraktion und 2 eine ASE-Extraktion durchgeführt. Wie in Abschnitt 3 dargestellt, sind die Ergebnisse der verschiedenen Extraktionsarten vergleichbar. Die Ergebnisse zeigen keine systematische Abhängigkeit vom gewählten Detektor. 15 Laboratorien haben mit GC/ECD gearbeitet und 10 mit GC/MS-Systemen. Aufgrund der labortechnischen Voraussetzungen haben nur 8 Teilnehmer eine GC-Säule in der vorgeschriebenen Länge von mindestens 50 m eingesetzt. Die mit der 50 m Säule erzielten Ergebnisse tendieren zu etwas geringeren Gehalten, was durch die bessere Trennung der sehr retentionszeitnah eluierenden Kongeneren zu begründen ist. Die Vergleichs-Standardabweichung des

Verfahrens liegt zwischen 14 % und 33 % je Einzelkongener. Vergleicht man diese Ergebnisse mit einem Validierungs-Ringversuch zur Bestimmung von PCB in Boden entsprechend DIN ISO 10382 ^[35] zeigt sich, dass die ermittelten Verfahrens-Standardabweichungen als gut eingeschätzt werden können. In dem Ringversuch entsprechend DIN ISO 10382 lagen die relativen Verfahrens-Standardabweichungen für die Matrices Ton im Bereich von 20 - 60 %, für Sand zwischen 25 - 100 % und für Sediment zwischen 50 - 140 %. In der DIN EN 12766-2 ^[19] zur Bestimmung von PCB in Gebrauchttölen werden tolerable Verfahrens-Standardabweichungen in Abhängigkeit vom PCB-Gehalt angegeben. Sie liegen bei 40 % (PCB-Gehalt = 5 mg/kg) bis 45 % (PCB-Gehalt = 50 mg/kg). Wiederhol-Standardabweichungen werden sowohl beim Boden als auch beim Öl mit 10 % durchweg als realistisch angegeben.

Zusammenfassend kann der Ringversuch als geeignet angesehen werden, um die vorgeschlagene Prüfmethode für Kabelshreddermaterial zu validieren.

8.5 Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen

Für eine Methodvalidierung sind die Angaben von Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen erforderlich. Diese sind nach der Norm DIN 32 645 ^[78] zu ermitteln. Die Festlegung dieser Größen ist erforderlich, weil es mit abnehmendem Gehalt eines Bestandteils in einer Analysenprobe aufgrund des steigenden Einflusses zufälliger Abweichungen immer schwieriger wird, die Gehalte in der Analysenprobe von denen in der Leerprobe zu unterscheiden und Analyseergebnisse von befriedigender relativer Präzision zu erhalten. Es sind zwei verschiedene Methoden möglich:

- Direkte Methode

Die Nachweisgrenze wird aus dem Leerwert berechnet (Leerwertmethode)

- Indirekte Methode

Die Nachweisgrenze wird über die Extrapolation einer Kalibriergeraden ermittelt. Diese wird bei sehr niedrigen Gehalten in der Nähe der Nachweisgrenze erstellt (Kalibriergeradenmethode)

Nachweisgrenze

Die Nachweisgrenze X_{NG} ist eine Entscheidungsgrenze für das Vorhandensein eines Bestandteils. Er gilt als nachgewiesen, wenn sich das Signal dieses Bestandteils signifikant vom Leerwert unterscheidet.

Als Schnellschätzung gilt: $X_{NG} = 3 * S_L / a$ Leerwertmethode oder
 $X_{NG} = 4 * S_{X0}$ Kalibriergeradenmethode

S_L : Leerwert; elektronisches Rauschen des Detektors bei den gaschromatographischen Analysen

S_{X0} : Verfahrensstandardabweichung

a : Steigung der Kalibriergeraden

Die beiden Methoden ergeben für die Nachweis- und Erfassungsgrenze überwiegend nicht gleiche, aber im Rahmen der allgemeinen Ergebnisunsicherheit gleichwertige Resultate. Bei signifikanten Differenzen ist das Ergebnis der direkten Methode maßgebend.

Bei der Kalibriergeradenmethode dient die Kalibrierung nur zur Ermittlung von Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen und bezieht sich deshalb nur auf Gehalte in der Nähe dieser Grenzen. Bei der Leerwertmethode umfasst die Kalibrierung dagegen den gesamten Arbeitsbereich.

Erfassungsgrenze

Die Erfassungsgrenze gibt den Mindestgehalt an, der mit hoher Wahrscheinlichkeit nachgewiesen werden kann. Unter vereinfachter Annahme erhält man die Erfassungsgrenze durch Multiplikation der Nachweisgrenze mit dem Faktor 2.

Schnellschätzung: $X_{EG} = 6 * S_L / a$ Leerwertmethode
 $X_{EG} = 8 * S_{X0}$ Kalibriergeradenmethode

Bestimmungsgrenze

Die Bestimmung eines Bestandteils ist zwingend mit einer quantitativen Aussage verknüpft.

Untere Bestimmungsgrenze

Die untere Bestimmungsgrenze (X_{UBG}) ist der niedrigste Analytgehalt, der mit einer vorgegebenen Unsicherheit bestimmt werden kann. Die untere Bestimmungsgrenze muss größer als die Erfassungsgrenze sein.

Schnellschätzung: $X_{UBG} = 9 * S_L / a$ Leerwertmethode
 $X_{UBG} = 11 * S_{X0}$ Kalibriergeradenmethode

In der folgenden Tabelle 37 sind die Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen für die GC-ECD-Messungen bei Verwendung einer HT 8-Säule aufgeführt.

Tabelle 37: Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen

Nachweisgrenzen

HT8-Säule	Kalibriergeraden- methode	Leerwertmethode
PCB 28	0,019 ng/ml	0,018 ng/ml
PCB 52	0,037 ng/ml	0,017 ng/ml
PCB 101	0,018 ng/ml	0,019 ng/ml
PCB 153	0,016 ng/ml	0,017 ng/ml
PCB 138	0,003 ng/ml	0,015 ng/ml
PCB 180	0,044 ng/ml	0,014 ng/ml

Erfassungsgrenzen

PCB 28	0,038 ng/ml	0,036 ng/ml
PCB 52	0,074 ng/ml	0,034 ng/ml
PCB 101	0,036 ng/ml	0,038 ng/ml

PCB 153	0,032 ng/ml	0,034 ng/ml
PCB 138	0,006 ng/ml	0,030 ng/ml
PCB 180	0,088 ng/ml	0,028 ng/ml

Untere Bestimmungsgrenzen

PCB 28	0,053 ng/ml	0,054 ng/ml
PCB 52	0,102 ng/ml	0,051 ng/ml
PCB 101	0,050 ng/ml	0,057 ng/ml
PCB 153	0,044 ng/ml	0,051 ng/ml
PCB 138	0,009 ng/ml	0,045 ng/ml
PCB 180	0,121 ng/ml	0,042 ng/ml

In der Praxis hat sich die Bestimmung der Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen nach der Leerwertmethode bewährt.

8.6 Bestimmung der Messunsicherheit

8.6.1 Unsicherheitsbudget

Zur Abschätzung der Messunsicherheit wurde sowohl ein Unsicherheitsbudget nach ISO-Guide ^[79] aufgestellt, als auch versucht, aus den Ergebnissen des Ringversuches „PCB in Kabeln“ eine Aussage zur Messunsicherheit abzuleiten. Die Ergebnisse aus beiden Ansätzen werden miteinander verglichen.

Für das Unsicherheitsbudget nach ISO Guide wurden die Daten einer repräsentativen Einzelmessung von PCB in Kabelshredder mit GC-ECD verwendet. Im einzelnen wurden folgende Unsicherheitsquellen betrachtet:

1. Wägung
2. Konzentration der Stammlösung für die Kalibrierung
3. Extraktion, Probenvorbereitung und clean-up
4. Kalibrierung

5. Messung der Probe

Für diese Quellen wurden Standardunsicherheiten abgeschätzt. Durch Unsicherheitsfortpflanzung nach

$$u^2(c) = \sum (u(x_i) \partial c / \partial x_i)^2 \quad (8.1)$$

wurde daraus die kombinierte Standardunsicherheit $u(c)$ des Analysenergebnisses c ermittelt. X_i sind die Parameter, die das Ergebnis beeinflussen. Die partiellen Ableitungen $\partial c / \partial x_i$ des funktionalen Zusammenhangs $c = c(x_1, x_2, \dots, x_n)$ stellen die Empfindlichkeitsfaktoren dar. Durch Multiplikation von $u(c)$ mit einem geeigneten Erweiterungsfaktor erhält man die erweiterte Unsicherheit (95% Vertrauensintervall).

Die Standardunsicherheiten der Eingangsgrößen wurden wie folgt abgeschätzt:

1. Wägung:

Als Unsicherheit des Wägewertes wurde die Standardabweichung von Wiederholungsmessungen mit geeichten Massestücken eingesetzt (Kontrollkarte, Typ A Unsicherheit). Es wurden 5 Wiederholungsmessungen in den verschiedenen Wägebereichen betrachtet (Zahl der Freiheitsgrade 4). Für Massen ≤ 20 g betrug die Unsicherheit 0,04 mg, für höhere Massen 0,3 mg. Dieser Wert wurde bei jedem Wägevorgang (Wägung der Probe, gravimetrische Zugabe des internen Standards, gravimetrische Verdünnung der Stammlösung, gravimetrische Herstellung der Kalibrierstandards) allen Massen (Gefäß, Gefäß + Wägegut) zugeordnet.

2. Konzentration der Stammlösung

Als Stammlösung für die Kalibrierung wurde eine Lösung von Promochem (USL 100, je 10 µg/ml) verwendet. Vom Hersteller wurden keine Angaben zur Temperatur gemacht, für die diese Konzentration gelten soll. Angaben zur Unsicherheit liegen ebenfalls nicht vor. Zur Abschätzung der Unsicherheit wurde die USL Stammlösung gegen ein NIST Standard Referenzmaterial (SRM 2262, 28 PCBs in Isooctan) mit zertifizierter

PCB Konzentration c_{cert} gemessen. Die Abweichungen d vom zertifizierten Wert lagen zwischen - 0,8 % und 3,8 %. Als Unsicherheit für die Konzentration c_{stamm} wurde der Wert

$$u(c_{\text{stamm}}) = \sqrt{(u^2(c_{\text{cert}}) + d^2)} \quad (8.2)$$

angenommen (Typ B Unsicherheit).

3. Probenvorbereitung und clean-up

Durch (unvollständige) Extraktion, Probenvorbereitung und clean-up kann es zu einer Verschiebung des gravimetrisch eingestellten Masseverhältnisses Analyt zu internem Standard in der Probe kommen. Zur Berücksichtigung dieses Effekts wurde ein Korrekturfaktor k eingeführt, der 1 gesetzt wurde. Das heißt, es wurde keine Korrektur durchgeführt, dem Korrekturfaktor wurde aber eine Unsicherheit verschieden von 0 zugeordnet. Gegenwärtig kann diese Unsicherheit nur geschätzt werden. Es wurde ein Wert von 3% angenommen (Typ B Unsicherheit).

4. Kalibrierung

Es wurde eine lineare Kalibrierung mit 8 Kalibrierpunkten durchgeführt. Die x -Werte in der Kalibriergeraden sind die Masseverhältnisse Analyt zu internem Standard $m_{\text{analyt}}/m_{\text{ist}}$, die y -Werte die Verhältnisse der Peakflächen Analyt zu internem Standard. Die Unsicherheit der x -Werte $u(x_i)$ wurde durch Unsicherheitsfortpflanzung aus den Unsicherheiten der Wägungen und der Unsicherheit der Konzentration der Stammlösung berechnet. Für die Unsicherheit der y -Werte wurde angenommen, dass diese im betrachteten Bereich von der Konzentration unabhängig ist. Der Standardfehler der y -Werte wurde als Unsicherheit $u(y)$ angenommen. Die lineare Regression liefert Anstieg m und Ordinatenabschnitt n als Funktion der x_i und y_i . Die Unsicherheiten von m und n wurden durch Unsicherheitsfortpflanzung der $u(x_i)$ und $u(y_i)=u(y)$ nach (8.1) durch numerische Differentiation berechnet.

