Dr. rer. nat. Petra Lehnik-Habrink
Dipl.-Ing. Sebastian Hein
Dr. rer. nat. Rosemarie Philipp
Dr. rer. nat. Tin Win
Prof. Dr. rer. nat. Irene Nehls

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

Forschungsbericht 274
Berlin 2006

Impressum

Forschungsbericht 274:
Erarbeitung und Validierung von Verfahren zur Bestimmung von polychlorierten Biphenylen und polychlorierten Terphenylen in organischen Materialien
2006

Herausgeber:
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)
Unter den Eichen 87
12205 Berlin
Telefon: +49 30 8104-0
Telefax: +49 30 8112029
E-mail: info@bam.de
Internet: www.bam.de

Copyright © 2006 by Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

Verlag und Vertrieb:
Wirtschaftsverlag NW
Verlag für neue Wissenschaft GmbH
27568 Bremerhaven
Telefon: +49 471 94544-0
Telefax: +49 471 94544-77

Umschlag: Lutz Mittenzwei
Layout: BAM-Arbeitsgruppe Z.67

ISSN 0938-5533
ISBN 3-86509-481-3

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 PCB/PCT-Abfallverordnung vom 26. Juni 2000 die EU-Richtlinie umgesetzt.

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

Ziel des Projektes war die Erarbeitung und Validierung eines Prüfverfahrens zur Bestimmung von PCB und PCT in organischen Abfallmatrices wie Kabelshredder und Altholz.

Die erarbeitete Methode beinhaltet Verfahrensschritte zur Probenzerkleinerung, Extraktion, 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 das Extraktionsmittel und die 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 eine Methode vorgeschlagen, nach der die Auswertung über frei wählbare Leitkongenere, die nicht explizit festgeschrieben und nur über die relative Retentionszeit definiert sind, durchführbar ist.

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.

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.

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.

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.

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 and waste wood.

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 method based on the evaluation of freely selectable congeners, only defined by relative retention time, is suggested.

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.

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.

Inhalt

1	**PCB und PCB-Ersatzstoffe**	7
1.1	Eigenschaften und Verwendung	7
1.1.1	Polychlorierte Biphenyle	7
1.1.2	Polychlorierte Terphenyle	8
1.1.3	Halogenierte Monomethyldiphenylmethane	9
1.2	Gesetzliche Regelungen und Normen	9
2	**Bestimmung von PCB in Kabelshredder**	11
2.1	Einführung	11
2.2	Vergleich der Extraktionsmethoden	13
2.3	Einfluss der Korngröße	15
2.4	Vergleich verschiedener clean-up-Verfahren	16
2.5	Vergleich verschiedener Detektoren	17
2.6	Zusammenfassung	18
3	**Bestimmung von PCB in Altholz**	19
3.1	Einführung	19
3.2	Untersuchungen von Deckenplatten	19
3.3	Untersuchungen von dotiertem Holz	20
3.4	Untersuchungen von ölhaltigem Holz	20
3.5	Zusammenfassung	21
4	**Polychlorierte Terphenyle und halogenierte Monomethyldiphenylmethane**	22
4.1	Einführung	22
4.2	Beeinflussung der PCB-Bestimmung durch PCT und PCBT	23
4.3	PCT-/PCBT-Bestimmung nach DIN EN 12766-3	25
4.4	Bestimmung von PCT und PCBT in Abfall mittels GC-ECD	27
4.5	Bestimmung von PCT und PCBT in Abfall mittels GC-MS	29
4.6	Zusammenfassung	30

5 Polychlorierte Naphthaline 31

5.1 Einführung 31

5.2 Trennung von PCB und PCN während des clean-up 31

5.3 Gaschromatographische Trennung von PCB und PCN 32

5.4 Zusammenfassung 34

6 Validierung und Messunsicherheit 35

6.1 Validierung 35

6.2. Unsicherheitsbudget 35

Literatur 38

Abkürzungen und Symbole 40

Anhang 1 - Bestimmung von PCB in festen organischen Materialien 41

Anhang 2 - Methode zur Quantifizierung von PCT 46

Anhang 3 - Chromatogramme 49

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 lautete $C_{12}H_{10-n}Cl_n$, wobei n die Anzahl der Chloratome (1-10) angibt.

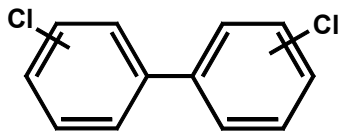

Abb. 1

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-Kongenere 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-Kongenere 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 µg/l
- Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient KOW: 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

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

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.

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].

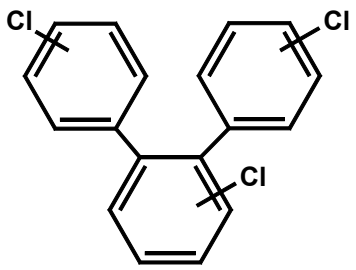

Abb. 2

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“.

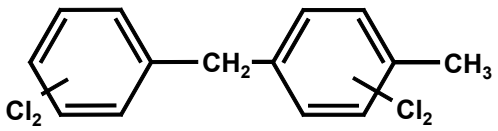

Abb. 3

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 Analysenmethoden zu machen. In der Begründung zur PCBAbfallV wird angemerkt, dass entsprechend der Bekanntmachung des Bundesumweltministeriums vom 6. Dezember 1989 [16] die Analysenverfahren zur Bestimmung von PCB und PCT veröffentlicht sind. Das dort zitierte Analysenverfahren ist die Bestimmung des PCB-Gehaltes nach DIN 51527 T 1 [17]. Unter dem Punkt „Andere Analysenverfahren“ 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 Gebrauchtöle

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: 2001-12

Mineralölerzeugnisse und Gebrauchtöle

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

DIN EN 12766-3, Ausgabe: 2005-02

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 Analysenmethoden, 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 Prüfmethoden zur Bestimmung des PCB-Gehalts genannt. Es sind :

DIN ISO 10382, Ausgabe: 2003-05

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 Abfallverzeichnisses [24] als Abfall einzustufen. In der Klärschlammverordnung von 1992 [25] wird ein Analysenverfahren beschrieben, dass 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 [27] 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 Bestimmung von PCB in Kabeln

2.1 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 Analysenergebnissen 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 2 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 2

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)

Tabelle 3

Extraktionsbedingungen Kabelshredder F-90

Extraktions-methode	**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 Ausfallen 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_2SO_4
Schütteln	Hexan 200 ml + 100 ml (Zweitextraktion)	20 g	2 x 30 min Extraktion im Scheidetrichter, Vereinigen der Extrakte
	Aceton/Hexan 1:1 200 ml + 100 ml + 100 ml (Zweitextraktion)	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_2SO_4
ASE	Hexan	4 g	Extraktionsdruck: 140 bar Extraktionstemperatur: 80°C Aufheizzeit: 5 min Statische Extraktion: 10 min Statische Zyklen: 2

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

2.2 Vergleich der Extraktionsmethoden

Für die Extraktion der PCB aus dem Kabelmahlgut wurden die in Tabelle 3 erläuterten Extraktionsmethoden 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 3 zusammengefasst.

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 in Anhang 1.

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

$$\frac{A_i}{A_{St}} = a_i \cdot \frac{c_i}{c_{St}} + b_i \qquad (2.1)$$

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:

$$w_i = \frac{\frac{A_i}{A_{St}} - b_i}{a_i} \cdot \frac{m_{St}}{E} \qquad (2.2)$$

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

A_i, A_{St} - siehe Gleichung (2.1)

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

E - Probeneinwaage in kg

a_i, b_i - siehe Gleichung (2.1)

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

$$w(PCB) = 5 \cdot \sum_{i=1}^{6} w_i \qquad (2.3)$$

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

w_i - siehe Gleichung (2.2)

Die Ergebnisse der Untersuchungen des Kabelshredders F-90 zeigt Abbildung 4. 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.

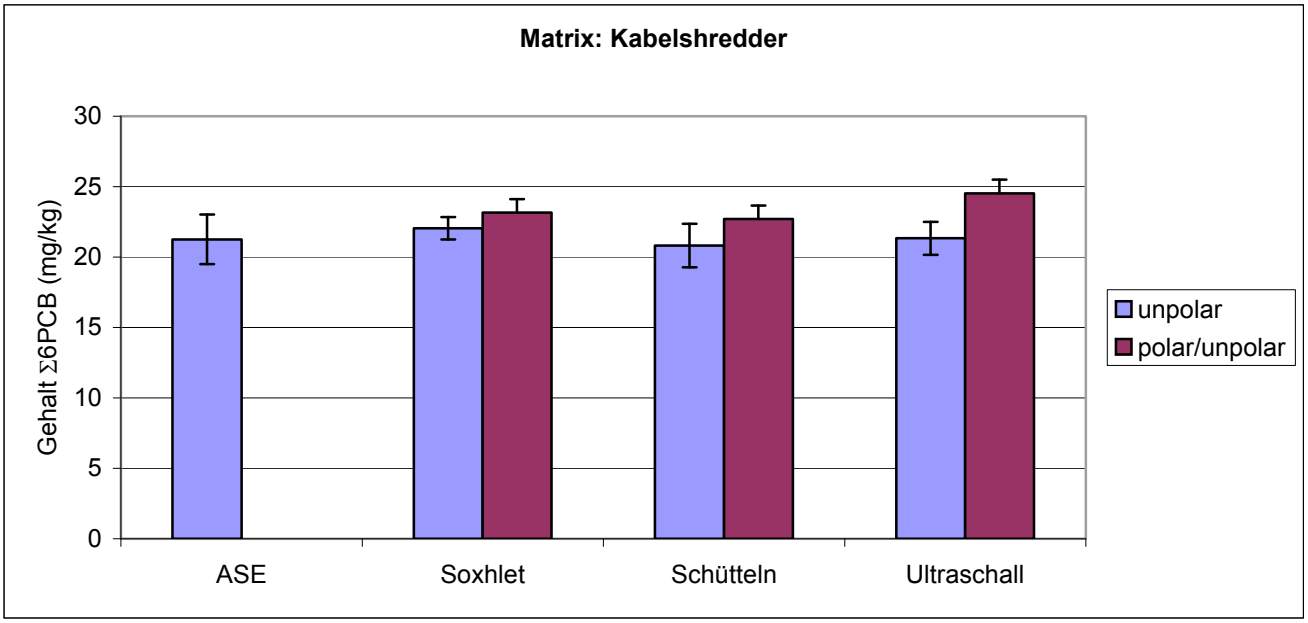

Abb. 4

Σ6PCB-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 angegeben sind. Es konnte kein signifikanter Unterschied der extrahierten PCB-Menge bei 64 bzw. 100 Extraktionszyklen festgestellt werden.

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 4

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.

2.3 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.

Tabelle 5

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

Bei der Vor-Ort-Probenahme ist die LAGA PN 98 [28] 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 5 zeigt den Zusammenhang des Mindestvolumens der Laborprobe in Abhängigkeit von der Korngröße.

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 Probenvorbehandlungsschritte wie Teilen, Homogenisieren, Trocknen, Zerkleinern, Mahlen und Auftrennen in Kornfraktionen durchzuführen.

Die untersuchten Kabelshredder lagen in verschiedenen Kornfraktionen nach der Siebfraktionierung 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 Analysenergebnisse 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 5 zeigt die Standardabweichungen der Werte für die einzelnen Kongenere im Vergleich zur Wiederholstandardabweichung bei 6-fach-Injektion eines Extraktes.

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 gemahlenen 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.

