

Dr. rer. nat. Roland Becker
Dr. rer. nat. Matthias Koch
Dr. rer. nat. Hans-Gerhard Buge
Prof. Dr. rer. nat. Irene Nehls

**Entwicklung eines Referenzverfahrens
zur Quantifizierung von polychlorierten
Biphenylen (PCB) in Kunststoffgranulaten**

Impressum

Forschungsbericht 270:

**Entwicklung eines Referenzverfahrens zur Quantifizierung
von polychlorierten Biphenylen (PCB) in Kunststoffgranulaten**
2005

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 © 2005 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/-88

Umschlag: Lutz Mittenzwei

Layout: BAM-Arbeitsgruppe Z.03

ISSN 0938-5533

ISBN 3-86509-320-5

Dieses Projekt wurde an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) als BAM-Forschungsvorhaben 1267 in Kooperation mit dem Verband Deutscher Metallhändler (VDM) durchgeführt und vom Bundesministerium für Wirtschaft und Arbeit (BMWA) im Rahmen des Programmes zur „Leistungssteigerung der technisch-ökonomischen Infrastruktur zu Gunsten der deutschen Wirtschaft, insbesondere kleinen und mittleren Unternehmen“ gefördert.



Vom Altkabel zum Referenzmaterial für die Laboranalytik

Zusammenfassung

Im Rahmen eines vom Bundesministerium für Wirtschaft und Arbeit (BMWA) geförderten Projektes wird in Kooperation mit dem Verband deutscher Metallhändler (VDM) ein Verfahren zur Quantifizierung der PCB-Kongenere 28, 52, 101, 138, 153, 180 im Gehaltsbereich von 0,1 bis 20 mg in Kunststoffabfällen aus dem Altkabelrecycling entwickelt und validiert. Dazu werden repräsentative Referenzmaterialien für die Laboranalytik aus Granulaten verschiedener Kabelzerlegeprozesse hergestellt und charakterisiert. Die Methodenentwicklung umfasst mahl-, sieb- und schüttguttechnologische Aspekte sowie den Vergleich unterschiedlicher Extraktionsverfahren und chromatographischer Bedingungen.

Das validierte Verfahren sieht die Mahlung der technischen Probe auf eine Kornobergrenze von 0,50 mm gefolgt von Extraktion mit einem unpolaren Lösungsmittel bei einer Einwaage von 4 g und gaschromatographischer Bestimmung vor. Die Bestimmungsgrenzen liegen zwischen 0,01 und 0,08 mg/kg. Bei sorgfältiger Wahl der chromatographischen Bedingungen sind Elektroneneinfang- und massenselektive Detektion (MS) gleichwertig. In Gegenwart größerer Mengen bestimmter Komponenten, die in einigen Kabeln enthalten sind, kann der Einsatz eines MS von Vorteil sein.

Drei Referenzmaterialien mit Gehalten der genannten Kongenere zwischen 0,1 bis 5 mg/kg werden in einem abschließenden Ringversuch zur Validierung dieser Methode mit 23 ausgewählten Laboratorien eingesetzt. Dabei ergeben sich für die Quantifizierung dieser Kongenere relative Vergleichsstandardabweichungen zwischen 15 und 33 %. Das Verfahren wird in die europäische Normung (CEN 292 „Characterisation of Waste“) eingebracht.

Abstract

Within the framework of a project funded by the German Federal Ministry of Economics and Labour (BMWA) a procedure for the quantification of PCB congeners 28, 52, 101, 138, 153, 180 in plastic waste from the recycling of cables in the range of content between 0.1 and 20 mg/kg is developed in co-operation with the Verein Deutscher Metallhändler (VDM). Representative reference materials for laboratory analyses are produced using granulates from different recycling processes. The method development included aspects of grinding, sieving, mixing as well as the comparison of extraction methods and chromatographic conditions.

The validated procedure foresees grinding of the technical sample to an upper particle size limit of 0.50 mm followed by extraction of 4 g with an unpolar solvent and gas chromatographic determination. Quantification limits are between 0.01 and 0.08 mg/kg. Electron capture detection and mass selective detection (MS) are equivalent if chromatographic conditions are appropriately selected. In presence of significant amounts of interfering components, which have been found in some cables the application of MS is advantageous.

Three reference materials with mass contents of these congeners in the range of 0.1 to 5 mg/kg are submitted to a final validation intercomparison with 23 selected field laboratories using the developed method. Relative reproducibility standard deviations are observed in the range between 15 and 33%. The procedure is submitted to the respective European standardisation committee (CEN 292 "Characterisation of Waste").

Inhalt

1	Hintergrund	9
1.1	Motivation	9
1.2	Toxizität und Verbot	9
1.3	PCB – Definition und Historie	9
2	Stand der PCB-Analytik	10
3	Ziel des Projektes	11
3.1	Referenzverfahren und Referenzmaterialien	11
3.2	Normung	12
4	Arbeitsplan	12
5	Herstellung der Referenzmaterialien	13
5.1	Ausgangsmaterialien	13
5.2	Siebfraktionierung	14
5.3	Mahlung	14
5.4	Stabilität der PCB-Gehalte während Probenvorbereitung und Analytik	16
5.5	Konfektionierung und Lagerung	17
6	Analytik	19
6.1	Allgemeines und Qualitätssicherung	19
6.2	Quantifizierung ausgewählter PCB-Kongenere	19
6.3	Chromatographische Trennung	19
6.4	Elektroneneinfangdetektion	19
6.5	Massenselektive Detektion	22
6.6	Identifikation der Kongenere und manuelle Integration	22
6.7	Extraktion	23
6.8	Validierung des Referenzverfahrens zur Quantifizierung der PCB	26
6.8.1	„Robustheit“	26
6.8.2	Nachweisgrenze	26
6.8.3	Unsicherheitsbudget	26
6.8.4	Rückführbarkeit	29
7	Charakterisierung der Referenzmaterialien	30
7.1	Allgemeines und Qualitätssicherung	30
7.2	Homogenität der PCB-Gehalte	30
7.3	Stabilität der PCB-Gehalte	32
7.4	PCB-Muster	32
7.5	Matrixcharakterisierung	32

8	Ringversuche	33
8.1	Allgemeines	33
8.2	1. Ringversuch „PCB in Kabeln“	33
8.2.1	Organisation des 1. Ringversuches	33
8.2.2	Auswertung des 1. Ringversuches	34
8.2.3	Schlussfolgerungen für das weitere Vorgehen	35
8.3	2. Ringversuch „PCB in Kabeln“	35
9	Referenzverfahren und Normung	38
9.1	Referenzverfahren für die Bestimmung von PCB in Kabelgranulaten	38
9.2	Internationale Normung	40
	Literatur	41
	Abkürzungen	42
	Anhang A, Materialien	43
A.1	Statistische Homogenisierung und Konfektionierung	43
A.2	Homogenitätsstudien	45
A.3	Stabilitätsstudien	62
	Anhang B, Geräte und Methoden	64
B.1	Methodenentwicklung	64
B.2	Verwendete Geräte und Materialien	72
B.3	Kalibrierstandards	73
B.4	Unsicherheitsbudget	73
	Anhang C, Ringversuchsergebnisse	77
C.1	Zusammenfassung der Ergebnisse des 1. Ringversuches	77
C.2	Methodenbeschreibung für den 2. Ringversuch „PCB in Kabeln“	80
C.3	Dateneingabe Maske (2. Ringversuch)	82
C.4	Formblatt zur Angabe der Geräteparameter und Messbedingungen	83
C.5	Ergebnisse des 2. Ringversuches „PCB in Kabeln“	85
C.6	Unsicherheit der Konsensuswerte für Richtigkeit und Präzision	104
C.7	Beispiel für eine Anlage zur Teilnahmebestätigung vom 2. Ringversuch	107

1 Hintergrund

1.1 Motivation

Beim Recycling von Altkabeln fallen neben dem Wertprodukt Kupfer die Kunststoffummantelungen zunächst als Abfallprodukt an. Bei der Produktion vieler Kabel kamen polychlorierte Biphenyle (PCB) als Zuschlagstoff zu den Kunststoffen zum Einsatz. Seit Festlegung von Grenzwerten für PCBs in allen Produkten, die in irgendeiner Form in der Verkehr gebracht werden, stehen die betreffenden Kabelzerleger daher vor dem Problem, diese Granulate auf ihren PCB-Gehalt untersuchen zu lassen, um die Entscheidung entweder für deren sachgerechte Entsorgung oder die Möglichkeit einer Wiederverwendung treffen zu können. Voraussetzung für eine korrekte Bewertung der PCB-Gehalte ist die Zuverlässigkeit des eingesetzten Analysenverfahrens. Zu Beginn des Projektes existierte weder ein entsprechendes genormtes Verfahren noch die üblichen Instrumente der Qualitätssicherung wie Ringversuche oder zertifizierte Referenzmaterialien. Andererseits wiesen Ergebnisse aus verschiedenen Laboratorien, die mit unterschiedlichen Analysenverfahren gewonnen werden, unakzeptabel hohe Abweichungen auf. Das Bundesministerium für Wirtschaft und Arbeit (BMWA) fördert im Rahmen des Programms zur „Leistungssteigerung der technisch-ökonomischen Infrastruktur zugunsten der deutschen Wirtschaft, insbesondere von kleinen und mittleren Unternehmen“ unter anderem das Projekt „Entwicklung von Analysenverfahren und Referenzmaterialien für die Bestimmung von polychlorierten Biphenylen (PCB) in Recyclingmaterialien aus Kabelummantelungen entsprechend der ‚Verordnung über die Entsorgung polychlorierter Biphenyle‘ auf der Grundlage der EU-Richtlinie 96/59/EG vom 16. September 1996“ kurz „PCB in Kabeln“. Projektpartner waren die Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) und sechs mittelständische Kabelzerleger im Verein Deutscher Metallhändler (VDM). Das Projekt begann im Mai 2001 und wurde im September 2004 abgeschlossen.

1.2 Toxizität und Verbot

PCBs weisen eine hohe Stabilität in der Umwelt auf und zählen daher zu den wichtigsten sogenannten „Persistent Organic Pollutants“ (POPs); ihre Produktion ist seit 1989 verboten [1]. In der *Stockholm Convention* vom 17. Mai 2004 [2] verpflichten sich die Unterzeichnerstaaten, darunter die Europäische Gemeinschaft auf jeglichen Einsatz von PCB zu verzichten. Die in Verkehrbringung von PCB-haltigen Zubereitungen, also auch Abfällen und Recyclingmaterialien ist durch die EU-Richtlinie 96/58/EG vom 16. September 1996 und die PCB/PCT – Abfallverordnung vom 26. Juni 2000 [1] geregelt. Demnach gilt auch für den PCB-Gesamtgehalt in Kunststoffgranulaten aus dem Altkabelrecycling ein Grenzwert von 50 mg/kg, wenn sie z. B. zur Herstellung von Kunststoffprodukten im Wirtschaftskreislauf gehalten werden sollen. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass zukünftig – etwa auf nationaler Ebene – eine weitere Reduzierung der Grenzwerte erfolgt.

Ihr lipophiler Charakter führt zu einer Einlagerung von PCBs in das Fettgewebe und in der Folge zur Anreicherung in der Nahrungskette. Auf Grund des sogenannten globalen Destillationseffektes kommt es zu hohen Gehalten von POPs, darunter auch PCBs insbesondere in der Arktis, weit entfernt von den Hauptemissionsquellen in den Industrieländern. Erhöhte Gehalte an PCBs sind für den Menschen zwar nicht akut toxisch, führen bei chronischer Exposition jedoch zu unterschiedlichsten Symptomen [3]. Mit Meeresfisch gelangen diese PCB teilweise wieder in die Nahrungskette der Ursprungsländer zurück. Auch hier sind das Fettgewebe und damit auch die Muttermilch belastet [3].

Weitere Quellen für PCB in der Umwelt sind verbaute Kunststoffe, Dichtungsmassen und Anstriche. Altöle stellen eine bedeutende Quelle dar ebenso wie Deponien aller Art. Derartige Quellen führen zu einem ständigen Eintrag über die Luft in die Biosphäre. Nach einer japanischen Untersuchung [4] ist damit zu rechnen, dass auf Deponien gelagerte Kunststoffabfälle auch über Sickerwasser, insbesondere wenn dieses mit Tensiden oder Huminstoffen angereichert ist, über Jahrzehnte eine PCB-Quelle sein können.

Ein Überblick über die Altlastenproblematik, speziell hinsichtlich der PCB, wurde von einigen Landesbehörden zusammengestellt [5, 6].

1.3 PCB – Definition und Historie

Die Struktur der PCB ist *Abb. 2* zu entnehmen. Insgesamt sind 209 Kongenere denkbar, die sich in Anzahl und Verteilung der Chloratome über das Biphenylgerüst unterscheiden. Die einzelnen Kongenere werden mit Hilfe der Nummerierung nach Ballschmiter unterschieden [7]. Als besonders toxisch gelten diejenigen Kongenere, die in Ermangelung von Chloratomen in den *ortho*-Positionen beider Phenylringe die sogenannten koplanare Konformation einnehmen können, die in Analogie zur Struktur der Dioxine auch als „dioxinähnlich“ bezeichnet werden. PCB 189 ist ein solches koplanares Kongener, beim PCB 101 dagegen verhindern die Chloratome in *ortho*-Position, dass die Phenylringe sich in einer Ebene anordnen.

Folgende Eigenschaften machten PCB zu einer idealen Industriechemikalie:

- Kostengünstige Herstellung
- Nicht brennbar
- Chemisch stabil
- Nicht korrosiv
- Gute Isolationseigenschaften gegenüber elektrischem Strom
- Technische Gemische sind über einen weiten Temperaturbereich flüssig
- Geringe akute Toxizität

1994	Internationaler Konsens über modifizierte Toxizitäts-Äquivalenzfaktoren
1992	Einführung eines PCB-Grenzwertes in die bundesdeutsche Klärschlammverordnung
1990	Veröffentlichung von Toxizitätsäquivalenzfaktoren für dioxinähnliche PCB
1989	Generelles PCB-Verbot in der Bundesrepublik
1987	Kongenerspezifische Feld- und Laborstudien
1986	Nachweis der erhöhten Toxizität der koplanaren PCB
1985	Hinweis auf anaerobe Biotransformation
1983	Produktionsstop in der Bundesrepublik
1981	Transformatorenbrand in Binghamton, New York/USA
1980	Einführung der Kongeneren-Nomenklatur nach IUPAC
1979	Reisölvergiftung in Taiwan (Yu-Cheng)
1978	Nachweis der Bildung von Dibenzofuranen nach Kondensatorbrand in Nortalje, Schweden
1977	Produktionsstop in den USA
1974	Nachweis von PCB-Mrtaboliten in Ratten
1972	Erste toxikologische Studien von PCB an Säugetieren und Fischen
1971	Beginn der Gebrauchsbeschränkungen von PCB
1970	Nachweis von PCB im menschlichen Fettgewebe
1968	Reisölvergiftung in Japan (Yusho)
1966	Erster Nachweis in Umweltproben

Abb. 1
Chronik der PCB als Umweltchemikalie, verändert nach Giger 1992 [8]

Einige Eckdaten zur industriellen Produktion:

- Erstmals wurden PCB im Jahre 1864 im Labor synthetisiert
- Die großtechnische Herstellung begann 1929
- Weltweit wurden seitdem etwa 1,5 Millionen Tonnen PCB produziert [6]

- Mit weltweit etwa 70.000 Jahrestonnen wurde Anfang der 70er Jahre die größte Produktionsmenge erreicht

Abb. 1 nennt einige Meilensteine auf dem Weg der PCB in das öffentliche Interesse als Umweltchemikalie.

2 Stand der PCB-Analytik

Für die Quantifizierung von PCB in diversen interessierenden Matrices sind eine Vielzahl an Varianten und Hausverfahren entwickelt worden. Stand der Technik ist die gaschromatographische Trennung gefolgt von einer geeigneten Detektion der Kongenere nach Extraktion der gesamten PCBs aus der jeweiligen Analysenprobe. Die konkreten Bedingungen für Extraktion, „Clean-up“ und Chromatographie sind matrixspezifisch anzupassen und zu validieren.

Bezüglich der Quantifizierung der PCB in Kabelummantelungen bestand zu Beginn dieses Projektes Unklarheit insbesondere hinsichtlich der Vergleichbarkeit der Extraktionsmethoden. Zudem existierten weder Referenzmaterialien noch wurden Ringversuche mit vergleichbaren Matrix/Analyt-Kombinationen angeboten.

Von den 209 theoretisch zu erwartenden PCB-Kongeneren werden grundsätzlich ausgewählte Vertreter stellvertretend für das gesamte Gemisch quantifiziert. Als Ausgangspunkt

für die Methodenentwicklung bietet sich der aktuelle Stand der DIN-Normung an.

DIN EN 12766-1 (Ausgabe: 2000-11)

Mineralölerzeugnisse und Gebrauchttöle:
Bestimmung von PCB und verwandten Produkten – Teil 1:
Trennung und Bestimmung von ausgewählten PCB Kongeneren mittels GC/ECD

DIN EN 12766-2 (Ausgabe: 2001-03)

Mineralölerzeugnisse und Gebrauchttöle
Bestimmung von PCBs und verwandten Produkten – Teil 2:
Berechnung des Gehaltes an PCB

DIN 51527-1 (Ausgabe: 1987-05)

Prüfung von Mineralölerzeugnissen; Bestimmung von PCB; Flüssichromatographische Vortrennung und Bestimmung 6 ausgewählter PCB mittels GC/ECD (Bestimmung der Kongenere PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180)

Kongener	Struktur
28	2,4 ----- 4
52	2,5 ----- 2,5
101	2,4,5 ----- 2,5
153	2,4,5 ----- 2,4,5
138	2,3,4 ----- 2,4,5
180	2,3,4,5 ----- 2,4,5
209	2,3,4,5,6 --- 2,3,4,5,6

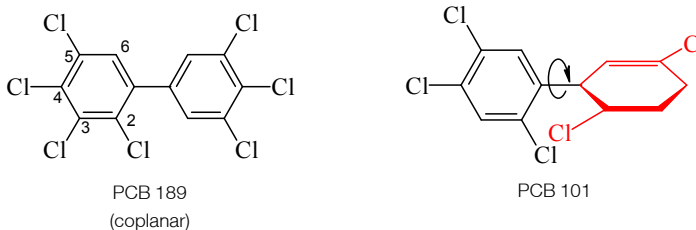


Abb. 2

Im Rahmen des Projektes quantifizierte PCB-Kongenerere

DIN EN 61619 (Ausgabe 1998-02)

Isolierflüssigkeiten; Verunreinigung durch PCBs. Verfahren zur Bestimmung mittels Kapillar-GC

Derzeit gültige Grenzwerte beziehen sich entweder auf die Summe der 6 PCB gemäß DIN 51527 oder häufiger auf den PCB-Gesamtgehalt. Dieser wird in Deutschland konventionsgemäß aus der Summe dieser 6 PCB multipliziert mit 5 ermittelt. Optional sehen DIN EN 12766

und DIN EN 61619 die Quantifizierung der Kongenerere PCB 18, 31, 44, 118, 149 und 194 vor. Im internationalen Bereich können ebenfalls letztere und gegebenenfalls weitere Kongenerere von Interesse sein.

Im Rahmen des vorliegenden Projektes werden die sechs Kongenerere gemäß Abb. 2, die am häufigsten quantifiziert werden, stellvertretend betrachtet.

3 Ziel des Projektes

3.1 Referenzverfahren und Referenzmaterialien

Ausgehend von bestehenden Normen, der Literatur und Erfahrungen der BAM mit der Quantifizierung von PCB in diversen Materialien sollte eine Methode entwickelt und validiert werden, die dem Stand der Technik entspricht und unter den Bedingungen der Routineanalytik durchführbar ist sowie gegebenenfalls als Referenzverfahren für Hausvarianten dienen kann. Entscheidende Charakteristika von Analysenverfahren sind Wiederfindungsrate und Wiederholstreuung, Nachweisgrenze und Robustheit gegenüber variierenden Matrixzusammensetzungen. Der im Rahmen des vorliegenden Projektes interessierende PCB-Gehaltsbereich orientierte sich an der EU-Richtlinie 96/58/EG, die einen zulässigen Grenzwert von 50 mg/kg vorsieht. Da nicht ausgeschlossen werden kann, dass langfristig national oder international niedrigere Grenzwerte festgelegt werden könnten und das zu entwickelnde Verfahren allgemein auch für weitere Recycling- und Kunststoffprodukte interessant sein kann, zielte die vorliegende Arbeit auf Gehaltsbereiche von 1-100 mg der Summe der sechs PCB je kg Kunststoffgranulat aus Altkabelrecycling ab. Dies bedeutete für die Einzelkongenerere Gehalte zwischen 0,05 und 20 mg/kg.

Ein Referenzverfahren kann nur dann erfolgreich entwickelt und validiert werden, wenn geeignete Referenzmaterialien mit der betreffenden Matrix/Analyt-Kombination, d. h. im vorliegenden Fall für Kabelzerlegeprozesse typische Granulate mit praxisnahen PCB-Gehalten zur Verfügung stehen. Referenzmaterialien können für folgende Fragestellungen eingesetzt werden:

1. Vergleich verschiedener Extraktionsverfahren
2. Einfluss der Polarität des Extraktionsmittels

3. Einfluss der Korngrößenverteilung der Analysenprobe
4. Clean-up des Extraktes
5. Chromatographische Trennung der zu quantifizierenden PCB-Kongenerere
6. Vergleich der Detektionsmethoden (ECD bzw. MS)
7. Abschätzung der Messunsicherheit
8. Vergleichbarkeit von Ergebnissen verschiedener Laboratorien (Ringversuch)

Die Punkte 1-4 betreffen die für die vorliegende Matrix spezifische Methodenentwicklung während bei 5. und 6. kann weitgehend auf Erfahrungen an anderen Matrices zurückgegriffen werden, wobei allerdings mit für Kabelummantelungen typischen Störkomponenten zu rechnen ist. Punkt 7 rundet die Methodenentwicklung mit einem Unsicherheitsbudget für die Einzelbestimmung ab und Punkt 8 stellt den abschließenden Schritt bei der Methodenvalidierung dar.

Ein weiterer für die Routineanalytik bedeutsamer Aspekt ist die gegebenenfalls notwendige Mahlung des für die Analytik angelieferten Granulates auf die optimale Korngrößenobergrenze. Im Zerlegeprozess fallen diese in je nach eingesetztem Verfahren und verarbeitetem Kabeltyp relativ grober und z. T. breiter Korngrößenverteilung an. Zu grobe Körnungen können auf Grund der ungleichmäßigeren Verteilung von PCB-haltigen und PCB-freien Partikeln gegenüber kleineren Körnungen bei jeweils gleichen Einwaagen zu stärker streuenden Ergebnissen bzw. zu Fehlbestimmungen führen. Daher wurden der Einfluss der Partikelgröße auf das Analyseergebnis (Wiederfindungsrate und Streuung) untersucht und die Bedingungen ermittelt, unter denen dem Produktionsprozess entstammende Granulate auf die ermittelte geeignete Partikelgrößen gemahlen werden können. Hierbei war sicherzu-

stellen, dass die Mahlung ohne Verlust an PCBs erfolgt, da andernfalls zu niedrige PCB-Gehalte vorgetäuscht würden.

3.2 Normung

Um international einheitliche Bedingungen für den Wettbewerb im Recycling von Altkabeln zu erreichen, soll das zu entwickelnde Verfahren nach Abschluss der vollständigen Validierung in die aktuelle europäische Normung des CEN 292 „Characterisation of Waste“ eingebracht werden.

4 Arbeitsplan

Der chronologische Fortgang der Arbeiten folgt im Wesentlichen dem in *Abb. 3* aufgeführten Schema und deckt die Meilensteine der Vereinbarung zwischen BAM und VDM ab. Im Folgenden werden die einzelnen Arbeitsschritte nicht unbedingt in jedem Fall gemäß der zeitlichen Abfolge sondern im logischen Zusammenhang von Probenherstellung und -charakterisierung sowie analytischer Methodenentwicklung und -validierung beschrieben. Bei der Entwicklung von Referenzmaterialien und validierter (Referenz-)methoden ist zu beachten, dass das eine die Existenz des jeweils anderen voraussetzt. Im vorliegenden Projekt musste daher beides parallel erfolgen. Nach der Entwicklung eines ersten Entwurfes für die Bestimmungsmethode auf Basis existierender Normen (s. o.) und von Referenzmaterialien folgte der erste offene Ringversuch, zum dem alle Laboratorien in Deutschland, die der BAM im Zusammenhang mit ihrer Ausrichtung der Altlastenringversuche bekannt sind (ca. 230), sowie einige weitere, die von den Projektpartnern im VDM genannt wurden und die Landesumweltämter (LUA) der Bundesländer eingeladen wurden. In diesem Ringversuch sollte zunächst die Methodenvielfalt bei Extraktion, clean-up und instrumenteller Analytik doku-

mentiert und gegenübergestellt werden. Darüber hinaus sollte aus dem Kreis solcher Laboratorien, die Ergebnisse ohne offensichtliche grobe Fehlbestimmungen und mit nachvollziehbarer Dokumentation abliefern, die Teilnehmer für den zweiten Ringversuch, der die Validierung des zwischenzeitlich an der BAM entwickelten Verfahrens abrundete, ausgewählt werden. Dazu waren weitere Referenzmaterialien zur Verfügung zu stellen, die ebenso wie die für den ersten Ringversuch hinsichtlich der Homogenität der PCB zu charakterisieren waren.