5. Messung der Probe

Gemessen wird das Verhältnis der Peakflächen Analyt zu internem Standard. Als Unsicherheit für diese Größe wurde, wie bei der Kalibrierung, der Standardfehler der y-Werte der Kalibriergeraden angenommen. Durch Unsicherheitsfortpflanzung dieses Wertes und der Unsicherheiten der Parameter der Kalibrierfunktion erhält man die Unsicherheit des Massenverhältnisses Analyt zu internem Standard. Dabei wurde die Kovarianz zwischen m und n berücksichtigt.

Aus diesen Unsicherheiten wurde die kombinierte Standardunsicherheit des Analyseergebnisses berechnet. Die effektive Zahl der Freiheitsgrade ν_{eff} wurde nach Welch-Satterthwaite aus den Freiheitsgraden der Eingangsgrößen ν_i bestimmt.

$$\nu_{\text{eff}} = u^4(c) / \sum ([\partial c / \partial x_i]^4 u^4(x_i) / \nu_i) \quad (8.3)$$

Daraus ergibt sich der Erweiterungsfaktor k (95 % Vertrauensintervall) zur Berechnung der erweiterten Unsicherheit. Es wurde $k \approx 2$ für alle PCBs erhalten. Die Daten für die einzelnen PCBs sind in Tabelle 38 zusammengefasst.

Tabelle 38: Unsicherheiten PCB in Kabelshredder, bestimmt aus Unsicherheitsbudget für eine repräsentative Einzelmessung (GC-ECD)

Analyt PCB	Konzentration c [$\mu\text{g/g}$]	Unsicherheit u(c) [$\mu\text{g/g}$]	rel. Unsi- cherheit u(c) [%]	Erweiter- ungsfaktor k	erweiterte Unsicherheit u(c) [$\mu\text{g/g}$]	rel. er- weiterte Unsi- cherheit u(c) [%]
28	0,171	0,016	9,4	2,31	0,037	22
52	0,868	0,056	6,5	2,20	0,123	15
101	3,388	0,134	4,0	2,03	0,272	8
153	4,795	0,209	4,4	2,06	0,431	9
138	3,527	0,122	3,5	1,99	0,243	7
180	3,340	0,118	3,6	2,00	0,235	7

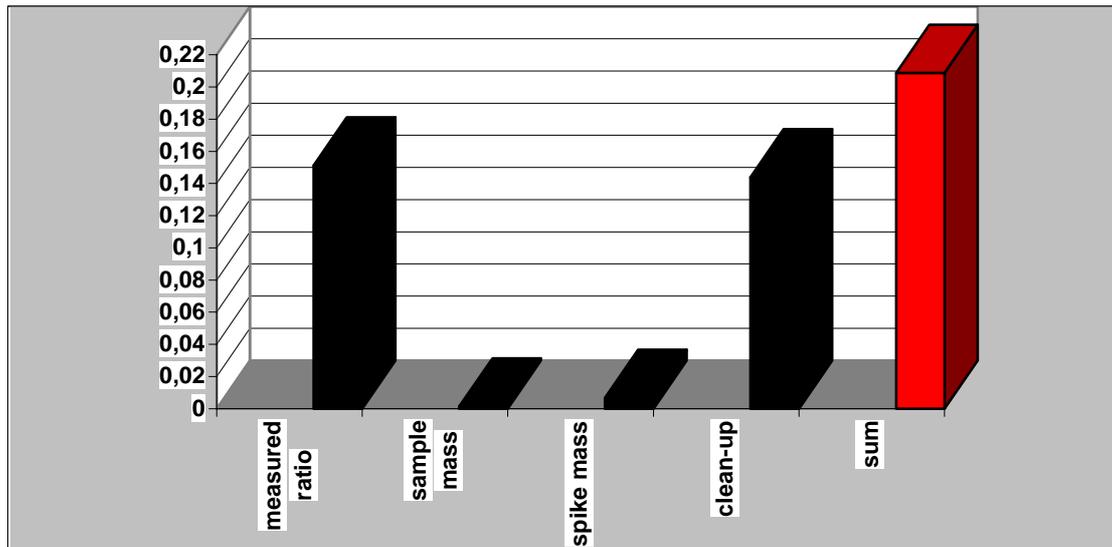


Abbildung 28: Unsicherheitsbudget für PCB 153

Abbildung 28 zeigt beispielhaft das Ergebnis für PCB 153.

Die Ergebnisse zeigen, dass Probenvorbereitung und Kalibrierung den größten Beitrag zur kombinierten Unsicherheit des Messergebnisses liefern, wobei die Unsicherheit der Kalibrierung eine kombinierte Unsicherheit ist, die hauptsächlich durch die Unsicherheit der Peakflächen (Geräteresponse) und die Unsicherheit der Konzentration der Stammlösung bestimmt wird. Der Einfluss der Wägungen ist im Vergleich dazu vernachlässigbar. Die relativen Messunsicherheiten sind bei den kleineren Konzentrationen (PCB 28 und PCB 52) höher als bei den größeren Konzentrationen, bedingt durch höhere Unsicherheiten in der Kalibrierung.

8.6.2 Unsicherheit aus Ringversuchsdaten

- a) Bei Validierungsringsversuchen mit Normverfahren, die nach DIN ISO 5725-2 ^[80] ausgewertet wurden, eignet sich die Vergleichsstandardabweichung s_R als Schätzwert für die Messunsicherheit ^[81]. Sie enthält sowohl zufällige Einflüsse als auch systematische Effekte durch unterschiedliche Arbeitsweisen der beteiligten Laboratorien. Daher ist eine zusätzliche Einrechnung systematischer Unsicherheitsbeiträge nicht erforderlich. In der internationalen technischen Spezifikation ISO/TS 21748

^[82] sind die Bedingungen festgelegt, nach denen s_R direkt als Schätzwert für die Messunsicherheit der Ergebnisse eines Laboratorium verwendet werden kann. Das Laboratorium muss normkonform arbeiten.

- b) Messbedingungen und -objekte müssen mit denen des Ringversuchs übereinstimmen.
- c) Richtigkeit und Präzision des Messverfahrens des Laboratoriums müssen mit den Ringversuchsdaten verträglich sein.

Bedingungen a und b wurden durch das Laboratorium I.22 erfüllt. Verträglichkeit mit den Ringversuchsdaten ist gegeben, wenn

$$s_{\text{Lab}} \approx s_R \quad (8.4)$$

und

$$|\Delta| \leq 2\sqrt{(s_r^2/n_{\text{Lab}} + (s_R^2 - s_r^2))} \quad (8.5)$$

gilt, wobei Δ die Abweichung des Labormittelwertes vom Sollwert (Mittelwert) des Ringversuchs darstellt (n_{Lab} : Anzahl der Labormesswerte).

Die Ringversuchskenngrößen sind in der Tabelle 36 im Abschnitt 8.4 zusammengefasst. Bedingung c ist im vorliegenden Fall für alle PCB erfüllt, deshalb kann die im Ringversuch ermittelte Vergleichsstandardabweichung als Schätzwert für die Ergebnisunsicherheit verwendet werden.

Eine andere Möglichkeit, Ringversuchsdaten zur Abschätzung von Messunsicherheiten zu verwenden, ist der folgende Ansatz ^[81]:

Es wird die Differenz Δ zwischen dem Mittelwert des Labors und dem Referenzwert des Ringversuchs (i.a. dem Mittelwert des Ringversuchs) berechnet. Die Standardunsicherheit dieser Differenz $u(\Delta)$ ergibt sich nach

$$u(\Delta) = \sqrt{(s_{\text{Lab}}^2/n_{\text{Lab}} + s_{\text{RV}}^2/n_{\text{RV}})} \quad (8.6)$$

wobei s_{RV} die Standardabweichung aller Labormittelwerte, die zum Referenzwert beitragen, ist. N_{RV} ist deren Anzahl. Ausgehend von diesen Größen kann eine Unsicherheit u_{RV} nach

$$u_{\text{RV}} = \sqrt{(s_{\text{Lab}}^2 + u^2(\Delta) + \Delta^2)} \quad (8.7)$$

abgeschätzt werden. Dieser Ansatz berücksichtigt einen „Präzisionsterm“ (s_{Lab}) und einen Term für die Richtigkeit (Δ). Der Term für die Richtigkeit liefert den Hauptbeitrag zur kombinierten Unsicherheit.

Die aus den Ringversuchsdaten abgeschätzten Unsicherheiten liegen zwischen 10 und 40 % für die einzelnen Kongenere.

8.6.3 Zusammenfassung

Die beiden beschriebenen Schätzverfahren liefern recht gut übereinstimmende Werte (Tabelle 39).

Tabelle 39: Relative Unsicherheiten aus Ringversuchsdaten und Budget

Analyt	u [%] Vergleichs- standardabweichung	u_{RV} [%] Gleichung (7)	u [%] Budget
PCB 28	26	25	9,4
PCB 52	39	42	6,5
PCB 101	14	12	4,0
PCB 153	15	8	4,4
PCB 138	33	32	3,5
PCB 180	19	11	3,6

Tabelle 39 zeigt, dass die aus Ringversuchsdaten abgeschätzten Unsicherheiten deutlich größer sind als die aus dem Unsicherheitsbudget berechneten. Dies ist verständlich, denn im Ringversuch wurden die experimentellen Bedingungen (Bearbeiter, Messgeräte, Säulen, Extraktionsverfahren, clean-up, Kalibrierfunktion usw.) wesentlich stärker variiert als im Unsicherheitsbudget berücksichtigt. Das Budget basiert auf einer repräsentativen Einzelmessung. Sind Unsicherheiten für das Gesamtverfahren anzugeben, bei dem die Bedingungen für die Probenvorbereitung und Messung nicht in allen Details vorgeschrieben sind, liefern die Unsicherheiten aus dem Ringversuch realistischere Schätzwerte.

9 Methodenvorschlag zur Bestimmung von PCB und PCT in organischen Materialien

9.1 Zusammenfassung

Im Rahmen des Forschungsprojektes wurde für organische Materialien, in denen potentiell PCB sowie PCB-Ersatzstoffe enthalten sein können, eine Methodenvorschrift erarbeitet. Entsprechend der Aufgabenstellung des Auftraggebers sollten als organische Materialien feste Abfallmatrices wie Kabelshredder, Altholz und die sogenannte Shredderleichtfraktion, ein inhomogenes Stoffgemisch, welches nach der Rückgewinnung von Metallen aus Altfahrzeugen in Shredderanlagen anfällt, untersucht werden. Die erarbeitete Methode beinhaltet notwendige Schritte zur Probenvorbehandlung, Extraktion, clean-up und beschreibt die analytische Bestimmung mittels Gaschromatographie und einem Elektroneneinfangdetektor. Entsprechend den Vorgaben des Auftraggebers wurden GC/ECD-Analysen schwerpunktmäßig durchgeführt. Als alternative Detektionsvariante wurden Bestimmungen mit einem massenselektiven Detektor durchgeführt.

Im Anhang 1 ist der Methodenvorschlag als Prüfvorschrift zur Bestimmung von PCB in organischen Materialien dargestellt.

Im Rahmen der Validierung der Methode zur Bestimmung von PCB in Abfall wurden Untersuchungen zur Richtigkeit, Präzision und Robustheit gemacht. In einem bundesweiten Ringversuch wurde die Methode für die Matrix Kabelshredder erfolgreich getestet. In Auswertung des Ringversuchs wurden Verfahrenskenndaten zur Wiederhol- und Vergleichbarkeit von Ergebnissen ermittelt. Für die Methode wurde ein Budget zur Messunsicherheit aufgestellt.

Mit Hilfe der erarbeiteten Methode können Untersuchungen auf polychlorierte Biphenyle im Rahmen der Altholzverordnung durchgeführt werden.

Im Anhang 2 ist ein Verfahren zur Quantifizierung von PCB-Ersatzstoffen wie polychlorierten Terphenylen (PCT) beschrieben, welches für andere PCB-Substituenten

wie den polychlorierten Benzyltoluenen (PCBT) adaptiert werden kann. Die Methode wurde anhand von dotierten Altholzproben erarbeitet.

Untersuchungen im Rahmen der PCB/PCT-Abfallverordnung unterliegen den Vorgaben umweltrechtlicher Regelungen und es sind im Bereich des Kompetenznachweises und der Notifizierung von Prüflaboratorien die Forderungen des Fachmoduls Abfall zu berücksichtigen. Entsprechend diesen Anforderungen wurden für die erarbeitete Methode die notwendigen qualitätssichernden Maßnahmen zusammengefasst, die von Prüflaboratorien zu erfüllen sind.