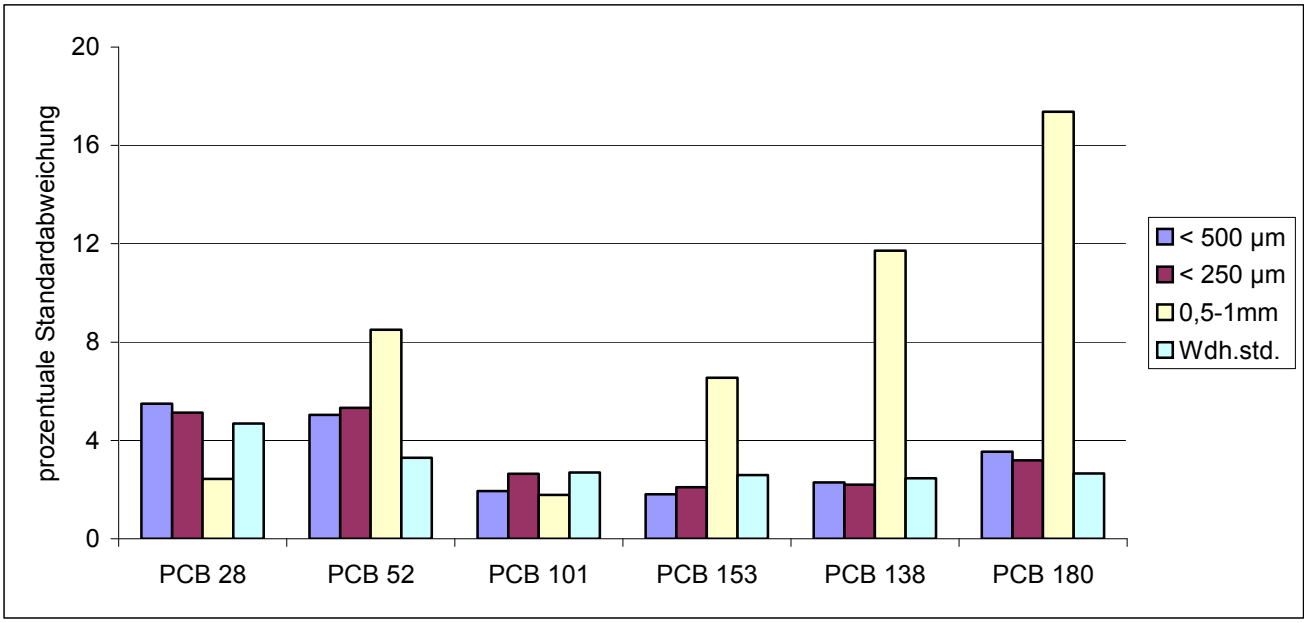

Abb. 5

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

2.4 Vergleich verschiedener clean-up-Verfahren

Mit dem praktikablen Extraktreinigungsverfahren über kommerzielle speziell für die PCB-Analytik entwickelte 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 12766-1 [18]

- mit Silbernitrat modifiziertes Kieselgel entsprechend DIN 38414-20 [27]

- basisches Aluminiumoxid mit 10% Wasser entsprechend DIN ISO 10382 [29]

Die Wiederfindungsrate eines Kalibrierstandards lag zwischen 93 % und 104 % für die Einzelkongenere, bezogen auf die Summe der sechs PCB zwischen 97 % und 101 % (Tab. 6).

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.

Tabelle 6

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_2O_3	19,57	97 %	1,17

2.5 Vergleich verschiedener Detektoren

Für die Analytik der PCB wird aufgrund seiner Spezifität und Empfindlichkeit beim Nachweis halogenierter 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 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. insbesondere 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 Chromtogramme. 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 eineindeutige 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 Anhang 1 angegebenen Bedingungen gemessen. Tabelle 7 zeigt vergleichend die Messwerte, wobei die Ergebnisse jeweils Mittelwerte aus 4 unabhängigen Extraktionen darstellen. Die Auswertung erfolgte über PCB 209.

Tabelle 7

Kabelshredder F-90; Vergleich der ECD mit MSD-Messungen

Extraktionsmethode **Extraktionsmittel**	**∑ 6 PCB in mg/kg** **ECD**	**∑ 6 PCB in mg/kg** **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

Tabelle 8

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 ± 0,21	24,00 ± 0,10	20,04 ± 0,22

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

Tabelle 8 zeigt vergleichend die Ergebnisse der Bestimmung der Summe der 6 PCB-Kongenere eines Shredderextraktes, dem nach dem clean up als interner Standard PCB 209 bzw. die 6 PCB-^{13}C-Isotope zugesetzt wurde.

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 der ständig wechselnde Messzustand in der Ionenquelle, den man nur durch retentionszeitnahe Messung der in der Ionenquelle ver-

gleichbar 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.

2.6 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 Anhang 1 beschrieben.

3 Bestimmung von PCB in Altholz

3.1 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 [30].

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“)

Für alle Holzmatrices wurden die in Kapitel 2.2 genannten Extraktionsmethoden vergleichend untersucht.

Für das clean-up kamen Benzolsulfonsäure-Kieselgel-Kartuschen zum Einsatz. Die GC-Messbedingungen sind in Anhang 1 beschrieben.

3.2 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 [30].

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.

Die Ergebnisse des Methodenvergleichs zur Bestimmung des PCB-Gehaltes der Deckenplatten zeigt Abbildung 6.

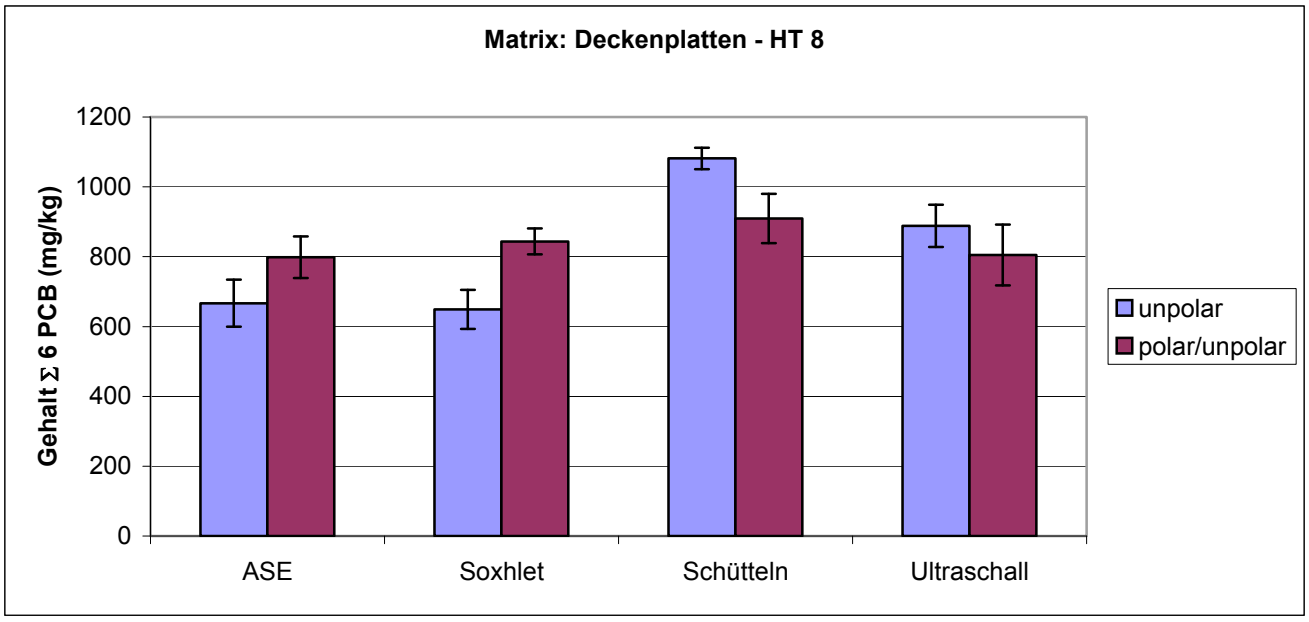

Abb. 6

Σ6PCB-Gehalte in Abhängigkeit von der Extraktionsmethode und Extraktionsmittel – Deckenplatten

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 gemahlenen 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.

3.3 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.

Die Ergebnisse der Untersuchungen des dotierten Altholzes sind in Abbildung 7 zusammengefasst. Die für jede Extraktionsmethode und jedes Extraktionsmittel dargestellten Werte sind Mittelwerte von jeweils vier unabhängigen Einwaagen. Die Auswertung des Mittelwert-t-Test bestätigt die Gleichwertigkeit der Extraktionsmethoden.

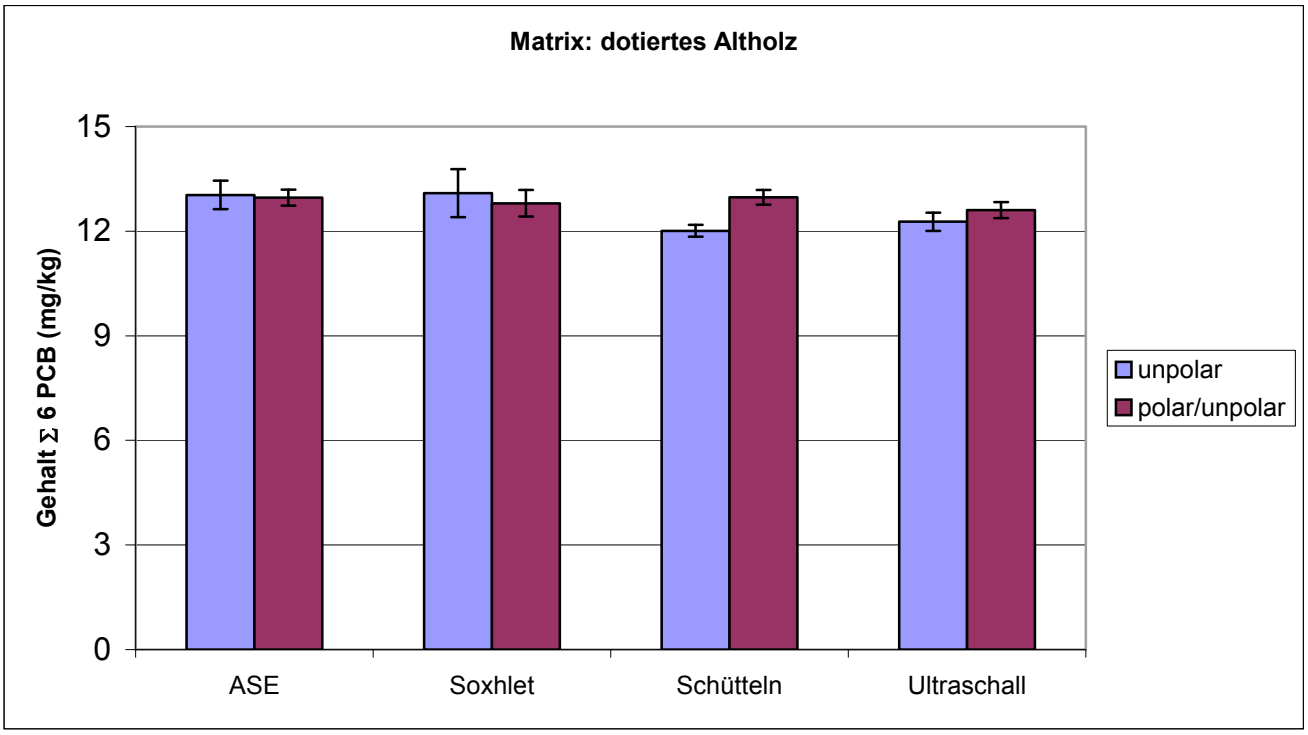

Abb. 7

Σ6PCB-Gehalte in Abhängigkeit von der Extraktionsmethode und dem Extraktionsmittel - dotiertes Holz

3.4 Untersuchungen von ölhaltigem Holz

Für die Untersuchungen wurden Holzbalken eingesetzt, die jahrelang mit PCB-haltigem Transformatorenöl kontaminiert worden waren. Diese 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 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. Die gravimetrische Bestimmung des Ölanteils nach E DIN EN 14345 [31] ergab einen Gehalt von 180.000 mg/kg.

Tabelle 9

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
∑6 PCB	33,617 ± 2,367	31,756 ± 0,476

3.5 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 Anhang 1 beschrieben.