Eines der Materialien, das hinsichtlich seines PCB-Gehaltes, der Matrixzusammensetzung und besonderer Anforderungen an die Analytik als repräsentativ gelten darf, sollte einer Stabilitätsstudie unterworfen werden, um die Möglichkeiten einer Bevorratung von Referenzmaterialien aus Kabelgranulaten auf längere Zeit auszuloten. Dazu wurde das Konzept der beschleunigten Alterung bei erhöhten Temperaturen verfolgt, um fundierte Aussagen sowohl zur Haltbarkeit während des Transportes zum Kunden bei möglicherweise kurzzeitig erhöhten Temperaturen als auch über die Langzeitstabilität beim Hersteller zu erhalten.

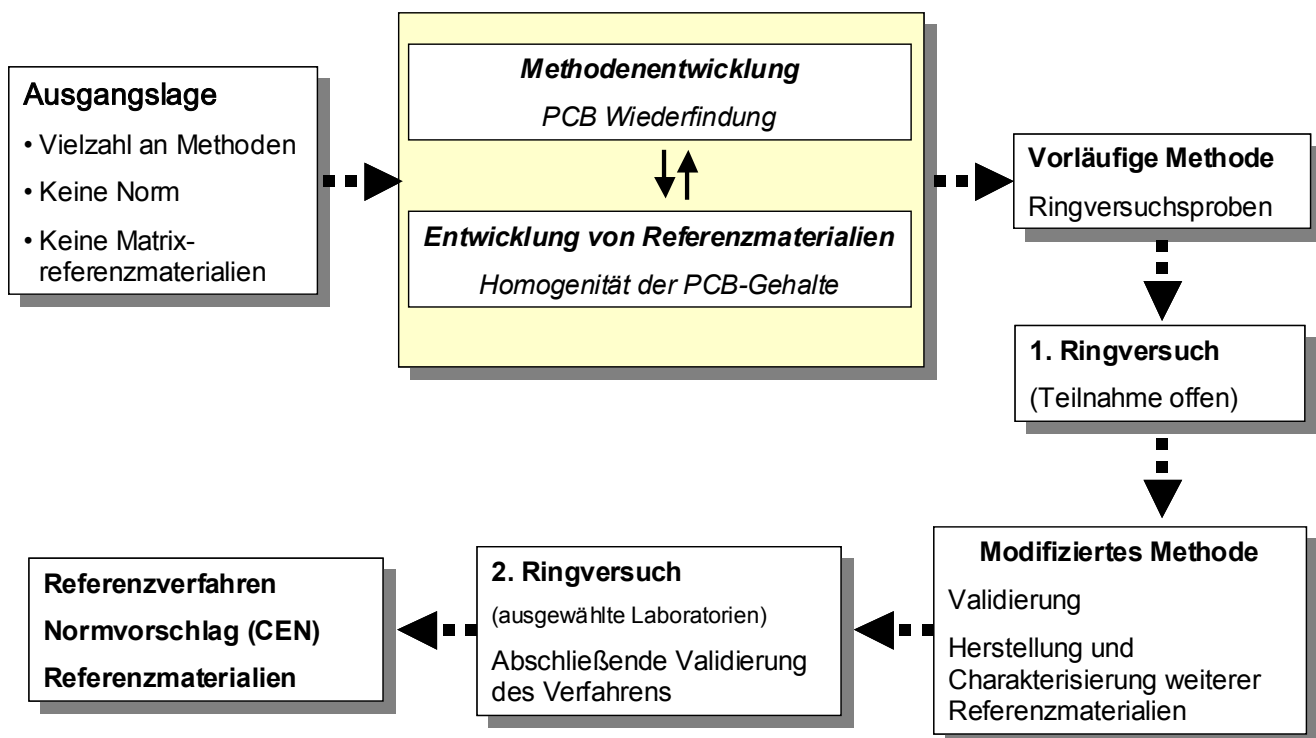


Abb. 3
Arbeitsplan

5 Herstellung der Referenzmaterialien

5.1 Ausgangsmaterialien

Für die Entwicklung analytischer Methoden zur Bestimmung von Substanzen im Spurenbereich ist grundsätzlich repräsentatives Material der interessierenden Matrix/Analyt-Kombination notwendig. Daher wurden ausschließlich entsprechende Materialien aus dem Produktionsprozess der Projektpartner als Ausgangsmaterialien verwendet. Dadurch sind für Recyclinggranulate aus Altkabeln typische PCB-Muster und Störkomponenten, die in der Praxis eine Quantifizierung erschweren könnten, ebenso zu erwarten, wie eine repräsentative Matrixzusammensetzung¹, Homogenität und Stabilität der PCB-Gehalte. Die im ISO Guide 35 [15] niedergelegten Qualitätsrichtlinien für Herstellung und Charakterisierung von Referenzmaterialien wurden als Richtschnur allen Arbeitsschritten zu Grunde gelegt. Zur Präparation der Proben wurden die im Kleintechnikum der Fachgruppen BAM-I.1 und BAM-I.2 zur Verfügung stehenden schüttguttechnischen Verfahren wie Mahlen, Sieben, Homogenisieren und Konfektionieren wie nachfolgend im Einzelnen beschrieben eingesetzt.

Die PCB-Gehalte sollten im Bereich von etwa 1-50 mg PCB (Summe der 6 Kongenere) je kg Granulat liegen, um sowohl den Grenzwert der EU-Richtlinie 96/58/EG als auch denkbare zukünftige Verschärfungen und den in der Praxis der Kabelzerleger vorwiegend zu erwartenden Gehaltsbereich bis 10 mg/kg abzudecken.

Tabelle 1 fasst die im Rahmen dieses Projektes verwendeten Ausgangsmaterialien zusammen. In orientierenden Voruntersuchungen werden zunächst die ersten vier Granulate auf ihre Eignung als Ausgangsmaterial für Referenzmaterialien zur Bestimmung der 6 PCB-Kongenere 28, 52, 101, 138, 153 und 180 untersucht. Einzelheiten zu den eingesetzten Analyseverfahren sind Kapitel 6 zu entnehmen.

Bei den vom Projektpartner Cablo GmbH, Hamburg, angelieferten Granulaten F90 und Z90 handelt es sich um sehr heterogene Mischungen unterschiedlichster Kunststoffe und Fasern, z. T. mit kabelfremden Anteilen (Steine, Mörtel) durchsetzt, in einem weiten Korngrößenbereich von etwa 0,125 mm bis zu mehreren cm Länge. Die feinkörnigen

Tabelle 1
Übersicht über die beschafften Kabelmaterialien

Matrix/Bezeichnung	Herkunft	Bemerkungen
Kabelmahlgut F-90	Kabel der Telecom, Gemisch	Hoher Restkupferanteil
Kabelmahlgut Z-90	Kabel der Telecom, Gemisch	Geringe Schüttdichte, grob
Kabelmahlgut LW	Granulat aus versch. Kabeln	Niedrige PCB-Gehalte
Kabelmahlgut WST	Kabel versch. Herkunft, Gummienteile	Potentielle Störkomponenten
Kabelmahlgut Ca	„sortenrein“ (einheitliche Herkunft)	PCB-freies Material
Kabelmahlgut Zi	„sortenrein“ (einheitliche Herkunft)	PCB-freies Material

Tabelle 2
PCB-Gehalte¹ verschiedener Ausgangsmaterialien vor der Konfektionierung

Granulat (Korngrößenbereich)	Extraktionsverfahren	Summe der 6 PCB [mg/kg]
F-90 (1 – 4 mm)	Soxhlet	18,7
F-90 (1 – 4 mm)	ASE	19,7
F-90 (0,5 - 1 mm)	Soxhlet	25,9
F-90 (0,5 - 1 mm)	ASE	25,7
F-90 (0,25 – 0,5 mm)	Soxhlet	19,8
F-90 (0,25 – 0,5 mm)	ASE	21,3
F-90 (0,125 – 0,250 mm)	Soxhlet	14,7
F-90 (0,125 – 0,250 mm)	ASE	16,2
Z-90 (0,5 – 1 mm)	Soxhlet	50,3
Z-90 (0,5 – 1 mm)	ASE	56,6
LW (1 – 2 mm)	ASE	1,6
WST (ungesiebt)	Soxhlet	4,9

¹ Unter Matrix versteht man das Material (hier: Kabelummantelung im wesentlichen aus Kunststoff), dass die zu quantifizierende Substanz, den Analyten (hier: PCB) im Spurenbereich enthält

gen Anteile bestehen zu einem großen Teil aus Kupfer. Das gesamte Material war mit dünnen Kupferdrahtstücken mit bis zu mehreren mm Länge durchsetzt.

Das Material LW stammte vom Projektpartner KMR, Liebenwalde, und ist relativ einheitlich, da es offenbar aus vorsortierten Kabeln bei einem Verfahren, das nahezu kupferfreies Kabelgranulat liefert, angefallen ist.

Aus einer weiteren Quelle stammte das Material WST, das sich durch einen relativ hohen Anteil an elastomerem Kunststoff von den übrigen Proben unterscheidet. Im weiteren Verlauf des Projektes wurden zwei weitere, weitgehend sortenreine Kabelmaterialien mit Hilfe der VDM-Vertragspartner Cabo GmbH für Kabelzerlegung, Hamburg und ZIREC Kabelaufbereitungs GmbH, Bensheim, beschafft. Es handelte sich hierbei um optisch relativ einheitliche PCB-freie Granulate, die insbesondere für Vergleichsmessungen von Interesse waren.

In *Tabelle 2* sind die orientierenden PCB-Bestimmungen an kleinen Teilproben einiger Siebfraktionen bzw. unbehandelten Ausgangsmaterialien zusammengefasst. Solche vorläufigen Ergebnisse sind notwendig um die Materialien auszuwählen, die für die weitere Verarbeitung in Frage kommen. Obwohl die analytische Methodenentwicklung zu diesem Zeitpunkt noch ausstand und, wie nachfolgend beschrieben, größere und damit für den tatsächlichen PCB-Gehalt repräsentativere Mengen des jeweiligen Materials aufzuarbeiten sind, lassen sich auf Grund solcher Daten bereits recht gut die zu erwartenden PCB-Gehalte der entwickelnden Referenzmaterialien abschätzen.

5.2 Siebfractionierung

Die Klassierung nach Partikelgrößen stellt eine der wichtigsten schüttguttechnischen Verfahren dar, um partikuläre Matrices für analytische Referenzzwecke aufzubereiten. Im vorliegenden Projekt fand eine automatische Siebstation Verwendung, deren Herzstück eine Vibrationssiebmaschine der Firma, Sweco, (s. Anhang B.2) ist, die über einen Dosierschwinger aus einem größeren Vorrat beschickt wird und eine effiziente Auftrennung in bis zu vier Korngrößenfraktionen in einem Arbeitsschritt zulässt. Typische Maschenweiten und damit untere Korngrößen-grenzen sind 63, 125, 250 und 500 µm sowie 1, 2 und 4 mm. Die resultierenden Siebfraktionen liegen dann zwischen 63 und 125 µm, 125 und 250 µm und so weiter. Je kleiner der Korngrößenbereich, desto günstiger wird im allgemeinen die Homogenität von Inhaltsstoffen sein, insbesondere wenn diese wie im Falle der PCB nur im Spurenbereich enthalten sind. Andererseits kann es aus technischen Gründen, wie der gegebenenfalls mangelnden Rieselfähigkeit, der zu geringen Anteil an bestimmten Siebfraktionen sinnvoll sein, hinsichtlich der Korngrößenbereiche für Referenzmaterialien, die in größeren Mengen bereitgestellt werden sollen, Kompromisse einzugehen. Nebenstehende *Abb. 4* zeigt die Siebmaschine mit vier Siebdecks und den entsprechenden Vorlagen für das Siebgut und ein Sieb ($\phi = 48$ cm).

Im Zuge der Siebung der den Telekommunikationskabeln entstammenden Mahlguten PCB F90 und PCB Z90 fielen verfilzte, faserige Anteile an, die mengenmäßig unbedeutend waren (s. *Tabelle 3*), allerdings die Rieselfähigkeit des gesamten



Abb. 4
Automatische Siebstation



Abb. 5
Faseragglomerat als Abfallprodukt bei der Siebfractionierung

Materials deutlich herabsetzten und damit die Homogenisierung erschwerten. Ausreichend rieselfähige Granulate fielen erst nach bis zu neun Nachsiebungen der jeweiligen Fraktionen an, da sich Agglomerate ständig nachbildeten.

5.3 Mahlung

Die meisten beim Kabelrecycling anfallenden Granulate sind zu grobkörnig, um direkt als Ausgangsmaterial für Referenzmaterialien verwendet zu werden. Die geringe Dichte dieser Materialien lässt in der Routineanalytik kaum größere Einwaage als 4-5 g für eine Einzelbestimmung zu und dadurch dürfte die Streuung von Wiederholbestimmungen im Wesentlichen auf die Verteilung der vermutlich

Tabelle 3
Siebfraktionierung des Mahlgutes F90 (automatische Siebstation)

Ausgangsmenge: 29645,7 g
Entnahme für Spotttests: 224,0 g

Korngrößenfraktion	Ausbeute [g]	Anteil [%]	Anzahl der Nachsiebungen	Schüttdichte [g/cm ³] (locker)	Schüttdichte [g/cm ³] (geklopft)
1,0 - 4,0 mm	2371,8	8,0	5	0,24	0,31
0,5 - 1,0 mm	12523,6	42,2	5	0,42	0,52
0,25 - 0,5 mm	5704,8	19,2	7	0,44	0,55
0,125 - 0,25 mm	2786,4	9,4	7	0,4	0,51
0,063 mm - 0,125 mm	2693,8	9,1	9	0,65	0,90
< 0,063 mm	2073,7	7,0	-	0,99	1,27
Summe (nutzbar)	29026,0	97,9			

Faseragglomerat (verfilzte, nicht rieselfähige Anteile)

Fraktion [mm]	Menge [g]	Anteil [%]
> 4,0 mm	108,9	0,4
> 2,0 mm	49,0	0,2
> 1,0 mm	59,1	0,2
> 0,5 mm	89,9	0,2
Steine	19,0	0,1
Verlust	69,8	0,1
Summe (nicht nutzbar)	619,7	2,1

relativ wenigen PCB-haltigen Partikel in der Probe zurückzuführen sein. Eine Zerkleinerung und damit die Erhöhung der Anzahl der Partikel ist daher in der Regel unumgänglich. Das gilt insbesondere für die hier eingesetzten grobkörnigen Ausgangsmaterialien WST und LW, die im Gegensatz zum Material F90 keine nennenswerten Anteile unter 500 µm enthalten. Zur Mahlung kam eine schnell drehende Ultrazentrifugalmühle (Fa. Retsch) bei 15000 Umdrehungen pro Minute zum Einsatz. Granulate einer Körnung bis etwa 5 mm könnten nach Versprödung mit flüssigem Stickstoff effizient gemahlen werden (Abb. 6a). Entscheidend war die Wahl des Siebeinsatzes, durch den der Rotor das Mahlgut drücken muss (Abb. 6b, c) und der die Kornobergrenze des Mahlgutes festsetzte. Von Versuchen, grobkörniges Ausgangsmaterial direkt mit Siebeinsätzen von 500 µm oder darunter zu mahlen sei abgeraten, da sonst selbst bei Versprödung mit flüssigem Stickstoff mit einer Erwärmung des Mahlgutes zu rechnen war, was zur Verstopfung des Siebes führte. Andererseits sollte auch bei mäßigen Anteilen an kleineren Kupferstücken oder -drähten die schrittweise Mahlung mit sukzessive kleineren Maschenweiten möglich sein (z. B. beginnend bei 1 mm Maschenweite). Von einer Siebfraktionierung der nach diesem Verfahren erhaltenen Mahlgute wurde abgesehen, da dadurch keine Verbesserung der Qualität nach Konfektionierung als Referenzmaterialien zu erwarten war. Vielmehr sollte die Korngrößenverteilung der Matrix dem in Praxis von Routinelaboratorien zu erwartenden Probenmaterial für die Durchführung einer PCB-Bestimmung möglichst nahe kommen. Die Ergebnisse der Homogenitätsstudien (Kapitel 7.2) bestätigten die Eignung der Mahlgute für die Bereitstellung von Referenzmaterialien.

Auf diese Weise wurden folgende Materialien hergestellt:

PCB LW 000

3,79 kg des Materials PCB LW 1000 wurden nach Versprödung mittels Ultrazentrifugalmühle bei 15000 Umdrehungen in der Minute schrittweise bis zu einer Maschenweite des Siebes von 250 µm gemahlen. Dabei wird die Mühle portionsweise mit flüssigem Stickstoff gekühlt.

PCB WST 000

Das Kabelgranulat WST (8,3 kg) wurde wie angeliefert (< 1 mm) in gleicher Weise, allerdings nur bis zu einer Maschenweite von 500 µm gemahlen.

Im Falle des Materials WST zeigte sich, dass selbst diese schrittweise Vorgehensweise problematisch sein kann. Bei dem Versuch, einige kg des Materials PCB WST (< 500 µm) mit einem Siebeinsatz auf Kornobergrenzen < 250 µm zu

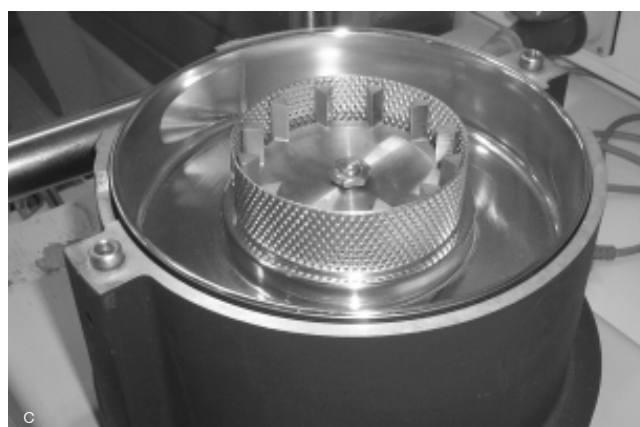
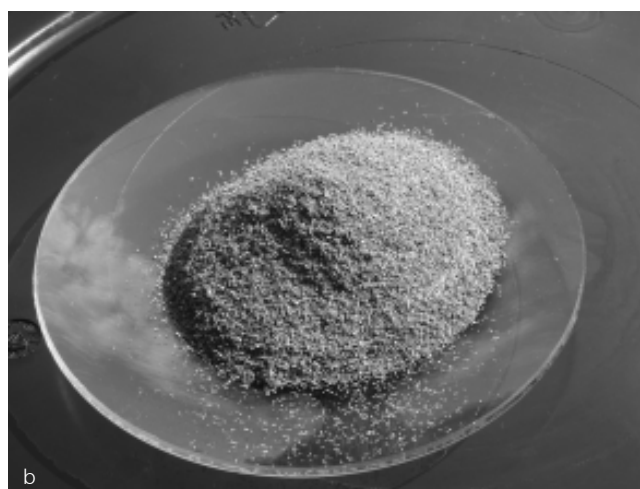


Abb. 6
a Mahlung von Kabelgranulaten; b Mahlgut < 500 µm; c Blick in die offene Zentrifugalmühle

mahlen, kam es selbst bei mäßiger Beschickung der Mühle zum Festfressen des Rotors bis hin zur Rauchbildung, vermutlich durch den relativ hohen Elastomeranteil des Materials, sodass der Versuch abgebrochen werden musste. Dementsprechend weist das Referenzmaterial PCB WST 000 eine Kornobergrenze von 500 µm auf. Die Quantifizierung der PCB-Gehalte der bis zum Abbruch des Mahlversuches erhaltenen Menge mit einer Kornobergrenze von 250 µm (850 g) ergab nur etwa 50% des in PCB WST 000 gefundenen Gehaltes (Anhang B.1.6). Damit bestand der Verdacht, dass es zu Verlusten an PCB während der Mahlung gekommen sein könnte. Auf Grund der unbekanntenen Homogenität des Ausgangsmaterial WST ließ sich allerdings keine eindeutige Aussage treffen und ein signifikanter Verlust an PCB durch Verdampfung erschien unwahrscheinlich zumal das Muster der sechs Kongenere in beiden Fällen nahezu identisch war, ein bevorzugter Schwund der leichter flüchtigen PCB daher offenbar nicht aufgetreten war. Da jedoch auch Routinelaboratorien in aller Regel eine Mahlung von Analysenproben durchführen müssen, ist es entscheidend für die Richtigkeit von Analyseergebnissen, dass dieser Schritt ohne PCB-Verlust erfolgt. Um diese Möglichkeit abzuklären, wurde eine schrittweise, besonders schonende Mahlung gemäß dem Schema in Abb. 7 durchgeführt. Die gemahlene Fraktionen wurden dann unter Wiederholbedingungen (s. Kapitel 6) hinsichtlich ihres PCB-Gehaltes mit dem abschlie-

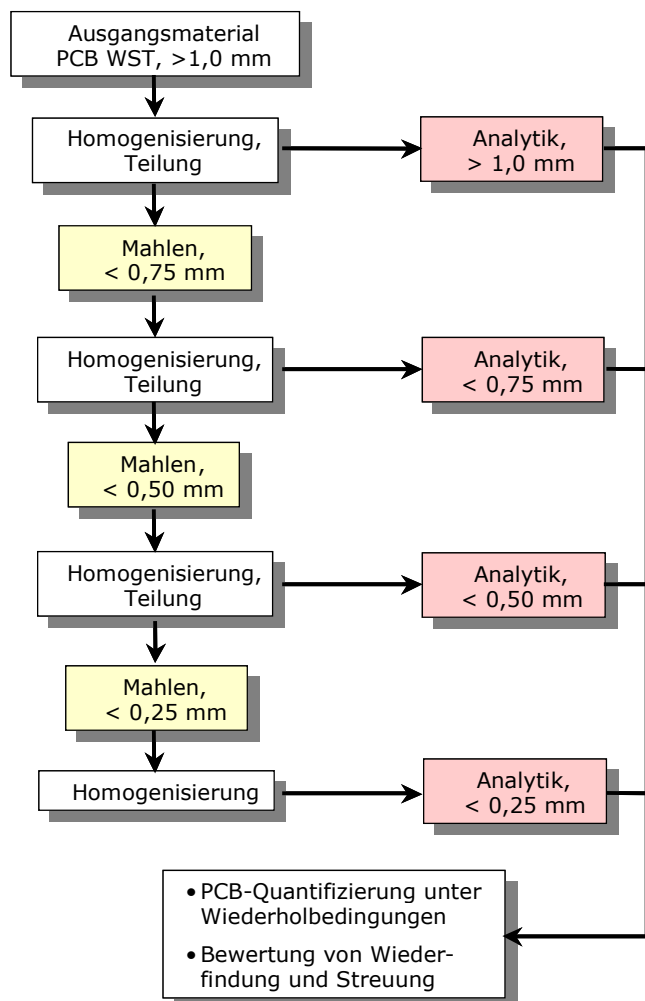


Abb. 7 Schrittweise Mahlung und Klärung möglicher Analytverluste

ßend validierten Bestimmungsverfahren verglichen. Die Messergebnisse sind in Anhang B.1.7 zu finden. Neben der Frage möglicher Verluste bei der Mahlung lässt sich auch entscheiden, ob die unterschiedlichen Mahlgute sich auf Grund ihrer Korngrößenbereiche bezüglich der Präzision der PCB-Quantifizierung unterscheiden und damit, wie weit eine solche schonende Mahlung in der Praxis einzuhalten ist, um bestimmte Ergebnisunsicherheiten zu gewährleisten. Eine solche Vorgehensweise ist zwar ineffizient für die Herstellung größerer Mengen an Mahlgut, etwa für die Entwicklung von Referenzmaterialien, andererseits sollte sie für die Mahlung der für eine Doppelbestimmung und Rückstellprobe notwendigen Menge auch bei größerem Probeneingang in einem Routinelaboratorium durchaus durchführbar sein.

508,1 g des Granulates WST einer Korngröße > 1,0 mm wurde zunächst durch 12-stündiges Überkopfschütteln homogenisiert. 125,0 g dieser Menge wurden als Analysenprobe zurückgestellt: → Analytik, > 1,0 mm

Die übrigen 383,0 g dieses Materials wurden auf eine Kornobergrenze von < 0,75 mm gemahlen. In Abwandlung des oben beschriebenen Verfahrens erfolgte die Zuführung des Mahlgutes in kleinsten Portionen gleichmäßig über den Zeitraum einer Stunde.

Das erhaltene Mahlgut wurde bis zur Gewichtskonstanz luftgetrocknet und anschließend 5 Stunden über Kopf geschüttelt.

125,0 g wurden als Analysenprobe zurückgestellt: → Analytik, < 0,75 mm

Die übrigen 254,9 g wurden in analoger Weise auf eine Kornobergröße von < 0,50 mm gemahlen. Nach Lufttrocknung, Homogenisierung und Entnahme von 124,9 g als Analysenprobe (Analytik, < 0,50 mm) verblieben 120 g.

Diese wurden in analoger Weise auf eine Kornobergröße von < 0,25 mm gemahlen, als Analysenprobe getrocknet (119,8 g) und homogenisiert: → Analytik, < 0,25 mm

Zur Quantifizierung der PCB-Gehalte kam das ASE-Verfahren mit n-Hexan zum Einsatz. Zur Diskussion der Ergebnisse s. Kapitel 6.6.

5.4 Stabilität der PCB-Gehalte während Probenvorbereitung und Analytik

PCB gehören zu den stabilsten organischen Verbindungen, die im technischen Maßstab produziert worden sind. Unter den Bedingungen, denen sie während Extraktion und „clean-up“ unterworfen werden, ist kein thermischer Abbau zu erwarten. Mit PCB-Verlusten, d. h. mit Unterbefunden ist daher ungünstigstenfalls während des Analysenganges zu rechnen. Dem ist durch Zusatz eines internen Standards, der den gesamten Analysengang durchläuft, zu begegnen.

Dagegen ist nicht völlig auszuschließen, dass PCB während der Mahlung an den Kontaktflächen der Granulartikel mit den Metallteilen der Mühle durch lokale Erwärmung teilweise verloren gehen könnten. Der in Kapitel 5.3 beschriebene Vergleich vor und nach schonender Mahlung zeigt, dass bei sorgfältiger Kühlung von Mühle und Granulat keine Verluste an PCB auftreten.