9.2 Ergebnistransfer und Ausblick

Teilergebnisse des Forschungsvorhabens sind bereits im Rahmen des EU-Projektes „Horizontal“ in die internationale Normung des CEN TC 292 und TC 308 zur Erarbeitung eines Prüfverfahrens zur Bestimmung von PCB in Boden, Schlamm und festen Abfall eingeflossen. Mit Abschluss des Forschungsprojektes werden die Ergebnisse den entsprechenden Gremien, in denen die BAM und das UBA vertreten sind, zur Verfügung gestellt. Ob die erarbeitete Methode zur Bestimmung von PCB in Abfall direkten Eingang in die PCB/PCT-Abfallverordnung findet, oder nach Abschluss der Normung die entsprechende DIN-Norm darin aufgenommen wird, muss vom Auftraggeber entschieden werden.

Der validierte Methodenvorschlag beinhaltet explizit die Matrix Altholz, wobei im Rahmen des Forschungsprojektes Althölzer mit verschiedenen PCB-Kontaminationsquellen untersucht wurden. Mit den Ergebnissen des Forschungsvorhabens ist ein Prüfverfahren zur Bestimmung von PCB in Altholz entwickelt worden, welches entsprechend der Altholzverordnung im Anhang IV „Vorgaben zur Analytik für Holzhackschnitzel und Holzspänen – Bestimmung von polychlorierten Biphenylen (PCB)“ im Bundesanzeiger veröffentlicht werden kann und damit verbindlich für die Untersuchung von PCB im Rahmen der Altholzverordnung

wird. In Zusammenarbeit mit dem Auftraggeber ist zu klären, ob hierfür ein entsprechender Ringversuch durchgeführt werden soll.

Auf dem Gebiet der Bestimmung von PCB-Ersatzstoffen in organischen Materialien sollten die Arbeiten fortgesetzt werden. Das vorgeschlagene Bestimmungsverfahren über frei wählbare Leitkongenere ist hinsichtlich Präzision und Robustheit eingehender zu untersuchen. Die Bestimmung von PCT wurde bisher nur an dotierten Altholzproben durchgeführt. Die Untersuchungen sollten auf andere Matrices und andere PCB-Ersatzstoffe ausgedehnt werden.

Ein weiteres Aufgabengebiet von Interesse könnten die in einigen Abfallmaterialien, insbesondere Kabelshredder, gefundenen polychlorierten Naphthaline (PCN) sein. Da sie nicht unter die gesetzlichen Regelungen der PCB/PCT-Abfallverordnung fallen, kam es im Rahmen der bisherigen Untersuchungen nur auf die Abtrennung der PCN von den zu quantifizierenden PCB an. Obwohl in den umweltgefährdenden Eigenschaften verwandt mit den PCB gibt es keinen festgelegten Grenzwert und keine Bestimmungsmethode.

Anhang 1

Bestimmung von PCB in festen organischen Materialien

1 Verfahrensprinzip

Die Prüfmethode beschreibt die Quantifizierung des Gehaltes an polychlorierten Biphenylen (PCB) in Abfällen wie Kabelshredder, Altholz sowie Shredderleichtfraktionen. Der Anwendungsbereich liegt zwischen 0,1 und 20 mg/kg bezogen auf die einzelnen Kongenere. Die Probenvorbereitung erfolgt matrixabhängig durch fest-flüssig-Extraktion mit einem unpolaren Lösungsmittel oder einem polar/unpolarem Lösungsmittelgemisch. Die Extrakte werden über eine Kombinationssäule, bestehend aus Benzolsulfonsäure und Kieselgel, gereinigt. Alternative Methoden zur Extraktreinigung werden beschrieben. Die analytische Bestimmung des PCB-Gehaltes erfolgt über die Quantifizierung sechs definierter Leitkongenere mittels GC/ECD unter Verwendung von PCB 209 als internem Standard oder mittels GC/MS unter Verwendung von PCB 209 oder den entsprechenden ¹³C-Isotopenstandards.

2 Störungen

In Gegenwart bestimmter Substanzgruppen wie polychlorierten Naphthalinen können chromatographische Störungen bei Einsatz eines GC/ECD auftreten. Ebenfalls zu Störungen können Substanzklassen wie halogenierte Monomethyldiphenylmethane (PCBT-polychlorierte Benzyltoluene) und polychlorierte Terphenyle (PCT) führen, die bei Untersuchungen im Rahmen der PCB-AbfallV zusätzlich zu quantifizieren sind. Die Quantifizierung der PCT (hier Aroclor 5442 und 5460) und PCBT (hier Ugilec 141) erfolgt über ausgewählte Peaks mittels GC/ECD.

3 Prüfmittel

3.1 Geräte

- Ultrazentrifugalmühle (15000 Umdrehungen pro Minute), die eine Mahlung unter Versprödung mit flüssigem Stickstoff zulässt
- Schneidmühle ggf. mit Siebeinsatz
- Überkopfschüttler
- Gaschromatograph mit Split/Splitless-Injektor für automatische Injektion mit Autosampler und Elektroneneinfangdetektor (ECD) oder massenselektivem Detektor (MS)
- Soxhlet-Apparatur oder Accelerated-Solvent-Extractor (ASE™) oder temperierbares Ultraschallbad oder Schüttelmaschine
- Rotationsverdampfer
- Analysenwaage

3.2 Chemikalien und Materialien

- Flüssiger Stickstoff zur Versprödung des Mahlgutes
- n-Hexan oder Cyclohexan oder Petrolether (60 – 80°C) zur Rückstandsanalyse
- Fertigsäulen für die Festphasenextraktion (3 ml Kombinationssäule Benzolsulfonsäure/Silicagel für die PCB-Analytik)
- PCB-Standardlösung, die mindestens die PCB-Kongeneren 28, 52, 101, 153, 138, 180 enthält. Im internationalen Bereich kann die Quantifizierung zusätzlicher Kongeneren, wie z.B. 18, 31, 44, 118, 149 und 194 gefordert sein. Diese können ebenfalls mit diesem Verfahren bestimmt werden und sind in kommerziellen Standardlösungen enthalten.
- PCB 209 als interner Standard (ISTD) für die Quantifizierung sowie optional PCB 30 zur Festlegung der relativen Retentionszeiten.
- Empfohlene Konzentration der Stammlösung des internen Standards: 35 – 60 µg/ml (ab ca. 100 µg/ml ist mit Löslichkeitsproblemen zu rechnen)
- Quarzwolle
- PCB-freier Feinkies ca. 0,70 – 1,25 mm, mit Wasser und Aceton gereinigt
- Spritzenfilter mit einer Porengröße von 0,45 µm

- *Materialien für alternative clean-up-Verfahren*
Aluminiumoxid, basisch oder neutral (200 m²/g)
Silbernitrat
Kieselgel 60 (0,063 – 0,2 mm)
Natriumsulfat

- *Materialien zur Bestimmung von PCT 5442 und 5460 sowie PCBT*
PCT Aroclor 5442 in Lösung ca. 100 mg/l
PCT Aroclor 5460 in Lösung ca. 100 mg/l
PCBT Ugilec 141 in Lösung ca. 100 mg/l

4 Probenvorbereitung

Die Probenvorbereitung umfasst Verfahrensschritte wie Zerkleinern, Homogenisieren, Trocknen, Zerkleinern, Mahlen, Auftrennen in Kornfraktionen, die zur Erstellung einer repräsentativen Laborprobe erforderlich sind. Falls erforderlich ist nach der Probenvorbereitung der Trockenmassenanteil nach DIN ISO 11465 zu bestimmen.

4.1 Kabelshredder

Um eine vertretbare Homogenität von Materialien derart geringer Dichte bei einer noch handhabbaren Probeneinwaage zu gewährleisten sowie eine unvollständige Extraktion durch zu große Körnungen zu vermeiden, ist in der Regel eine Mahlung von Kabelshredder unvermeidlich. Das zu analysierende Shreddermaterial wird portionsweise in flüssigen Stickstoff eingebracht und in der mit flüssigem Stickstoff vorgekühlten Zentrifugalmühle auf eine Kornobergrenze von maximal 0,50 mm (Maschenweite des Siebeinsatzes) gemahlen. Dabei ist darauf zu achten, dass das Mahlwerk durch gelegentliche Zugabe von flüssigem Stickstoff stets gekühlt bleibt und die Zuführung des Mahlgutes gleichmäßig in kleinen Portionen, die zu keiner erkennbaren Verlangsamung des Schlagrotors führt, erfolgt. Das erhaltene Mahlgut wird bis zur Gewichtskonstanz luftgetrocknet und anschließend zur Homogenisierung über Kopf geschüttelt.

4.2 Altholz

Die Holzprobe ist, falls erforderlich nach einer Grobzerkleinerung durch Sägen oder Häckseln, an der Luft oder in einem Labortrockenschrank (Trocknungstemperatur maximal 40°C) zu trocknen. Nach der Trocknung wird das Holz in einer geeigneten Mühle (Kreuzschlag- oder Schneidmühle) gegebenenfalls unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff auf eine Korngröße von < 2 mm gemahlen.

4.3 Shredderleichtfraktion

Aufgrund der Inhomogenität des Materials (Gemisch aus Kunststoffen, Elastomeren, Textilien, Glas, Holz- und Faserstoffe, Metall, Schaumstoff etc.) ist besonders auf eine repräsentative Probenahme der Laborprobe zu achten. Bei der Herstellung der Laborprobe ist zu beachten, dass es bei der Probenvorbehandlung zu Materialverlusten bis zu 25% kommen kann. Vor dem Mahlen sind Metallteile > 1 cm² zu entfernen. Das Material wird portionsweise in flüssigem Stickstoff versprödet und in einer Schneidmühle auf eine Korngröße von < 2 mm gemahlen.

5 Extraktion

Für die Extraktion sind 4 – 20 g Probenmaterial in Abhängigkeit von der Homogenität, der Korngröße, der Schüttdichte und des zu wählenden Extraktionsverfahrens einzusetzen. Als Extraktionsverfahren sind Soxhlet-, Ultraschall- und Schüttelextraktion bzw. ASE-Extraktion als gleichwertig zu betrachten.

In Abhängigkeit von der Abfallmatrix ist das Extraktionsmittel zu wählen. Für Kabelshredder, ölhaltiges Altholz und Shredderleichtfraktion wird Cyclohexan, n-Hexan oder Petrolether (60 – 80°C) empfohlen. Für nichtölhaltiges Altholz (z.B. beschichtete Deckenplatten) kann ein Lösemittelgemisch polar/unpolar wie Aceton/Cyclohexan zur Extraktion eingesetzt werden.

Wird Aceton verwendet ist die Entfernung des Acetons durch Auswaschen mit Wasser bzw. durch Abrotieren am Rotationsverdampfer erforderlich.

Die Menge des Extraktionsmittels ist von der Probeneinwaage und dem Probenvolumen abhängig. Die nachfolgenden Angaben sind als beispielhaft anzusehen. Nach der Extraktion kann eine Aufkonzentrierung erforderlich sein.

5.1 Soxhlet-Methode

Die Probe wird in eine vorab mit Lösungsmittel ausgekochte 30 ml-Soxhlet-Extraktionshülse eingewogen und mit 500 µl ISTD-Lösung versetzt. Um ein Aufschwimmen von leichten Bestandteilen zu vermeiden, wird die Probe in der Extraktionshülse mit Quarzwolle überschichtet. 60 – 80 ml Extraktionsmittel werden in einen 100 ml Rundkolben gegeben. Es sind ca. 70 Extraktionszyklen (7 – 8 h bei ca. 9 Zyklen pro Stunde) für die Extraktion der Probe notwendig. Der Extrakt wird in einen Messkolben überführt und mit dem Extraktionsmittel bis zur Marke aufgefüllt. Alternativ zum klassischen Soxhletverfahren können moderne Varianten wie z.B. Soxtherm oder das Wirbelschichtverfahren eingesetzt werden.

5.2 ASE-Methode

Die Probe wird in eine ASE-Zelle mit einem Volumen von 11 cm³ bzw. 22 cm³ eingewogen (abhängig von der Schüttdichte des Materials). Feinkörnige Materialien mit größeren Anteilen < 250 µm, wie sie nach Mahlung z.B. von Kabelshredder in einer Ultrazentrifugalmühle in der Regel vorliegen, sollten mit Feinkies im Verhältnis 1:1 vermischt werden, um eine Verstopfung der Fritte durch fließende Anteile von Kunststoffgemischen unbekannter Zusammensetzung zu vermeiden. 500 µl der ISTD-Lösung werden direkt vor der Extraktion zur Probe in die Zelle gegeben. Die Extraktion wird mit dem gewählten Extraktionsmittel bei 80°C und 140 bar (10 Minuten statische Phase, 2 Zyklen, 100% Flush) durchgeführt.