4 Polychlorierte Terphenyle und halogenierte Monomethyldiphenylmethane

4.1 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 [32]. Des weiteren ist in technischen PCT-Gemischen ein PCB-Anteil von 1% bis 5% als Verunreinigung enthalten [33].

Abbildung 8 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.

Unter halogenierte Monomethyldiphenylmethane fallen nach der PCB-/PCT-Abfallverordnung (Kap. 1.1):

· Monomethyltetrachlordiphenylmethan (auch Tetrachlorbenzyltoluol (TCBT), technisches Gemisch: Ugilec 141, Ugilec T [34])

· Monomethyldichlordiphenylmethan (auch Dichlorbenzyltoluol (DCBT), technisches Gemisch: Ugilec 121, Ugilec C21 [10])

· Monomethyldibromdiphenylmethan (auch Dibrombenzyltoluol (DBBT)

Abbildung 9 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.

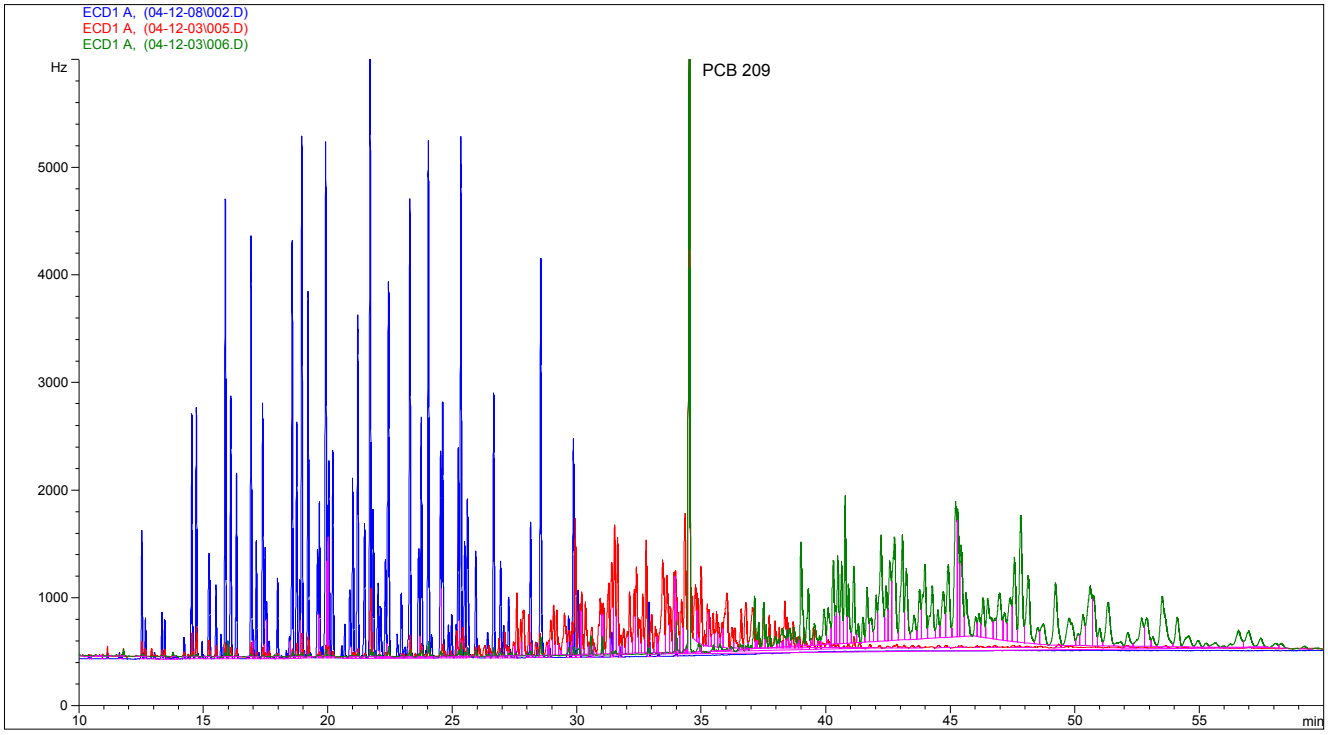

Abb. 8

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

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 DIN EN 12766-3 [20].

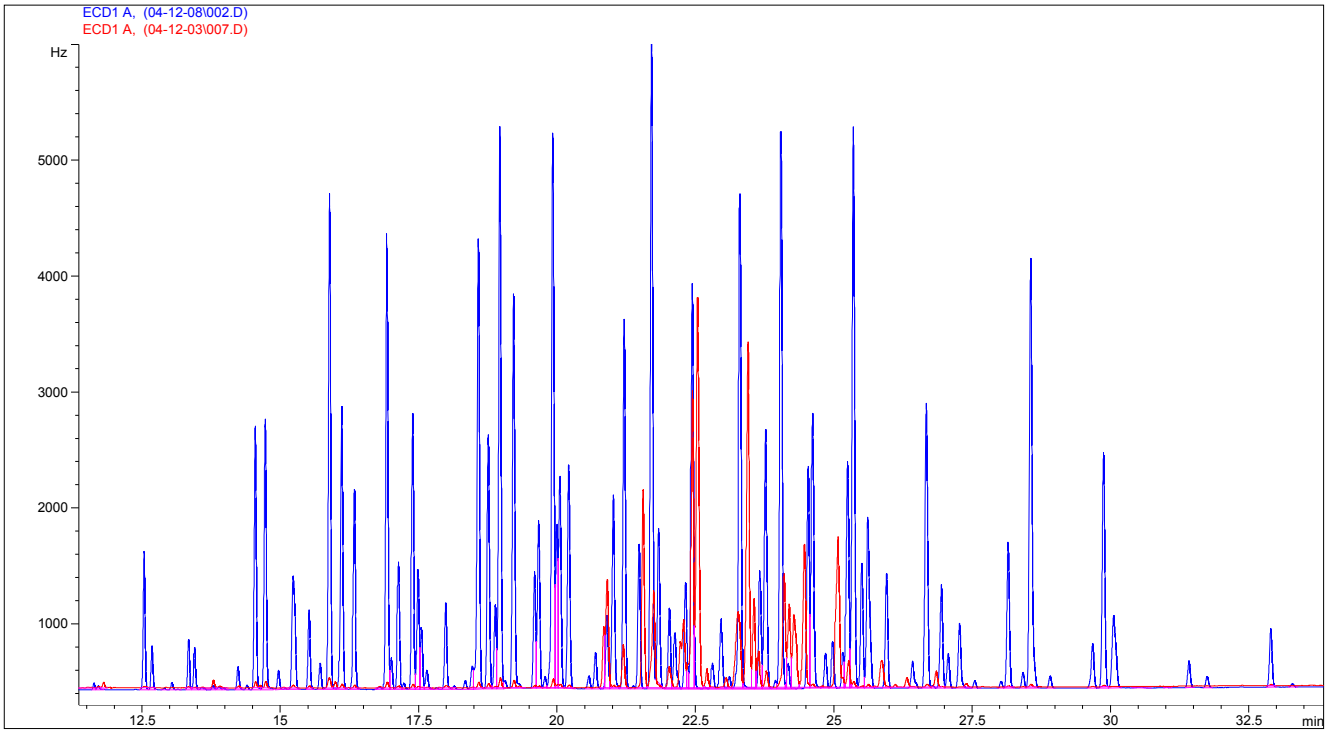

Abb. 9

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

4.2 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 8 und 9 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 8 ersichtlich, kommt es bei Aroclor 5442 zu Retentionszeitüberlagerungen mit den PCB; Aroclor 5460 und PCB stören sich nicht. Unter den gewählten Messbedingungen (Anhang 1) werden PCB 138 und 180 geringfügig von Aroclor 5442 beeinflusst (Abb. 10). 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.

Die Bestimmung der PCB erfolgt in den meisten Fällen über den internen Standard PCB 209. Wie aus Abbildung 11 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. 9). Aus Abbildung 12 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.

Im dargestellten Chromatogramm der Abbildung 12 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.