Über die Bildung von PCB aus anderen Verbindungen wie chlorierten Aromaten existieren wenige Veröffentlichungen. Die Literaturangaben deuten jedoch darauf hin, dass selbst bei Gegenwart einer geeigneten Mischung aus Chorbenezolen und Chlorwasserstoff erst bei Temperaturen oberhalb 250 °C mit der Bildung von PCB gerechnet werden kann [9]. Im vorliegenden Fall müssten diese Substanzen erst durch Pyrolyse aus der PVC-haltigen Kunststoffmatrix in nennenswerten Mengen entstehen. Dies ist unter den hier vorliegenden Bedingungen ausgeschlossen.

5.5 Konfektionierung und Lagerung

Die in Tabelle 4 aufgelisteten sieben Referenzmaterialien wurden für die weiteren Arbeiten im Projekt und zum Einsatz in den beiden Ringversuchen präpariert. Gemäß der Systematik bei der Benennung von Matrixreferenzmaterialien der Fachgruppe „Organisch-Chemische Analytik; Referenzmaterialien“ der BAM bezeichnet „PCB“ den interessierenden Analyten, gefolgt von einem material-spezifischen Kürzel. Die Angaben „000“, „125“ und „250“ bezeichnen die untere Grenze des Korngrößenbereiches. So bedeutet PCB WST 000, dass ein Korngrößenbereich von 0 – 0,50 mm (Maschenweite bei der Mahlung) vorliegt; PCB F90 125 entspricht einer unteren Korngrößen-grenze von 0,125 mm (Maschenweite, die das Material während der Siebung nicht mehr passiert hat) und einer oberen von 0,250 mm (die Maschenweite, die das Material passiert hat).

Die enge Variationsbreite zwischen den Einzelproben eines Materials ist ein erstes Kriterium für eine gelungene Konfektionierung. Bei nicht ausreichend rieselfähigen Materialien kommt es zu größeren Abweichungen der Füllmengen einzelner Gebinde und kann ein Grund für eine inhomogene Verteilung der interessierenden Analyte sein.

PCB WST 000 und PCB LW 000 sind die unter in Kapitel 5.3 beschriebenen Mahlgute. PCB F90 125 und PCB F90 250 sind Siebfractionen des Ausgangsmaterials F90. Sie wurden nicht in der BAM gemahlen, sondern mittels automatischer Siebstation von den gröberen Fractionen des angelieferten Materials abgetrennt. Sie unterscheiden sich von den gröberen Fractionen des gleichen Ausgangsmaterials insbesondere durch den höheren Restkupfergehalt. Alle vier Materialien wurden nach einem bewährten Standardverfahren aus Probenteilung und Rückvermischung („Statistische Homogenisierung“ nach dem so-



Abb. 8
Rotierender Probenteiler (8 Fallrohre)

nannten „Cross-riffling“-Verfahren [10]) unter Verwendung eines rotierenden Probenteiler mit acht bzw. 10 Fallrohren (Abb. 8) in Braunglasflaschen (100 ml) mit Schraubverschluss konfektioniert. Die Füllmenge je Flasche orientiert sich an der zur Verfügung stehenden Gesamtmenge, der Schüttdichte des Materials und der vorgesehenen Anzahl an durchführbaren Wiederholbestimmungen bei einer geplanten Einwaagemenge von 4 g je Einzelbestimmung.

Zur Konfektionierung von Materialien mit 200 bzw. 250 Einzelproben kam ein Probenteiler mit 10 Fallrohren zum Einsatz, bei Materialien mit 80 bzw. 160 Einzelproben waren für die erste Teilung 10 Fallrohre und für die zweite oder dritte Teilung 8 Fallrohre zu verwenden. In Anhang A.1 ist die Konfektionierung am Beispiel des Materials PCB WST 000 mit allen Einzelschritten dokumentiert.

Das Prinzip des sogenannten „Cross-riffling“-Verfahrens ist in Abb. 9 schematisch am Beispiel eines Probenteilers mit acht Fallrohren (8er Teiler) dargestellt.

Auf die erste Teilung des mit Hilfe eines Rhönradmischers vorhomogenisierten Ausgangsmaterials folgt die weitere Teilung jeder der acht Teilmengen 1-8. Nun schließt sich

Tabelle 4
Im Verlauf des Projektes präparierte Materialien (Probenserien)

Material	Korngrößen-Fraktion [mm]	Masse je Einzelprobe [g]	Gesamtanzahl Einzelproben	Gesamtmasse des Materials [g]	Verwendung ^a
PCB Z90 500	0,500 – 1,000	44,6 ± 0,4	250	11182,4	1. Ringversuch
PCB F90 500	0,500 – 1,000	49,7 ± 0,3	250	12450,5	1. Ringversuch
PCB LW 1000	1,00 – 2,000	58,7 ± 0,5	250	14700,2	1. Ringversuch
PCB WST 000	< 0,500	40,5 ± 0,3	200	8153,2	2. Ringversuch
PCB LW 000	< 0,250	45,7 ± 0,2	80	3658,5	2. Ringversuch
PCB F90 125	0,125 – 0,250	34,0 ± 0,2	80	2721,3	2. Ringversuch
PCB F90 250	0,250 – 0,500	35,2 ± 0,2	160	5636,5	

^a Alle hergestellten Materialien wurden zunächst für die Methodenentwicklung verwendet



Abb. 8
Rotierender Probenteiler (8 Fallrohre)

der eigentliche „Cross-riffing“-Schritt an, in dem die insgesamt 64 Teilproben versetzt zu den acht Proben A-H rückvermischt werden.

Diese Vorgehensweise garantiert eine gleichmäßige Verteilung des homogenisierten Ausgangsmaterials auf alle Einzelproben, die damit alle eine gleiche Vorgeschichte aufweisen. Damit unterscheidet es sich grundsätzlich von solchen Verfahren, bei denen sukzessive Einzelproben von der Ausgangsmenge entnommen werden. In diesem Fall werden die Einzelproben unterschiedlich behandelt und im ungünstigsten Fall kann es zu einer Gradientenbildung hinsichtlich des Analytgehaltes kommen.

Die unabdingbare Voraussetzung für die Anwendung dieses Verfahrens war die Rieselfähigkeit des Materials, d. h. es durfte während der Probenteilung nicht zu Agglomeratbildungen (s. Abb. 5) und damit zu einer ungleichmäßigen Verteilung auf die Fallrohre kommen. Die konfektionierten Proben wurden bei -20 °C im Dunkeln gelagert, bis die Ergebnisse der Stabilitätsstudie (Kap. 7.3) die Festlegung einer angemessenen Regelung für die Langzeitlagerung erlaubten.

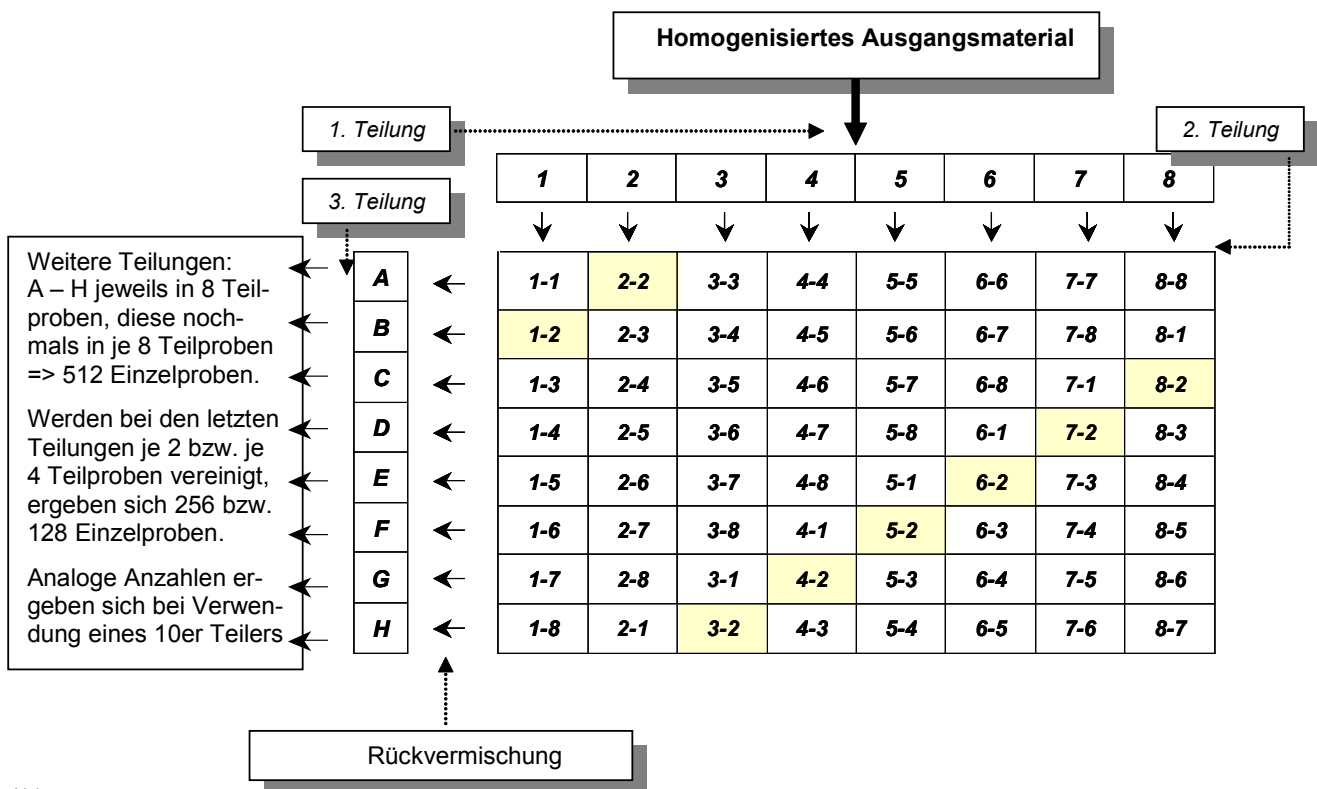


Abb. 9
Probenteilungsschema (Beispiel: 8er Teiler)

6 Analytik

6.1 Allgemeines und Qualitätssicherung

Die Spurenanalytik organischer Inhalts- bzw. Schadstoffe besteht grundsätzlich aus Probenvorbereitung und instrumenteller Quantifizierung der zu bestimmenden Substanzen (Analyte).

Die wesentlichen Schritte bei der Entwicklung eines Analyseverfahrens sind daher neben der Definition des Analyten und der Auswahl geeigneter Kalibriersubstanzen die Extraktion der Analysenprobe, die Aufreinigung des Extraktes („Clean-up“) und die Wahl geeigneter chromatographischer Bedingungen. Insbesondere die Freiheitsgrade bei Wahl von Extraktionsverfahren und -lösungsmittel, Extraktreinigung, Chromatographie und Detektionsverfahren sind bezüglich ihres Einflusses auf die praktische Laboranalytik zu bewerten. Das zu entwickelnde Verfahren ist einschließlich der Vergleichbarkeit von Messergebnissen verschiedener Laboratorien zu validieren, die Messunsicherheit einer Einzelbestimmung ist abzuschätzen und die Rückführbarkeit der ermittelten Ergebnisse auf eine geeignete international anerkannte Referenz ist zu gewährleisten.

6.2 Quantifizierung ausgewählter PCB-Kongenerere

Entsprechend den Ausführungen in Kapitel 2 wurden im vorliegenden Projekt die sechs Kongenerere 28, 52, 101, 138, 153 und 180 in Anlehnung an die in Deutschland geltende Normung quantifiziert. Es wurden keine Faktoren verwendet um PCB-Gesamtgehalte hochzurechnen.

Die PCB-Kongenerere 28 und 31 können ein Trennproblem darstellen, deshalb ist bei ungünstiger chromatographischer Trennung mit Überbefunden bei PCB 28 zu rechnen. Ebenso warf die Quantifizierung von PCB 52 besondere Schwierigkeiten auf, wenn die Analysenproben polychlorierte

Naphthaline enthalten. In diesen Fällen war zu klären, in wie weit die sorgfältige Wahl der chromatographischen Bedingungen (GC/ECD) bzw. selektive Detektoren (MS) zum Erfolg führten. Unter den vorliegenden Materialien wies PCB WST 000 einen größeren Tetrachlornaphthalinengehalt auf und war deshalb zur Klärung dieser Problematik geeignet.

6.3 Chromatographische Trennung

Entscheidend für die Trennung der extrahierten PCB-Gemische war die Wahl einer geeigneten stationären Phase, des Trägergases, einer ausreichenden Säulenlänge (50-60 m) und eines optimiertes Ofenprogramms. Da PCB 209 (Decachlorbiphenyl) in den technischen PCB-Gemischen nicht enthalten ist und daher erwartungsgemäß nicht in den Kabelummantelungen vorkommt, eignete es sich als interner Standard für die Quantifizierung der übrigen PCB mittels ECD nach chromatographischer Auftrennung. Einzelheiten zur instrumentellen Analytik sind Anhang B.2 und B.3 zu entnehmen.

6.4 Elektroneneinfangdetektion

Der Elektroneneinfangdetektor (ECD) ist als Standard-Detektor für die selektive Detektierung von Organochlorverbindungen wie PCBs besonders geeignet. Neben einem weiten linearen Bereich zeichnet er sich durch geringe Störanfälligkeit durch halogenfreie Substanzen aus. Polychlorierte Terphenyle (PCT) und Monomethyltetrachlorodiphenylmethane sind nach Erfahrungen der BAM in Kabelummantelungen nicht zu erwarten. Weitere Verbindungsklassen, die durch den ECD erfasst werden wie etwa Nitroverbindungen sind in Kabelummantelungen ebenfalls nicht gefunden worden und wohl auch in Kunststoffprodukten allgemein kaum zu erwarten. Andere in Kabelgranulaten enthaltene Anteile (Kohlenwasserstoffe, Phthalate)

Material: PCB WST 000
Extraktionsmethode: Soxhlet
Gehalt der 6 PCB: 4,05 mg/kg

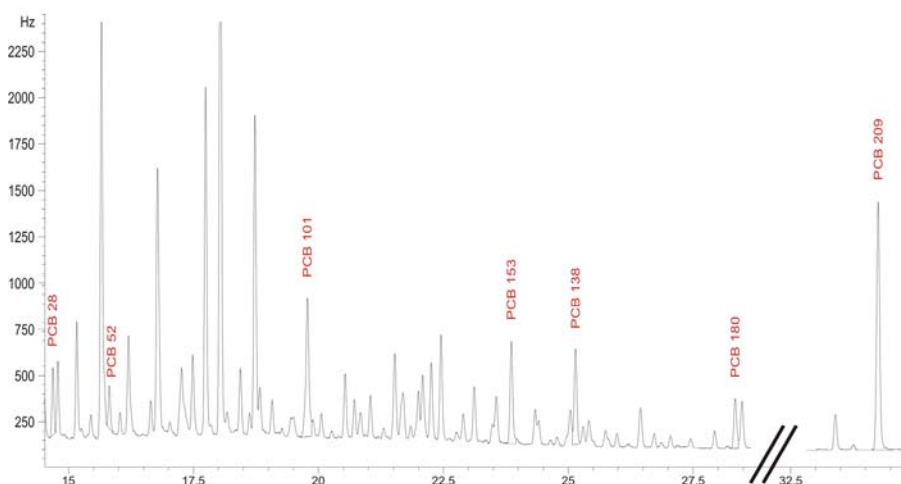
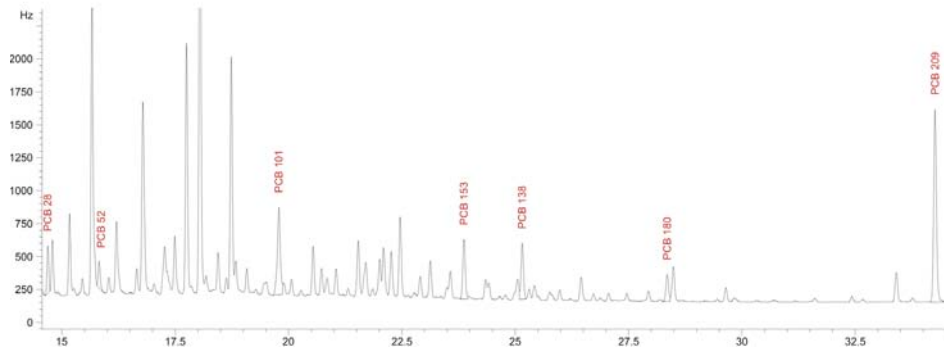
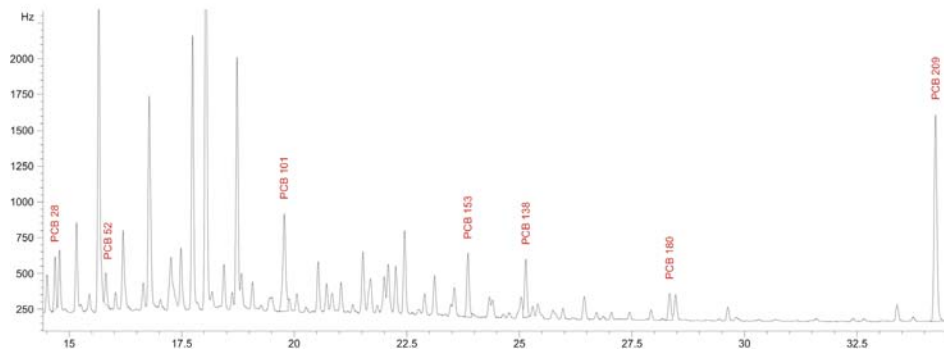


Abb. 10
Ausgewählte Chromatogramme (GC/ECD) der hergestellten Materialien

Material: PCB WST 000
 Extraktionsmethode: ASE
 Gehalt der 6 PCB: 3,71 mg/kg



Material: PCB WST 000
 Extraktionsmethode: Ultraschall
 Gehalt der 6 PCB: 3,28 mg/kg



Material: PCB F90 250
 Extraktionsmethode: ASE
 Gehalt der 6 PCB: 12,14 mg/kg

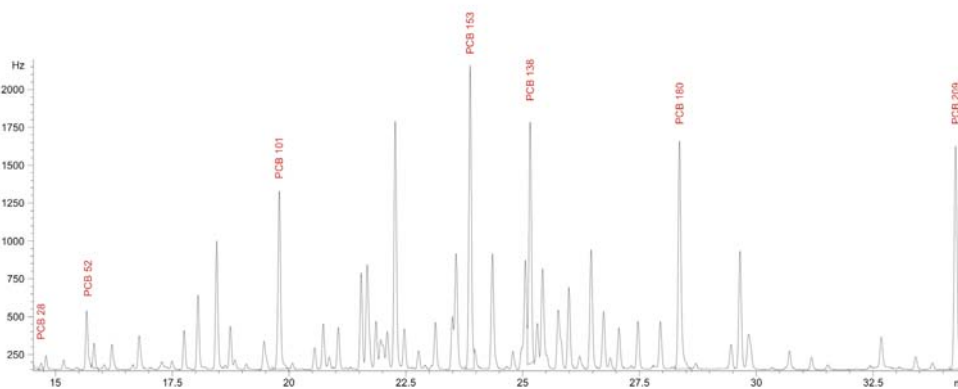


Abb. 10
 Ausgewählte Chromatogramme
 (GC/ECD) der hergestellten Mate-
 rialien (Fortsetzung)

werden unter den gewählten Bedingungen in solchen Mengen extrahiert, die die PCB-Quantifizierung am ECD nicht stört. Da mit diesem Detektor nicht zwischen den einzelnen Kongeneren und den Störkomponenten unterschieden werden kann, ist ausschließlich die Retentionszeit für die Identifizierung maßgeblich. Um die unvermeidlichen Volumenschwankungen zwischen den einzelnen

Injektionen der Messlösungen in den Gaschromatogrammen auszugleichen, wird PCB 209 als interner Standard verwendet (s. Kapitel 6.2).

Nachfolgend sind die Gaschromatogramme der untersuchten Granulatrextrakte abgebildet. (GC/ECD, Säule: HT-8 50 m, Einzelheiten zum Ofenprogramm s. Anhang B.1). Es zeigte sich, dass deutlich unterschiedliche PCB-Mus-

Material PCB LW 000
 Extraktionsmethode: ASE
 Gehalt der 6 PCB: 3,49 mg/kg

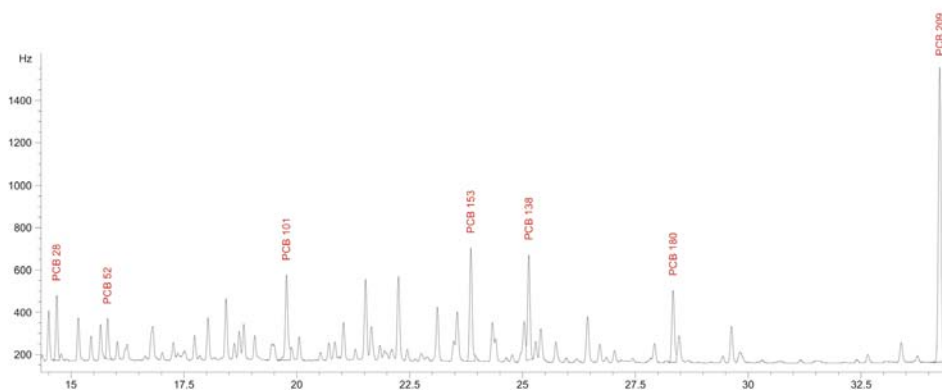


Abb. 10
 Ausgewählte Chromatogramme (GC/ECD) der hergestellten Materialien (Fortsetzung)

ter vorliegen sowie in unterschiedlichem Ausmaß mit Störkomponenten bzw. peak-Überlagerungen zu rechnen ist. Für die Praxis lässt sich daraus ableiten, dass vorab keine Annahmen über die Verteilung der Kongenere gemacht werden können und daher in jedem Fall eine sorgfältige Bewertung des PCB-Musters vorzunehmen ist.

Abb. 11 zeigt die Signale der für die Quantifizierung der PCB-Gehalte interessierenden Kongenere, um die Problematik bei der manuellen Integration der chromatographischen peaks zu verdeutlichen. Beim PCB 52 besteht die Notwendigkeit einer sauberen Abtrennung von der Störkomponenten Tetrachlornaphthalin, mit der in Kabeln zu rechnen ist. Es ist leicht vorstellbar, dass etwa bei den Kongeneren PCB 138 und PCB 153 die Wahl der chroma-

tographischen Bedingungen (Säulentyp, Ofenprogramm etc.) insbesondere bei der kongenerunspezifischen Elektroneneinfangdetektion entscheidend für die integrierte Fläche ist. PCB 180 weist häufig einen Nachbarpeak auf. Es könnte sich hier um einen Tetrabromdiphenylether (BDE 47) handeln, der Kabeln als Flammschutzmittel zugesetzt worden sein könnte. Auf kürzeren Säulen (30 m) kann es bei diesem Paar zu Trennproblemen kommen [11].

Soll eine größere Messreihe, z. B. im Rahmen einer Homogenitätsstudie an einem Referenzmaterial durchgeführt werden, ist darauf zu achten, dass die manuelle Integration bei allen Messdurchgängen in gleicher Weise erfolgt, d. h. es ist vorab festzulegen, wie die chromatographischen peaks zu schneiden sind.