5.3 Ultraschallunterstützte Extraktion

Die Probe wird in einen dicht verschließbaren Erlenmeyerkolben eingewogen, mit 40 – 100 ml Extraktionsmittel überschichtet, mit 500 µl ISTD-Lösung versetzt und mindestens 30 min in einem auf 40°C temperierten Bad mit Ultraschall behandelt. Danach wird der Extrakt abgetrennt, nochmals die gleiche Menge Extraktionsmittel auf die Probe gegeben und nochmals mindestens 30 min bei 40°C im Ultraschallbad behandelt. Beide Extrakte werden vereinigt.

5.4 Schüttelextraktion

Die Probe wird in einen dicht verschließbaren Erlenmeyerkolben eingewogen, mit 40 – 100 ml Extraktionsmittel überschichtet, mit 500 µl ISTD-Lösung versetzt und mindestens 30 min geschüttelt. Danach wird der Extrakt abgetrennt, nochmals die gleiche Menge Extraktionsmittel auf die Probe gegeben und nochmals mindestens 30 min geschüttelt. Beide Extrakte werden vereinigt.

6 Clean-up

Für die untersuchten Abfallarten ist ein clean-up des Extraktes erforderlich. Als praktikabel und ausreichend hat sich für die PCB-Festphasenextraktion die Extraktreinigung über Fertigsäulen erwiesen. Alternativen zu den getesteten clean-up-Verfahren entsprechend anderen Normverfahren zur PCB-Analytik sind einsetzbar. Vor dem clean-up ist die Anwendbarkeit anhand der Wiederfindung von PCB-Standards zu testen. Sie sollte größer 90% sein.

6.1 Fertigsäulen für die PCB-Festphasenextraktion

In Abhängigkeit vom Volumen des Extraktes werden 250 µl (25 ml Extrakt) bis 500 µl (50 ml Extrakt) des Extraktes auf die zuvor mit 6 ml n-Hexan konditionierte Benzolsulfonsäure/Kieselgel-Kombinationssäule aufgetragen. Nach frühestens 30 Sekunden wird mit 3 ml n-Hexan in einen 5 ml-Messkolben eluiert und bis zur Marke mit n-Hexan aufgefüllt.

Für ölhaltige Proben empfiehlt sich der Einsatz von Benzolsulfonsäure/Kieselgel-Kombinationssäulen, die zusätzlich eine Schwefelsäure/Kieselgel-Schicht haben.

6.2 Silbernitrat/Kieselgel

Füllen einer Glassäule mit 5 mm Natriumsulfat, 2 g Silbernitrat/Kieselgel-Adsorbens und 5 mm Natriumsulfat. Nach dem Waschen der Säule mit 50 ml Extraktionsmittel werden 250 µl (25 ml Extrakt) bis 500 µl (50 ml Extrakt) des klaren Extraktes aufgegeben, mit 80 ml eluiert und auf 5 ml aufkonzentriert.

6.3 Aluminiumoxid

In Abhängigkeit vom Volumen des Extraktes werden 250 µl (25 ml Extrakt) bis 500 µl (50 ml Extrakt) des klaren Extraktes auf eine trockene Säule gefüllt mit 2 g Aluminiumoxid (basisch oder neutral mit 10% Wasser desaktiviert) gegeben, mit 20 ml Extraktionsmittel eluiert und auf 5 ml aufkonzentriert.

Anmerkung:

Die Verwendung eines klaren Aliquots vereinfacht das clean-up. Dazu lässt man eventuelle Niederschläge absetzen oder führt eine Filtration durch (Spritzenfilter).

Durch die beschriebenen clean-up-Verfahren erfolgt keine Abtrennung der PCB von polychlorierten Terphenylen, halogenierte Monomethyldiphenylmethanen und polychlorierten Naphthalinen.

7 Kalibrierung und Durchführung der GC-Analyse

Die Kalibrierung sollte mit mindestens 5 Kalibrierlösungen unterschiedlicher PCB-Konzentration im linearen Bereich des Detektors durchgeführt werden. Die Konzentrationen der einzelnen Kongenere sollten den Bereich von ca. 0,5 – 200 ng/ml äquidistant abdecken. In Kenntnis der zu erwartenden PCB-Gehalte kann es sinnvoll sein, den Kalibrierbereich zu reduzieren. Als interner Standard für die Quantifizierung bei Einsatz

eines ECD dient PCB 209. Die Kalibrierung ist messtäglich mit 2 Messpunkten, die bei $20 \pm 10\%$ und $80 \pm 10\%$ des Kalibrierbereiches liegen, zu überprüfen.

Zur eindeutigen Peakzuordnung der PCB-Leitkongenere 28, 52, 101, 138, 153 und 180 ist die Bestimmung der experimentellen relativen Retentionszeit mit Hilfe von PCB 30 und PCB 209 sinnvoll. Die 6 PCB sollten chromatographisch weitgehend ungestört quantifizierbar sein.

$$ERRT_i = \frac{t_i - t_{30}}{t_{209} - t_{30}} \quad (1)$$

$ERRT_i$ experimentelle relative Retentionszeit

t_{30} – Retentionszeit des PCB-Kongeners 30

t_{209} – Retentionszeit des PCB-Kongeners 209

t_i – Retentionszeit des PCB-Kongeners i

Unter der Voraussetzung einer linearen Kalibrierfunktion gilt folgende Gleichung (2):

$$\frac{A_i}{A_{St}} = m_i \cdot \frac{c_i}{c_{St}} + b_i \quad (2)$$

A_i - Messwert des PCB i in Kalibrierlösung (Peakfläche oder Peakhöhe)

A_{St} - Messwert des internen Standards in Kalibrierlösung (Peakfläche oder Peakhöhe)

c_i - Konzentration des PCB i in Kalibrierlösung

c_{St} - Konzentration des internen Standards in der Kalibrierlösung

m_i - Steigung der Kalibriergeraden

b_i - Achsenabschnitt der Kalibriergeraden auf der Ordinate

GC-ECD:

Folgende GC-Bedingungen werden empfohlen:

- Trennsäule: HT-8 (50 m x 0,22 mm ID x 0,25 µm Filmdicke) oder vergleichbare Spezifikation
- Trägergas: Wasserstoff (konstanter Fluss: 1,0 - 3,0 ml/min)
- Make-up: Stickstoff
- Injektor: split/splitless (splitless-Mode)
- Injektortemperatur: 250°C
- Injektionsvolumen: 1 µl
- Detektor: ECD
- Detektortemperatur: 350°C
- Ofen-Temperaturprogramm: 50°C (2 min isotherm), aufheizen mit 50°C/min auf 168°C (0 min isotherm), aufheizen mit 4°C/min auf 310°C (20 min isotherm)

Trennung von problematischen Kongeneren und Störkomponenten:

Die kritischen Kongenerenpaare PCB 28/31, PCB 118/149 und PCB 138/163 sollten unter den eingesetzten Bedingungen voneinander getrennt werden. Dies ist vor Durchführung der Analysen zu verifizieren.

In Gegenwart von polychlorierten Naphthalinen ist eine Trennung von PCB 52 und polychlorierten Naphthalinen unter den angegebenen Bedingungen auf einer 50 m Säule vom Typ HT-8 möglich. Es kann zu Trennproblemen bei PCB 101 und polychlorierten Naphthalinen kommen. Hier können sich Überbefunde bei Einsatz eines GC/ECD ergeben. Durch Variation der Flussrate bzw. den Einsatz einer zusätzlichen GC-Trennsäule unterschiedlicher Polarität z.B. BPX-35 (60 m x 0,22 mm ID x 0,25 µm Filmdicke) oder vergleichbarer Spezifikation kann eine Trennung erzielt werden. Die unterschiedlichen Auswirkungen der Optimierung der chromatographischen Parameter auf alle zu quantifizierenden PCB-Kongeneren ist zu beachten.

GC-MS:

Beim Arbeiten mit GC/MS und dem Einsatz von ^{13}C -Isotopen als interne Standards sollte die Auswertung über folgende Massen durchgeführt werden.

Tabelle 40: Massen für native PCB und ^{13}C -PCB

Kongener	Massen (native PCB)	Massen (^{13}C - Isotopenstandards)	Substitutionsgrad
PCB 28	255,96; 257,96	268,00; 270,00	Trichlorbiphenyl
PCB 52	289,92; 291,92	301,96; 303,96	Tetrachlorbiphenyl
PCB 101	323,88; 325,88	335,92; 337,92	Pentachlorbiphenyl
PCB 138	359,84; 361,84	371,88; 373,88	Hexachlorbiphenyl
PCB 153	359,84; 361,84	371,88; 373,88	Hexachlorbiphenyl
PCB 180	393,80; 395,80	405,84; 407,84	Heptachlorbiphenyl
PCB 209	497,68; 499,68		Decachlorbiphenyl

Es wird empfohlen, die ^{13}C -Isotopen-Standards dem Extrakt vor dem clean-up zuzusetzen. Damit lässt sich eine Konzentrationsänderung der PCB ab diesem Analysenschritt berücksichtigen.

Alternativ kann PCB 209 als interner Standard wie für das GC/ECD-Verfahren beschrieben, eingesetzt werden.

Folgende GC-Bedingungen werden empfohlen:

- Trennsäule: HT-8 (50 m x 0,22 mm ID x 0,25 μm Filmdicke) oder vergleichbare Spezifikation
- Trägergas: Helium (konstanter Fluss: 1,0 ml/min)
- Make-up: Stickstoff
- Injektor: split/splitless (splitless-Mode)
- Injektortemperatur: 250°C
- Injektionsvolumen: 1 μl
- Detektor: MS

- Ofen-Temperaturprogramm: 50°C (2 min isotherm), aufheizen mit 50°C/min auf 168°C (0 min isotherm), aufheizen mit 4°C/min auf 310°C (20 min isotherm)

8 Berechnung des PCB-Gehaltes

Der Gehalt der 6 PCB-Leitkongenere in der Probe wird unter Anwendung nachfolgender Gleichung berechnet:

$$w_i = \frac{\frac{A_i}{A_{St}} - b_i}{m_i} \cdot \frac{m_{St}}{E} \quad (3)$$

w_i - Gehalt des gewählten PCB-Leitkongeners i (mg/kg)

A_i, A_{St} - siehe Gleichung (2)

m_{St} - Masse des internen Standards, die der Probe zugefügt wurde, in g

E - Probeneinwaage in kg

m_i, b_i - siehe Gleichung (2)

Die Gehalte der 6 PCB-Kongenere 28, 52, 101, 138, 153 und 180 sind zu bestimmen.

Sind keine PCTs und PCBTs, die im Sinne der PCB/PCT-AbfallV unter den Begriff „PCB“ fallen, in der Probe enthalten, berechnet sich der PCB-Gesamtgehalt nach folgender Gleichung:

$$w(PCB) = 5 \cdot \sum_{i=1}^6 w_i \quad (4)$$

$w(PCB)$ - PCB-Gesamtgehalt in der Probe in mg/kg

w_i - Gehalt von einem Kongener i der 6 ausgewählten PCB-Leitkongenere (mg/kg)

Anmerkung:

Der Multiplikationsfaktor 5 ergibt sich als ein gemittelter Faktor, welcher gemittelten Gehalten der sechs ausgewählten Kongenere in einer Vielzahl technischer Abfallstoffe entspricht, wie sie in vielen europäischen Ländern während der letzten 15 Jahre beobachtet wurden.

9 Angabe der Ergebnisse

Es ist grundsätzlich der Mittelwert aus einer Doppelbestimmung (einschließlich separater Einwaage, Extraktion und instrumenteller Bestimmung) durchzuführen und zu dokumentieren.

Die Messergebnisse werden einzeln für die genannten sechs PCB-Kongenere auf 0,1 mg/kg angegeben.

Die Messunsicherheit ist im Rahmen der Verifizierung dieses Verfahrens zu ermitteln und auf Anfrage des Auftraggebers offen zu legen.