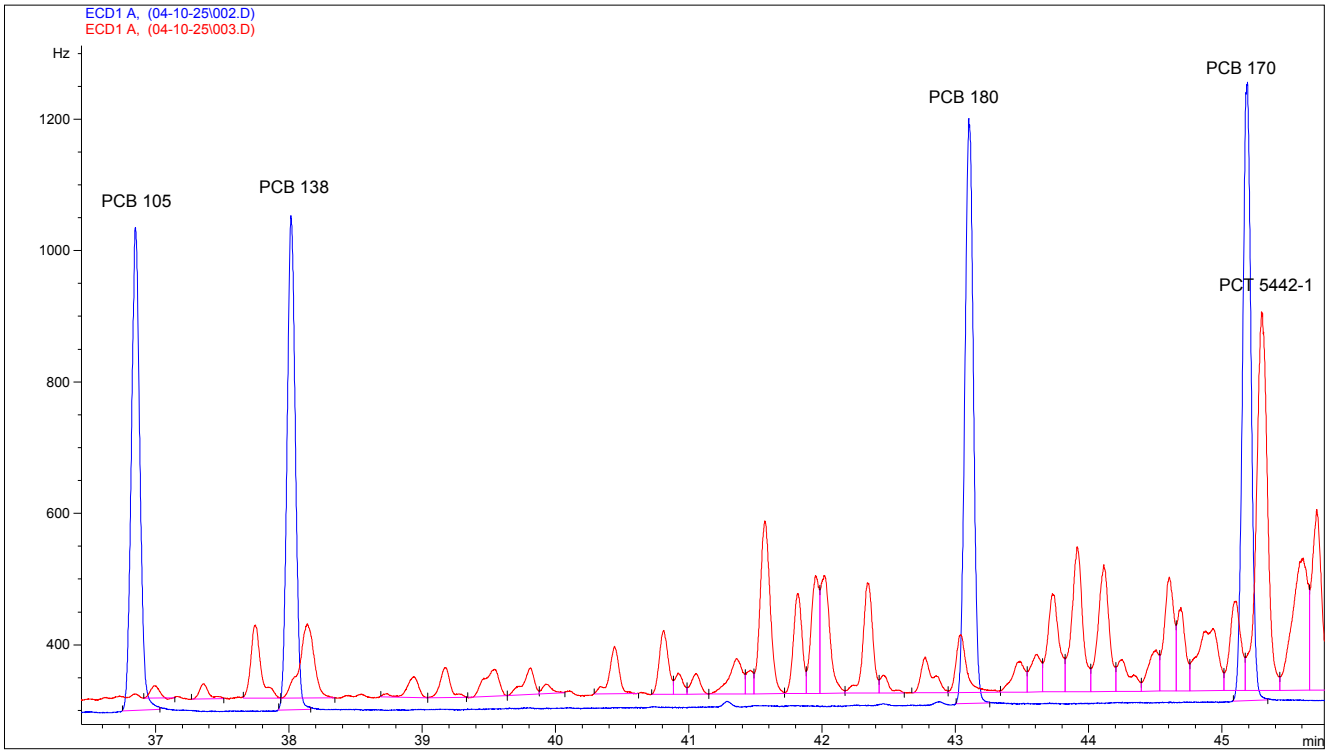

Abb. 10

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

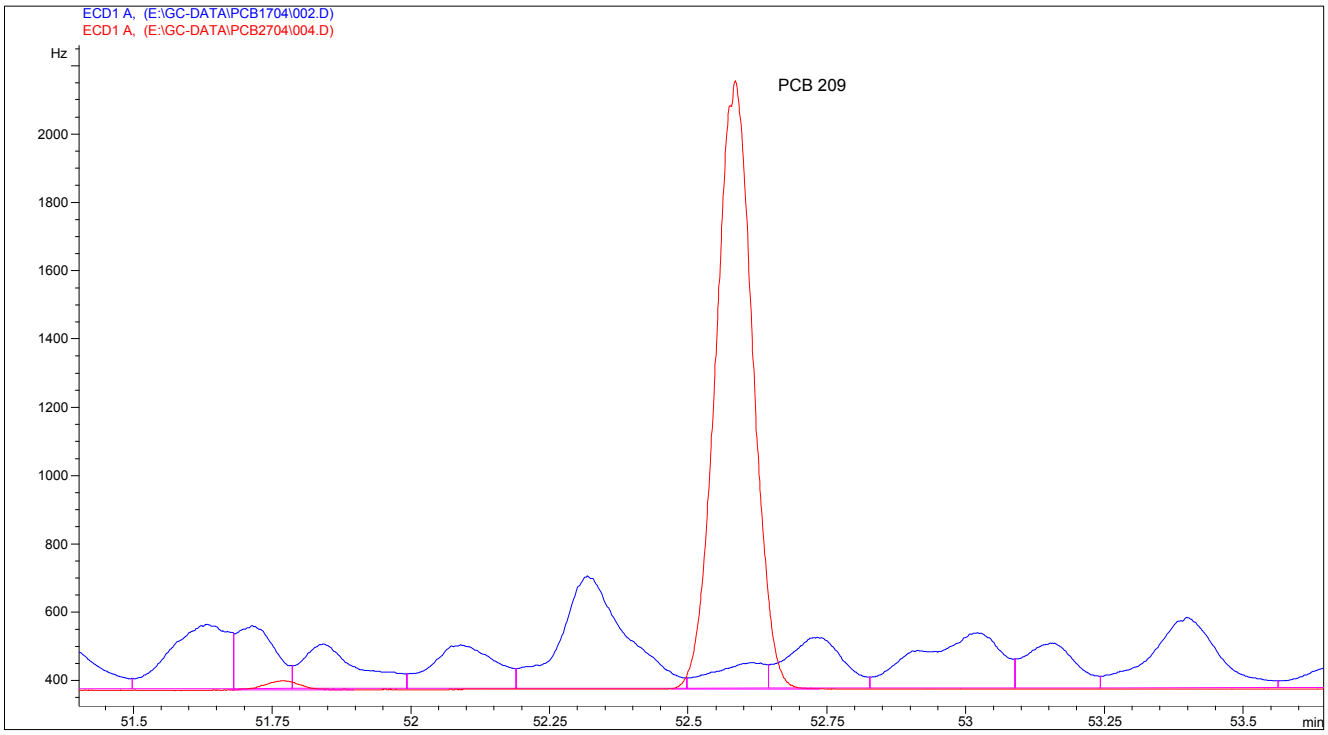

Abb. 11

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

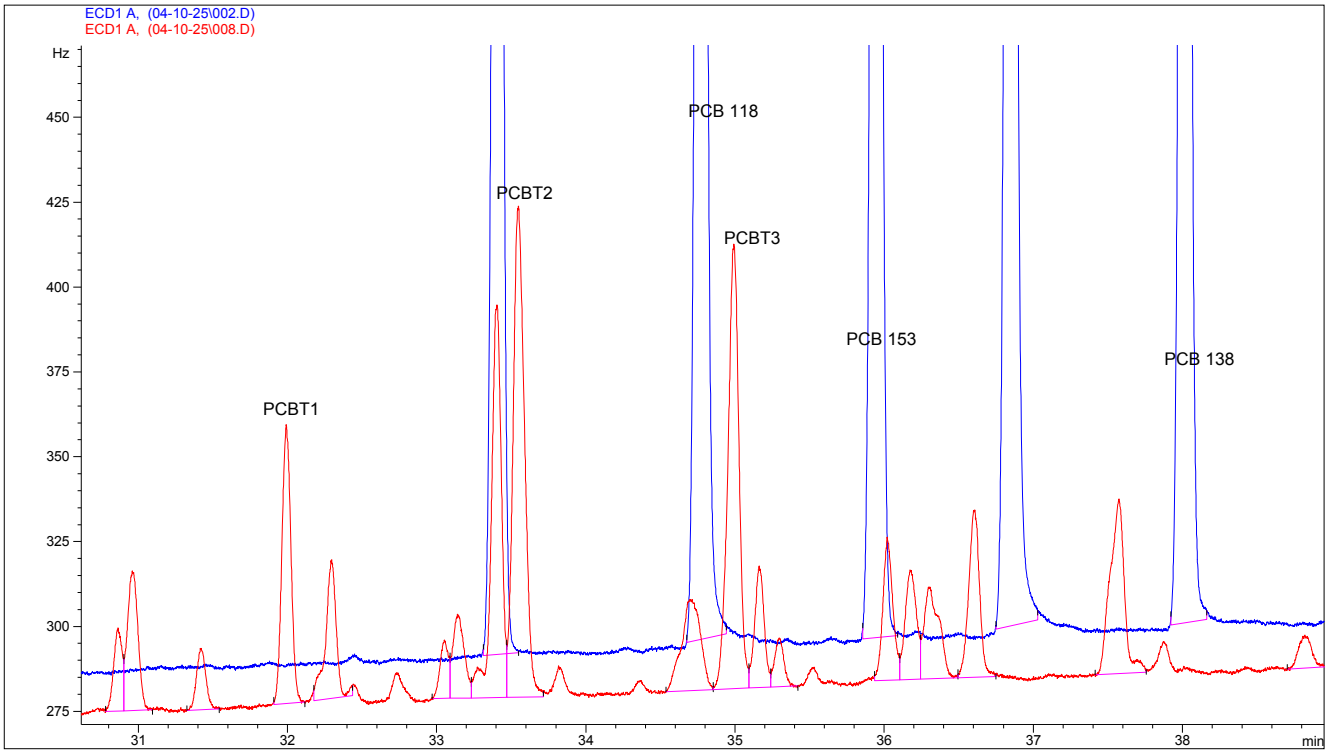

Abb. 12

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

4.3 PCT-/PCBT-Bestimmung nach DIN EN 12766-3

In einem ersten Schritt wurde das Bestimmungsverfahren nach den Vorgaben der 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. 4.1) festgelegt werden.

$$ERRT_{i,j} = \frac{t_{i,j} - t_{30}}{t_{209} - t_{30}} \qquad (4.1)$$

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

Tabelle 10

Experimentelle relative Retentionszeiten beispielhafter PCT- und PCBT-Leitkongenere (nach 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.*

Die experimentellen relativen Retentionszeiten von PCT- und PCBT-Leitkongeneren, über die die Auswertung entsprechend DIN EN 12766-3 durchgeführt wird, sind in Tabelle 10 zusammengestellt.

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 10 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 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 betrugen 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 DIN EN 12766 Teil 3 gewählten PCT-Kongenere für die Quantifizierung ist (Abbildung 13). Je nach Konzentrationsverhältnis PCB/PCT 5442 kann es zu Überbefunden an Aroclor 5442 führen.

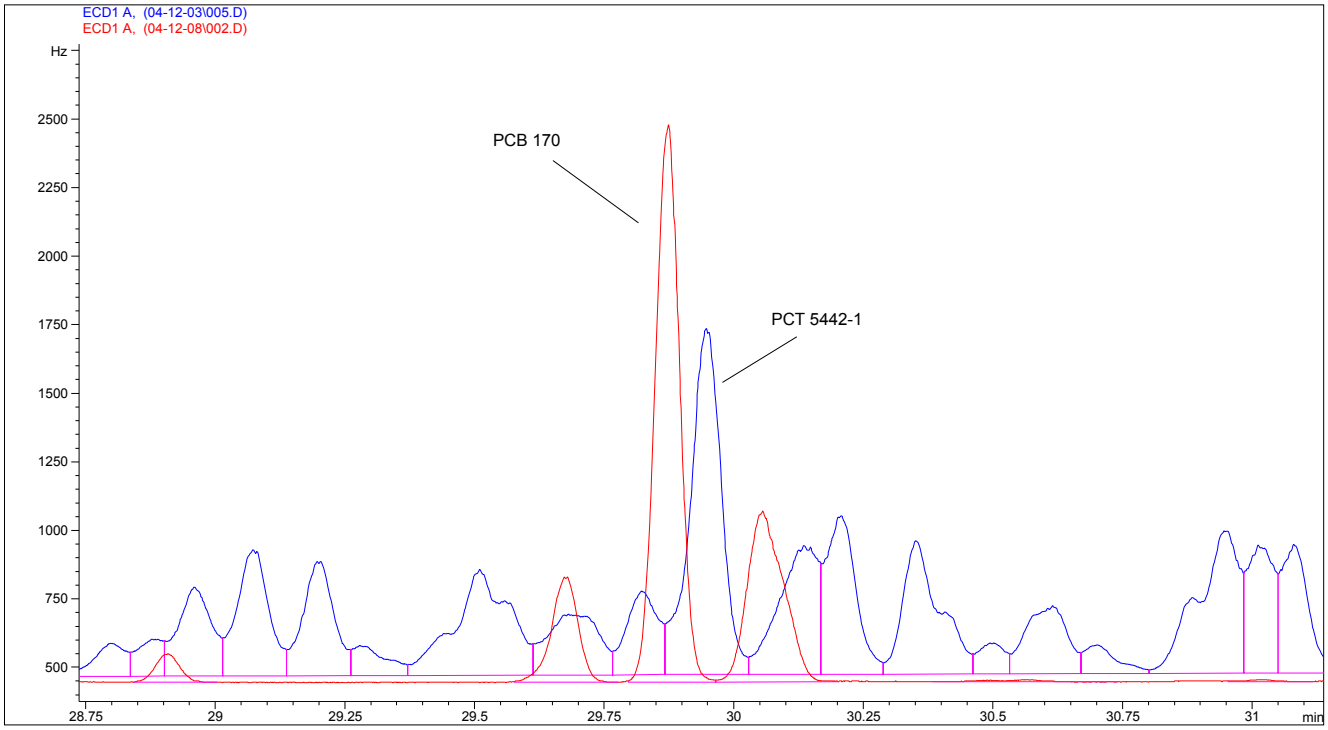

Abb. 13

Clophen-Mix (rot) und Aroclor 5442 (blau)

In den folgenden Untersuchungen wurden andere Leitkongenere zur Auswertung herangezogen.

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

1. Anhand des Peakmusters ist zu entscheiden, ob neben PCB auch PCT oder PCBT in der Probe enthalten sind.

2. 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 Leitkongenre erwies sich jedoch aufgrund von Unterschieden im chromatographischen System als weniger praktikabel.

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

4. Zur Absicherung der Messergebnisse ist es sinnvoll, analog der DIN EN 12766-3 drei Leitkongenere je technischen Gemisches auszuwählen und eine Mittelwertbildung vorzunehmen.

5. Das Einfügen von Faktoren entsprechend dem prozentualen Anteil der Leitkongenere am Gesamtgehalt der technischen Gemische (% Abundance) ist überflüssig.

4.4 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 (Anhang 1) aufbereitet und analysiert. Es wurde mittels ASE extrahiert und der Extrakt über Benzolsulfonsäure/Kieselgel-Kartuschen gereinigt. Analog zu den Ölproben (Abschnitt 4.3) zeigte die mit Aroclor 5442 dotierten Altholzproben nur eine sehr geringe Wiederfindung.

Daraufhin wurden die in Abschnitt 2.4 genannten clean-up-Methoden getestet. Nur die Reinigung über Aluminiumoxid entsprechend DIN ISO 10382 zeigte befriedigende Ergebnisse. Die Wiederfindungsrate beträgt 96 % (Tabelle 11).

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 Anhang 1 eingestellt. Da Aroclor 5460 quantifiziert werden sollte, wurde das Temperaturprogramm entsprechend den Schlussfolgerungen aus Abschnitt 4.2 um 10 Minuten isotherm verlängert.