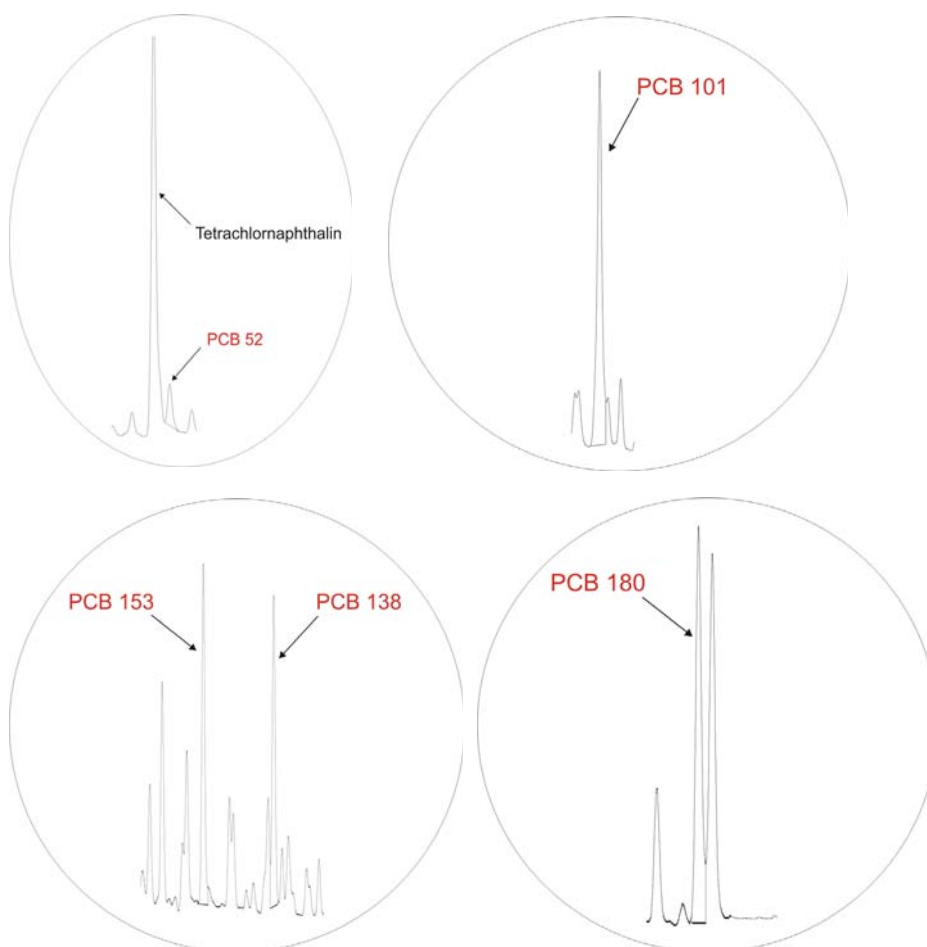


Abb. 11
 Ausschnitte aus dem Chromatogramm eines Kabelextraktes (PCB WST 000)

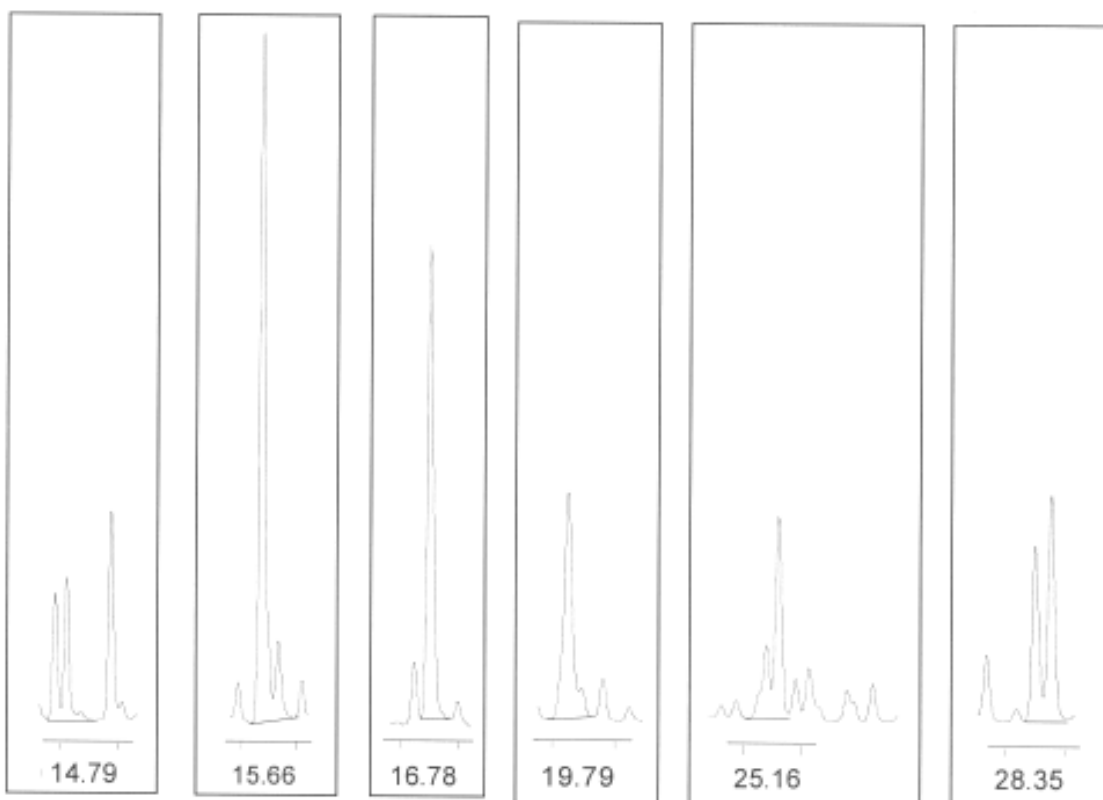


Abb. 12
Für die Bewertung der Homogenität des Materials PCB WST 000 ausgewählte Signalgruppen

Dennoch ist damit zu rechnen, dass insbesondere bei niedrigen PCB-Gehalten und unvollständiger Trennung von Kongeneren eine gewisse Wiederholstreuung einzig durch die manuelle Integration auftritt. Um diesen Unsicherheitsbeitrag bei der Quantifizierung zu minimieren, wurden im Falle des Materials PCB WST 000 zusätzlich zu den sechs interessierenden Kongeneren bestimmte basisliniengrenzte peaks bzw. peak-Gruppen integriert, die etwa gleichmäßig über das Chromatogramm verteilt sind und über ihre Retentionszeiten identifiziert werden (Abb. 12).

Damit sollte sich die Variabilität bei der manuellen Integration der ausgewählten Signale minimieren lassen und es ist hinsichtlich der Bewertung der Gleichmäßigkeit der Verteilung der extrahierten Inhaltsstoffe (also der PCB) ein Bild zu erwarten, dass weitgehend vom chromatographischen System einschließlich des Operators unabhängig ist. In Anhang A.2.3. sind die Ergebnisse zusammengefasst. Erwartungsgemäß werden gegenüber der Integration der 6 PCB deutlich geringere Streuungen beobachtet, die vergleichbar mit denen der beiden anderen Materialien (PCB LW 000 und PCB F90) sind und daher der Verfahrensstreuung entsprechen dürften.

6.5 Massenselektive Detektion

Im Rahmen dieses Projektes wurde auf den vorrangigen Einsatz eines massenselektiven Detektors (GC/MS) verzichtet, da dessen Vergleich mit dem ECD an Extrakten diverser PCB-haltiger Umweltmatrices Gegenstand mehrerer anderer Projekte der BAM gewesen ist. Auch für die hier interessierenden Kabelummantelungen konnte die Vergleichbarkeit beider Detektionsmethoden bestätigt werden. Die bei der GC/MS eingesetzten Messbedingun-

gen einschließlich der Massenspuren der nativen und der ^{13}C -Isotopenstandards sind Anhang B.2.4 zu entnehmen.

Des Weiteren wurde der Schwerpunkt deshalb auf die GC/ECD gelegt, weil viele der potentiellen Anwender diese Methode einsetzen und weil hier die Notwendigkeit der Trennung der interessierenden Kongenere besteht. Die Vorteile der Massenspektrometrie (MS) gegenüber dem ECD liegen in der Möglichkeit einer Quantifizierung auch bei mangelhafter chromatographischer Trennung. Allerdings ist die Isotopenverdünnungsmassenspektrometrie (IDMS) im vorliegenden Fall kaum zweckmäßig, da die auf eine Granulatprobe dotierten Isotopenstandards ungleich leichter zu extrahieren sind als die fest in die Kunststoffmatrix eingebundenen nativen PCB. Zwar könnten diese analog zur Verwendung von PCB 209 bei der GC/ECD als interne Standards eingesetzt werden, die hohen Kosten lassen diese Variante allerdings für die Routineanalytik uninteressant erscheinen.

6.6 Identifikation der Kongenere und manuelle Integration

Die Chromatogramme der verschiedenen Granulatextrakte (Abb. 10) zeigten die erwarteten Gemische aus einer Vielzahl der denkbaren 209 PCB-Kongenere. In den Chromatogrammen waren die sechs zu quantifizierenden PCB an Hand ihrer Retentionszeiten zunächst qualitativ zu identifizieren; gegebenenfalls waren die chromatographischen Bedingungen zu optimieren, um Überlagerungen dieser PCB durch nicht zu quantifizierende Kongenere zu vermeiden. Dazu war unbedingt eine 50 m Kapillarsäule mit geeigneter stationärer Phase zu verwenden. Schließlich ist für jedes Kongener eine Schneidetechnik für die manu-

elle Integration festzulegen, die für alle Bestimmungen an einem bestimmten Material strikt beizubehalten waren. Andernfalls erfolgt dieser Schritt nicht unter Wiederholbedingungen, welches eine Voraussetzung für die Vergleichbarkeit von Extraktion, Clean-up und insbesondere die Bewertung der Homogenität der PCB-Verteilung über die Proben eines Materials ist. In *Abb. 11* und *12* ist die manuelle Integration am Beispiel des Materials PCB WST 000 verdeutlicht.

Eine Besonderheit der PCB-Analytik ist die durch die Vielzahl der Kongenere und potentiellen Störkomponenten bedingte peak-Überlappung bzw. Schulterbildung bei den interessierenden Kongeneren. Für die Bewertung der Homogenität eines Materials war daher die durch die manuelle Integration bedingte Unsicherheitskomponente weitestgehend zu minimieren. Dazu wurde am Material PCB WST 000 eine Auswahl von peak-Gruppen so integriert, dass die Entscheidung über das Schneiden von Schultern entfiel (s. *Abb. 12*).

6.7 Extraktion

Entscheidend für eine quantitative Bestimmung der PCB war deren vollständige Extraktion aus der Matrix sowie eine kontaminationsfreie Weiterbehandlung des Extraktes bis zur instrumentellen Bestimmung mittels Gaschromatographie.

Im Rahmen dieses Projektes wurde neben dem klassischen Verfahren nach Soxhlet die ultraschallunterstützte Extraktion und die beschleunigte Lösungsmittelextraktion („accelerated solvent extraction“ ASE, Fa. Dionex) eingesetzt. Dabei standen einerseits die Praktikabilität für die routinemäßige Laboranalytik sowie die Umsetzbarkeit in der internationalen Normung und andererseits die Forderung nach effizientem Probendurchsatz, wie er für die Routineanalytik in kommerziellen Laboratorien stattfindet und für die Homogenitäts- und Stabilitätsstudien im Rahmen dieses Projektes anfiel. Die ASE erlaubt einen solchen effizienten Probendurchsatz, während das klassische Soxhlet-Verfahren und die ultraschall-unterstützte Extraktion in jedem Laboratorium kurzfristig und kostengünstig einsetzbar und die Methoden der Wahl in der internationalen Normung sind. Der Vergleich dieser Verfahren erfolgte hinsichtlich der jeweiligen Extraktionsausbeuten an PCB und deren Streuung unter Wiederholbedingungen sowie des Einflusses der Polarität des Lösungsmittels.

Weitere Aspekte waren die für eine zufriedenstellende Wiederholstreuung zwischen verschiedenen Extraktionen an einem Material notwendige bzw. praktisch handhabbare Einwaage an zu extrahierendem Granulat und der Einfluss der Korngrößenverteilung.

Vorab war zu klären, wie der interne Standard mit einer akzeptablen Variabilität dosiert werden kann, und eine geeigneten Trennsäule, die während der Vergleiche der Extraktionsverfahren zu verwenden ist, auszuwählen. In Anhang B.1.4 ist beispielhaft für das ASE-Verfahren ein Vergleich der Probeneinwaage von 4, 8 und 12 g am Material PCB F90 500 aufgeführt. Dabei zeigt sich, dass in diesem Bereich kein signifikanter Einfluss der Einwaage bzw. der Größe der Extraktionszellen auf Wiederfindung und Wiederholbarkeit zu erwarten waren. Dieser Befund

bestätigte sich die durch eine ähnliche Messreihe am Material PCB F90 125 (Anhang B.1.8, s. auch *Abb. 15*). Die geringeren Wiederholstreuungen im letzteren Fall dürften auf die kleineren Korngrößen und die damit günstigere Homogenität zurückzuführen sein. In Anhang B.1.2 finden sich die Daten eine Studie über die gravimetrische Dosierung des internen Standards PCB 209 auf die Analysenprobe. Über den hier untersuchten Bereich lässt sich die Lösung von PCB 209 in n-Hexan mit einer Wiederholstreuung von < 0,5 % dotieren.

Die Wahl der Trennsäule und des Ofenprogrammes ist in B.1.3 zusammengefasst. Der Säulentyp HT 8 (50 m x 0,25 mm ID x 0,22 µm Film) erwies sich als besonders geeignet und fand für alle weiteren Untersuchungen Verwendung.

Mit zunehmender Korngröße des Kabelgranulates ist mit einer merklichen Zunahme der Extraktionsdauer, d. h. einer diffusionsbedingten Kinetik zu rechnen. Konkret wurde dies beim Material PCB Z90 500 beobachtet, das zunächst mit dem Ultraschallverfahren und n-Hexan mit dem Ziel der Überprüfung der Homogenität der PCB-Gehalte extrahiert wurde. Die Studie musste abgebrochen werden, da insbesondere die höher substituierten Kongenere nur unvollständig und nicht reproduzierbar extrahiert werden konnten. Dieser Problematik kann wie folgt begegnet werden:

- Verwendung kleinerer Partikelgrößen zur Vermeidung von Diffusionshemmungen
- Einsatz eines (polaren) Extraktionsmittels, dass die Matrix besser aufschließt

Durchführung mehrerer Extraktionszyklen

Im vorliegenden Projekt wurden diese Optionen verfolgt und hinsichtlich ihrer praktischen Eignung verglichen. *Abb. 13* zeigt am Beispiel der drei Materialien des zweiten Ringversuches eine Gegenüberstellung von Soxhlet- und ultraschallunterstützter Extraktion. Die geringfügig höhere Wiederfindung beim Material PCB WST 000 nach dem Soxhlet-Verfahren könnte auf dessen relativ großen Korngrößenbereich (0-500 µm), der eine vollständige Extraktion nach zwei Extraktionszyklen mit dem Ultraschallverfahren erschwert, zurückzuführen sein. Die Soxhlet-Extraktion sowie das ASE-Verfahren liefern im Gegensatz

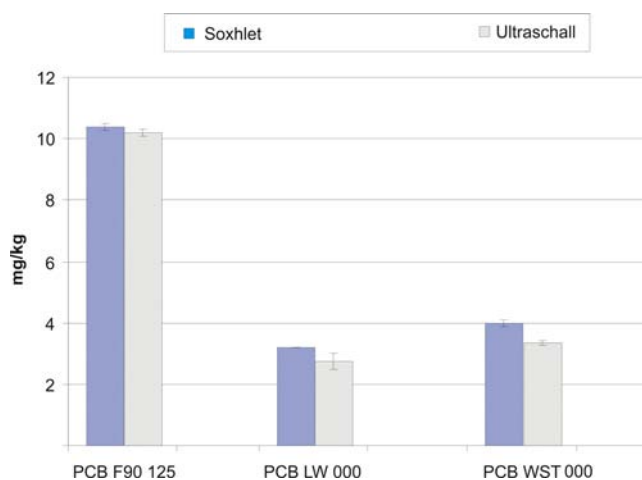


Abb. 13
Vergleich von Soxhlet- und Ultraschallextraktion (n-Hexan)

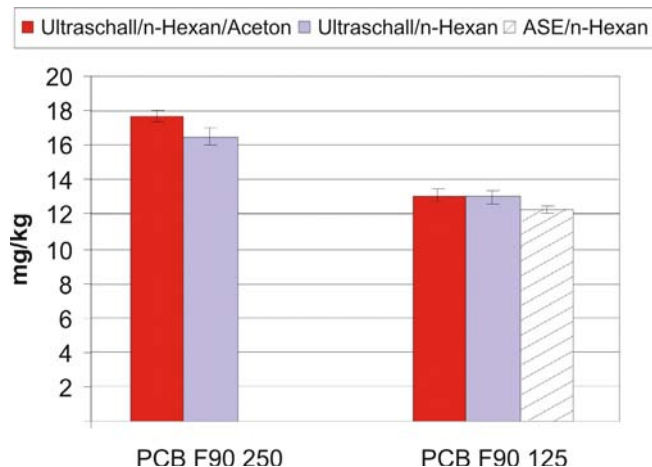


Abb. 14
Vergleich der Extraktionsmittel

zur Ultraschallextraktion einen von der Probe abgetrennten Extrakt. Dagegen lässt die US den Einsatz von Lösungsmittelgemischen zu, was bei der Soxhlet-Extraktion auf Grund unterschiedlicher Siedepunkte problematisch sein kann und bei der ASE wegen der Verstopfungsgefahr der Kapillaren durch das Ausfallen herausgelöster Matrixanteile unterlassen werden sollte. ASE und Soxhlet-Verfahren erleichtern bzw. implizieren aus Prinzip die Durchführung mehrerer Extraktionszyklen. Dies ist bei der US ebenfalls machbar, jedoch vergleichsweise aufwendiger, da das Lösungsmittel für jeden neuen Zyklus manuell vom Granulat abgetrennt werden muss. Damit sind für die Routineanalytik maximal zwei Zyklen realistisch. Der in Anhang B.1.10 zusammengefasste Vergleich von polarem und unpolarem Extraktionsmittel (s. auch *Abb. 14*) zeigt, dass mit n-Hexan/Aceton eine Ultraschall-Extraktionszyklus ausreicht. Da mit dieser Mischung die Kunststoffpartikel aufquellen, könnten auch größere Granulate extrahiert werden, wobei zu bedenken ist, dass dann die Einwaage für eine einzelne Bestimmung zu erhöhen ist, um eine vergleichbare Homogenität der PCB-Verteilung zu gewährleisten. Da jedoch einerseits die Verwendung von polaren Extraktionsmittel wie Aceton zum Herauslösen größerer Anteile der Matrix und damit zu erschwerterem Clean-up führte und andererseits die internationale Normung für die PCB-Bestimmung in Abfällen variabler Zusammensetzung (z. B. „Schredder-Leichtfraktion“) ein unpolares Extraktionsmittel favorisiert, erschien die Verwendung von n-Hexan die zweckmäßigste Variante zu sein. Folglich wurde auch für die Homogenitätsstudien an den Referenzmaterialien das ASE-Verfahren mit n-Hexan eingesetzt. In Anhang B.1.9 sind die Ergebnisse einer Untersuchung zur Notwendigkeit von Mehrfachextraktionen im Falle der ASE am Beispiel der Materialien PCB F90 125 und 250 zusammengefasst. Dabei zeigte sich, dass der zweite Zyklus nur noch relativ geringe Anteile lieferte. Daher werden in der Beschreibung des Referenzverfahrens für die Routineanalytik (Anhang B.2) zwei Zyklen vorgeschrieben, während für die Homogenitätsstudien vier Zyklen durchgeführt wurden, um für alle Materialien die vollständige Extraktion der PCB sicherzustellen. Unter den gewählten Bedingungen (Druck, Temperatur) war damit zu rechnen, dass Kunststoffgranulate zu fließen beginnen und zur Verstopfungen der Metallfritten in den Extraktionszellen führen können. Dem konnte durch Vermischen der

Probe mit Seesand bzw. Feinkies begegnet werden (s. Anhang A.2.3 und A.2.4). In wieweit sich dieses Problem mit einer Verminderung des Druckes und einer Absenkung der bereits relativ moderaten Temperatur bei vollständiger Extraktion der PCB lösen lässt, wurde nicht untersucht.

n-Hexan kann durch Cyclohexan oder Petrolether (60-80 °C) ersetzt werden, ohne die Extraktionsausbeuten zu beeinflussen. Die Ultraschallextraktion kann als investitions-günstige, wenn auch arbeitsintensivere Alternative angesehen werden, während die Extraktion nach Soxhlet eher als Vergleichsverfahren für eines der beiden anderen dienen kann. Alternativ zum klassischen Soxhletverfahren können moderne Varianten wie Soxtherm oder Wirbelschichtextraktion verwendet werden, die eine gewisse Automatisierung zulassen. Die Gleichwertigkeit des letzteren mit den hier untersuchten Verfahren wurde an der BAM verifiziert (Ergebnisse nicht aufgeführt).

Der Vollständigkeit halber sollte die mikrowellenunterstützte Extraktion nicht unerwähnt bleiben. Hier wird die Probe in einem geschlossenen Gefäß unter definierten Druck- und Temperaturverhältnissen extrahiert. Voraussetzung ist, dass das Lösungsmittel eine ausreichende Polarität (bzw. ein entsprechendes Dipolmoment) besitzt, um die eingestrahlte Mikrowellenenergie aufnehmen zu können. Reines n-Hexan oder Cyclohexan sind daher ungeeignet. In wieweit der Zusatz von kleinen Mengen eines polaren Solvens (z. B. 5 -10 Prozent Aceton) diesen Nachteil ausgleicht und dabei das Clean-up nicht durch zu viele herausgelöste Matrixanteile erschwert, wäre gegebenenfalls zu untersuchen. Im Rahmen dieses Projektes wurde auf den Einsatz der

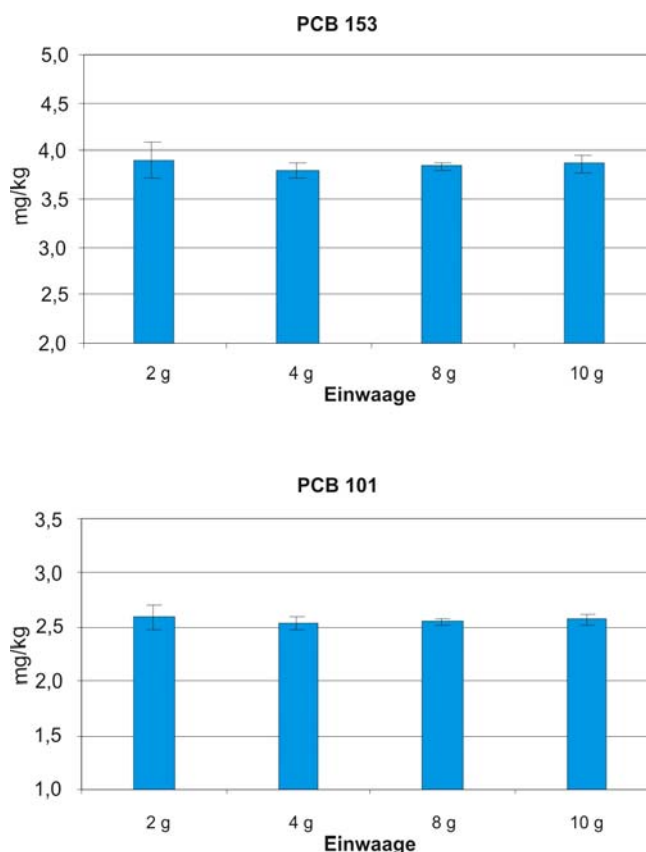


Abb. 15
Abhängigkeit der Wiederholstreuung von der Einwaage

Mikrowellenextraktion verzichtet. Durch die notwendige Abkühlphase der Extraktionsgefäße dürfte sie hinsichtlich der Effizienz kaum an die ASE heranreichen.

Die bei Mehrfachbestimmungen an einem (Referenz)material beobachtete Wiederholstreuung des betreffenden Analyten setzt sich aus der Variabilität der verwendeten Methoden sowie der (In)homogenität der Verteilung des Analyten in der Matrix zusammen. Da ein Referenzmaterial zur Überprüfung von Methoden dient, sollte der Materialbeitrag möglichst gering sein. Dazu ist eine Mindesteinwaage zu ermitteln, die dem geringstmöglichen Matrixeffekt entspricht, d. h. eine Erhöhung der Einwaage wird dann zu keiner signifikanten Verringerung der Wiederholstreuung führen.

Für zwei ausgewählte Kongenere sind in *Abb. 15* die Standardabweichungen aus Wiederholbestimmungen graphisch dargestellt. Die Einzelergebnisse für alle Kongenere sind in Anhang B.1.8 zusammengestellt. Das Analysenverfahren entspricht dem der Homogenitätsstudien (Kapitel 7.2 und Anhang A.2). Es zeigte sich, dass

bei einer Einwaage von 2 g Granulat für eine Extraktion signifikant höhere Wiederholstreuungen nicht ausgeschlossen werden können. Ab einer Einwaage von 4 g Granulat oder mehr verringert sich diese nicht mehr. Daher, und um die Probenmenge für eine einzelne Bestimmung an dieser relativ leichten Matrix hinsichtlich der Praktikabilität im Routinebetrieb handhabbar zu halten, wurden alle weiteren Untersuchungen, insbesondere die Homogenitäts- und Stabilitätsuntersuchungen mit dieser Einwaage durchgeführt.