Für die Differenz der beiden Bestimmungen ist durch das Laboratorium ein Eingriffswert festzusetzen sowie eine Regelung für Überschreitungen zu treffen. Nach Erfahrungen der BAM sollte für homogenisierte Granulate mit einer Kornobergrenze vom 0,50 mm bei Doppelbestimmungen eine Differenz von 20%, bezogen auf den niedrigeren Wert, nicht überschritten werden.

Anhang 2

Methode zur Quantifizierung von PCT

Sind in der Probe PCT enthalten, müssen diese ebenfalls quantifiziert werden. Da es sich um technische Gemische handelt, müssen diese im Chromatogramm erkannt und den kommerziell erhältlichen technischen Gemischen zugeordnet werden. Zur Quantifizierung werden je technisches Gemisch drei gut integrierbare Peaks ausgewählt, deren relative Retentionszeit entsprechend Gleichung (5) berechnet wird:

$$ERRT_{i,j} = \frac{t_{i,j} - t_{30}}{t_{209} - t_{30}} \quad (5)$$

i - Index für Leitkongener *i*

j - Index für PCT-Typ

$ERRT_{i,j}$ - experimentelle relative Retentionszeit des Peaks *i* im technischen Gemisch *j*

t_{30} - Retentionszeit des PCB-Kongeners 30

t_{209} - Retentionszeit des PCB-Kongeners 209

$t_{i,j}$ - Retentionszeit eines PCT-Leitkongeners *i* im technischen PCT-Gemisch *j*

Zur Kalibrierung sind 3 Lösungen der technischen Gemische herzustellen. Dabei ist der Kalibrierbereich dem Messproblem anzupassen. Unter der Voraussetzung einer linearen Kalibrierfunktion gilt folgende Gleichung (6):

$$\frac{A_{i,j}}{A_{St}} = a_{i,j} \cdot \frac{c_j}{c_{St}} + b_{i,j} \quad (6)$$

i, j - siehe Gleichung (5)

$A_{i,j}$ - Messwert des PCT-Leitkongeners *i* in Kalibrierlösung des technischen Gemisches
j (Peakfläche oder Peakhöhe)

A_{St} - Messwert des internen Standards in Kalibrierlösung des technischen Gemisches j
(Peakfläche oder Peakhöhe)

c_j - Konzentration der Kalibrierlösung des technischen Gemisches j

c_{St} - Konzentration des internen Standards in der Kalibrierlösung des technischen Gemisches j

$a_{i,j}$ - Steigung der Kalibriergeraden

$b_{i,j}$ - Achsenabschnitt der Kalibriergeraden auf der Ordinate

Hinweis:

Jedem der drei ausgewählten PCT-Leitkongenere eines technischen PCT-Gemisches wird die Gesamt-PCT-Konzentration der Kalibrierlösung zugeordnet.

Der PCT-Gehalt wird für jedes technische Gemisch entsprechend Gleichung (7) gesondert bestimmt.

$$w(PCT_i) = \frac{\frac{A_{i,j} - b_{i,j}}{A_{St}} \cdot m_{St}}{a_{i,j}} \cdot E \quad (7)$$

i, j - siehe Gleichung (5)

$w(PCT_i)$ - PCT-Gehalt in der Probe in mg/kg, berechnet über ein Leitkongener i (bezogen auf das jeweilige technische Gemisch j)

$A_{i,j}, A_{St}, a_{i,j}, b_{i,j}$ - siehe Gleichung (6)

m_{St} - Masse des internen Standards, die der Probe zugefügt wurde, in g

E - Probeneinwaage in kg

Als Ergebnis für den Gehalt eines jeden technischen PCT-Gemisches wird der gemittelte Wert, errechnet über den Gehalt von jeweils drei Leitkongeneren angegeben.

$$w(PCT_j) = \frac{1}{3} \cdot \sum_{i=1}^3 w(PCT_i) \quad (8)$$

$w(PCT_j)$ - PCT-Gehalt für ein technisches PCT-Gemisch j

$w(PCT_i)$ - PCT-Gehalt in der Probe in mg/kg, berechnet über ein Leitkongener i
(bezogen auf das jeweilige technische Gemisch j)

Der PCB-Gehalt im Sinne der PCB/PCT-AbfallV berechnet sich nach Gleichung (9):

$$PCB - \text{Gehalt}(mg / kg) = w_{PCB} + w_{PCT(5442)} + w_{PCT(5460)} \quad (9)$$

Anmerkung:

Die PCB-Gehaltsbestimmung entsprechend Gleichung (9) wurde anhand von dotierten PCT-Proben getestet. Weitere Untersuchungen zur Validierung des Verfahrens sind notwendig.

Sollten zusätzlich polychlorierte Benzyltoluene (PCBT) in der Probe enthalten sein, ist der Gehalt analog über Leitkongenere zu bestimmen und zur Ermittlung des Gesamt-PCB-Gehaltes im Sinne der PCB/PCT-AbfallV zu addieren.

Beim Auftreten von Aroclor 5460 ist das GC/ECD-Temperaturprogramm um 10 min isotherm zu verlängern. Aufgrund des schlechten Responseverhaltens insbesondere von Aroclor 5460 sind Messungen mittels GC/MSD nicht zu empfehlen.

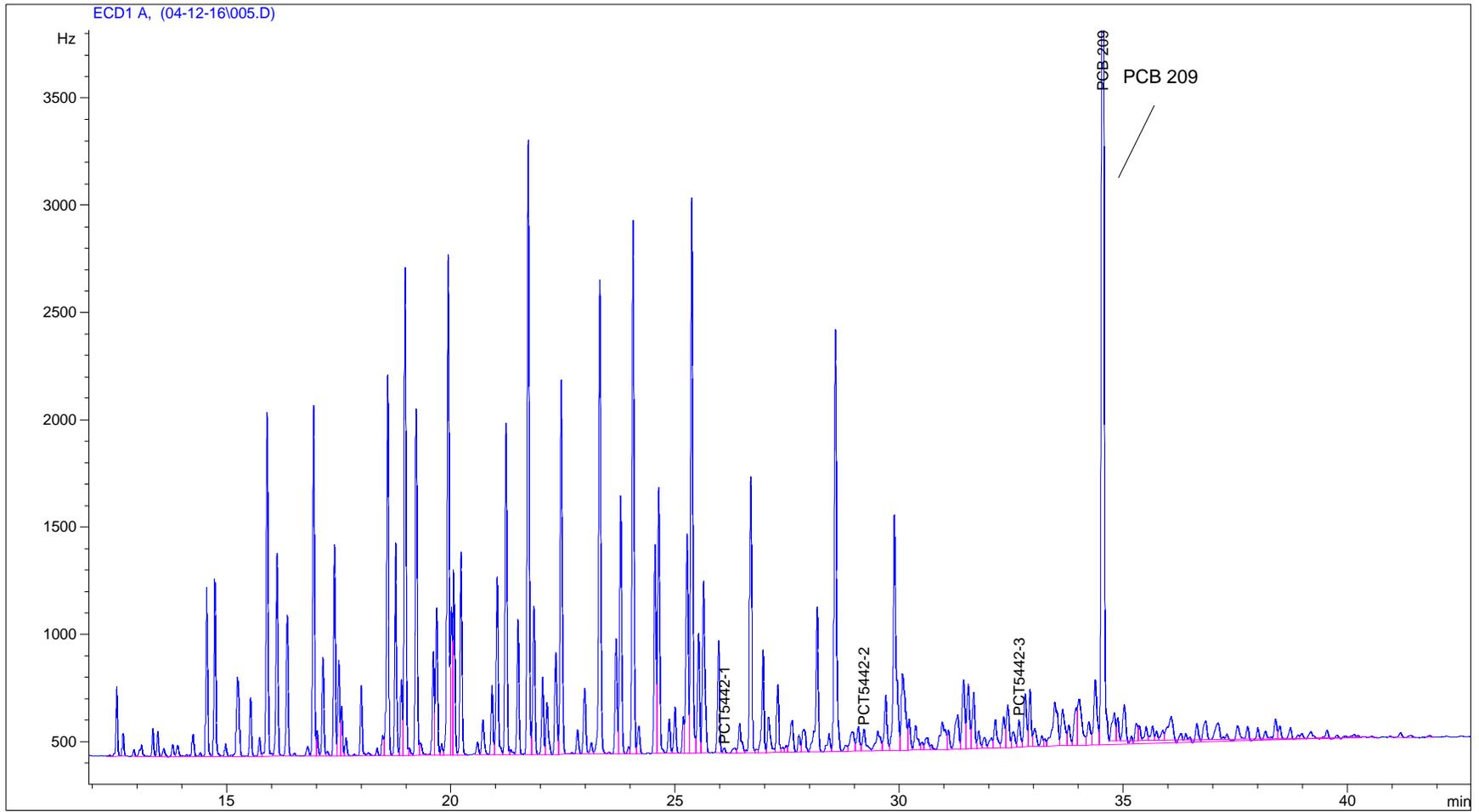


Abbildung 29: Altholz dotiert mit Clophen-Mix (A40+A50+A60) und Aroclor 5442

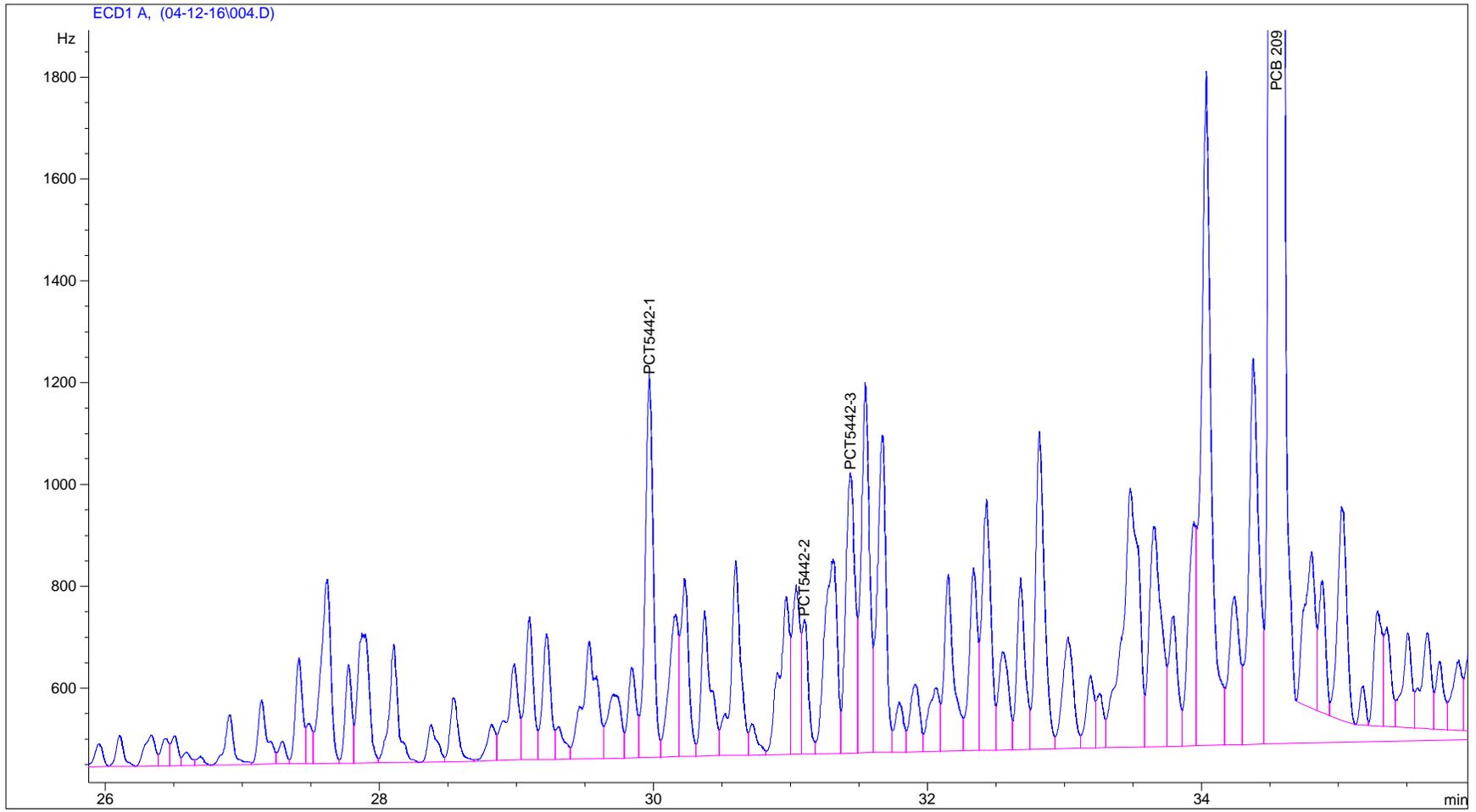


Abbildung 30: Quantifizierung von Aroclor 5442 über Leitkongenere nach E DIN EN 12766-3