Im Gegensatz zur 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.

$$\frac{A_{i,j}}{A_{St}} = a_{i,j} \cdot \frac{c_j}{c_{St}} + b_{i,j} \qquad (4.2)$$

i,j - siehe Gleichung (4.1)

$A_{i,j}$ - 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:

$$w(PCT_i) = \frac{\frac{A_{i,j}}{A_{St}} - b_{i,j}}{a_{i,j}} \cdot \frac{m_{St}}{E} \qquad (4.3)$$

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 (4.2)

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 (4.2)

Tabelle 11

Quantifizierung von polychlorierten Terphenylen des Aroclor 5442 nach clean-up über Aluminiumoxid – Auswertung über Leitkongenere entsprechend 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 12

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 13

Quantifizierung von polychlorierten Terphenylen des Aroclor 5460 nach clean-up über Benzolsulfonsäure/Kieselgel – Auswertung über Leitkongenere entsprechend 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 14

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 %**

Die Ergebnisse für das dotierte Altholz sind in den Tabellen 11 - 14 ersichtlich, wobei in den Tabelle 11 und 13 die Einzelwerte für die Leitkongenere entsprechend DIN EN 12766-3 und in Tabelle 12 und 14 die Ergebnisse bei Auswertung über 3 frei gewählte Leitkongenere dargestellt sind. Es wurden jeweils 4 Extraktionen durchgeführt

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

$$w(PCT_j) = \frac{1}{3} \cdot \sum_{i=1}^{3} w(PCT_i) \qquad (4.4)$$

$w(PCT_j)$ - 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 Tabelle 11 - 14 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 unterschiedlichen Mischungsverhältnissen von PCB zu PCT ist in fortzuführenden Untersuchungen zu testen, ob die Quantifizierung über drei Leitkongenere ausreichend ist.

4.5 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.

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 15. Die Berechnung erfolgte analog zu den GC/ECD-Bestimmungen.

Tabelle 15

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.

4.6 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.

5 Polychlorierte Naphthaline

5.1 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. Ihre Anwendung fanden die PCN in den gleichen Bereichen wie die PCB. Die Produktionsmenge der PCN lässt sich nur schwer abschätzen. Falandysz [35] 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 [36].

Bei der PCB-Analytik kommt es bei bestimmten Probenmatrices erfahrungsgemäß zu Koelutionen von polychlorierten Biphenylen und polychlorierten Naphthalinen (Abbildung 14). 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 Retentionsverhalten 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-Kongenere frei von Koelutionen sind.

Falandysz [35] 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. [37] 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 vernachlässigenden Größe.

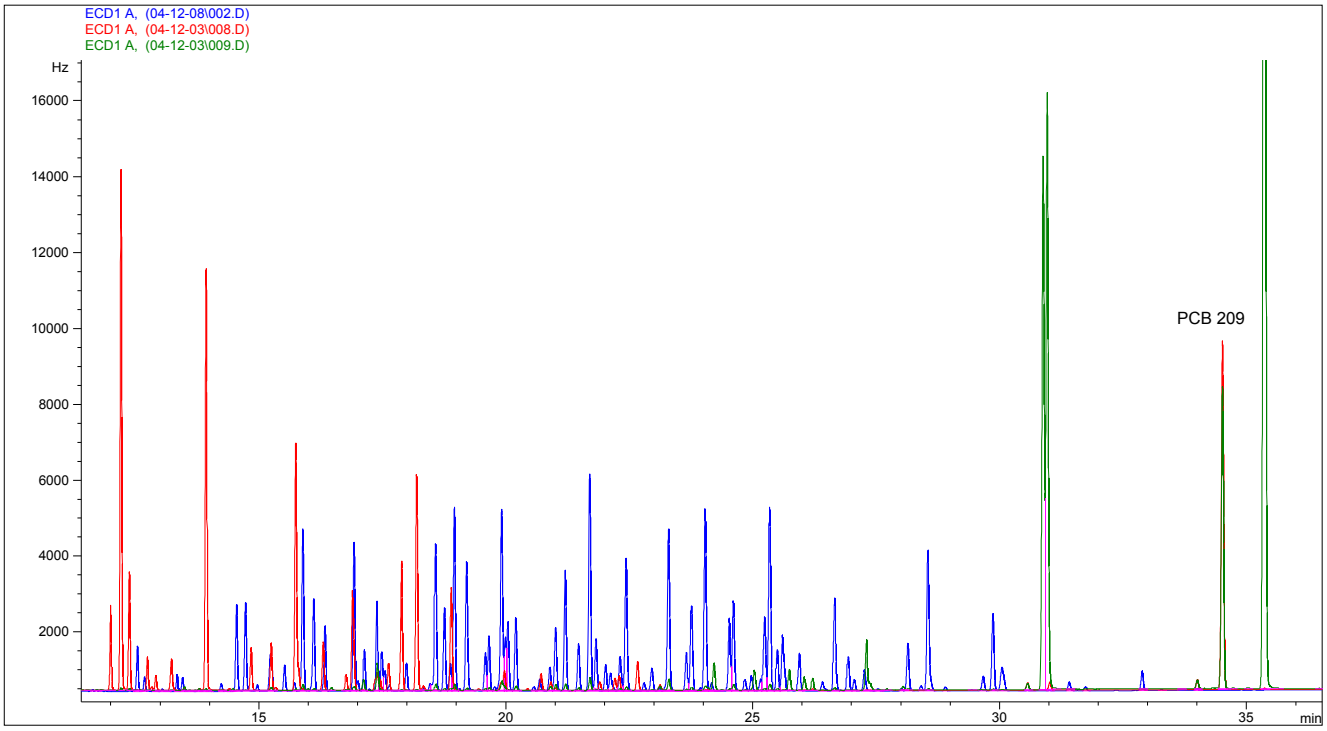

Abb. 14

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

5.2 Trennung von PCB und PCN während des clean-up

Für die Trennung polychlorierter Biphenyle und polychlorierter Naphthaline finden sich in der Literatur eine Reihe an Verfahrensbeschreibungen, die aber zum einen die chemische Zusammensetzung der PCB und/oder PCN zerstören oder für Routineanalysen sehr aufwendig sind.

Holmes und Wallen [38] beschreiben ein Verfahren, das auf der Oxidation der polychlorierten Naphthaline mit

Chromtrioxid beruht, wohingegen sich PCB-Kongenere resistent verhalten. Die sich anschließende GC-Analyse brachte ausschließlich PCB-Peaks hervor, die polychlorierten Naphthaline waren vollständig oxidiert. Brinkmann und Reymer [39], sowie Brinkman et al. [40] 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. [41] beschreiben zwei Methoden, polychlorierte Biphenyle und polychlorierte Naphthaline durch Perchlorierung zu trennen. Zimmerli [42] 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. [43] bewerten diese Methode als unkontrollierbar und unzuverlässig und weisen ihrerseits die vollständige Reduktion zu Biphenyl und Naphthalin nach.

Haglund et al. [44] 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. [45] 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. [37] 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. [46].

Concejero et al. [47], Krokos et al. [48], Loos et al. [49], sowie die EPA-Methode 1613 [50] stellen Trennmethoden für die Abtrennung von polychlorierten Biphenylen, polychlorierten Dioxinen und polychlorierten Furanen vor, welche auf einer säulenchromatographischen Trennung an Aktivkohle bzw. Aluminiumoxid beruhen.

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 NH2-Aminopropyl- und CN-Cyanopropyl-Kartuschen
- clean-up über eine Aluminiumoxid-Säule (25 g) und fraktionierte Elution mit Hexan und Hexan / Dichlormethan
- clean-up über Aktivkohle/Kieselgel in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen
- 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

Nur beim clean-up über Aktivkohle/Kieselgel entsprechend EPA-Methode 1613 [50] konnte eine Trennung der PCB von den polychlorierten Naphthalinen erzielt werden. Die PCN verbleiben auf der Säule, während die PCB mit Cyclohexan eluiert werden. Die Wiederfindungsrate der der PCB lag bei über 90%. Bei Anwesenheit einer realen Abfallmatrix (Kabelshredderextrakt) verringerte sich die PCB-Wiederfindungsrate deutlich unter 80%, so dass keine Empfehlung für eine chemische Trennung der PCB von den PCN gegeben werden kann.

5.3 Gaschromatographische Trennung von PCB und PCN

Um die Möglichkeiten der gaschromatographischen Trennung der technischen PCN-Gemische von den technischen Gemischen der PCB zu testen, wurden alle verfügbaren 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 Anhang 1 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.

Mittels GC-MSD wurden die Halowaxe hinsichtlich ihres Retentionsverhaltens und ihrer chemischen Zusammensetzung untersucht (Tabelle 16).

Tabelle 16

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

Anhand eines Kabelshredders, bei dem das PCB-Muster deutlich durch PCN gestört ist (Kabel verschiedener Herkunft, Spottestmaterial), 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 17 zusammengefasst.

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 koeluierenden 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.

Tabelle 17

Bestimmung des PCB-Gehaltes eines Kabelshredders (Spottestprobe) 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
∑6 PCB	4,868*	3,921*	6,112	4,703	4,928

**) ohne PCB 52 **) PCB 138 + PCB 163*

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.

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, dass 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 18).

Tabelle 18

Vergleich der Massenspuren von ^{13}C-PCB und PCN

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

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

5.4 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.

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 ist unter folgenden Bedingungen möglich:

- 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

6 Validierung und Messunsicherheit

6.1 Validierung

Im Rahmen der Validierung der in Anhang 1 beschriebenen Methode wurden Untersuchungen zur Richtigkeit, Robustheit und Präzision durchgeführt. Da derzeit keine zertifizierten Referenzmaterialien zur Bestimmung von PCB in Abfallmatrices verfügbar sind, wurde die Richtigkeit des Analysenverfahrens durch Bestimmung der Wiederfindungsraten von Kalibrierstandards sowie durch Standardadditionsversuche an realen Proben bewiesen. Die entwickelte Methode wurde im Rahmen eines Ringversuchs „Bestimmung von PCB in Kabelgranulaten“ validiert. Bei einem PCB-Gehalt der 6 Kongenere von 0,1 – 5 mg/kg lag die Vergleichsstandardabweichung zwischen 15 – 30%, die Wiederholstandardabweichung zwischen 5 und 10%.

Zur Überprüfung der Robustheit der Methode wurden anhand verschiedener Abfallmaterialien der Einfluss der gewählten Extraktionsmethode, des Extraktionsmittels, des clean-up, des zur Quantifizierung eingesetzten internen Standards, sowie der GC-Säule und der GC-Messbedingungen untersucht und entsprechende Empfehlungen in der Methode (Anhang 1) gegeben.

Für die Einschätzung der Präzision der Methode wurde zum einen Nachweis- und Bestimmungsgrenzen ermittelt. Die Nachweisgrenze der 6 PCB-Kongenere entsprechend DIN 32 645 [51] liegt bei 0,005 mg/kg, die Bestimmungsgrenze bei 0,015 mg/kg. Die Nachweis- und Bestimmungsgrenze wurde sowohl nach der Leerwertmethode als auch nach der indirekten Methode über die Extrapolation der Kalibriergeraden ermittelt. Die Werte unterschieden sich nicht signifikant.

6.2 Unsicherheitsbudget

Zur Abschätzung der Messunsicherheit wurde ein Unsicherheitsbudget nach ISO-Guide [52] 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

$$u^2(c) = \sum (u(x_i)\, \partial c/\partial x_i)^2 \qquad (6.1)$$

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 $c = c(x_1,x_2,...,x_n)$ 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 ≤ 20g 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 10µg/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

$$u(c_{stamm}) = \sqrt{(u^2(c_{cert})+d^2)} \qquad (6.2)$$

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_{analyt}/m_{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 Unsi-cherheiten 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.