Zur Klärung der Frage, ob sich die Wiederholstreuung durch Verringerung der Korngrößen beeinflussen lässt, wurde eine Teilmenge des Materials PCB WST < 1,0 mm schrittweise auf unter 0,25 mm gemahlen (s. Kapitel 5.3). *Abb. 16* zeigt am Beispiel einiger Kongenere die Ergebnisse einer Messreihe an diesen Granulaten mit abgestuften Kornobergrößen. Die Daten sind im Einzelnen in Anhang B.1.6 und B.1.7 zu finden. Mit zunehmender Kornobergrenze ist für die drei höheren Kongenere 138, 153 und 180 eine Zunahme der Wiederholstreuung ($n = 4$) zu verzeichnen. Dieser Befund lässt sich so erklären, dass die PCB mit

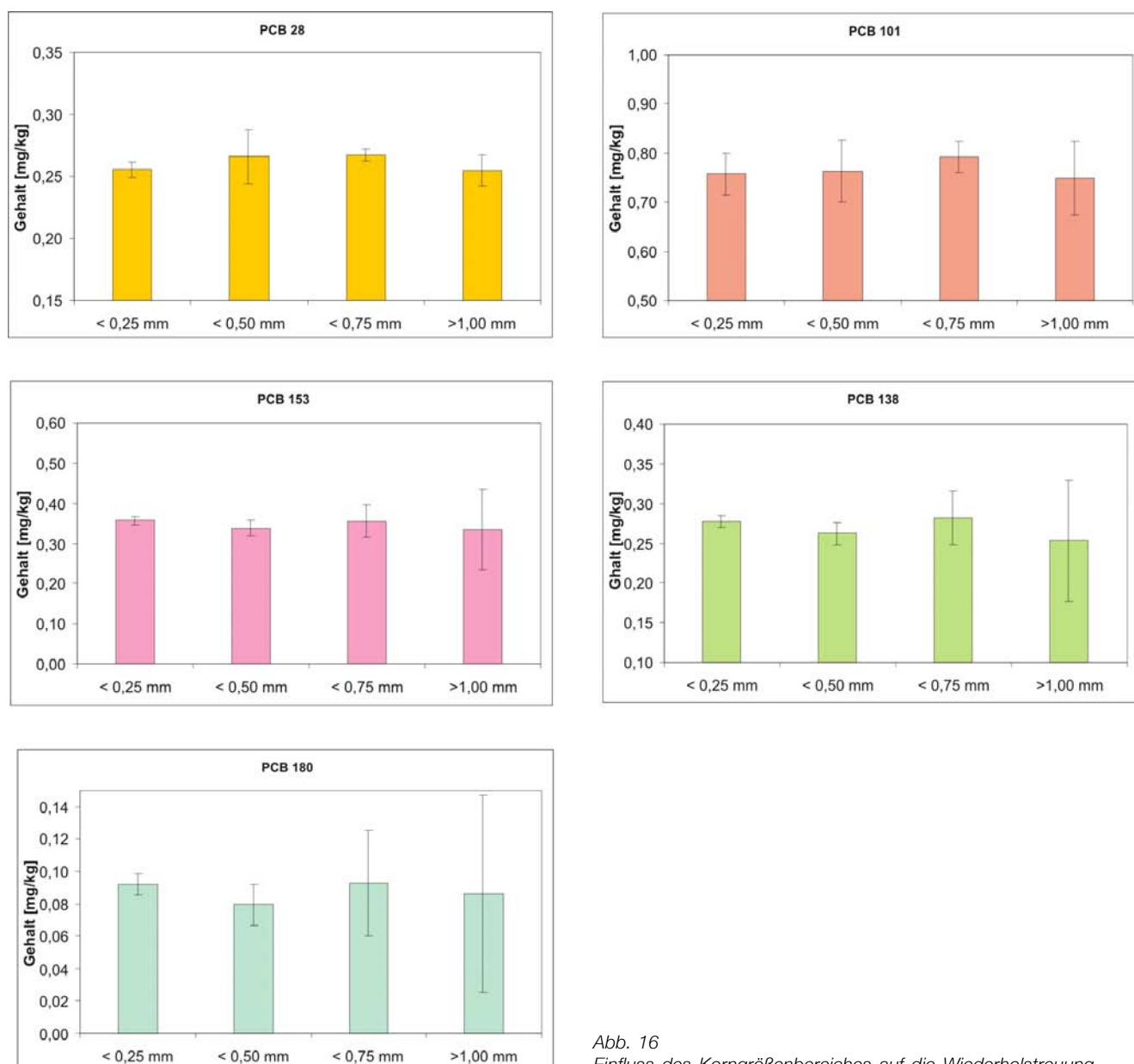


Abb. 16
Einfluss des Korngrößenbereiches auf die Wiederholstreuung

höheren Molmassen weniger homogen in den unterschiedlichen Kunststoffen, aus denen sich die Matrix zusammensetzt, verteilt sind als die übrigen und dadurch bei größeren Partikeln (= größere Kornobergrenze) in der jeweils gleicher Einwaage in stärker streuenden Mengen vorliegen. Die Vorstellung, dass diffusionsbedingt bei größeren Partikeln die schwereren PCB langsamer und damit zumindest teilweise unvollständig extrahiert werden, lässt sich nicht mit den vorliegenden Ergebnissen vereinbaren. In diesem Fall müssten die Mittelwerte mit steigender Kornobergröße abnehmen.

Andererseits zeigte sich, dass eine Kornobergrenze von 0,50 mm ausreicht, um akzeptable Wiederholstreuungen von 5-10 % zu erreichen (s. Anhang B.1.7). Bei Mahlung auf < 0,25 mm ließen sich zwar noch etwas geringere Streuungen beobachten, jedoch dürfte der damit verbundene technische Aufwand für die Routineanalytik zu groß sein.

6.8 Validierung des Referenzverfahrens zur Quantifizierung der PCB

6.8.1 „Robustheit“

Ein derart aufwendiges Analysenverfahren ist einschließlich der notwendigen Schritte zur Probenvorbereitung, wie Mahlung des angelieferten Materials, Extraktion des Mahlgutes und der instrumentellen Quantifizierung auf seine Robustheit gegenüber den denkbaren Varianten, die in der praktischen Routineanalytik von Bedeutung sind, zu überprüfen. Dazu wurden insgesamt sieben Kabelmaterialien unterschiedlicher Matrix-Zusammensetzung und mit PCB-Gehalten von 1 bis 50 mg/kg in unterschiedlichen Verteilungsmustern und den praxisrelevanten Störkomponenten untersucht. Die Vergleichbarkeit verschiedener gängiger Extraktionsverfahren wurde ebenso untersucht wie der Einfluss der Korngrößenverteilung auf die Extraktionsausbeuten der PCB wie die Polarität des Extraktionsmittels und die Korngrößenbereiche der untersuchten Proben. Ein Vergleich der Trennsäulen sowie von GC/ECD mit GC/MS rundete die instrumentelle Quantifizierung ab.

Eine Abschätzung der Nachweisgrenzen und ein Unsicherheitsbudget für die Einzelbestimmung gehören ebenso zu einer umfassenden Validierung wie ein Ringversuch (s. Kapitel 8) mit Laboratorien, die mit der betreffenden Matrix/Analyt-Kombination vertraut sind und die Zielgruppe für die Verfahrensentwicklung darstellen.

6.8.2 Nachweisgrenze

Wichtige Kenngrößen für ein Analysenverfahren sind Nachweis- und Bestimmungsgrenze, die nach DIN 32645 [12] ermittelt werden. Die Nachweisgrenze x_{NG} ergibt sich nach der Leerwertmethode zu:

$$x_{NG} = \frac{S_L}{b} \cdot t_{f,\alpha} \cdot \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n}}$$

mit

- n : Anzahl der Leerproben
- m : Anzahl der Messungen je Probe
- S_L : Standardabweichung der Messwerte der Leerprobe
- $t_{f,\alpha}$: t-Faktor mit $f = n-1$ Freiheitsgraden
- b : Anstieg der Kalibriergeraden
- a : Signifikanzniveau

Als Leerproben im Sinne der genannten Norm werden zwei Einzelproben des Materials PCB Zi, dass keine PCB enthält, verwendet. Die Messwerte der Leerproben ergeben sich durch Integration der Hintergrundsignale („Rauschen“) bei den jeweiligen Retentionszeiten der einzelnen PCB-Kongeneren an den je vier hergestellten Extrakten. Für die insgesamt acht Wiederholbestimmungen gilt folgende Näherungsformel für eine Schnellschätzung:

$$x_{NG} = 3 \cdot \frac{S_L}{b}$$

Für die Bestimmungsgrenze gilt $x_{BG} = 3 \cdot x_{NG}$

Die ermittelten Bestimmungsgrenzen liegen deutlich unter den in den charakterisierten Referenzmaterialien gefundenen Gehalten; das eingesetzte Bestimmungsverfahren ist daher für diese Gehaltsbereiche geeignet. Es ist zu bedenken, dass es sich um durchaus material- und verfahrensabhängige Werte handelt, und diese deshalb als Orientierung zu verstehen sind.

6.8.3 Unsicherheitsbudget

Das Konzept der Messunsicherheit bedeutet keineswegs eine qualitätsmindernde Aussage über die betreffenden Messergebnisse sondern ist im Gegenteil vertrauensfördernd, da sie ein Maß für deren Belastbarkeit insbesondere hinsichtlich des Vergleiches von Ergebnissen verschiedener Laboratorien darstellt.

Daher ist die Erstellung von Unsicherheitsbudgets für jedes Analysenverfahren, das als Dienstleistung auf dem Markt angeboten wird, notwendig und wird nach ISO 17025 von Routinelaboratorien als Voraussetzung für eine Akkreditierung gefordert.

Hier wurde in Anlehnung an den EURACHEM/CITAC Guide [13] der sogenannte „bottom-up approach“ zur Abschätzung der Unsicherheit einer einzelnen Bestimmung von PCB in Kabelgranulaten verfolgt. Dabei waren zunächst die einzelnen Unsicherheitskomponenten zu identifizieren und zu quantifizieren. Gegebenenfalls war es sinnvoll oder unumgänglich, dass mehrere Einzelkomponenten gruppiert wurden und dass für diese Gruppe ein integraler Unsicherheitsbeitrag ermittelt oder abgeschätzt wurde. Schließlich wurden die kombinierte Unsicherheit und die erweiterte Unsicherheit des gesamten Verfahrens ermittelt.

Die allgemeine Beziehung für die Quantifizierung der PCB ergibt sich zu

$$P_{PCB} = \frac{I_{PCB} \cdot m_{ref}}{I_{ref} \cdot m_{einwaage}} \cdot F_{hom} \quad \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Tabelle 5
Nachweis- und Bestimmungsgrenzen

Kongener	b^a	Achsenabschnitt ^a	S_L^a	X_{NG} [mg/kg]	X_{BG} [mg/kg]
PCB 28	2,39277	$4,67 \cdot 10^{-3}$	$1,55 \cdot 10^{-4}$	0,0010	0,0029
PCB 52	1,32106	$2,88 \cdot 10^{-2}$	$8,97 \cdot 10^{-4}$	0,0102	0,0305
PCB 101	2,98181	$- 3,16 \cdot 10^{-3}$	$6,46 \cdot 10^{-4}$	0,0039	0,0116
PCB 153	2,91004	$- 7,15 \cdot 10^{-4}$	$9,62 \cdot 10^{-4}$	0,0059	0,0177
PCB 138	3,64750	$7,23 \cdot 10^{-3}$	$7,18 \cdot 10^{-4}$	0,0035	0,0105
PCB 180	3,27908	$3,19 \cdot 10^{-4}$	$6,92 \cdot 10^{-4}$	0,0038	0,0113
Σ 6 PCB ^a	-	-	-	0,0282	0,0845

^a Dimensionslose Größen, da jeweils Verhältnisse von Flächencounts zu Grunde liegen

^b Summe der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der einzelnen Kongenere (s. Diskussion im Text)

- P_{PCB} : Gehalt an PCB
- I_{PCB} : Response für ein PCB
- m_{ref} : Zugesezte Masse des PCB-Standards
- I_{ref} : Response des PCB-Standards
- $m_{einwaage}$: Probenmasse
- F_{hom} : Proben(in)homogenität

Daraus ergibt sich für die kombinierte Unsicherheit des PCB-Gehaltes u_{komb} folgende Beziehung

$$u_{komb} = \sqrt{\sum \left(\frac{u(p_i)}{p_i} \right)^2},$$

wobei die einzelnen Unsicherheitskomponenten mit p_i ezeichnet sind. Die wesentlichen Unsicherheitsquellen sind in einem Ursache/Wirkungsdiagramm in *Abb. 17* zusammengestellt.

Nachfolgend werden die als relevant betrachteten, teilweise gruppierten Unsicherheitskomponenten diskutiert. Es handelt sich durchweg um sogenannte „Typ A“-Schät-

zungen, die als Standardabweichungen von Messreihen ermittelt werden können.

Waagenunsicherheit

Jede einzelne Wägung liefert einen Beitrag zur Gesamtunsicherheit. Die regelmäßige Überprüfung der verwendeten Analysenwaage mit einem Satz geeichter Prüfgewichte ergab über den gesamten Arbeitsbereich etwa 20 bis 130 g (Messkolben mit Kalibrierlösungen, Extraktionsgefäße mit Probenmaterial etc.) und die Dauer der durchgeführten Arbeiten eine Unsicherheit $u(m)/m$ von 5×10^{-5} bis 1×10^{-4} . Dieser Betrag ist für jede Einwaage (Analysenprobe, Kalibrierlösung) doppelt zu berücksichtigen (Wägung mit und ohne Last).

Extraktion und Homogenität der Analysenprobe

Die Wiederholbarkeit der Extraktionen lässt sich aus der Standardabweichung der Daten der Homogenitätsstudien an den Referenzmaterialien abschätzen. Dabei ist zu beachten, dass (In)homogenität des Materials und Variabilität der Extraktion nur schwierig voneinander getrennt werden können. Allerdings legt die Konstanz der Wiederholstreuung bei unterschiedlichen Probeneinwaagen für eine

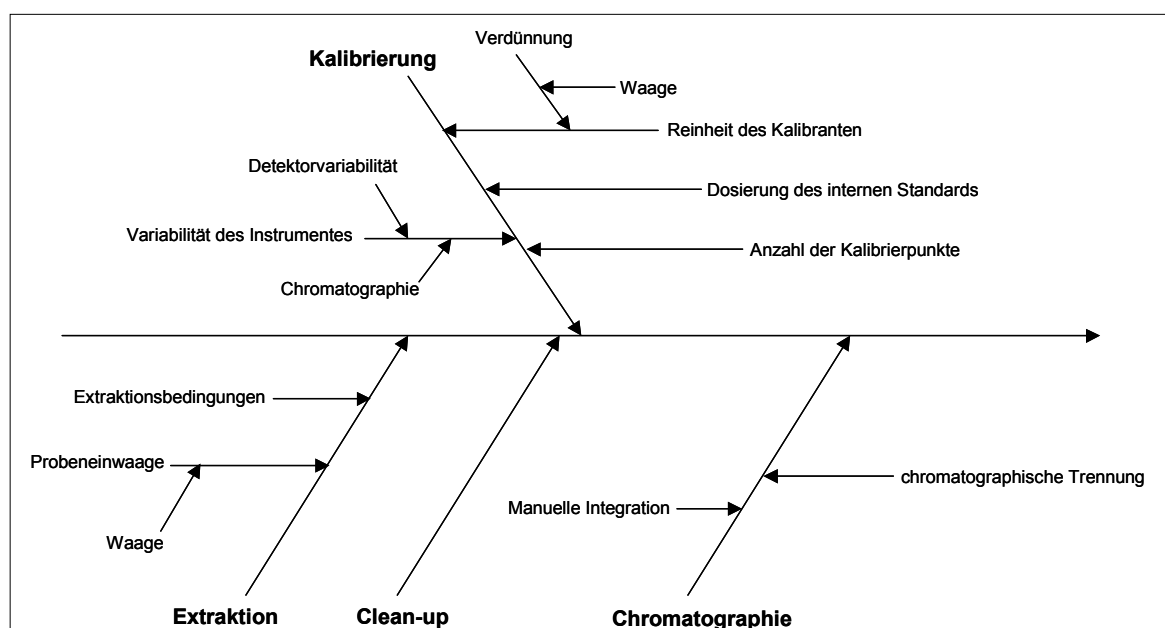


Abb. 17
Ursache/Wirkungsdiagramm mit den Einzelkomponenten für das Unsicherheitsbudget

Einzelbestimmung (Kap. 6.7) nahe, dass die Homogenität der Materialien gegenüber der Variabilität des Bestimmungsverfahrens (Extraktion, instrumentelle Quantifizierung) unter den gewählten Bedingungen (4 g Probeneinwaage bei 0,50 mm Kornobergrenze) in den Hintergrund tritt. Verglichen mit den Bedingungen der Routineanalytik an technischen Granulaten dürfte die Homogenität der hier untersuchten Materialien allerdings eher günstiger ausfallen. Daher werden hier für die kombinierte Unsicherheit aus Homogenität der Probe und den Wiederholbestimmungen $u(extr)$ an dieser Probe die Werte für aus den Homogenitätsstudien angesetzt.

Zertifizierte Unsicherheit des Kalibranten

Der hier verwendete kommerziell erhältliche Arbeitsstandard wird ohne Angaben zur Unsicherheit der Gehalte der einzelnen Kongenere vertrieben. Daher werden hier die zertifizierten Unsicherheiten des Referenzmaterials BCR 365 für $u(c_{ref})$ angesetzt, zumal beide Kalibranten nach Untersuchungen an der BAM eine vergleichbare Unsicherheit aufweisen (s. Kapitel 6.8.4 und Anhang B.3.1).

Kalibrierung

Der aus der Kalibrierung herrührende Unsicherheitsbeitrag $u(x_{pred})$ für einen quantifizierten Wert x_{pred} wird hier nach [13] abgeschätzt. Wesentlich ist dabei die Variabilität des Detektorresponse auf die eingesetzten Kalibrierlösungen. Alle anderen Beiträge wie Verdünnungsfehler können dem gegenüber in der Regel vernachlässigt werden. Für das GC/ECD-Verfahren sind in Anhang B.4.3 typische Kalibrierdaten aufgeführt.

Chromatographische Bestimmung

Weitere Aspekte im Rahmen der Quantifizierung sind die manuelle Integration der chromatographischen peaks durch den Analytiker und die Variabilität des chromatographischen Systems. Beide werden hier als $u(chrom)$ zusammengefasst. Die Standardabweichung der manuellen Integration wurde durch Mehrfachintegration eines typischen Extraktes durch eine Person an verschiedenen Tagen ermittelt, die Variabilität der Chromatographie durch Mehrfachinjektion dieses Extraktes (s. Anhang B.4.1 und B.4.2). Die in beiden Fällen beobachteten Standardabweichungen von etwa 1 % legen den Schluss nahe, dass die Integration von vorrangiger Bedeutung ist, da deren Beitrag bei der Ermittlung der Wiederholinjektion zwangsläufig auftritt. Der Beitrag der manuellen Integration ist eine häufig vernachlässigte Unsicherheitsquelle, die insbesondere bei Trennproblemen (keine Basislinien-Trennung) – abhängig von der jeweiligen Matrix, dem Kongener und dem PCB-Muster – erheblich zur Gesamtunsicherheit beitragen kann. Von wesentlicher Bedeutung für dessen Minimierung ist die konsequente Befolgung einer zu Beginn der Messreihe an einem bestimmten Material festzulegenden Schneidetechnik für jeden interessierenden chromatographischen peak. Eine weitere Voraussetzung ist eine optimale peak-Trennung durch der Einsatz einer geeigneten Säule mit 50-60 m Länge.

Verdampfungsverluste, clean-up, Volumenfehler

Durch die Verwendung des internen Standards können Verluste während der Reinigung des Extraktes über der Kieselgel/Benzolsulfonsäure-Kartusche weitgehend ausgeschlossen werden¹. Das gilt jedenfalls für Verdampfungs-

verluste und die Variabilität der Injektion in den Gaschromatographen.

Kombinierte Unsicherheit

Die kombinierte Unsicherheit u_{komb} ergibt sich damit zu

$$u_{komb} = \sqrt{\left(\frac{u(chrom)}{chrom}\right)^2 + \left(\frac{u(x_{pred})}{x_{pred}}\right)^2 + \left(\frac{u(c_{PCB209})}{c_{PCB209}}\right)^2 + \left(\frac{u(c_{ref})}{c_{ref}}\right)^2 + n\left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u(extr)}{extr}\right)^2}$$

Es sei angemerkt, dass die Waagenunsicherheit $u(m)$ bereits in der Vielzahl der $u(extr)$ zugrunde liegenden Daten enthalten ist. Hier wird jedoch darauf verzichtet solche Effekte auseinander zu rechnen. In *Tabelle 6* sind typische Daten für die einzelnen Unsicherheitskomponenten für das GC/ECD-Verfahren zusammengestellt.

Die erweiterte Unsicherheit ergibt sich zu:

$u_{exp} = k \cdot u_{komb}$ mit dem üblicherweise nach [13] zu $k = 2$ anzusetzenden Erweiterungsfaktor.

In *Abb. 18* sind typische Werte für die relativen Beiträge zur Gesamtunsicherheit für ein ausgewähltes PCB-Kongenere graphisch dargestellt. Fall 1 basiert auf günstigen Werten für die Wiederholbestimmung $u(extr)$ und die Kalibrierunsicherheit $u(calibr)$ von je 2 %. Fall 2 trifft für die unter Praxisbedingungen realistischen Annahme von 8 bzw. 3 % zu. Darüber hinaus ist zu bedenken, dass gegebenenfalls ein zusätzlicher wesentlicher Unsicherheitsbeitrag durch eine signifikante Inhomogenität F_{hom} des Materials hinzukommen kann.

Tabelle 6 und *Abb. 18* verdeutlichen, dass die Wiederholbarkeit der Extraktion den wesentlichen Unsicherheitsbeitrag darstellt. $u(m)$, $u(c_{ref})$ und $u(c_{PCB209})$ können durch sorgfältiges Arbeiten und entsprechende QS-Maßnahmen

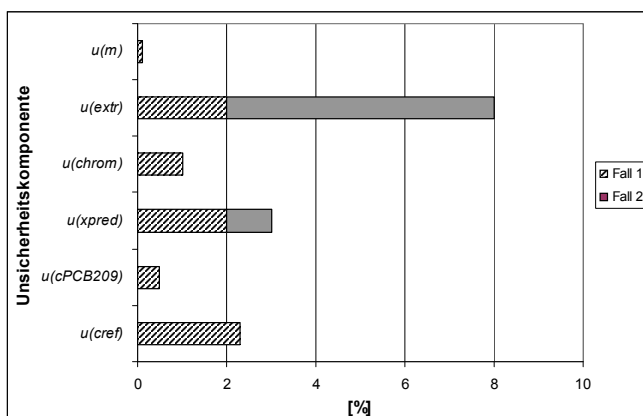


Abb. 18
Relative Größe der Unsicherheitsbeiträge am Beispiel von PCB 153

1 Der interne Standard PCB 209 kann sich beim Clean-up anders verhalten, als die 6 zu quantifizierenden Kongenere, da es sich nicht um identische Verbindungen handelt. Bei entsprechenden Zweifeln an der Eignung von PCB 209 als interner Standard bei einem bestimmten Clean-up können Vergleichsbestimmungen mittels GC/MS unter gleichzeitiger Verwendung von ¹³C-Isotopen-Standards und PCB 209 zur Klärung beitragen.

Tabelle 6
Einzelkomponenten zur Gesamtunsicherheit des Analysenverfahrens (Übersicht)

Kongener	$u(chrom)$ [%]	$u(x_{pred})$ [%]	$u(c_{ref})^*$ [%]	$u(extr)$ [%]	$u(m)$ [%]	u_{komb} [%]	u_{exp} [%]
PCB 28	1	8	2,6	5	0,1	9,8	19,6
PCB 52	1	8	5,9	4	0,1	10,8	21,6
PCB 101	1	8	4,4	6	0,1	11,0	22
PCB 138	1	8	5,6	8	0,1	12,7	25,4
PCB 153	1	8	4,1	8	0,1	12,1	24,2
PCB 180	1	8	4,2	8	0,1	12,1	24,2
PCB Summe	1	8	4,5	8	0,1	12,2	24,4

* Dazu kommt noch der Unsicherheitsbeitrag $u(c_{PCB209})$ bei der gravimetrischen Dosierung des internen Standards PCB 209 zu maximal 0,5 % (s. Anhang B.12).

kontrolliert werden. Die Minimierung von $u(chrom)$ setzt adäquate Geräteparameter voraus (Säulenlänge!). Die Erfahrung lehrt, dass unter Routinebedingungen eine Kalibrierunsicherheit von 2-3 % als üblich, eine solche 1 % als optimal angesehen werden kann. Voraussetzung ist selbstverständlich, dass die Kalibrierung den Messbereich sinnvoll mit mindestens 5 Kalibrierlösungen abdeckt. Nach Erfahrungen der BAM mit partikulären Matrix-Referenzmaterialien sind die hier angesetzten Werte für $u(extr)$ durchaus günstig. Unbedingte Voraussetzung ist der Korngrößenbereich $< 0,50$ mm. Die Daten für grobkörnigere Materialien (Anhang A.2.5-A2.7) deuten an, dass andernfalls die Probeninhomogenität F_{hom} dominiert und sich die Gesamtunsicherheit damit deutlich ausdehnen kann.

Innerhalb eines Laboratoriums bzw. durch einen Analytiker wird gewöhnlich nur $u(extr)$ ermittelt. Im Rahmen größerer Messreihen, etwa der hier durchgeführten Homogenitätsstudien, die jeweils gegen eine Kalibrierung quantifiziert werden, ist dies zulässig. Wird jedoch die Vergleichbarkeit von Ergebnissen zwischen unterschiedlichen Laboratorien betrachtet (z. B. bei Ringversuchen) oder die Unsicherheit einer Einzelbestimmung ermittelt (Routineanalytik), ist ein vollständiges Budget zu erstellen.

6.8.4 Rückführbarkeit

Zur Rückführung der quantifizierten PCB-Gehalte auf die betreffende SI-Einheit (Masse) ist sicherzustellen, dass alle bei dessen Herstellung erfolgten Schritte hinsichtlich ihres Beitrages zu Richtigkeit und Unsicherheit der Massenkonzentrationen lückenlos dokumentiert sowie die Reinheit der Ausgangssubstanzen bekannt sind.

Da dies für die üblicherweise eingesetzten kommerziellen Standardlösungen nicht zutrifft, andererseits der ständige Einsatz von zertifizierten Kalibrierstandards sehr teuer wäre, wird hier vorgeschlagen, einen kommerziellen Standard mit einem zertifizierten zu vergleichen. Dieser so „angeschlossene“ Arbeitstandard kann dann für die Routineanalytik eingesetzt werden.

In Anhang B.3.1 ist der Vergleich des zertifizierten Referenzmaterials BCR 365 zu drei unterschiedlichen Zeitpunkten an unterschiedlichen Kalibrierungen mit dem hier benutzten Arbeitstandards beschrieben. Im Wesentlichen ergaben sich keine signifikanten Abweichungen des Arbeitsvom zertifizierten Standard. Auf Korrekturfaktoren konnte daher verzichtet werden.

7 Charakterisierung der Referenzmaterialien

7.1 Allgemeines und Qualitätssicherung

Zur Charakterisierung der hergestellten Referenzmaterialien gehörte eine fundierte Aussage über die Variabilität der Analytgehalte innerhalb und zwischen den Proben sowie eine Abschätzung der Stabilität bei festgelegten Lagerbedingungen. Voraussetzung dafür war ein validiertes Analysenverfahren mit bekannter Messunsicherheit, das die Durchführung größerer Messreihen einschließlich der Probenvorbereitung unter Wiederholbedingungen erlaubte. Außerdem waren Informationen über die Matrixzusammensetzung von Interesse.