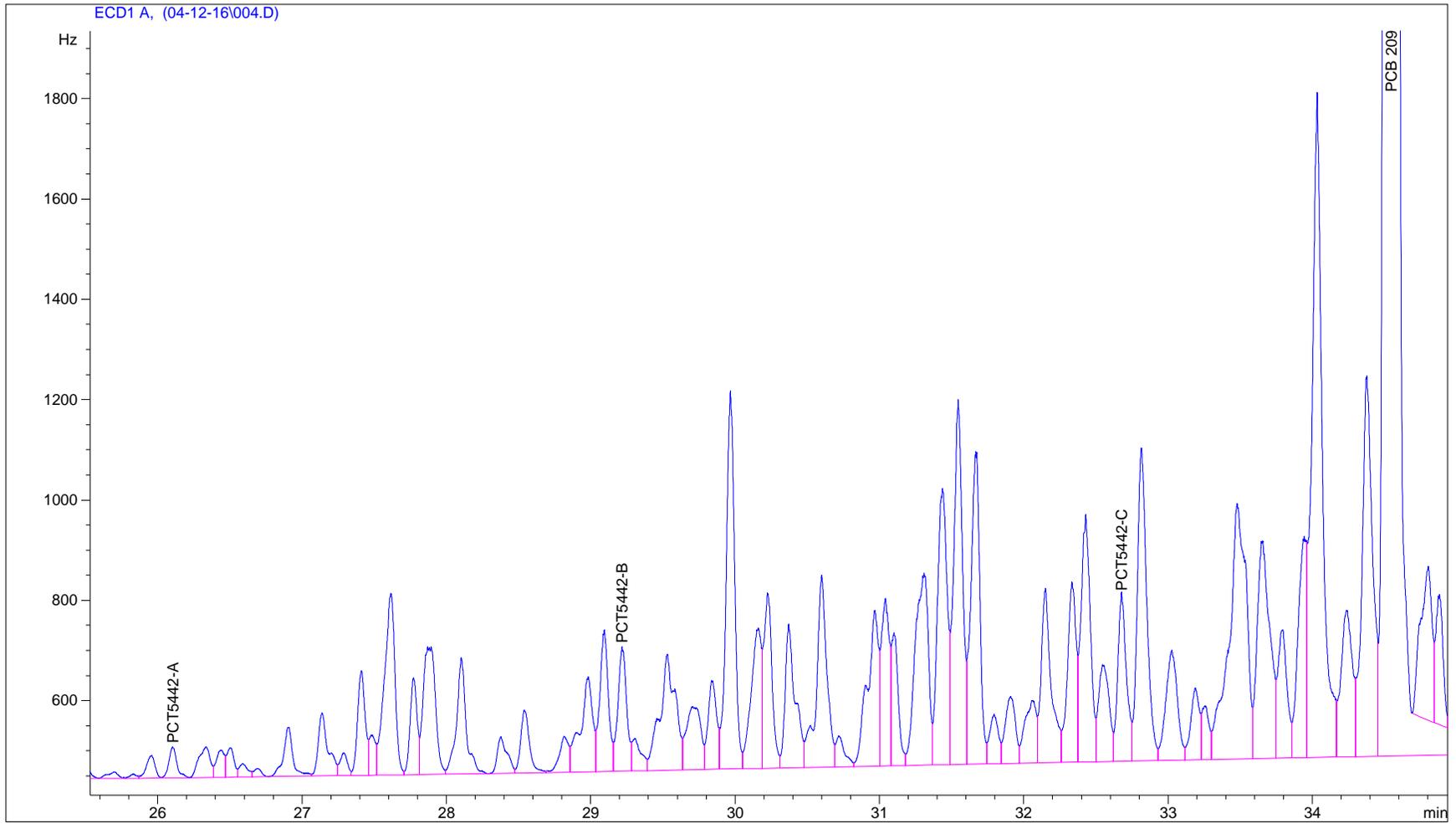


Abbildung 31: Quantifizierung von Aroclor 5442 über selbst gewählte Leitkongenere

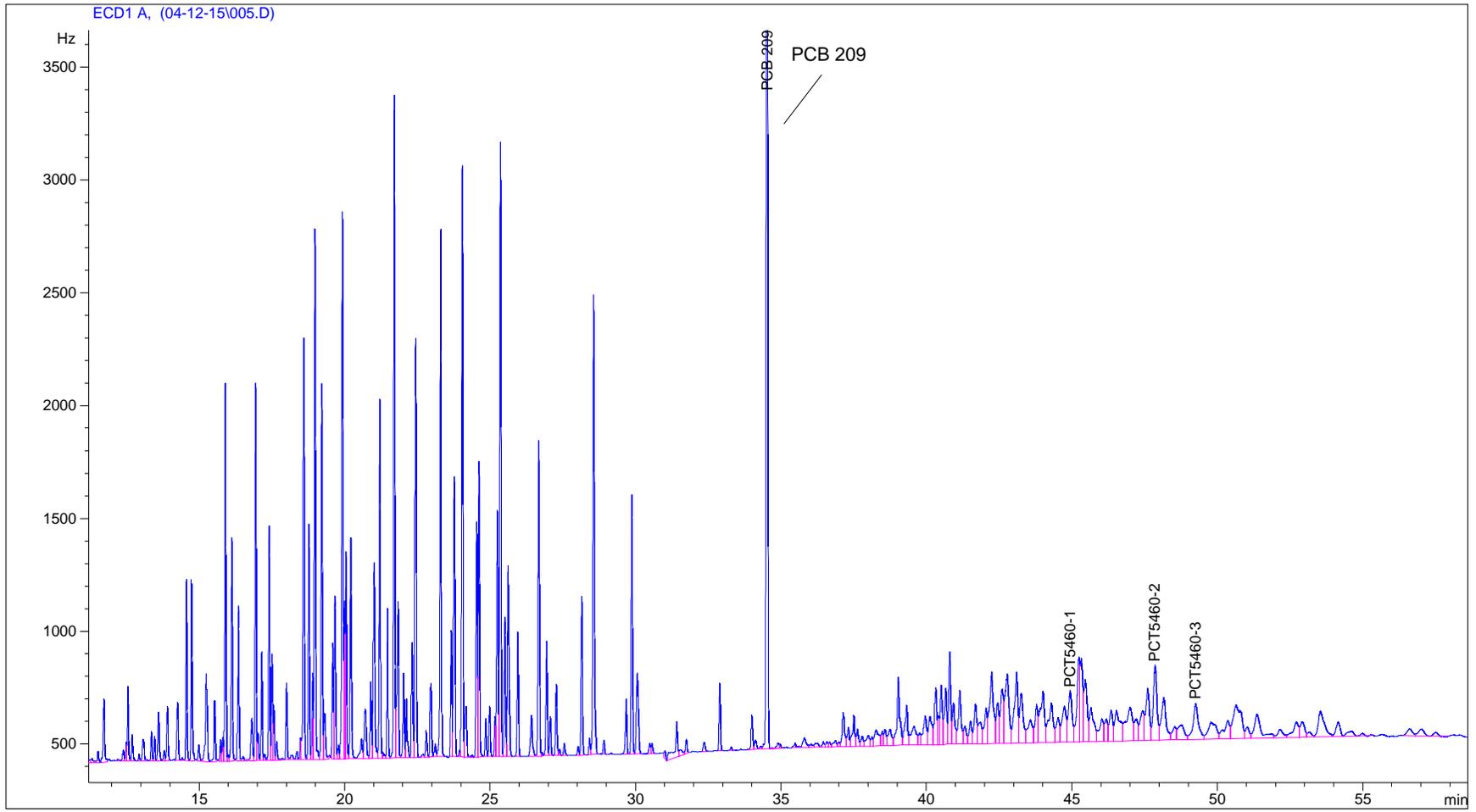


Abbildung 32: Altholz dotiert mit Clophen-Mix (A40+A50+A60) und Aroclor 5460

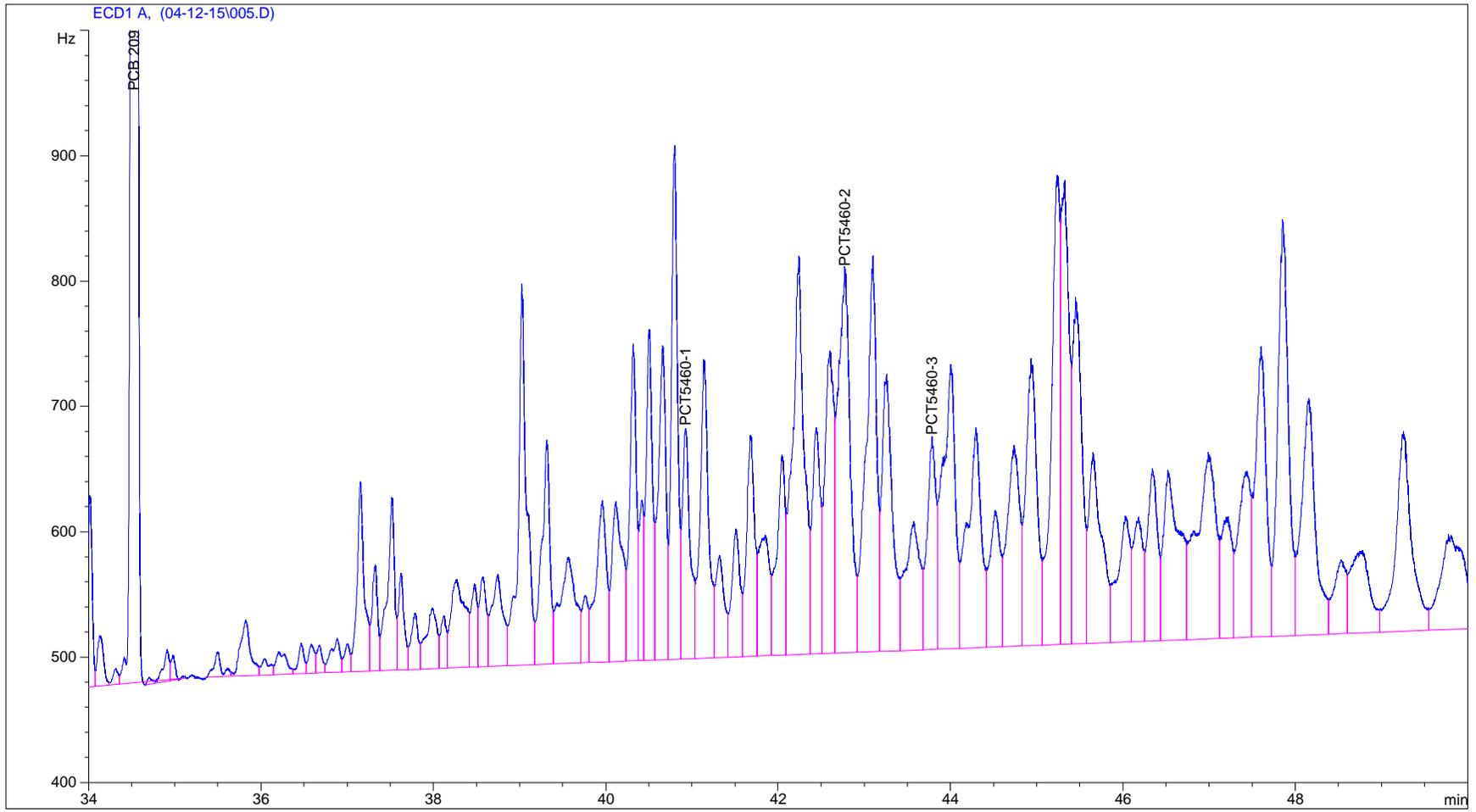


Abbildung 33: Quantifizierung von Aroclor 5460 über Leitkongenere nach E DIN EN 12766-3