Tabelle 19

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

Analyt PCB	Konzentration c [µg/g]	Unsicherheit u(c) [µg/g]	rel. Unsicherheit u(c) [%]	Erweiterungsfaktor k	erweiterte Unsicherheit u(c) [µg/g]	rel. erweiterte Unsicherheit 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

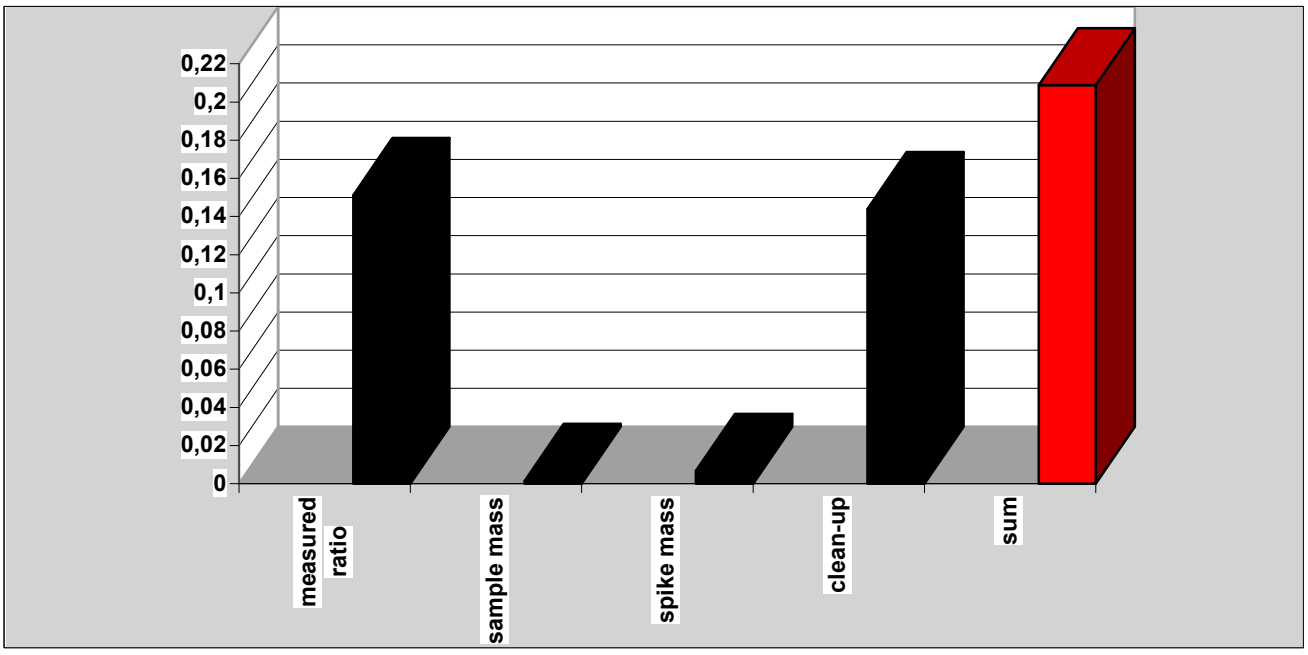

Abb. 15

Unsicherheitsbudget für PCB 153

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

$$\upsilon_{eff} = u^4(c) / \Sigma ([\partial c/\partial x_i]^4 \, u^4(x_i)/\upsilon_i) \qquad (6.3)$$

Daraus ergibt sich der Erweiterungsfaktor k (95 % Vertrauensintervall) zur Berechnung der erweiterten Unsicherheit. Es wurde k≈2 für alle PCBs erhalten. Die Daten für die einzelnen PCBs sind in Tabelle 19 zusammengefasst.

Abbildung 15 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.

Literatur

[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 halogenierter 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 Gebrauchtöle - 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 Gebrauchtöle - Bestimmung von PCBs und verwandten Produkten - Teil 2: Berechnung des Gehaltes an polychlorierten Biphenylen (PCB)

[20] DIN EN 12766-3, Ausgabe: 2005-02: 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)

[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] DIN 38414-20, Ausgabe: 1996-01: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Schlamm und Sedimente (Gruppe S) - Teil 20: Bestimmung von 6 polychlorierten Biphenylen (PCB) (S 20)

[28] LAGA PN 98 - Richtlinie für das Vorgehen bei physikalischen, chemischen und biologischen Untersuchungen im Zusammenhang mit der Verwertung/Beseitigung von Abfällen (2002)

[29] DIN ISO 10382, Ausgabe: 2003-05: Bodenbeschaffenheit - Bestimmung von Organochlorpestiziden und polychlorierten Biphenylen - Gaschromatographisches Verfahren mit Elektroneneinfang-Detektor

[30] LUA NRW: Abfalldatenblatt Altholz (2004)

[31] (Norm-Entwurf) DIN EN 14345, Ausgabe: 2002-02: Charakterisierung von Abfällen - Bestimmung des Kohlenwasserstoffgehalts mittels Gravimetrie

[32] 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)

[33] Environmental Protection Agency: Polychlorinated Terphenyls, Response to the Interagency Testing Committee. Federal Register Vol. 46 No. 221 (1981)

[34] 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)

[35] Falandysz, J.: Polychlorinated naphthalenes: an environmental update. Environmental Pollution 101, 77-90 (1998)

[36] 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)

[37] 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)

[38] Holmes,D.; Wallen, M.: A simple differentiation of polychlorobiphenyls from chlorinated naphthalenes. Journal of Chromatography 71, 562-563 (1972)

[39] Brinkman, U.; Reymer, H.: Polychlorinated naphthalenes. Journal of Chromatography 127, 203-243 (1976)

[40] 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)

[41] 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)

[42] Zimmerli, B.: Beitrag zur Bestimmung von Umweltkontaminantien mittels der hydrierenden Reaktionsgaschromatographie. Journal of Chromatography 88, 65-75 (1974)

[43] 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)

[44] 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 seperation by gel permeation chromatography. Journal of Chromatography 634, 79-86 (1993)

[45] 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)

[46] Athanasiadou, M.; Jensen, S.; Klasson Wehler, E.: Preparative fractionation of a commercial PCB product. Chemosphere 23, 957-970 (1991)

[47] Concejero, M.; Ramos, L.; Jiménez, B.; Gómara, B.; Abad, E.; Rivera, J.; González, M.: Suitability of several carbon sorbents for the fractionation of various subgroups of toxic polychlorinated biphenyls, polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans. Journal of Chromatography A 917, 227-237 (2001)

[48] 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)

[49] 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)

[50] EPA-Method 1613: Tetra- trough octachlorinated dioxins and furans by isotope dilution HRGC/HRMS. Environmental Protection Agency (1994)

[51] DIN 32645, Ausgabe: 1994-05: Chemische Analytik; Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze; Ermittlung unter Wiederholbedingungen; Begriffe, Verfahren, Auswertung

[52] Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement. ISO, Genf (1993)

Abkürzungen und Symbole

a	Steigung der Kalibriergeraden
A	Peakfläche
Abb.	Abbildung
ASE™	Beschleunigte Lösemittelextraktion (Accelarated Solvent Extraction)
atm	Atmoshäre
b	Ordinatenabschnitt
BAM	Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung
BBodSchV	Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung
c	Konzentration
°C	Grad Celsius
CEN	European Commitee for Standardization
DIN	Deutsches Institut für Normung e.V., Deutsche Industrienorm
E	Entwurf bzw. Einwaage
ECD	Elektroneneinfang-Detektor
EI	Elektronenstoßioniisation
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	Erweiterugsfaktor
kg	Kilogramm
kHz	Kilo-Hertz
K_{OW}	Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient
LAGA	Länderarbeitsgemeinschaft Abfall
M	Meter
m	Masse
mg	Milligramm
ml	Milliliter
min	Minuten
mm	Millimeter
µg	Mikrogramm
µl	Mikroliter
µm	Mikrometer
MS	Massenspektroskopie
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 Commitee
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

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 ^{13}C-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-Kongenere 28, 52, 101, 153, 138, 180 enthält. Im internationalen Bereich kann die Quantifizierung zusätzlicher Kongenere, 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 Probenvorbehandlung

Die Probenvorbehandlung umfasst Verfahrensschritte wie Teilen, Homogenisieren, Trocknen, Zerkleinern, Mahlen, Auftrennen in Kornfraktionen, die zur Erstellung einer repräsentativen Laborprobe erforderlich sind. Falls erforderlich ist nach der Probenvorbehandlung 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 cm^2 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 cm^3 bzw. 22 cm^3 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 aufgegeben. 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 ± 10% und 80 ± 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: 1µl
- 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-Kongenere 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 20

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: 1µl
- 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:

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

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:

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

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 Eingreifwert 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.

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

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):

$$PCB - Gehalt = w_{PCB} + w_{PCT(5442)} + w_{PCT(5460)} \qquad (9)$$

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.