7.2 Homogenität der PCB-Gehalte

Als „Homogenität“ eines Referenzmaterials bezeichnet man die gleichmäßige Verteilung aller für die vorgesehene Verwendung relevanter Eigenschaften. Das schließt sowohl die Matrix als auch die zu quantifizierenden Parameter ein. Die Anforderungen an ein Referenzmaterial für die Durchführung eines Ringversuches zur Methodenvalidierung können wie folgt zusammengefasst werden:

- die Streuung der Analytgehalte sollten ausreichend klein gegenüber den in den Laborvergleichsuntersuchungen zu erwartenden Streuung zwischen den Laboratorien sein. In Anlehnung an die Norm ISO/DIS 13528 [14] wird hier ein Verhältnis der Standardunsicherheit des Sollwertes zur Vergleichsstandardabweichung zwischen den Laboratorien im Ringversuch von $< 0,3$ angestrebt. Da die Vergleichsstandardabweichungen jedoch vorab unbekannt sind, werden diese zunächst für alle Kongenere zu $> 30\%$ abgeschätzt. Dann wären Streuungen zwischen und innerhalb der Proben von 10% ausreichend.
- im Idealfall ist die Variabilität innerhalb der Proben nicht signifikant verschieden von der Streuung des Analysenverfahrens, d. h. es liegt keine erkennbare Heterogenität (Inhomogenität) des Materials vor.

Bei realen, aus Partikeln unterschiedlicher Herkunft zusammengesetzten Materialien wie Kabelgranulaten kann eine solche homogene Verteilung selbst nach sorgfältiger Durchführung der in Kapitel 5 beschriebenen Techniken nicht vorausgesetzt werden. Das gilt besonders dann, wenn damit gerechnet werden muss, dass nur ein (möglicher-

weise kleiner) Anteil der Altkabel zum PCB-Gehalt des Granulates beiträgt. In diesem Fall ist der PCB-Gehalt auf wenige Partikel konzentriert und verschiedene Teilmengen des Materials können leicht unterschiedliche Mengen dieser wenigen Partikel enthalten, was wiederum schwankende PCB-Befunde zur Folge hat. Generell ist bei Homogenitätsstudien ein Verfahren mit einer möglichst kleinen Streuung der Messwerte unter Wiederholbedingungen einzusetzen und die Einwaagemenge für eine Einzelbestimmung zu ermitteln. Bei vielen Matrix/Analyt-Kombinationen, so auch der vorliegenden sind die Streuung des Analysenverfahrens am konkreten Material und die gegebenenfalls vorhandene Inhomogenität des Materials nicht voneinander zu trennen, da die Matrix nicht aufgelöst wird und die Zerkleinerung mit vertretbarem Aufwand nur bis zu einer gewissen Grenze getrieben werden kann. Zudem muss bei einer Feinmahlung die Veränderung der Matrixeigenschaften und möglicherweise auch der Analyte (s. Kapitel 5.3) in Betracht gezogen werden.

Daher war zunächst die Probenmenge zu ermitteln, bei der eine Streuung der Messwerte beobachtet wird, die sich durch eine weitere Erhöhung der Einwaage an Granulat nicht signifikant verringert. Damit war dann die Verfahrensstreuung am betreffenden Material und die Probenmenge gegeben, die in der Homogenitätsstudie für jede Einzelbestimmung einzusetzen war. Ziel der Homogenitätsstudien war eine Aussage über die Variabilität der Messergebnisse zwischen den einzelnen PCB-Bestimmungen an jeweiligen Referenzmaterial. Diese Information war eine Voraussetzung dafür, dass die Variabilität der Messergebnisse eines Laboratoriums bzw. die Ergebnisse aus verschiedenen Laboratorien sinnvoll bewertet werden können. Dazu erfolgt die Auswahl einer repräsentativen Teilmenge aus der Gesamtzahl der Einzelproben eines Materials (s. *Tabelle 7*), die dann unter Wiederholbedingungen auf ihre Gehalte an PCB untersucht wurden. Diese Vorgehensweise entspricht den Vorgaben international anerkannter Kriterien für die Herstellung und Charakterisierung von Matrix-Referenzmaterialien [14, 15].

Tabelle 8 fasst die Ergebnisse der Homogenitätsstudien nach Varianzanalyse (ANOVA) zusammen. Zu Einzelheiten der Varianzanalyse sei auf die einschlägige Literatur verwiesen [17]. Einzelne Messergebnisse und eine tabellarische Zusammenstellung der Ergebnisse der Varianzanalysen sind Anhang A.2 zu entnehmen.

Tabelle 7
Proben für die Homogenitätstests der hergestellten Referenzmaterialien

Material	Ausgangsmaterial	Proben-Nr. für den Homogenitätstest	Anzahl der untersuchten Proben
PCB Z90 500	Z-90 (0,5 – 1 mm)	25, 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200, 225, 250	10 von 250
PCB F90 500	F-90 (0,5 – 1 mm)	24, 49, 74, 99, 124, 149, 174, 199, 224, 249	10 von 250
PCB LW 1000	LW (1 – 2 mm)	23, 48, 73, 98, 123, 148, 173, 198, 223, 248	10 von 250
PCB F90 125	F90 (0,125 – 0,250 mm)	2, 15, 20, 30, 45, 60, 70, 79	8 von 80
PCB WST 000	WST ($< 0,500$ mm)	8, 28, 48, 68, 88, 108, 128, 148, 168, 188	10 von 200
PCB LW 000	LW ($< 0,250$ mm)	1, 12, 23, 34, 45, 56, 67, 80	8 von 80

Tabelle 8
Zusammenfassung der Ergebnisse der Homogenitätsstudien (s. Erläuterung im Text)

Material: PCB F90 125 (2. Ringversuch: Probe A)

Streuung

	MW [mg/kg]	"zwischen" [%]	"innerhalb" [%]	F	F _{crit.}	S _{bb} [mg/kg]
PCB 28	0,067	4,39	4,52	0,9447	2,423	0,0016
PCB 52	0,33	2,80	4,06	0,4756	2,423	0,0072
PCB 101	2,61	1,71	2,07	0,6774	2,423	0,0291
PCB 138	2,63	2,18	2,18	0,9995	2,423	0,0308
PCB 153	3,94	2,06	1,96	1,1033	2,423	0,0414
PCB 180	2,65	1,97	2,03	0,9418	2,423	0,0289
Summe	12,22	1,98	1,97	1,0064	2,423	0,1296

Material: PCB WST 000 (2. Ringversuch: Probe B)

Streuung

Retentions- zeit [min]	MW [%] ^a	"zwischen" [%]	"innerhalb" [%]	F	F _{crit.}	S _{bb} [%]
14,79	0,40	3,16	4,92	0,4119	2,211	0,0101
15,66	1,41	3,54	4,72	0,5643	2,211	0,0339
16,79	0,88	3,92	5,05	0,6026	2,211	0,0226
19,79	0,57	6,66	4,87	0,5351	2,211	0,0141
20,54	0,21	6,03	5,06	0,7031	2,211	0,0053
22,46	0,35	5,51	4,06	0,5416	2,211	0,0073
23,78	0,31	12,58	8,98	0,5099	2,211	0,0141

Material: PCB LW 000 (2. Ringversuch: Probe C)

Streuung

	MW [mg/kg]	"zwischen" [%]	"innerhalb" [%]	F	F _{crit.}	S _{bb} [mg/kg]
PCB 28	0,502	3,21	4,90	0,4279	2,423	0,0132
PCB 52	0,417	1,73	3,67	0,2228	2,423	0,0082
PCB 101	0,745	4,48	5,39	0,6904	2,423	0,0216
PCB 138	0,656	5,74	5,18	1,2249	2,423	0,0113
PCB 153	0,822	7,45	6,97	1,1424	2,423	0,0122
PCB 180	0,487	7,48	6,28	1,4169	2,423	0,0178
Summe	3,629	5,80	7,13	0,6621	2,423	0,1389

Die Varianzanalysen ergaben für die hier aufgeführten Materialien durchweg ausreichend niedrige Streuungen innerhalb und zwischen den Proben. Im Falle von PCB-WST 000 wurde als Vergleich zur „normalen“ Homogenitätsstudie an den interessierenden PCB-Kongeneren eine Studie an ausgewählten chromatographischen peaks derselben Chromatogramme durchgeführt. Die betreffenden peaks bzw. peak-Gruppen (s. Kapitel 6.3) werden grundsätzlich bis zur Grundlinie integriert. Auf Schneiden von Schultern etc. wird verzichtet. Dadurch ergibt sich ein klareres Bild der Homogenität des Materials, da die verschiedenen Extrakte weitgehend unbeeinflusst von chromatographischen Einflüssen miteinander verglichen werden

können. Ein Grund dafür, dass die ermittelten F-Werte überwiegend kleiner als 1 sind, könnte in der nicht völlig vermeidbaren Heterogenität der Granulate liegen. Ein mäßiger „Nugget-Effekt“ durch Partikel mit unterschiedlichen PCB-Gehalten kann zu solchen F-Werten führen. Die Heterogenität wird erwartungsgemäß deutlich größer, wenn die grobkörnigen Materialien betrachtet werden. Hier sind echte Ausreißer zu beobachten, die auf eine zufallsbedingte An- bzw. Abwesenheit von Partikeln mit größerem PCB-Gehalt in der jeweiligen Analysenprobe zurückzuführen ist (Daten s. Anhang A.2).

Die in *Tabelle 8* angegebenen Streuungen „zwischen“ den Einzelproben setzen sich aus dem Materialanteil („Streu-

ung zwischen den Flaschen“) und der Verfahrensstreuung zusammen. Die Streuung zwischen den Einzelproben (= Flaschen) s_{bb} lässt sich nach [16] für $F > 1$ nach Formel (1) ermitteln bzw. nach Formel (2) für $F < 1$. In jedem Fall ist zu beachten, dass das Ergebnis nach Formel (2) ein Schätzwert für die durch die Verfahrensstreuung verdeckte Heterogenität zwischen den Flaschen ist und damit stets als Minimum für s_{bb} anzugeben ist. Ein Schätzwert für S_{method} kann im vorliegenden Fall aus MS_{within} erhalten werden.

$$s_{bb} = \sqrt{\frac{MS_{among} - MS_{within}}{n}} \quad (1)$$

Mit: MS_{among} = Mittlere Quadratsumme zwischen den Proben

MS_{within} = Mittlere Quadratsumme innerhalb der Proben

$$s_{bb} = \frac{S_{method}}{n} \sqrt{\frac{2}{N(n-1)}} \quad (2)$$

Mit: S_{method} = Methodenstreuung

n = Anzahl der Wiederholbestimmungen

N = Anzahl der Proben

7.3 Stabilität der PCB-Gehalte

Nach dem in Kapitel 1 Gesagten war nicht zu erwarten, dass sich die PCB-Gehalte in den Granulaten während längerer Lagerung verändern. Dennoch gehört zur vollständigen Charakterisierung eines Matrixreferenzmaterials mit Analyten im Spurenbereich eine Information über deren Stabilität bei festgelegten Lagerbedingungen.

Für die Untersuchung der Langzeitstabilität der PCB-Gehalte in den hergestellten Referenzmaterialien fiel die Wahl auf das Material PCB WST 000, weil es hinsichtlich des PCB-Gehaltes und -musters sowie der enthaltenen Störkomponente Tetrachlornaphthalin besonders geeignet erscheint, um auf längere Zeit für die interne Qualitätssicherung von chemisch-analytischen Laboratorien vorgehalten zu werden.

Hier wird das Prinzip der beschleunigten Alterung ausgewählter Einzelproben bei verschiedenen Temperaturen verfolgt. Nach Ablauf der Alterungsdauer (Tabelle 9) werden diese Proben bei der Referenztemperatur (-20 °C) eingelagert, um nach Abschluss aller Alterungen unter Wiederholbedingungen („isochron“ [18]) auf den PCB-Gehalt untersucht zu werden. Bei +4 und +20°C altern jeweils 5 Proben für eine eventuell erforderliche Untersuchung der Langzeitstabilität nach mehrjähriger Lagerung.

Eine Übersicht über die Ergebnisse (Abb. 19) der PCB-Gehaltsbestimmungen nach beschleunigter Alterung zeigt, dass keine signifikante Veränderung der PCB-Gehalte aufgetreten ist. Ein detaillierte statistische Bewertung, etwa mit dem Programm SoftCRM [19] bestätigt diesen Eindruck. Eine Ermittlung eines Verfallsdatums (oder „shelf life“, etwa nach dem Arrhenius-Ansatz), also des Zeitpunktes, ab dem mit einer signifikanten Abnahme des PCB-Gehaltes zu rechnen ist, ergäbe auf Basis dieser Daten eine nahezu unbegrenzte Haltbarkeit. Eine Lagerung der Referenzmaterialien über mehrere Jahre bei Raumtemperatur ist daher ohne Qualitätsverlust möglich. Bei einer Bevorratung des Materials über mehrere Jahre ist eine Überprüfung dieses Befundes vorzusehen. Die Messergebnisse aller Einzelbestimmungen sind in Anhang A.3 hinterlegt.

7.4 PCB-Muster

Die Verhältnisse der sechs Kongenere in den hier untersuchten Granulaten bestätigten den Eindruck der Chromatogramme (Kapitel 6.3), dass jeweils deutlich unterschiedliche PCB-Muster vorliegen. Ein Vergleich mit Literaturangaben über die PCB-Muster in den gängigen technischen Gemischen [5] ließ jedoch keine Zuordnung zu. Gründe hierfür könnten in der Verwendung wechselnder Anteile der technischen PCB-Mischungen, einem selektiven Ausgasen bestimmter Kongenere während des jahrzehntelangen Einsatzes der Kabel und in der Zuverlässigkeit bzw. Vollständigkeit der Literaturangaben zu suchen sein.

7.5 Matrixcharakterisierung

Die für dieses Projekt verwendeten Ausgangsmaterialien unterschieden sich bereits optisch nicht nur durch ihre jeweiligen Anteile unterschiedlich gefärbter Kunststoffe, die verschiedenen Partikelgeometrien und -größenverteilung sondern auch durch ihren Restkupfergehalt. Während die anderen hier eingesetzten Materialien nahezu kupferfrei waren, bestand das Granulat F90 zu großen Anteilen an Kupferstaub bzw. -partikeln, die sich besonders in den feinen Siebfraktionen wiederfanden.

Ein NMR-spektrometrische Untersuchung am Material PCB WST 000 ergab Hinweise durch Vergleich mit Literaturdaten [20, 21] auf eine Mischung aus Polyvinylchlorid, Polychloropren, Polycaprolactam, Polyethylen, Polypropylen, Ethylen-Propylen-Copolymere, Butadien-Gummi und Naturkautschuk. Mit einiger Sicherheit ausgeschlossen werden konnten Butylacrylat-Gummi, chloriertes Polyethylen, Vinylacetat, fluorierte Gummis, Epichlorhydrin, Silikongummi, Epoxide, Polyoximethylen, Polyethylenoxid,

Tabelle 9
Beschleunigte Alterung des Materials PCB WST 000 - Probenanzahl, Temperatur und Dauer

T [°C]	3 Wochen	6 Wochen	3 Monate	6 Monate	12 Monate	insgesamt
4	-	-	1	1	1	8
20	-	-	1	1	1	8
40	-	-	1	1	1	4
60	1	1	-	-	-	2

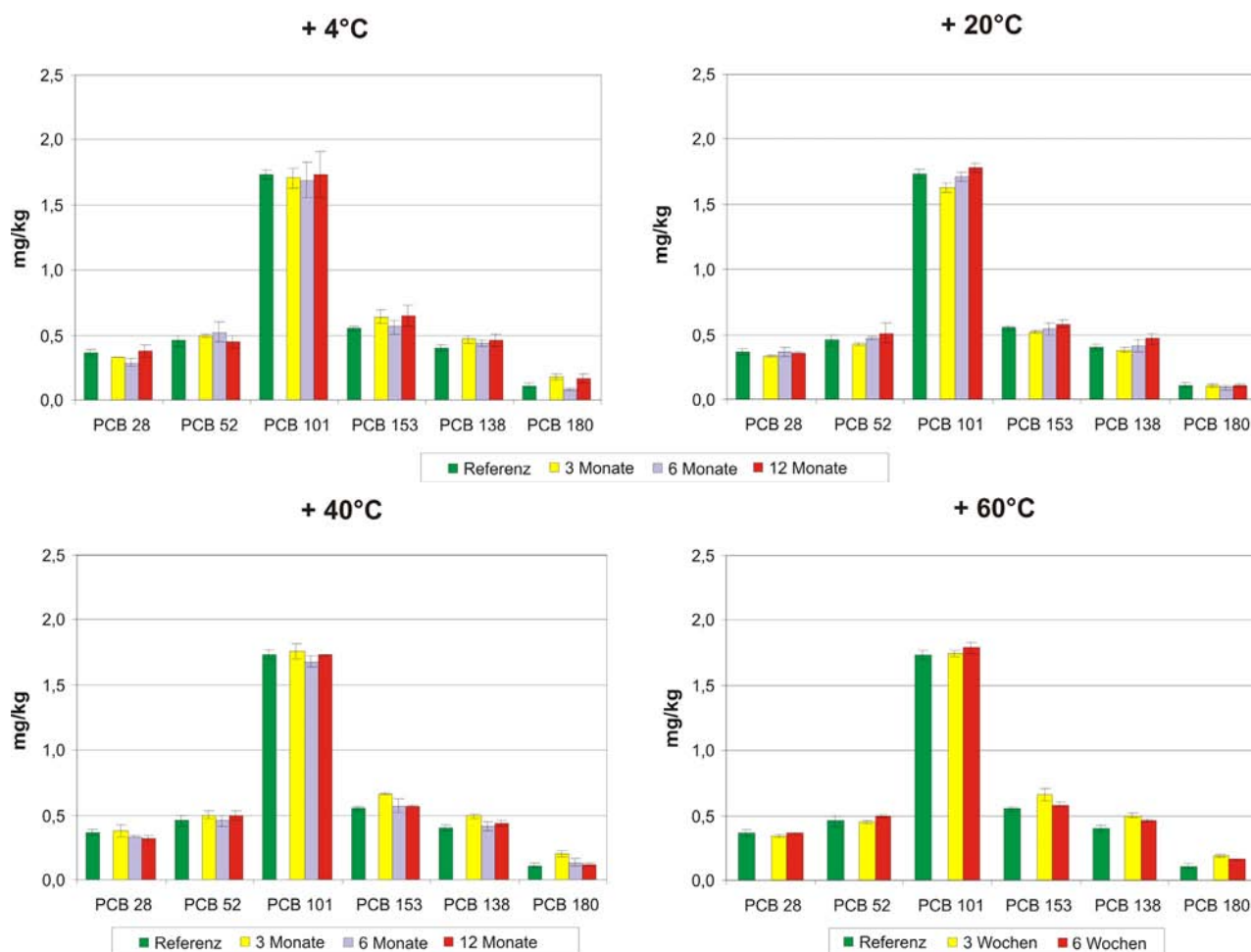


Abb. 19

Graphische Zusammenfassung der Ergebnisse der beschleunigten Alterung des Materials PCB WST 000

Polypropylenoxid und Polyvinylalkohol. Quantitative Angaben über jeweiligen Anteile waren jedoch nicht möglich. Eine IR-spektrometrische Untersuchung der Gemische könnte zumindest halbquantitative Aussagen über die enthaltenen Polymerphasen liefern. Im Rahmen dieses Projektes wurde jedoch darauf verzichtet, da dadurch keine Information bezüglich der PCB-Analytik in Kunststoffgranulaten aus wechselnden Polymergemischen, wie sie

beim Kabelrecycling anfallen, zu erwarten waren. Sollte dagegen bei wiederkehrenden PCB-Analysen, z. B. in der Qualitätskontrolle, eine überschaubare Variabilität der Kunststoffmatrix gegeben sein, könnte sich der Aufwand einer – z. B. IR-spektroskopischen Charakterisierung der Polymerphasen und damit die Untersuchungen deren Einfluss auf Richtigkeit und Präzision der PCB-Quantifizierung lohnen.

8 Ringversuche

8.1 Allgemeines

Nach der Validierung eines Analyseverfahrens innerhalb eines Laboratoriums steht als abschließender Schritt der Nachweis der Durchführbarkeit in den Routinelaboratorien sowie die Ermittlung der statistischen Kenndaten – Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit – aus. Dazu ist eine Laborvergleichsuntersuchung, allgemein als „Ringversuch“ bezeichnet, geeignet. Die Belastbarkeit der ermittelten Kenndaten hängt maßgeblich von der Erfahrung mit der Matrix/Analyt-Kombination, der Befolgung der Analysevorschrift und der Anzahl der beteiligten Laboratorien ab. Da jedoch zu Beginn des Projektes nicht bekannt war, welche Laboratorien ausreichend mit diesem analytischen

Problem vertraut waren, wurde eine zweistufige Vorgehensweise gewählt. Zunächst sollte in einem ersten offenen Ringversuch eine ausreichend große Gruppe geeigneter Laboratorien ermittelt werden, die sich am zweiten eigentlichen Validierungsringversuch beteiligen.

8.2 1. Ringversuch „PCB in Kabeln“

8.2.1 Organisation des 1. Ringversuches

Ziel des ersten, orientierenden Ringversuches im Rahmen des Projektes war es, Erfahrungen zum aktuellen Stand der PCB-Methoden und deren Vergleichbarkeit zu sam-

meln. Weiterhin sollten alle interessierten Laboratorien, die bisher noch keine Erfahrungen mit derartigen Matrix/Analyt-Kombinationen gesammelt haben, die Möglichkeit erhalten, mit Hilfe des von der BAM auf Basis der bisherigen Erfahrungen erstellten Methodenvorschlages „Bestimmung von PCB in Kabeln“, an diesem Ringversuch teilzunehmen.

Zu dem Ringversuch wurden etwa 230 Prüflaboratorien sowie die Landesumweltämter eingeladen. Insgesamt 142 Teilnehmer meldeten sich an. Die Aufgabenstellung war die Bestimmung der Gehalte der 6 PCB-Kongenere 28, 52, 101, 138, 153 und 180 in den drei bereitgestellten Referenzmaterialien. Die Wahl von Extraktionsverfahren und instrumenteller Analytik war den Teilnehmern freigestellt. Um den Einsatz verschiedener Verfahren oder Extraktionsmittel zu ermöglichen, konnten die Teilnehmer ein solches eigener Wahl („Haus“-Verfahren) neben dem BAM-Vorschlag mit n-Hexan oder einem vergleichbar unpolaren Lösungsmittel einsetzen.

Der zeitliche Ablauf der Ringversuches sei wie folgt kurz zusammengefasst:

- Aufruf zum Ringversuch: 10. Januar 2002
- Anmeldeschluss: 27. April 2002
- Ausgabe der Ringversuchsproben: 22. Mai 2002
- Abgabeschluss der Ergebnisse: 30. August 2002
- Auswertung des Ringversuches: September-November 2002

Der Aufruf ging allen der BAM bekannten potentiellen Laboratorien zu. Darüber hinaus wurden weitere Laboratorien von den beteiligten Firmen des VDM zur Teilnahme aufgefordert. Auf Anraten der Projektpartner wurden zusätzlich alle Landesumweltämter über den geplanten Ringversuch informiert und zur Teilnahme aufgefordert.

Am 22. Mai 2002 wurde allen gemeldeten Ringversuchsteilnehmern die drei Ringversuchsmaterialien PCB Z90 500 (Probe A), PCB F90 500 (Probe B) und PCB LW 1000 (Probe C) zusammen mit 2 Excel-Dateien zur Eingabe der Ergebnisse und Geräteparameter) zugesandt.

8.2.2 Auswertung des 1. Ringversuches

Unter den sich 142 zum 1. Ringversuch „PCB in Kabeln“ angemeldeten Laboratorien befanden sich im Wesentlichen kleine und mittlere Unternehmen, einschließlich solcher, die direkt von den Projektpartnern zur Teilnahme aufgefordert wurden. Insgesamt 126 Teilnehmer lieferten Ergebnisse ab, darunter die Landesumweltämter aus Bayern, Rheinland-Pfalz und Nordrhein-Westfalen sowie die LUFA Rostock. Für einen kostenfreien Ringversuch auf freiwilliger Basis war das ein guter Rücklauf.

Dem BAM-Methodenvorschlag folgten 76 Teilnehmer, eine Hausmethode setzten 63 Laboratorien ein. Dreizehn Laboratorien berichteten Ergebnisse zu beiden Methoden. Dabei ist zu beachten, dass sich unter „Hausmethode“ ein breites Spektrum an Verfahrensvarianten findet, mit teilweise nur geringen Abweichungen zum BAM-Methodenvorschlag. Andererseits zeigte ein näherer Blick auf die berichteten Geräteparameter, dass auch bei Befolgung des BAM-Vorschlages insbesondere bei Kalibrierung und instrumenteller Analytik eine Vielzahl an Varianten verfolgt wurde. Massenselektive Detektoren (MS) und Elektroneneinfangdetektoren (ECD) kamen etwa gleichhäufig zum Einsatz (62 bzw. 77).