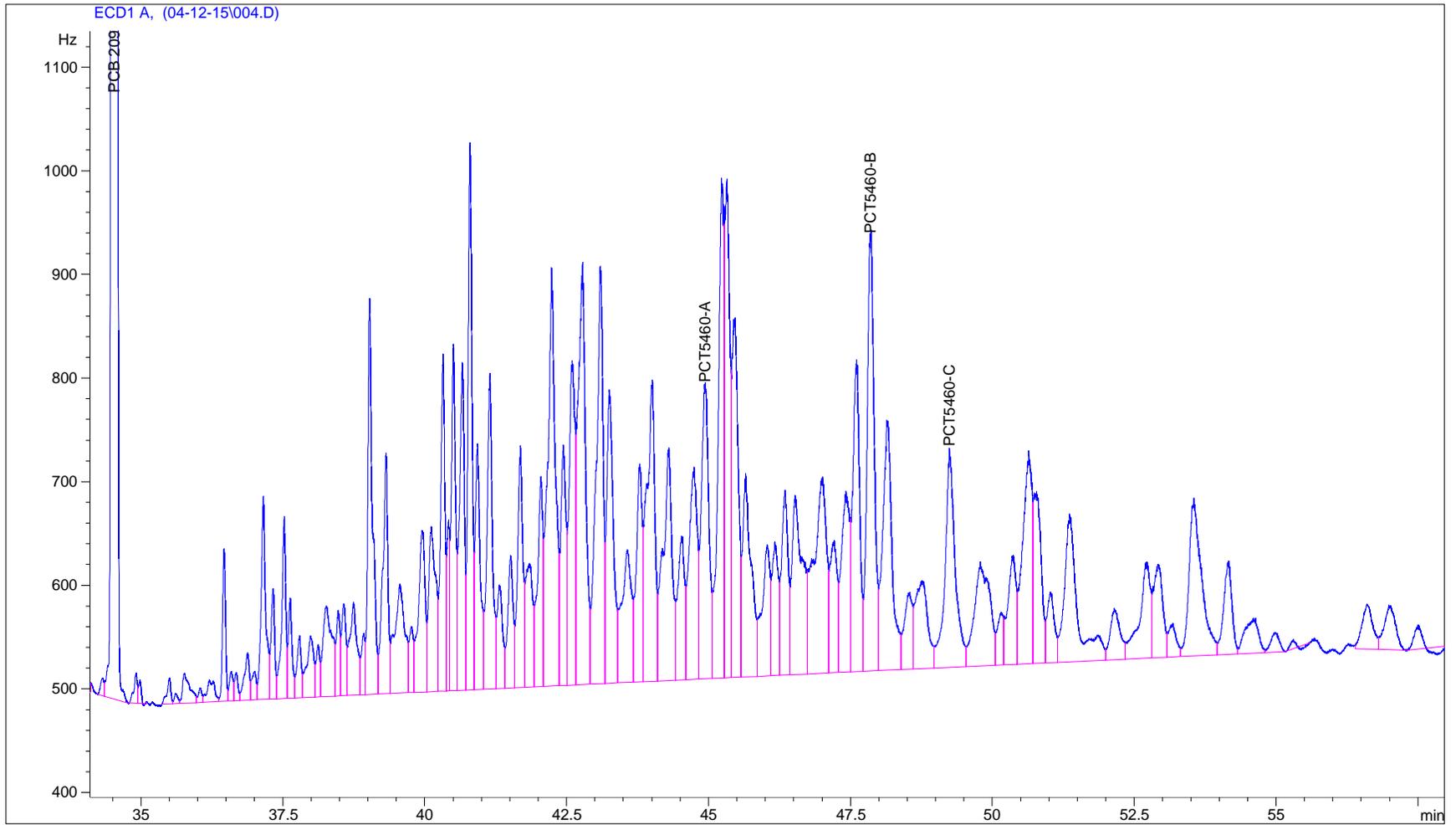


Abbildung 34: Quantifizierung von Aroclor 5460 über selbst gewählte Leitkongenere

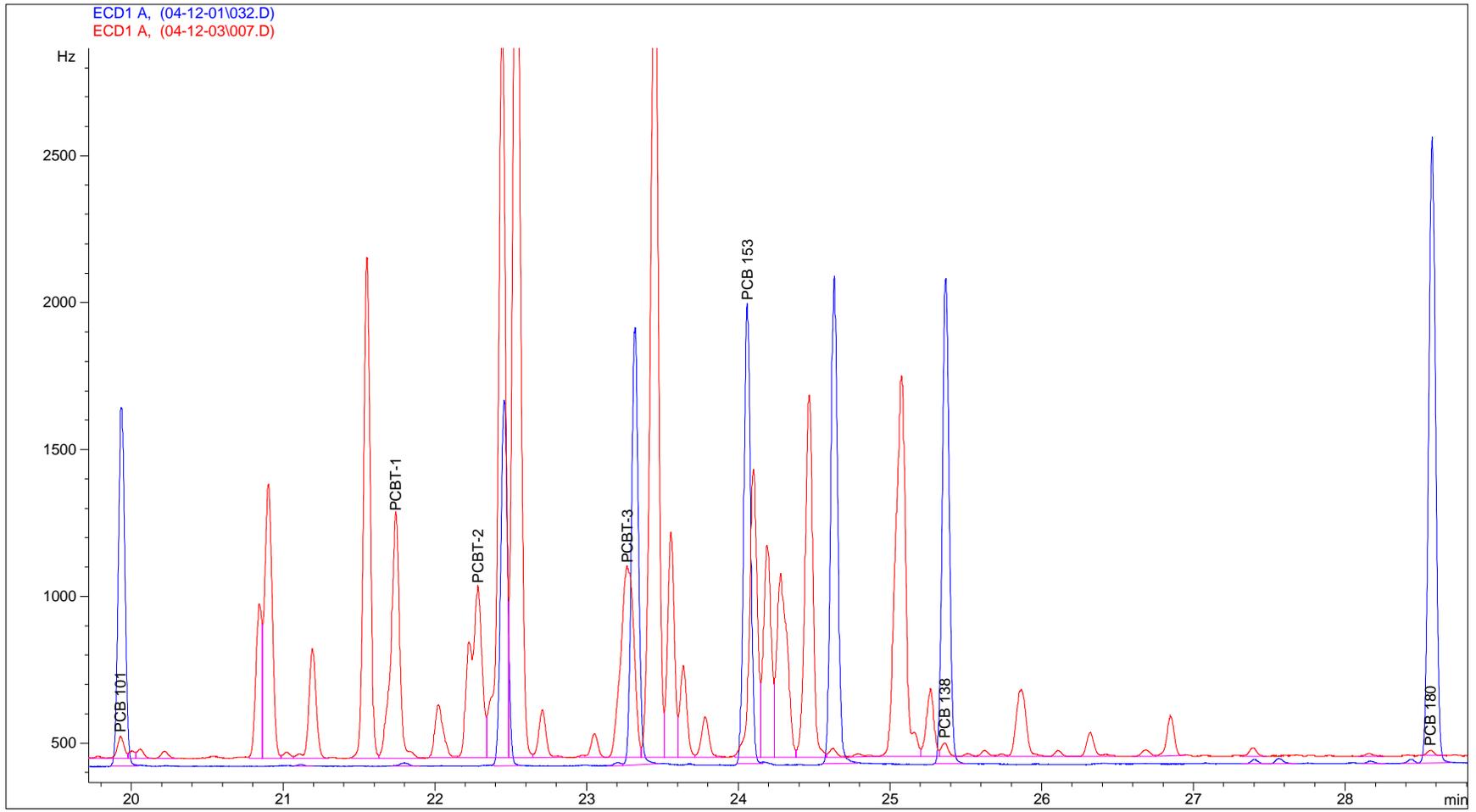


Abbildung 35: PCB-Standard (blau) und Ugilec 141 (rot) mit Leitkongeneren nach E DIN EN 12766-3

Literaturverzeichnis

- [1] Ballschmiter, K., Zell, M.: *Analysis of polychlorinated biphenyls (PCB) by glass capillary gas chromatography*. Fres. Z. Anal. Chem. 302, 20-31 (1980)
- [2] 10. Verordnung zur Durchführung des Bundesimmissionsschutzgesetzes (1978)
- [3] Verordnung zum Verbot von polychlorierten Biphenylen, polychlorierten Terphenylen und zur Beschränkung von Vinylchlorid (PCB-, PCT-, VC-Verbotsverordnung) vom 18. Juli 1989
- [4] Remberg, G., Sandra, P., Nyiry, W., Winker, N., Nikiforov, A.: *Calculation of the polychlorinated terphenyl congener distribution and gas chromatographic retention behaviour of selected single standards on four stationary liquid phases*. Fresenius J. Anal. Chem. 362, 404-408 (1998)
- [5] De Boer, J.: *Polychlorinated terphenyls* in Paasivirta, J. (Hrsg.): *The Handbook of Environmental Chemistry Vol. 3 Part K – New Types of Persistent Halogenated Compounds*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2000)
- [6] Breivik, K., Sweetman, A., Pacyna, J., Jones, K.: *Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners - a mass balance approach - Global production and consumption*. The Science of the Total Environment 290, 181–198 (2002)
- [7] Filyk, G.: *Polychlorinated Terphenyls (PCTs)*. UNECE (2002)
- [8] Verordnung über die Entsorgung polychlorierter Biphenyle, polychlorierter Terphenyle und halogenerter Monomethyldiphenylmethane (PCB/PCT-Abfallverordnung - PCBAbfallV) vom 26. Juni 2000
- [9] Sundström G., Olie K., Hutzinger, O.: *Composition and photochemistry of Iralec*. Chemosphere 6, 103-108 (1977)
- [10] Herrmann, M.: *Ugilec*. UNECE (2002)
- [11] Verordnung über Verbote und Beschränkungen des Inverkehrbringens gefährlicher Stoffe, Zubereitungen und Erzeugnisse nach dem Chemikaliengesetz (Chemikalien-Verbotsverordnung - ChemVerbotsV) zuletzt geändert am 26. Juni 2000

- [12] Richtlinie 96/59/EG des Rates vom 16. September 1996 über die Beseitigung polychlorierter Biphenyle und polychlorierter Terphenyle (PCB/PCT)
- [13] Verordnung zum Schutz vor gefährlichen Stoffen (Gefahrstoffverordnung – GefStoffV), zuletzt geändert am 20. Juli 2000
- [14] Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Beseitigung von Abfällen (Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz - KrW-/AbfG) zuletzt geändert am 25. Januar 2004
- [15] Gesetz zum Schutz vor schädlichen Umwelteinwirkungen durch Luftverunreinigungen, Geräusche, Erschütterungen und ähnliche Vorgänge (Bundesimmissionsschutzgesetz – BImSchG) zuletzt geändert am 08. Juli 2004
- [16] Bekanntmachung des Bundesministers für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit "Analytische Verfahren zur Bestimmung von polychlorierten Biphenylen (PCB) und polychlorierten Terphenylen (PCT)" vom 06.12.1989
- [17] DIN 51527-1, Ausgabe: 1987-05
Prüfung von Mineralölerzeugnissen - Bestimmung polychlorierter Biphenyle - Flüssigchromatographische Vortrennung und Bestimmung 6 ausgewählter PCB mittels Gaschromatographen und Elektronen-Einfang-Detektor (ECD)
- [18] DIN EN 12766-1, Ausgabe: 2000-11
Mineralölerzeugnisse und Gebrauchttöle - Bestimmung von PCBs und verwandten Produkten - Teil 1: Trennung und Bestimmung von ausgewählten PCB Congeneren mittels Gaschromatographie (GC) unter Verwendung eines Elektroneneinfang-Detektors (ECD);
- [19] DIN EN 12766-2, Ausgabe: 2001-12
Mineralölerzeugnisse und Gebrauchttöle - Bestimmung von PCBs und verwandten Produkten - Teil 2: Berechnung des Gehaltes an polychlorierten Biphenylen (PCB)
- [20] prDIN EN 12766-3, Ausgabe: 2002-01
Mineralölerzeugnisse und Gebrauchttöle - Bestimmung von PCB's und verwandten Produkten - Teil 3: Bestimmung und Berechnung der Gehalte von polychlorierten Terphenylen (PCT) und polychlorierten Benzyltoluolen (PCBT)

mittels Gaschromatographie (GC) und Verwendung eines Elektroneneinfang-Detektors (ECD)