Anhang 3
Chromatogramme

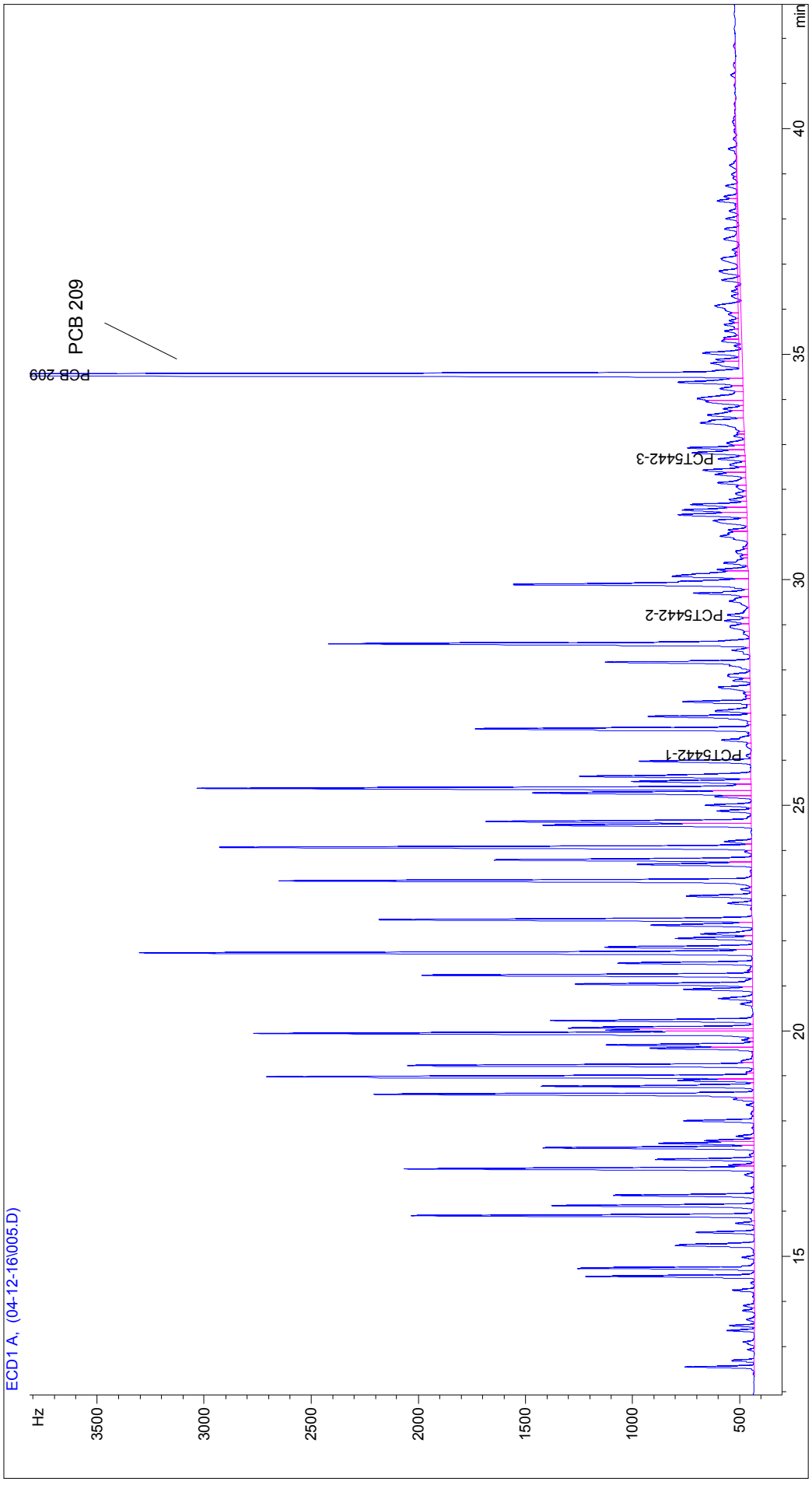

Abb. 16
Altholz dotiet mit Clophen-Mix (A40+A50+A60) und Aroclor 5442

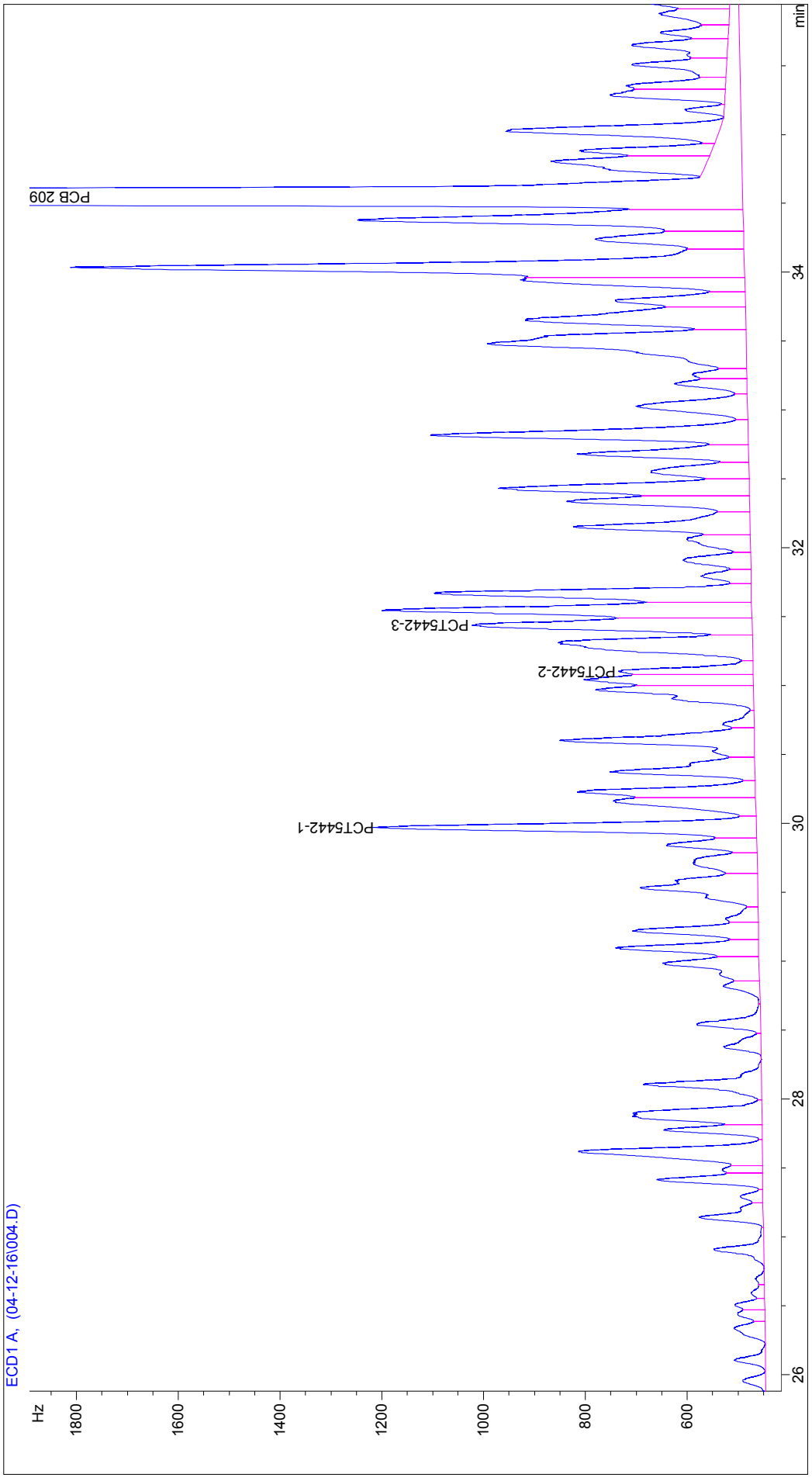

Abb. 17
Quantifizierung von Aroclor 5442 über Leitkongenere nach DIN EN 12766-3

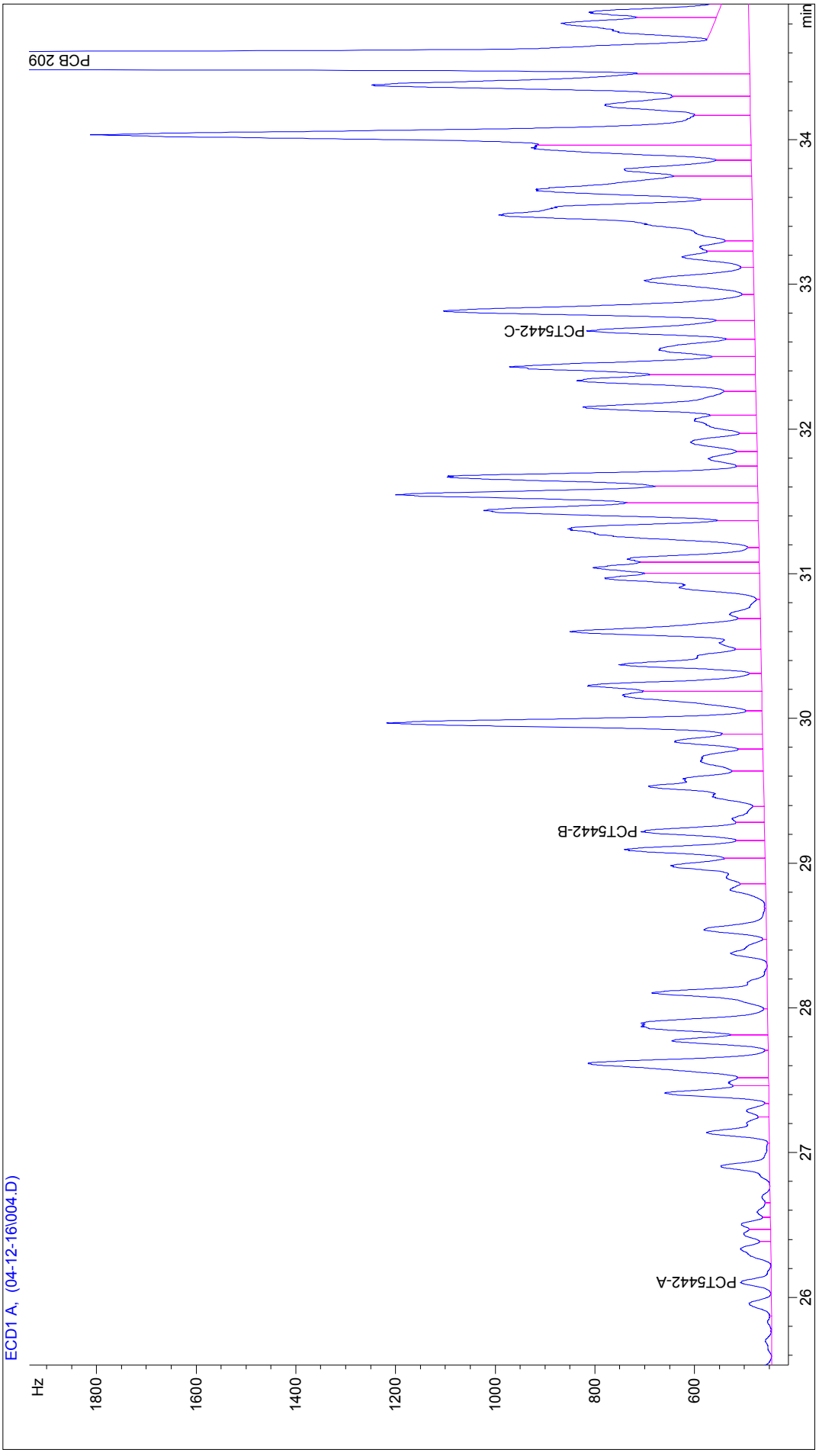

Abb. 18
Quantifizierung von Aroclor 5442 über selbst gewählte Leitkongenere

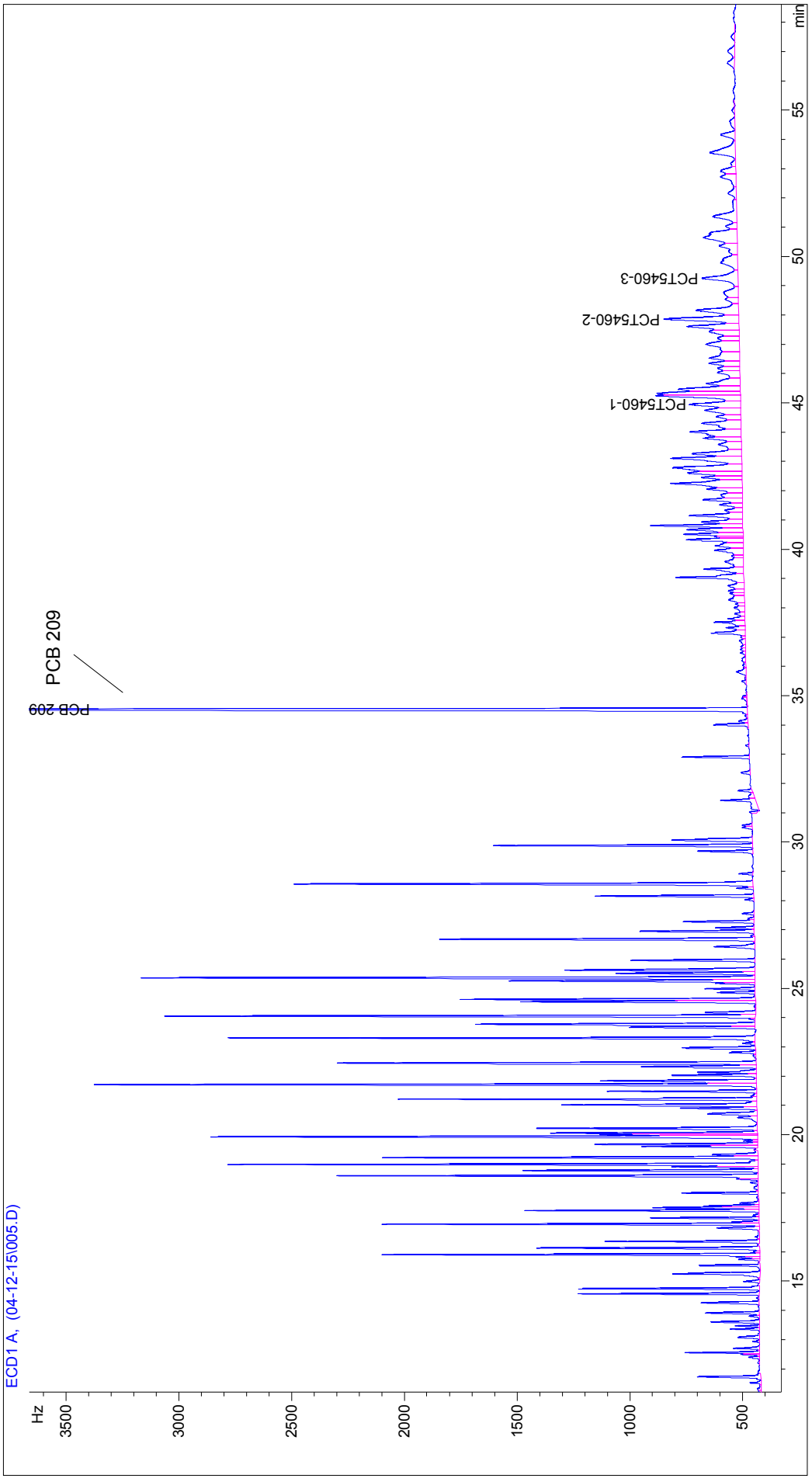

Abb. 19