Zusammenfassend ist zu bemerken, dass die Mittelwerte aller Teilnehmer (Konsensuswerte) für die Haus- und BAM-Verfahren gut übereinstimmen. Dagegen ergeben sich deutliche Unterschiede, wenn die Ergebnisse, die mittels ECD erhalten wurden mit denen der MS-Laboratorien verglichen wurden. Offensichtlich tendiert die GC/ECD

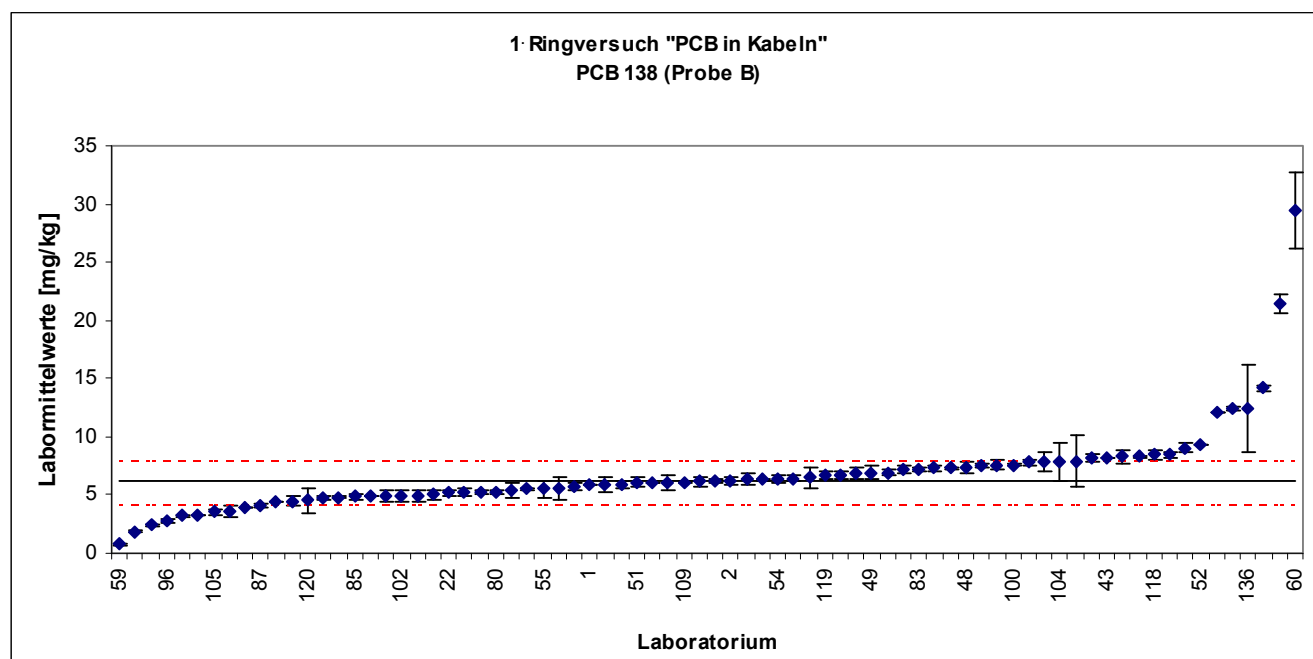


Abb. 20
Beispielgraphik des 1. Ringversuches

teilweise zu höheren Ergebnissen. Dies ist damit zu erklären, dass der ECD nicht zwischen halogenhaltigen Substanzen unterscheidet und zudem mit kongenerspezifischen Responsefaktoren zu rechnen ist. Daher werden die PCB weniger selektiv detektiert, d. h. es können auch Kongenere erfasst werden, die nicht quantifiziert werden sollen. Dadurch kann jedoch ein höherer Gehalt an den 6 zu bestimmenden PCB und damit ein höherer PCB-Gesamtgehalt vorgetäuscht werden.

Dies deckt sich mit den Erfahrungen der BAM, dass der Einsatz von GC-Säulen mit 25-30 m Länge, wie von vielen Teilnehmern berichtet, hinsichtlich der Trennung der hier interessierenden sechs Kongenere problematisch erscheint.

Erwartungsgemäß wurden großen Streuungen der Labor-mittelwerte um diese Konsensuswerte beobachtet (Anhang C.1). Auch hier wirkte sich die Tendenz der GC/ECD zu Überbefunden deutlicher aus. Größere Überbefunde bei einzelnen PCB-Kongeneren (insbesondere PCB 28 und PCB 52) ließen sich vermutlich darauf zurückführen, dass in diesen Fällen relative kleine Gehalte (und damit kleine chromatographische peaks) vorlagen und bei unvollständiger chromatographischer Abtrennung von anderen PCB-Kongeneren bzw. weiteren chlorhaltigen Störkomponenten das Messergebnis besonders stark beeinflussen.

Stark abweichende Laborergebnisse lassen sich oft mit einem der folgenden Punkte korrelieren:

- Verzicht auf die Durchführung eines „Clean-up“ des Extraktes
- Verzicht auf den Einsatz eines internen Standards
- Gegenüber der Empfehlung verringerte Einwaage

8.2.3 Schlussfolgerungen für das weitere Vorgehen

Auf Grundlage der im ersten Ringversuch gemachten Erfahrungen war der ursprüngliche Methodenvorschlag bezüglich Extraktion sowie dem korrekten Clean-up der Extrakte, der Auswahl einer geeigneten Säule, der Verwendung von PCB 209 als internem Standard zu konkretisieren.

Die neuen Materialien für den zweiten Ringversuch sollten feinkörniger sein, um eventuelle „Nugget“-Effekte zu vermeiden. Entsprechend war ein Protokoll für die Mahlung von Granulaten zu entwickeln. Wird bei gemahlten Granulaten die ASE als Extraktionsverfahren eingesetzt, kann es zur Verstopfung der Zellen kommen, wenn nicht mit strukturerhaltenden Zusätzen wie gereinigtem Feinkies gearbeitet wird.

Bei der Auswahl der Laboratorien für den zweiten Ringversuch wurden folgende Aspekte berücksichtigt:

- Zufriedenstellendes Abschneiden im ersten Ringversuch (d. h. ohne „grobe“ Ausreißer)
- Ein dem aktualisierten Methodenvorschlag entsprechender Einsatz von Clean-up, Kalibrierung und internem Standard
- Etwa gleiche Anzahl an Laboratorien, die ECD bzw. MS einsetzen

8.3 2. Ringversuch „PCB in Kabeln“

Zum abschließenden Validierungsringversuch wurden 24 ausgewählte Laboratorien auf Grund ihrer Ergebnisse und der begleitenden Dokumentation des ersten Ringversuches eingeladen. Das entscheidende Kriterium war die Bereitschaft, das vorgeschriebene Verfahren (Anhang C, Kap. C.2) einzusetzen. Insbesondere die Vorgabe hinsichtlich des Extraktionsmittels n-Hexan war unbedingt einzuhalten.

Es war ausdrücklich nicht beabsichtigt, ausgesprochene Referenzlaboratorien für das vorliegende Messverfahren bevorzugt zur Teilnahme aufzufordern (die gäbe es in die Menge gar nicht), sondern vielmehr solche Routinelaboratorien für eine Teilnahme zu gewinnen, die mit dem vorliegenden Verfahren in der Praxis Erfahrung gesammelt haben.

Die drei Materialien PCB F90 125 (A), PCB WST 000 (B) und PCB LW 000 (C) wurden an alle Teilnehmer am 29. Oktober 2003 versandt. Die Dateneingabemaske und der Fragenkatalog zu den Geräteparametern und Messbedingungen sind in Anhang C.3 und C.4 zu finden. Alle Ergebnisse lagen zum Abgabetermin 30. Januar 2004 vor. Die Laboratorien erhielten eine Bestätigung über die Teilnahme am Ringversuch, deren Anlage mit den Einzelergebnissen eine Einschätzung der jeweils eigenen Ergebnisse im Vergleich zum Ringversuch zulässt (s. Anhang C.7). Grundsätzlich erfolgte jegliche Offenlegung von Ergebnissen des Ringversuches in anonymisierter Form.

Die nach ISO 5725 (Teil 2) [22] ermittelten statistischen Kenndaten wie Gesamtmittelwert, Wiederhol- und Vergleichsstandardabweichung sind in *Tabelle 10* zusammengefasst. Eine graphische und tabellarische Zusammenfassung der Einzelergebnisse aller Laboratorien ist Anhang C.5 zu entnehmen.

Gemäß ISO 5725 (Teil 2) sind gegebenenfalls zunächst Fälle von offensichtlich fehlerhaften Ergebnissen in Rücksprache mit den jeweiligen Laboratorien zu klären. Erst dann sind die Tests auf Ausreißer nach Cochran (signifikante Abweichung der höchsten Wiederholstreuung von den übrigen Wiederholstreuungen) und Grubbs (signifikante Abweichung des höchsten bzw. niedrigsten Labor-mittelwertes von den übrigen Labormittelwerten) jeweils für jedes Kongener und jedes Material durchzuführen. In der Regel wurden ein oder zwei Ausreißer identifiziert (*Tabelle 10*). Eindeutige technische Gründe waren in keinem Fall erkennbar; dennoch wurden alle Ausreißer vor Ermittlung von \bar{X} , S_R und S_L aus den Datensätzen entfernt. Dies erscheint gerechtfertigt, da bestimmte Laboratorien mehrfach abweichende Ergebnisse (= Ausreißer) berichtet haben und daher offenbar größere Probleme mit der PCB-Analytik an den vorliegenden Proben hatten.

Durchgehend deutlich zu hohe Ergebnisse berichtete das Laboratorium Nr. 17, dass als eines von zwei Teilnehmern nach eigenen Angaben auf ein Clean-up der Extrakte verzichtet hat (s. *Tab. C.5-1*, Anhang C). Diese systematischen Überbefunde spiegeln sich auch in der Zusammenstellung der z-scores und des relativen Abschneidens der Laboratorien (RLP, s. Anhang C) wider. Die „relative laboratory performance“ (RLP) stellt eine zusammenfassende Wertung der Laborergebnisse dar und wertet Abwei-

chungen nach oben und nach unten gleichwertig, d. h. konstant zu hohe Ergebnisse ergeben ebensolche RLP wie gleichgroße Abweichungen nach unten oder wechselnde Abweichungen in beiden Richtungen.

In Abb. 21 ist das Ergebnis einer Clusteranalyse nach dem Ward-Verfahren graphisch dargestellt. Grundlage sind die euklidischen Abstände zwischen den Laborergebnissen, ausgedrückt als RLP für alle sechs Kongenere über die drei Proben (Tabelle C.6-5, Anhang C) im 6-dimensionalen Raum (6 PCB-Kongenere). Im Dendrogramm benachbarte Laboratorien, die früh zu einem Cluster vereinigt werden, haben insgesamt ähnlichere Ergebnisse berichtet als weiter entfernte. Neben der deutlichen Abweichung der Ergebnisse von Labor Nr. 17 lassen sich Gruppen von Laboratorien erkennen, deren Ergebnisse über alle Proben und Kongenere relativ ähnlich sind. So erscheinen die Laboratorien 5, 8, 16 und 20, die neben Nr. 17 für einen großen Teil der Ausreißer verantwortlich sind als deutlich abgesetzte Gruppe. Die Laboratorien 6, 11, 15, 18, 22 berichten durchweg geringe oder mäßige Unterbefunde (z-scores < 0, s in Tab. C.6-2 bis C.6-4). Die Gruppe 9, 10, 12, 14, 19 weist ebenfalls eine Tendenz zu Unterbefunden auf, die jedoch nicht für alle Kongenere zu trifft. Die Laboratorien 23 und 24 zeigen überwiegend mäßige Unterbefunde mit kongenere-spezifischen Ausnahmen (z. B. Probe B, PCB 101 und PCB 138 bei allen Proben). Ergebnisse in beiden Richtungen mit einer Tendenz zu (in Einzelfällen stärkeren) stärkeren Überbefunden weisen die Laboratorien 1, 4, 7, 13, 21 auf, während die Nummern 2, 3, 33 überwiegend Überbefunde lieferten.

Die Ergebnisgraphiken (Anhang C, Tab. C.5-2) legen die Vermutung nahe, dass im Falle einiger Kongenere keine Normalverteilung der Labormittelwerte vorliegen könnte (PCB 138: Proben A und B sowie PCB 180: Alle Proben). Bei PCB 138, Probe A liegt scheinbar sogar eine zweigipfelige Verteilung vor.

Es lassen sich keine signifikanten Unterschiede zwischen der Verteilung der Mittelwerte derjenigen Laboratorien, die GC/MS (9) bzw. GC/ECD (15) eingesetzt haben, erkennen. Allenfalls erscheint erwähnenswert, dass die insgesamt zu Überbefunden neigende Gruppe 5, 8, 16, 20 sämtlich GC/ECD eingesetzt hat. Hier spiegelt sich die im ersten Ringversuch gemachte Beobachtung in abgeschwächter Form wider.

Insgesamt lässt sich jedoch konstatieren, dass eine Quantifizierung der hier interessierenden PCB-Kongenere mittels GC/ECD und GC/MS gleichermaßen möglich ist, und dass die Variabilität der Ergebnisse überwiegend auf die übrigen Teilschritte des Analysenganges wie Extraktion, Clean-up, Kalibrierung etc. zurückzuführen ist. Das gilt auch für PCB 52, dessen chromatographische Trennung von Tetrachlornaphthalin (s. Kapitel 6, Probe B) bei sorgfältiger Wahl der Geräteparameter durchaus möglich ist. Insbesondere erscheint der Einsatz von Trennsäulen mit 50-60 m Länge und geeigneter Trennphase unbedingt geboten.

Bei einem Vergleich der Wiederholstandardabweichungen S_r , wie sie im 2. Ringversuch ermittelt wurden (Tabelle 10) mit den im Rahmen der Homogenitätsstudien erhaltenen Streuungen der BAM an den gleichen Referenzmaterialien,

Tabelle 10
Ergebnisse des 2. Ringversuches nach ISO 5725, Teil 2

Probe	Kongenere	X [mg/kg]	S _R [mg/kg]	S _R rel. [%]	S _r [mg/kg]	S _r rel. [%]	X - 2 S _R [mg/kg]	X + 2 S _R [mg/kg]	n	Werte	Ausreißer	
											Typ B	Typ C
A	PCB28	0,109	0,036	33,38	0,012	10,92	0,03628	0,18204	22	44	1	0
B	PCB28	0,707	0,178	25,15	0,070	9,85	0,35155	1,06341	24	48	1	0
C	PCB28	0,570	0,158	27,76	0,038	6,65	0,25357	0,88638	23	46	2	0
A	PCB52	0,393	0,109	27,64	0,035	8,77	0,17574	0,61014	24	48	1	0
B	PCB52	0,552	0,117	21,22	0,054	9,75	0,31755	0,78568	22	44	1	2
C	PCB52	0,401	0,104	25,9	0,034	8,44	0,1931	0,60798	24	48	1	0
A	PCB101	2,888	0,447	15,49	0,161	5,56	1,99277	3,78244	24	48	1	0
B	PCB101	1,043	0,325	31,11	0,056	5,39	0,39414	1,69224	24	48	1	0
C	PCB101	0,760	0,164	21,58	0,055	7,23	0,43182	1,08772	24	48	1	0
A	PCB138	4,367	1,075	24,62	0,200	4,57	2,21691	6,51766	23	46	1	1
B	PCB138	1,051	0,285	27,09	0,074	7,02	0,48141	1,62007	23	46	1	1
C	PCB138	1,039	0,288	27,75	0,057	5,53	0,46232	1,61563	23	46	2	0
A	PCB153	4,877	0,676	13,85	0,209	4,29	3,52606	6,22829	23	46	0	2
B	PCB153	0,943	0,236	25,06	0,058	6,19	0,4704	1,41555	23	46	2	0
C	PCB153	0,937	0,135	14,39	0,041	4,42	0,66736	1,2066	23	46	1	1
A	PCB180	3,228	0,560	17,36	0,197	6,11	2,10694	4,34835	24	48	1	0
B	PCB180	0,417	0,126	30,17	0,032	7,61	0,1653	0,66844	23	46	2	0
C	PCB180	0,573	0,117	20,49	0,046	8,08	0,33818	0,80769	24	48	1	0

X: Gesamtmittelwert des Ringversuches
 S_R: Vergleichsstandardabweichung
 S_r: Wiederholstandardabweichung
 X ± 2 S_R: Grenzen für ±2 z-score auf Basis von X und S_R
 n: Anzahl der beteiligten Laboratorien

Ausreißer:
 Typ A: Einzelwertausreißer (Grubbs), entfällt hier, da weniger als 3 Wiederbestimmungen
 Typ B: Abweichende Mittelwerte (Grubbs)
 Typ C: Überhöhte Labor-Standardabweichung (Cochran)
 S_R rel.; S_r rel.: Relative S_R, S_r bezogen auf X

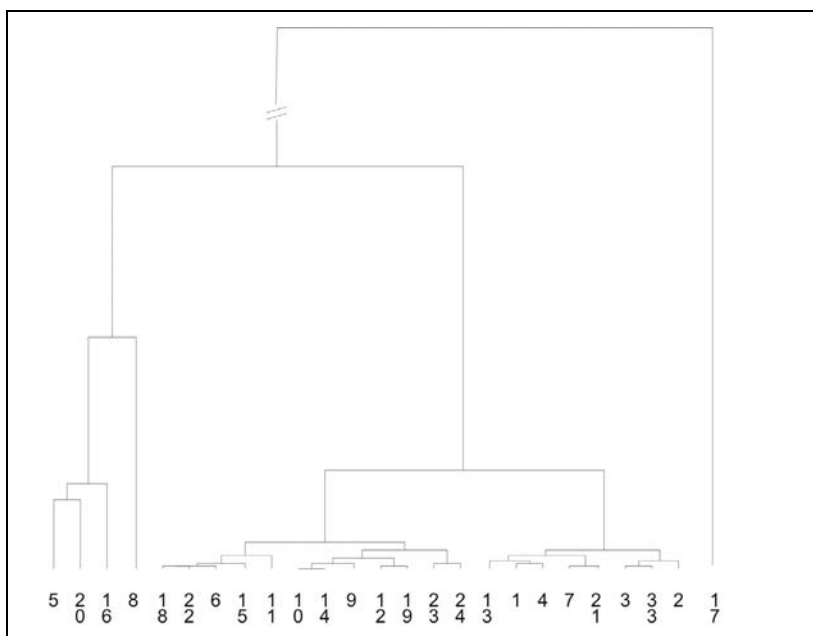


Abb. 21
Clusteranalyse der Ergebnisse des 2. Ringversuches (z-scores)

erscheinen sie weitgehend material- und kongenerunabhängig. Es besteht dabei der Verdacht, dass in vielen Fällen nicht die Ergebnisse aus zwei typischen Wiederbestimmungen, sondern zwei nahe am Labormittelwert liegende Ergebnisse berichtet wurden. Dies ist ein regelmäßig bei Ringversuchen gemachte Beobachtung und daher sollten die ermittelten S_r nicht überbewertet werden.

Vergleicht man die Werte für S_r weiterhin mit den Abschätzungen für die Gesamtunsicherheit einer Einzelbestimmung (s. Kapitel 6.8.3), so zeigt sich ebenfalls deutlich, dass die an Hand der reinen Wiederholbestimmungen nach ISO 5725 ermittelten Wiederholstandardabweichungen nicht die tatsächlichen Verfahrensstreuungen widerspiegeln.

Die relativen Vergleichsstandardabweichungen $S_{R, rel.}$ (= Vergleichsvariationskoeffizienten) sind in Abb. 22 im Vergleich zur sogenannten Horwitz-Kurve $S_{R, rel.}(\%) = 2^{0,5 \cdot \text{Log } C}$ dargestellt. C stellt dabei die Massenkonzentration (mg/kg) der einzelnen PCB in den Granulaten dar. Nach Horwitz

[23, 24] sind wie im $S_{R, rel.}$ über der durch die diese Kurve markierten Grenze zu erwarten. Für organische Analyte in komplexen Matrices werden im Allgemeinen empirische Kurven beobachtet, die über der originalen Version liegen, da hier die Vergleichsstandardabweichungen größer sind [23-25]. Insgesamt gruppieren sich im vorliegenden Fall die $S_{R, rel.}$ um eine empirische Kurve $S_{R, rel.}(\%) = 2^{0,6 \cdot \text{Log } C}$. Ähnliche Verhältnisse werden bei vielen organischen Analyten in Umweltmatrices beobachtet (z. B. Chlorpestizide, polyzyklische Aromaten).

Bei einer Einschätzung der ermittelten Präzisionsmaße S_r und S_r ist zu beachten, dass auch diese Kenndaten eine Unsicherheit aufweisen, deren Umfang von der Anzahl der beteiligten Laboratorien und der Anzahl der Wiederholbestimmungen abhängt. Nach ISO 5725 (Teil 1) [26] weisen die S_r im vorliegenden Fall eine Unsicherheit von 25-30 %, die S_r eine solche von 30-35 % auf. Näheres hierzu ist Anhang C.6 zu entnehmen.

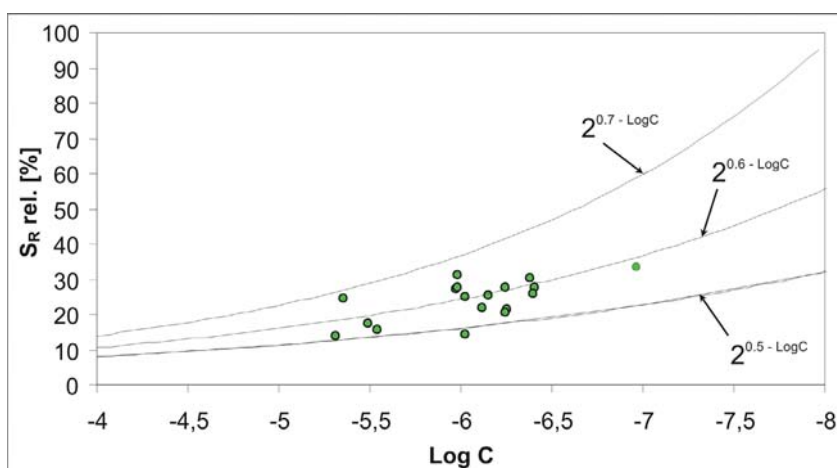


Abb. 22
Vergleichsstandardabweichungen und Horwitz-Kurve

9 Referenzverfahren und Normung

Das folgende Referenzverfahren stellt den Stand der Erfahrungen mit der Problematik an der BAM zum Zeitpunkt des Abschlusses des vorliegenden Projektes und zugleich den Beitrag zur internationalen Normung dar (s. 9.2).

9.1 Referenzverfahren für die Bestimmung von PCB in Kabelgranulaten

Verfahrensprinzip

Die Vorschrift beschreibt die Quantifizierung des Gehaltes an polychlorierten Biphenylen (PCB) in Kunststoffgranulaten wie sie beim Recycling von Altkabeln anfallen. Der Anwendungsbereich liegt zwischen 0,1 und 20 mg/kg bezogen auf die einzelnen Kongenere. Die Probenvorbereitung erfolgt durch fest-flüssig-Extraktion mit einem unpolaren Lösungsmittel. Die Extrakte werden über eine Kombinationssäule, bestehend aus Benzolsulfonsäure und Silicagel, gereinigt. Die analytische Bestimmung des PCB-Gehaltes erfolgt mittels GC/ECD unter Verwendung von PCB 209 als internem Standard oder mittels GC/MS unter Verwendung von PCB 209 oder den entsprechenden ¹³C-Isotopenstandards.

Störungen

In Gegenwart bestimmter Substanzgruppen wie polychlorierten Naphthalinen können Störungen bei Einsatz eines GC/ECD auftreten. Ebenfalls zu Störungen führende Substanzklassen wie Monomethyltetrachlordiphenylmethane und polychlorierte Terphenyle (PCT) wurden im Rahmen der Untersuchungen an Kabelgranulaten nicht gefunden.

Prüfmittel

Geräte

- Ultrazentrifugalmühle (15000 Umdrehungen pro Minute), die eine Mahlung unter Versprödung mit flüssigem Stickstoff zulässt
- Überkopfschüttler und Probenteiler
- 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
- Rotationsverdampfer
- Analysenwaage

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 Benzolsulfon-säure/Silicagel für die PCB-Analytik)
- PCB-Standardlösung, die mindestens die PCB-Kongenere 28, 52, 101, 153, 138, 180 enthält. Im interna-

tionalen 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 (bei Einsatz des Soxhlet-Verfahrens)
- PCB-freier Feinkies ca. 0,70-1,25 mm, mit Wasser und Aceton gereinigt (bei Einsatz der ASE)
- Spritzenfilter mit einer Porengröße von 0,45 µm

Mahlung des Granulates

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 Kabelgranulaten unvermeidlich.

Das zu analysierende Granulat 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. Sollen Teilmengen zurückgestellt oder weitergegeben werden, empfiehlt sich der Einsatz eines rotierenden Probenteilers.

Extraktion

In der vorliegenden Beschreibung wird von einer Einwaage von 4 g Kabelgranulat für eine Einzelbestimmung ausgegangen. Für homogenisierte Proben mit einer Kornobergrenze von 0,50 mm ist diese Menge nach Erfahrungen der BAM ausreichend. n-Hexan kann als Extraktionsmittel ohne Einfluss auf das Ergebnis durch Cyclohexan oder Petrolether (60-80 °C) ersetzt werden. Gegebenenfalls sind Extrakte durch Einengen aufzukonzentrieren.

Soxhlet-Methode

4 g der Probe werden in eine vorab mit n-Hexan 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 ml n-Hexan 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, so dass die Konzentration des ISTD in Probenextrakt der Konzentration des ISTD in den Kalibrierlösungen entspricht. Alternativ zum klassischen Soxhletverfahren können moderne Varianten wie z. B. Soxtherm oder das Wirbelschichtverfahren eingesetzt werden.

ASE-Methode

4 g Kabelgranulat werden in eine Zelle mit einem Volumen von 11 cm³ bzw. 22 cm³ eingewogen (abhängig von der Schüttdichte des Granulats). Feinkörnige Granulate mit größeren Anteilen < 250 µm, wie sie nach Mahlung 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 zum Granulat in die Zelle gegeben. Die Extraktion wird mit n-Hexan bei 80 °C und 140 bar (10 Minuten statische Phase, 2 Zyklen, 100 % Flush) durchgeführt.

Ultraschallunterstützte Extraktion

4 g Kabelgranulat werden in einen dicht verschließbaren Erlenmeyerkolben (100 ml) eingewogen, mit 40-50 ml n-Hexan 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 n-Hexan auf die Probe gegeben und nochmals mindestens 30 min bei 40 °C im Ultraschallbad behandelt. Beide Extrakte werden vereinigt.

Clean-up

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

Anmerkung:

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

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.