- [21] Altölverordnung (AltölV) neugefasst am 16. April 2002
- [22] Richtlinie für die Bewertung und Sanierung PCB-belasteter Baustoffe und Bauteile in Gebäuden vom September 1994
- [23] Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) vom 12. Juli 1999
- [24] Verordnung über das Europäische Abfallverzeichnis (Abfallverzeichnis-Verordnung - AVV) zuletzt geändert am 24. Juli 2002
- [25] Klärschlammverordnung (AbfKlärV) zuletzt geändert am 26. November 2003
- [26] Verordnung über Anforderungen an die Verwertung und Beseitigung von Altholz (Altholzverordnung - AltholzV) vom 15. August 2002
- [27] Triebig et al.: *Polyneuropathie und Enzephalopathie durch organische Lösungsmittel und Lösungsmittelgemische - Arbeitsmedizinische und neurologische Aspekte zur neuen Berufskrankheit*. Der Nervenarzt 70, 306-314 (1999)
- [28] Höfler, F.: *Beschleunigte Lösemittelextraktion (ASE)*. DIONEX GmbH (2000)
- [29] Jansing, F.: *Ultraschallanwendungen in der Verfahrenstechnik*. Studienarbeit an der Fachhochschule Köln (1998/99)
- [30] DIN 38414-20, Ausgabe: 1996-01
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammmuntersuchung - Schlamm und Sedimente (Gruppe S) - Teil 20: Bestimmung von 6 polychlorierten Biphenylen (PCB) (S 20)
- [31] CEN TC 292 WI 028, Ausgabe: 2003-02
Determination of polychlorinated biphenyls (P.C.B.) congeners in soil, sludge and solid waste -Separation and quantitative determination of selected congeners by using capillary gas chromatography with electron capture or mass spectrometric detection.
- [32] US-EPA: SW-846 - Test Methods for Evaluating Solid Wastes, Method 3540 A - Soxhlet Extraction
- [33] US-EPA: SW-846 - Test Methods for Evaluating Solid Wastes, Method 3545 A - Pressurized Fluid Extraction (PFE)

- [34] US-EPA: SW-846 - Test Methods for Evaluating Solid Wastes, Method 3550 C
- Ultrasonic Extraction
- [35] DIN ISO 10382, Ausgabe: 2003-05
Bodenbeschaffenheit - Bestimmung von Organochlorpestiziden und
polychlorierten Biphenylen - Gaschromatographisches Verfahren mit
Elektroneneinfang-Detektor
- [36] DIN 38407-3, Ausgabe:1998-07
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung
- Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) - Teil 3:
Gaschromatographische Bestimmung von polychlorierten Biphenylen (F 3)
- [37] US-EPA: SW-846 - Test Methods for Evaluating Solid Wastes, Method 3630 C
- Silica Gel Cleanup
- [38] DIN EN 61619, Ausgabe: 1998-02
Isolierflüssigkeiten - Verunreinigungen durch polychlorierte Biphenyle (PCBs) -
Verfahren zur Bestimmung mittels Kapillar-Gaschromatographie
- [39] US-EPA: SW-846 - Test Methods for Evaluating Solid Wastes, Method 3610 B
- Alumina Cleanup
- [40] US-EPA: SW-846 - Test Methods for Evaluating Solid Wastes, Method 3611 B
- Alumina Column Cleanup and Separation of Petroleum Wastes
- [41] US-EPA: SW-846 - Test Methods for Evaluating Solid Wastes, Method 3620 B
- Florisil Cleanup
- [42] Brank, F.-R., Wentrup, G.-J.: *Quantifizierung von polychlorierten Biphenylen
(PCB) in Altöl*. Erdöl und Kohle - Erdgas - Petrochemie vereinigt mit
Brennstoffchemie, Bd. 38, Heft 10 (1985)
- [43] LAGA PN 98 - Richtlinie für das Vorgehen bei physikalischen, chemischen und
biologischen Untersuchungen im Zusammenhang mit der
Verwertung/Beseitigung von Abfällen (2002)
- [44] prEN 15002, Stand: 2002-05
Characterization of waste - Preparation of test portions from the laboratory
sample
- [45] LUA NRW: *Abfalldatenblatt Altholz* (2004)

- [46] Buge, H.-G.; Rockstroh, J.; Win, T.; Van der Veen, A.M.H.; Maier, E.: *The certification of the contents (mass fractions) of pentachlorophenol, benzo[a]anthracene, benzo[a]pyrene, benzo[e]pyrene, benzo[b]fluoranthene and benzo[k]fluoranthene in a ground contaminated wood material – BCR 683: Report EUR 20306 EN*. European Communities, Luxembourg (2002) ISBN 92-894-4381-2
- [47] (Norm-Entwurf) DIN EN 14345, Ausgabe: 2002-02
Charakterisierung von Abfällen - Bestimmung des Kohlenwasserstoffgehalts mittels Gravimetrie
- [48] (Norm-Entwurf) DIN ISO 16703, Ausgabe:2002-03
Bodenbeschaffenheit - Gaschromatographische Bestimmung des Gehaltes an Mineralölkohlenwasserstoffen
- [49] Schenk, M.: *Shredderleichtfraktion - Aufkommen und Entsorgung*. 3. EUROFORUM-Fachtagung Köln, 09. - 10. November 1999
- [50] LUA NRW: *Abfalldatenblatt Shredderabfälle: Leichtfraktion und Filterstaub aus Abluftreinigung* (2003)
- [51] Verordnung über die Überlassung, Rücknahme und umweltverträgliche Entsorgung von Altfahrzeugen (Altautoverordnung - AltautoV) zuletzt geändert am 25. November 2003
- [52] Verordnung über die umweltverträgliche Ablagerung von Siedlungsabfällen (Abfallablagerungs-Verordnung - AbfAbIV) zuletzt geändert am 24. Juli 2002
- [53] Reinhardt, T.; Richers, U.: *Entsorgung von Schredderrückständen - ein aktueller Überblick*. Wissenschaftliche Berichte FZKA 6940, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe (2004)
- [54] Dehoust, G.; Gebhardt, P.; Nuphaus, L.: *Gutachterliche Stellungnahme zur energetischen Verwertungsanlage für Shredderleichtfraktion in Lahntal-Gößfelden*. Öko-Institut e.V. Darmstadt (1999)
- [55] Sommer, D.; Grunenberg, D.; Gotthelf, H.: *Analyse von Shredderabfällen; Probenahme und PCB-Analytik*. Fachtagung Umweltanalytik - Umsetzbarkeit in Technik und Produktion, Mühlheim-Lämmerspiel, 15.-16. Oktober 1992

- [56] Brinkman, U.; De Kok, A.: *Production, properties and usage in Kimbrough* (Hrsg.): *Halogenated biphenyls, terphenyls, naphthalenes, dibenzodioxins and related products*. Elsevier/North Holland Biomedical Press (1980)
- [57] Environmental Protection Agency: *Polychlorinated Terphenyls, Response to the Interagency Testing Committee*. Federal Register Vol. 46 No. 221 (1981)
- [58] Peter, H.; Karl, W.; Roll, G.; Schlatterer, B.: *Ersatzstoffe für in Kondensatoren, Transformatoren und als Hydraulikflüssigkeiten im Untertagebau verwendete polychlorierte Biphenyle*. Umweltbundesamt, UBA-Texte 33/89 (1989)
- [59] Falandysz, J.: *Polychlorinated naphthalenes: an environmental update*. Environmental Pollution 101, 77-90 (1998)
- [60] Jakobson, E.; Asplund, L.: *Polychlorinated Naphthalenes* In: Paasivirta, J. (Hrsg.): *The Handbook of Environmental Chemistry Vol. 3 Part K New Types of Persistent Halogenated Compounds*; Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2000)
- [61] Yamashita, N.; Kannan, K.; Imagawa, T.; Miyazaki, A.; Giesy, J.: *Concentration and Profiles of Polychlorinated Naphthalene Congeners in Eighteen Technical Polychlorinated Biphenyl Preparations*. Environmental Science & Technology 34, 4236-4241 (2000)
- [62] Holmes, D.; Wallen, M.: *A simple differentiation of polychlorobiphenyls from chlorinated naphthalenes*. Journal of Chromatography 71, 562-563 (1972)
- [63] Brinkman, U.; Reymer, H.: *Polychlorinated naphthalenes*. Journal of Chromatography 127, 203-243 (1976)
- [64] Brinkman, U.; De Vries, G.; De Kok, A.; De Jonge, A.: *Discrimination between Polychlorinated Naphthalenes and Polychlorinated Biphenyls*. Journal of Chromatography 152, 97-104 (1978)
- [65] Hutzinger, O.; Safe, S.; Zitko, V.: *Analysis of Chlorinated Aromatic Hydrocarbons by Exhaustive Chlorination: Qualitative and Structural Aspects of the Perchloro-Derivates of Biphenyl, Naphthalene, Terphenyl, Dibenzofuran, Dibenzodioxin and DDE*. International Journal of Environmental and Analytical Chemistry 2, 95-106 (1972)

- [66] Zimmerli, B.: *Beitrag zur Bestimmung von Umweltkontaminantien mittels der hydrierenden Reaktionsgaschromatographie*. Journal of Chromatography 88, 65-75 (1974)
- [67] Cooke, M.; Nickless, G.; Prescott, A.; Roberts, D.: *Analysis of Polychlorinated Naphthalenes, Polychlorinated Biphenyls and Polychlorinated Terphenyls via Carbon Skeleton Gas-Liquid Chromatography*. Journal of Chromatography 156 293-299 (1978)
- [68] Haglund, P.; Jakobsson, E.; Asplund, L.; Athanasiadou, M.; Bergman, A.: *Determination of polychlorinated naphthalenes in polychlorinated biphenyl products via capillary gas chromatography – mass spectrometry after separation by gel permeation chromatography*. Journal of Chromatography 634, 79-86 (1993)
- [69] Stalling, D.; Smith, L.; Petty, J.: *Approaches to Comprehensive Analyses of Persistent Halogenated Environmental Contaminants* in Van Hall, C.: *Measurement of Organic Pollutants in Water and Wastewater*. ASTM STP 686, American Society for Testing and Materials (1979)
- [70] Athanasiadou, M.; Jensen, S.; Klasson Wehler, E.: *Preparative fractionation of a commercial PCB product*. Chemosphere 23, 957-970 (1991)
- [71] Concejero, M.; Ramos, L.; Jiménez, B.; Gómara, B.; Abad, E.; Rivera, J.; González, M.: *Suitability of several carbon sorbents for the fractionation of various sub-groups of toxic polychlorinated biphenyls, polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans*. Journal of Chromatography A 917, 227-237 (2001)
- [72] Krokos, F.; Creaser, C.; Wright, C.; Startin, J.: *Congener-specific method for the determination of ortho and non-ortho polychlorinated biphenyls, polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans in food by carbon-column fractionation and gas chromatography-isotope dilution mass spectrometry*. Fresenius J Anal Chem 357, 732-742 (1997)
- [73] Loos, R.; Vollmuth, S.; Niessner, R.: *Group separation of ortho-PCBs, coplanar non-ortho-PCBs and PCDDs/PCDFs using an alumina column as an one-step clean-up procedure*. Fresenius J Anal Chem 357, 1081-1087 (1997)

- [74] EPA-Method 1613: *Tetra- through octa-chlorinated dioxins and furans by isotope dilution HRGC/HRMS*. Environmental Protection Agency (1994)
- [75] Gesetz zum Schutz vor schädlichen Bodenveränderungen und zur Sanierung von Altlasten (Bundesbodenschutzgesetz - BBodSchG) zuletzt geändert am 09. September 2001
- [76] Fachmodul Abfall
- [77] AQS-Merkblätter für die Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung
Ergänzbare Sammlung von Merkblättern der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) - Erich Schmidt Verlag
- [78] DIN 32645, Ausgabe: 1994-05
Chemische Analytik; Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze;
Ermittlung unter Wiederholbedingungen; Begriffe, Verfahren, Auswertung
- [79] Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement. ISO, Genf (1993)
- [80] DIN ISO 5725-2, Ausgabe: 2002-12
Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und
Messergebnissen - Teil 2: Grundlegende Methode für Ermittlung der Wiederhol-
und Vergleichpräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens
- [81] BAM-Leitfaden zur Ermittlung und Angabe von Messunsicherheiten bei
quantitativen Prüfergebnissen, Richtlinienband RLB-2.7.2.1, Berlin, Januar 2004
- [82] ISO/TS 21748 Guide to the Use of Repeatability, Reproducibility and Trueness
Estimates in Measurement Uncertainty Estimation. ISO, Genf (2003)