Altholz dotiert mit Clophen-Mix (A40+A50+A60) und Aroclor 5460

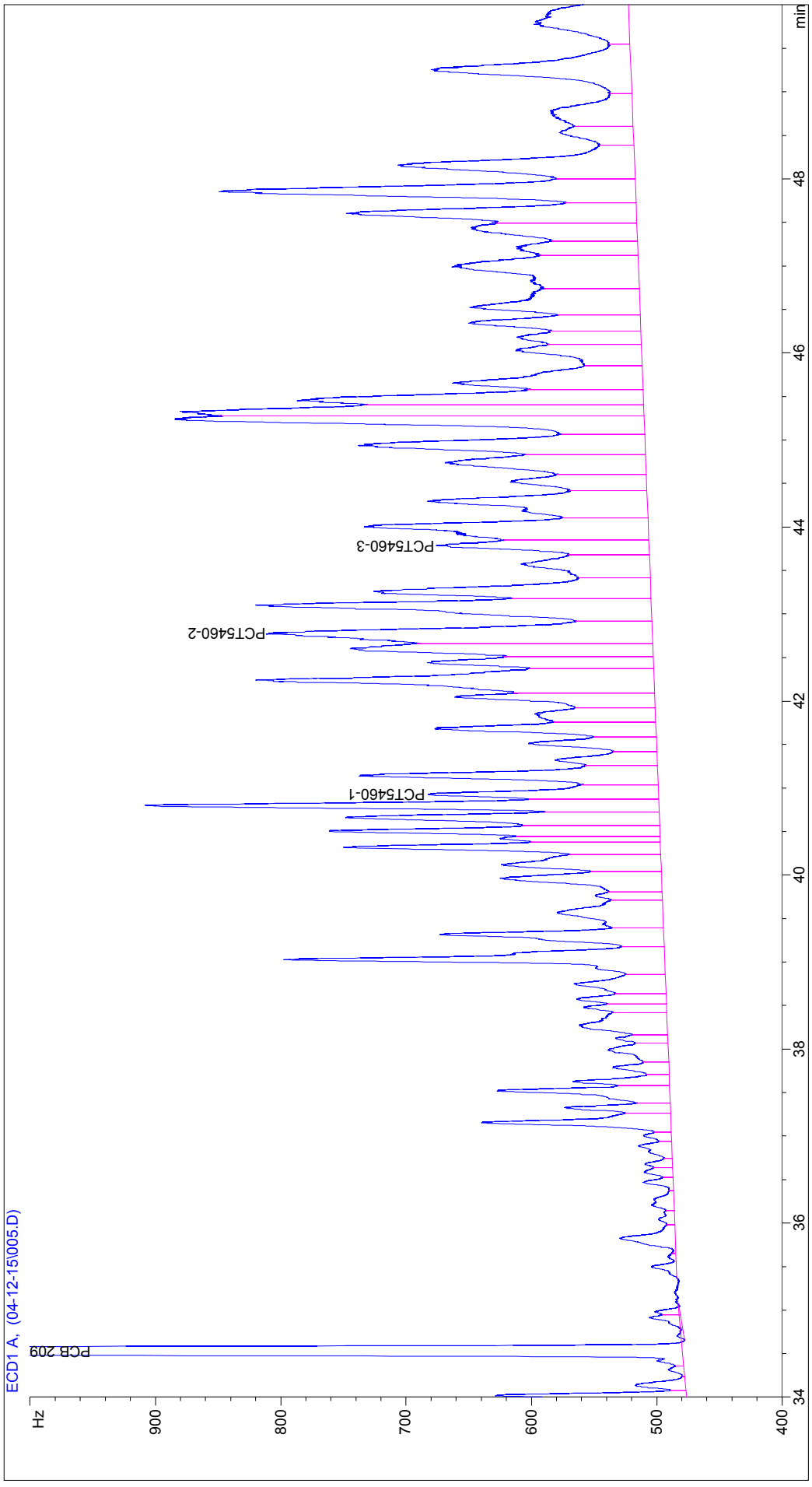

Abb. 20
Quantifizierung von Aroclor 5460 über Leitkongenere nach DIN EN 12766-3

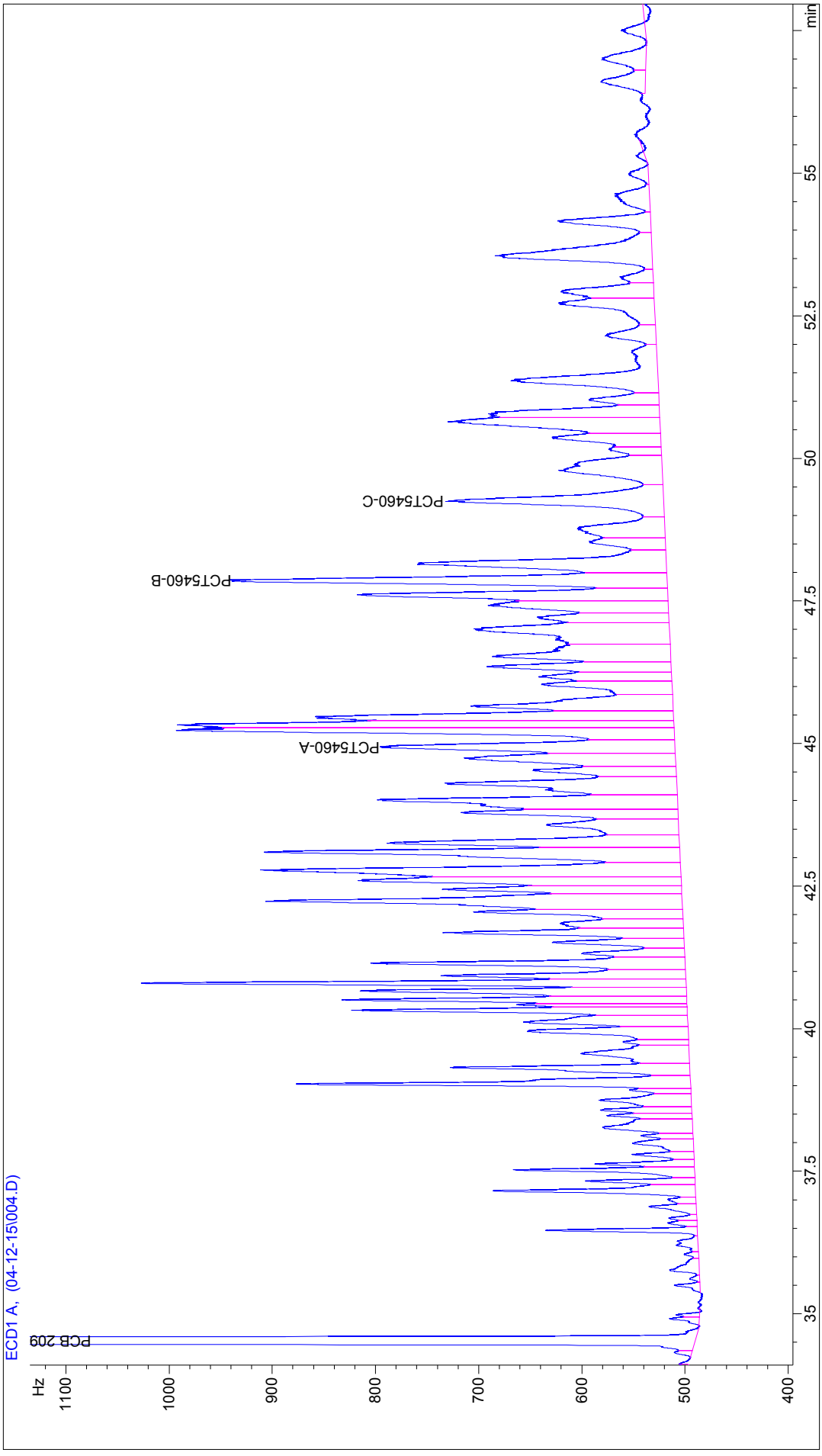

Abb. 21
Quantifizierung von Aroclor 5460 über selbst gewählte Leitkongenere

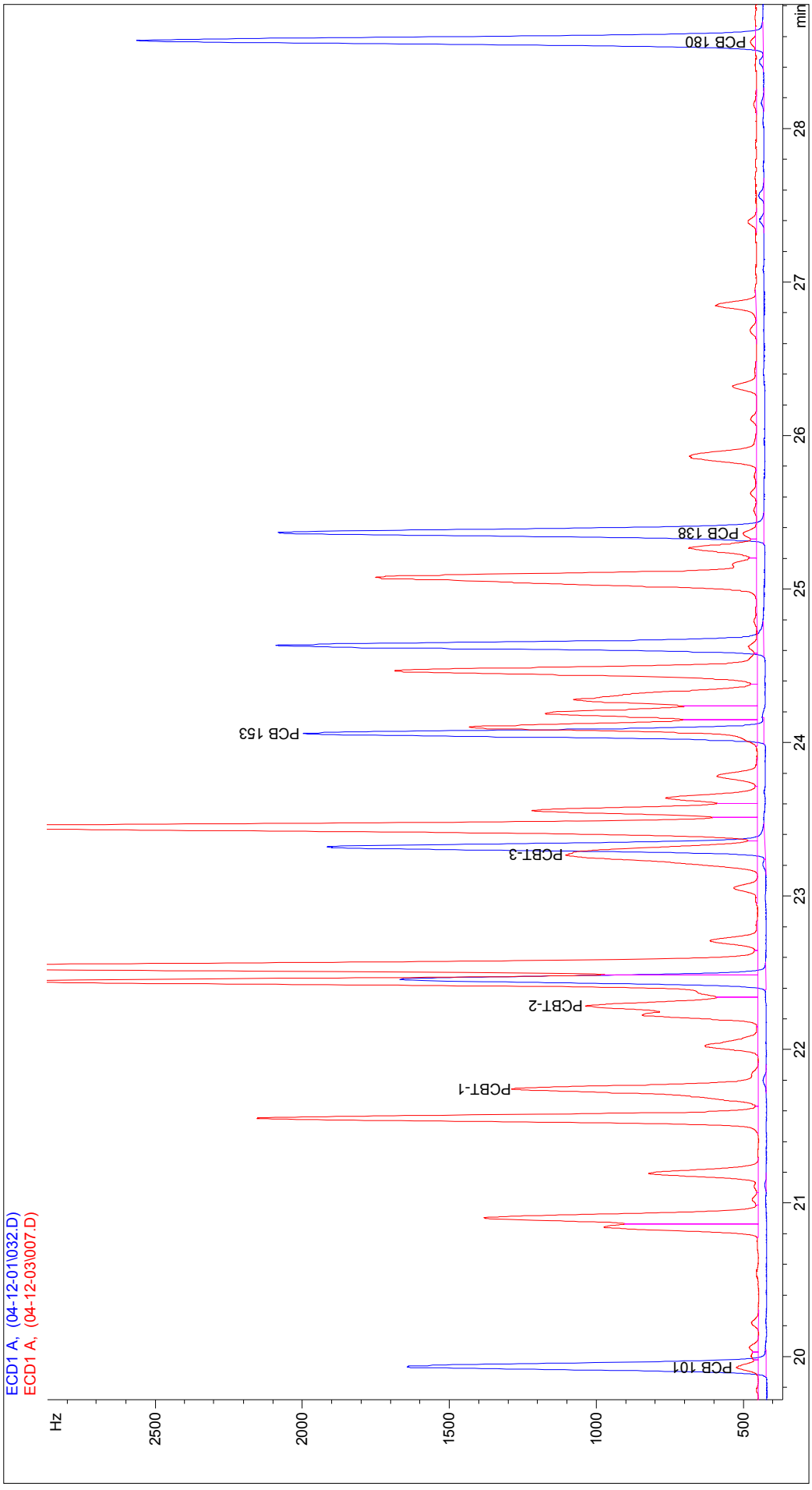

Abb. 22
PCB-Standard (blau) und Ugilec 141 (rot) mit Leitkongeneren nach DIN EN 12766-3