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: 3,0 ml/min)
Make-up: Stickstoff

Injektor: split/splitless (splitless-Mode)

Injektortemperatur: 250 °C

Injektionsvolumen: 1 µl

Detektor: ECD

Detektortemperatur: 350 °C

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

Trennung von problematischen Kongeneren und Störkomponenten:

PCB 28 und PCB 31 sollten unter den eingesetzten Bedingungen voneinander getrennt werden. Dies ist vor Durchführung der Analysen zu verifizieren. Die Trennung von PCB 52 und polychlorierten Naphthalinen ist unter den angegebenen Bedingungen auf einer 50 m Säule vom Typ HT-8 möglich. Ebenso lassen sich PCB 138 von PCB 163 sowie PCB 118 von PCB 149 unter den angegebenen Bedingungen trennen. Gegebenenfalls ist das chromatographische System auf Basis des oben genannten Vorschlages zu optimieren. In Gegenwart von polychlorierten Naphthalinen ist mit Trennproblemen bei PCB 101 zu rechnen. Hier können sich Überbefunde bei Einsatz von GC/ECD ergeben. Störeinflüsse auf die Quantifizierung von PCB 18, 31, 44, 118, 149, und 194 durch polychlorierte Naphthaline wurde im Rahmen dieses Projektes nicht untersucht. Tetrabromdiphenylether (BDE 47) kann in Kabelummantelungen enthalten sein und die Quantifizierung von PCB 180 stören. Eine Trennung der beiden Verbindungen sollte auf einer geeigneten 60 m Säule gelingen.

GC/MS:

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

Es wird empfohlen, die ¹³C-Isotopen-Standards dem Extrakt vor dem Clean-up zuzusetzen. Damit lässt sich eine Konzentrationsänderung der PCB ab diesem Punkt des Analysenganges auffangen¹.

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

Folgende GC-Bedingungen werden empfohlen:

Trennsäule: HT-8 (50 m x 0,22 mm ID x 0,25 µm Filmdicke) oder vergleichbare Spezifikation

Trägergas: Helium (konstanter Fluss: 1,0 ml/min), Make-up: Stickstoff

Injektor: split/splitless (splitless-Mode)

Injektortemperatur: 250 °C

Injektionsvolumen: 1 µl

Detektor: MS

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

Angabe der Ergebnisse

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

¹ Ein Zusatz zur Probe vor der Extraktion ist zu kostenintensiv und unzweckmäßig, da die nativen PCB in die Matrix eingebunden sind und ein anderes Extraktionsverhalten als die dotierten Isotopen-Standards erwarten lassen.

Kongener	m/z (native PCB)	m/z (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

dokumentieren. Die Messergebnisse werden einzeln für die genannten 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 die Behandlungen solcher Fälle 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.

9.2 Internationale Normung

Im Frühjahr 2003 erfolgte eine erste Mitteilung des aktuellen Standes der Arbeiten zum vorliegenden Projekt an den CEN 292 WG 5 „Characterisation of waste“:

Current state of experience with the determination of PCB in cable covering at BAM

Currently, at BAM methods for the determination of polychlorinated biphenyls (PCB) in ground cable covering are elaborated firstly to review the state of the art among field laboratories and secondly aiming at the validation of a reference method for field laboratories. So far, investigations focused on the application of different extraction methods such as accelerated solvent extraction (ASE), sonication extraction, shaking extraction and the Soxhlet procedure in combination with different solvents such as hexanen and solvent mixtures (hexane/acetone).

At this point no significant differences between ASE, sonication extraction and the Soxhlet procedure have been observed. The application of acetone has been observed to yield higher and better repeatable PCB recoveries in homogeneity studies. However, the application of ASE in connection with polar solvent mixtures such as hexane/acetone is to be avoided as dissolved polymers may block the pressure capillaries. On the other hand, the combination of ASE with an unpolar solvent such as hexane may result in problems with the reproducibility of the contents of higher chlorinated PCB (congeners 138, 153, 180) arising probably from the particle size distribution.

Acetone in the solvent mixture dissolves parts of the plastic matrix leads to precipitation on the glassware which complicates sample extraction and clean-up. Generally, a clean-up is inevitable and preferably to be carried out with benzenesulfonic acid/silica gel cartridges specifically available for the determination of PCB.

It needs still to be investigated more closely to what extent the effects of solvent polarity are due to the range of particle sizes of the respective sample. Consequently, the protocols for reference material production and sample preparation in routine analysis by field laboratories will prescribe the grinding procedure and the upper particle size limit. This should lead to a method that allows to use hexane as extraction solvent.

An orientating interlaboratory comparison on the determination of PCB congeners 28, 52, 101, 138, 153 and 180 was organised by BAM in 2002. The Soxhlet procedure with hexane was suggested as extraction method, however, laboratories were encouraged to additionally employ their own procedures. No significantly different consensus means between groups employing unpolar and polar solvents were observed. Diverging laboratory results were largely observed in cases when either clean-up or the application of an appropriate internal standard has been omitted. Coefficients of variation between laboratory means were between 30 and 50% for congeners 101, 138, 153 and 180 at contents between 3 and 18 mg/kg and between 40 and 70 % for congeners 28 and 52 at contents between 0.15 and 1.0 mg/kg. On basis of this intercomparison, no final suggestion for a reference procedure has been made and the participants of this intercomparison will be informed about the proceeding of CEN 292 WG 5 standardisation in this area.

A second intercomparison with selected laboratories aimed at the validation of a reference method in accordance with the progress in CEN 292 WG 5 will be organised in 2003/2004. The results will be made available to CEN 292 WG 5.

Die betreffenden Mitarbeiter der BAM werden beim Fortgang der Normung in den entsprechenden Gremien im Sinne des hier entwickelten Verfahrens über den Abschluss des vorliegenden Projektes hinaus auf Basis des abschließend validierten Referenzverfahrens (Kapitel 9.1) mitarbeiten. Zum Zeitpunkt der Fertigstellung dieses Berichtes (Dezember 2004) war bereits eine entsprechende CEN-Normausschusssitzung für Februar 2005 geplant.

Literatur

- [1] Verordnung über die Entsorgung polychlorierter Biphenyle (PCB), polychlorierter Terphenyle (PCT) sowie halogenierter Monomethyldiphenylmethane (PCB/PCT – Abfallverordnung – PCBAbfallV) vom 26. Juni 2000, BGBl. I 2000 Nr. 28, s. 932
- [2] Stockholm Convention on persistent organic pollutants (POPs) www.pops.int
- [3] Umweltberatung Bayern: Fachinformation „Umwelt und Gesundheit“ Polychlorierte Biphenyle (PCB) www.bayern.de/lfu/umwberat/data/chem/stoff/pcb_1995.htm
AMAP Assessment 2002: Persistent Organic Pollutants in the Arctic. Arctic Monitoring and Assessment Programme 2004, ISBN 82-7971-019-1
- [4] S. Sakai, S. Urano, H. Takatsuki
Leaching behaviour of PCBs and PCDDs/DFs from some waste materials. *Waste Management* (2000) **20**, 241-247
- [5] Stoffbericht Polychlorierte Biphenyle (PCB) Herausgeber: Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Griesbachstr. 1, 76185 Karlsruhe (1995) www.xfaweb.baden-wuerttemberg.de/alfaweb/print/tba16.pdf
- [6] Landesinstitut für Bauwesen des Landes NRW – PCB in Gebäuden – Nutzerleitfaden Ministerium für Städtebau und Wohnen, Kultur und Sport des Landes Nordrhein-Westfalen, Theaterplatz 14, 52062 Aachen (2003) www.pcb-sanierung.nrw.de/pcb.pdf
- [7] US-Environmental Protection Agency (EPA) www.epa.gov/toxteam/pcbld/download/pcb_name.pdf
- [8] W. Giger
Polychlorierte Biphenyle: 25 Jahre „klassische“ Umweltchemikalien. *GAIA* **1** (1992) 50-53
- [9] P.Y. Liu, M. H. Zheng, B. Zhang und X. B. Xu
Mechanism of PCBs formation from the pyrolysis of chlorobenzenes. *Chemosphere* (2001) **43**, 783-785
- [10] A. M. H. van der Veen, D. A. G. Nater
Sample preparation from bulk samples: An overview. *Fuel Processing Technology* (1993) **36**, 1-7
- [11] M. Alaei, S. Backus, C. Cannon
Potential interference of PBDEs in the determination of PCBs and other organochlorine contaminants using electron capture detection. *J. Sep. Sci.* (2001) **24**, 465-469
- [12] DIN 32645 – Nachweis-Erfassungs- und Bestimmungsgrenze – Ermittlung unter Wiederholbedingungen (Mai 1994)
- [13] EURACHEM/CITAC Guide No. 4 – Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement (2nd Edition, 2000)
- [14] ISO/DIS 13528 (2003): Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons
- [15] ISO Guide 35 – certification of reference materials – General and statistical principles. Unter Revision. ISO, Genf
- [16] BCR Information (2002): Guidelines for Feasibility Studies on Certified Reference Materials. European Commission, Directorate-General for Research, EUR 20574
- [17] L. Sachs,
Angewandte Statistik. Springer-Verlag Berlin
- [18] A. Lamberty, H. Schimmel, J. Pauwels
The study of the stability of reference materials by isochronous measurements. *Fres. J. Anal. Chem.* (1998) 360:359:361
- [19] G. Bonas, M. Zervou, T. Papaeoannou, M. Lees
“SoftCRM”: A new Software for the Certification of Reference Materials. *Accred. Qual. Assur.* (2003) **8**, 101-107. Programm erhältlich unter: www.eie.gr/iopc/softcrm/
- [20] J. Kelm
High Resolution NMR Spectroscopy for the Determination of Elastomers, Blends and Thermoplastic Elastomers Carbon and Proton NMR Spectra Catalogue, BAM Forschungsbericht 213 (1995), ISBN 3-89429-975-4
- [21] M. Wilhelm, M. Neidhöfer, St. Spiegel, H.-W. Spiess,
A Collection of Solid-state ¹³C-CP/MAS NMR spectra of common polymers. *Macromol. Chem. Phys.* (1999) **200**, 2205-2207
- [22] ISO 5725 – Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen. Teil 2: Ein grundlegendes Verfahren für die Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision von festgelegten Messverfahren (1994)
- [23] W. Horwitz
Evaluation of Analytical Methods Used for Regulation of Food and Drugs. *Anal. Chem.* (1982) **54**, 67A-76A
- [24] K. W. Boyer, W. Horwitz, R. Albert, Interlaboratory Variability in Trace Element Analysis, *Anal. Chem.* (1985) **57**, 454-459
- [25] R. Becker, M. Koch, S. Wachholz, T. Win
Quantification of total petrol hydrocarbons (TPH) in soil by IR-spectrometry and gas chromatography – conclusions from three proficiency testing rounds, *Accred. Qual. Assur.* (2002) **7**, 286-289
- [26] ISO 5725 – Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen. Teil 1: Allgemeine Grundlagen und Begriffe (1997)

Abkürzungen

ANOVA	Varianzanalyse	LUFA	Landwirtschaftliche Forschungs- und Untersuchungsanstalt
ASE™	Accelerated solvent extraction (Beschleunigte Lösungsmittelextraktion)	MS	Massenspektrometer, Massenspektrometrie
BAM	Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung	MW	Mittelwert
BCR	Europäisches Büro für Referenzmaterialien (Bureau Communautaire de Référence)	m/z	Massen-Ladungs-Verhältnis
BG	Bestimmungsgrenze	NIST	National Institute of Standards and Technology (USA)
BMWA	Bundesministerium für Wirtschaft und Arbeit	NG	Nachweisgrenze
CEN	Europäisches Komitee für Standardisierung	PCB	Polychlorierte Biphenyle
CITAC	The Cooperation on International Traceability in Analytical Chemistry	PCT	Polychlorierte Terphenyle
CRM	Certified Reference Material	rel. STABW	relative Standardabweichung
DIN	Deutsche Industrienorm, Deutsches Institut für Normung e.V.	RSD	Relative Standard Deviation (relative Standardabweichung)
DG	Messdurchgang	SD	Standard Deviation (Standardabweichung)
ECD	Elektroneneinfangdetektor	S_r	Wiederholstandardabweichung (Ringversuch)
EU	Europäische Gemeinschaft	S_R	Vergleichsstandardabweichung (Ringversuch)
EURACHEM	Europäische Organisation zu Förderung der Qualität analytisch-chemischer Messungen	S_r rel.	Relative Wiederholstandardabweichung (Wiederholvariationskoeffizient)
EN	Europäische Norm	S_R rel.	Relative Vergleichsstandardabweichung (Vergleichsvariationskoeffizient)
F	Prüfgröße des F-Testes auf Varianzgleichheit	STABW	s. SD
F_{crit}	Kritischer Wert für F	s_{bb}	Streuung von Gehalten zwischen den Einzelproben eines Referenzmaterials
GC	Gaschromatographie	u	Unsicherheit
ISO	Internationale Organisation für Standardisierung	US	Ultraschall
IS, ISTD	Interner Standard	Vr rel.	Wiederholvariationskoeffizient
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry	VR rel.	Vergleichsvariationskoeffizient
		VDM	Verein Deutscher Metallhändler
		X	Gesamtmittelwert eines Ringversuches

Anhang A, Materialien

A.1 Statistische Homogenisierung und Konfektionierung

Das hier eingesetzte „Cross-riffling“-Verfahren liefert eine vorab festgelegte Anzahl an gleichartigen Einzelproben mit einer engen Variationsbreite bei der Füllmenge, wenn das zu konfektionierende Material eine ausreichende Rieselfähigkeit aufweist.

Sollte diese Voraussetzung – anders als in den hier interessierenden Fällen – nicht vorliegen, stehen der BAM weitere Verfahren, die auf anderen physikalischen Prinzipien beruhen, zur Verfügung.

Das Qualitätsmanagementsystem der BAM sieht die detaillierte Dokumentation aller Schritte im Verlauf einer Homogenisierung und Konfektionierung fester Referenzmaterialien vor. Zur Dokumentation wird nachstehendes Formular vom entsprechenden Sachbearbeiter verwendet.

Die Angaben zu den verarbeiteten Materialmengen, der Schüttdichte, eventl. Handhabungsverlusten und den Streuungen während der verschiedenen Probenentnahmen ergeben eine erste Einschätzung der Güte des Verfahren am betreffenden Material und sind für Planung weiterer Materialien hilfreich. Bisher liegen umfangreiche Erfahrungen mit Böden, Sedimenten, Klärschlamm, Baustoffen, Holz, Pflanzenmaterial und Kunststoffen vor.

An Hand der Daten in der Probentabelle lässt sich jede Einzelprobe zusätzlich zur Beschriftung durch ihr Gewicht identifizieren und ermöglicht eine Kontrolle der Massensstabilität der Proben während längerer Lagerzeiten. Die relative Standardabweichung (rel. Stabw.) der Füllmenge der Einzelproben liegt in der Größenordnung von 1 % und ist ein typisches Ergebnis für eine erfolgreiche Konfektionierung.

Tabelle A.1-1
Protokoll der statistischen Homogenisierung am Beispiel eines der Materialien

Material: <input type="text" value="PCB WST 000"/>		Ausgangsmenge [g]:		Tara <input type="text"/>	Bearbeiter: <input type="text" value="Weißenberg"/>		
6 h am Röhrenradmischer am: <input type="text" value="05.06.2003"/>				Brutto <input type="text"/>	von: <input type="text" value="10.06.2003"/>		
Schüttdichte D(0) (locker): <input type="text" value="0,56"/> ergibt Liter: 14,6				Netto <input type="text" value="8153,2"/>	bis: <input type="text" value="11.06.2003"/>		
Schüttdichte D(k) (geklopft): <input type="text" value="0,71"/> ergibt Liter: 11,5							
Klopfeffekt [%]		127,1					
		groß:	klein:				
Anzahl der Trichterfüllungen gemäß D(0):		1,6	8,1				
Anzahl der Trichterfüllungen gemäß D(k):		1,3	6,4				
Volumen des Beschickungstrichters:		10 Liter	2 Liter				
Beginn Riffling 1-10: <input type="text" value="10.06.2003"/>		Beginn Cross riffling: <input type="text" value="10.06.2003"/>					
Massen der Teilmengen 1 - 10 (Tara mit Deckel)				Massen der Teilmengen A - J (Tara mit Deckel)			
Nr.	Tara	Brutto	Netto	Nr.	Tara	Brutto	Netto
1	351,86	1161,27	809,41	A	351,96	1164,93	812,97
2	351,42	1167,59	816,17	B	351,56	1165,12	813,56
3	352,24	1165,11	812,87	C	352,46	1165,73	813,27
4	351,29	1160,41	809,12	D	351,40	1164,54	813,14
5	351,62	1169,66	813,04	E	351,66	1164,78	813,12
6	345,19	1142,62	797,43	F	345,24	1158,06	812,82
7	345,19	1173,55	828,36	G	345,28	1158,90	813,62
8	345,79	1150,73	804,94	H	345,83	1157,58	811,75
9	347,69	1176,32	828,63	I	347,74	1161,38	813,64
10	353,09	1168,67	815,58	J	353,18	1166,46	813,28
Netto-Summe [g]			8140,55	Netto-Summe [g]			8131,17
Masseverlust [g]			12,65	Masseverlust [g]			9,38
dgl. in [%]			0,16	dgl. in [%]			0,12
Mittelwert [g]			814,06	Mittelwert [g]			813,12
STABW [g]			9,20	STABW [g]			0,55
rel.STABW [%]			1,13	rel.STABW [%]			0,07

Tabelle A.1-2
 Dokumentation der Einzelproben eines Materials (Beispiel)

Konfektionierung des Materials:								Kabelgranulat PCB WST 000				Bearbeiter: Weissenberg			
200 Einzelproben								PCB WST 000 - 001 bis 200				von: 10.06.03 bis: 11.06.03			
Ausgangsmasse (Summe Cross riffling A-J):								8131,17							
Nr.	Tara	Brutto	Netto	Nr.	Tara	Brutto	Netto	Nr.	Tara	Brutto	Netto	Nr.	Tara	Brutto	Netto
1	111,91	152,16	40,25	26	112,05	152,30	40,25	51	109,13	149,69	40,56	76	109,64	150,59	40,95
2	111,73	152,16	40,43	27	111,60	152,22	40,62	52	109,03	149,43	40,40	77	108,13	148,93	40,80
3	111,66	152,24	40,58	28	112,05	152,55	40,50	53	110,66	150,84	40,18	78	109,55	150,02	40,47
4	111,78	152,47	40,69	29	111,66	152,13	40,47	54	116,51	156,84	40,33	79	111,74	153,03	41,29
5	111,91	152,30	40,39	29	111,88	152,57	40,69	55	109,30	149,90	40,60	80	112,01	152,89	40,88
5	111,73	152,10	40,37	31	111,64	152,22	40,58	56	116,52	157,16	40,64	81	109,26	148,87	39,61
7	112,05	152,48	40,43	32	111,69	152,22	40,53	57	109,08	149,35	40,27	82	112,06	152,05	39,99
8	111,66	152,33	40,67	33	104,18	144,68	40,50	58	109,14	149,52	40,38	83	111,66	151,51	39,85
9	111,96	152,29	40,33	34	114,95	155,35	40,40	59	108,86	149,58	40,72	84	112,13	152,13	40,00
10	111,91	152,39	40,48	35	111,04	151,65	40,61	60	114,96	155,74	40,78	85	111,66	151,83	40,17
11	111,68	151,68	40,00	36	109,50	150,14	40,64	61	109,12	149,56	40,44	86	111,58	151,39	39,81
12	111,71	151,74	40,03	37	108,87	149,39	40,52	62	110,47	150,72	40,25	87	111,82	151,69	39,87
13	112,05	152,25	40,20	38	109,54	150,41	40,87	63	108,97	149,55	40,58	88	111,99	151,76	39,77
14	111,85	152,05	40,20	39	108,62	149,35	40,73	64	113,24	154,03	40,79	89	111,72	151,30	39,58
15	112,32	152,21	39,89	40	109,25	149,97	40,72	65	109,20	149,43	40,23	90	112,19	152,22	40,03
16	112,22	152,58	40,36	41	109,10	149,42	40,32	66	114,99	155,27	40,28	91	112,03	152,59	40,56
17	111,80	152,72	40,92	42	110,74	151,44	40,70	67	109,29	149,91	40,62	92	112,01	152,52	40,51
18	111,90	152,22	40,32	43	109,27	149,93	40,66	68	109,15	149,95	40,80	93	111,88	152,26	40,38
19	111,91	151,75	39,84	44	109,44	149,89	40,45	69	113,04	153,56	40,52	94	112,05	152,41	40,36
20	111,90	152,07	40,17	45	109,02	149,62	40,60	70	109,05	150,08	41,03	95	112,19	152,62	40,43
21	112,20	153,05	40,85	46	110,24	150,62	40,38	71	110,00	150,12	40,12	96	112,19	152,81	40,62
22	112,25	153,02	40,77	47	109,02	149,69	40,67	72	110,33	150,32	39,99	97	111,85	152,47	40,62
23	111,87	152,69	40,82	48	115,57	155,94	40,37	73	110,44	150,81	40,37	98	112,02	152,69	40,67
24	112,06	153,09	41,03	49	110,84	151,30	40,46	74	109,57	150,24	40,67	99	111,74	152,52	40,78
25	112,12	152,47	40,35	50	109,07	149,52	40,45	75	111,71	152,55	40,84	100	109,63	150,49	40,86

Konfektionierung des Materials: Kabelgranulat PCB WST 000 (Fortsetzung)

Nr.	Tara	Brutto	Netto	Nr.	Tara	Brutto	Netto	Nr.	Tara	Brutto	Netto	Nr.	Tara	Brutto	Netto	
101	111,61	152,87	41,26	126	109,78	149,89	40,11	151	108,92	149,87	40,95	176	108,65	149,09	40,44	
102	111,81	152,63	40,82	127	109,70	149,90	40,20	152	109,47	150,24	40,77	177	109,49	150,29	40,80	
103	111,83	152,58	40,75	128	109,74	149,74	40,00	153	109,63	150,13	40,50	178	106,37	147,08	40,71	
104	111,72	152,50	40,78	129	109,76	149,77	40,01	154	109,86	150,46	40,60	179	108,31	148,63	40,32	
105	112,20	152,72	40,52	130	109,65	149,86	40,21	155	109,86	150,49	40,63	180	109,31	149,93	40,62	
106	109,86	150,48	40,62	131	109,50	150,81	41,31	156	109,51	150,16	40,65	181	109,98	150,18	40,20	
107	108,89	149,78	40,89	132	109,50	150,80	41,30	157	110,07	150,88	40,81	182	108,68	149,37	40,69	
108	109,18	149,69	40,51	133	109,68	150,47	40,79	158	109,06	150,12	41,06	183	108,59	148,92	40,33	
109	109,06	149,46	40,40	134	109,69	151,18	41,49	159	109,84	150,55	40,71	184	109,11	149,59	40,48	
110	111,86	152,62	40,76	135	109,68	150,72	41,04	160	109,75	150,48	40,73	185	110,91	151,68	40,77	
111	109,85	150,07	40,22	136	109,75	150,77	41,02	161	109,11	149,45	40,34	186	109,09	149,78	40,69	
112	109,75	149,96	40,21	137	109,67	150,54	40,87	162	109,46	150,05	40,59	187	109,01	149,53	40,52	
113	109,78	149,82	40,04	138	109,50	150,41	40,91	163	109,85	150,26	40,41	188	108,92	149,21	40,29	
114	109,69	150,06	40,37	139	109,79	150,71	40,92	164	108,83	149,65	40,82	189	111,74	152,41	40,67	
115	109,56	149,78	40,22	140	109,61	150,95	41,34	165	110,23	151,12	40,89	190	111,95	152,54	40,59	
116	109,93	149,95	40,02	141	109,07	149,65	40,58	166	110,34	151,18	40,84	191	111,98	152,69	40,71	
117	109,52	149,74	40,22	142	109,69	150,28	40,59	167	109,04	149,66	40,62	192	112,23	153,29	41,06	
118	109,78	150,13	40,35	143	108,93	149,38	40,45	168	109,25	149,70	40,45	193	112,30	153,05	40,75	
119	109,39	149,73	40,34	144	109,62	150,40	40,78	169	109,55	149,93	40,38	194	112,03	152,40	40,37	
120	109,77	150,19	40,42	145	108,72	149,51	40,79	170	110,49	151,25	40,76	195	112,17	152,88	40,71	
121	109,61	149,47	39,86	146	109,07	149,76	40,69	171	110,35	150,76	40,41	196	111,69	152,71	41,02	
122	109,94	149,73	39,79	147	108,69	149,28	40,59	172	108,53	149,02	40,49	197	111,77	152,25	40,48	
123	109,56	149,55	39,99	148	110,61	151,23	40,62	173	108,73	149,07	40,34	198	112,13	152,57	40,44	
124	109,68	149,80	40,12	149	108,35	148,80	40,45	174	108,86	149,53	40,67	199	111,88	152,71	40,83	
125	109,87	150,21	40,34	150	110,34	151,28	40,94	175	110,24	151,03	40,79	200	112,22	152,93	40,71	
Masseverlust [g]											26,63		Netto-Summe [g]		8104,54	
dgl in %											0,3		Mittelwert [g]		40,52	
													STABW [g]		0,33	
													rel.STABW [%]		0,8	

A.2 Homogenitätsstudien

A.2.1 Allgemeines

Nachfolgend sind die Einzelergebnisse zu den Homogenitätsuntersuchungen an den im Rahmen dieses Projektes entwickelten Referenzmaterialien aufgelistet. Für die Probenextraktion ist die beschleunigte Lösungsmittelextraktion (ASE) auf Grund des hohen Probendurchsatzes bei vergleichsweise geringem Lösungsmittelverbrauch den anderen gängigen Verfahren überlegen. In allen Fällen wird jede Einzelprobe an vier aufeinanderfolgenden Tagen (Durchgängen) je einmal extrahiert. Die gaschromatographische Bestimmung der PCB erfolgte nach Abschluss aller Extraktionen mit dem in Kapitel 6 beschriebenen Verfahren (GC/ECD) unter Wiederholbedingungen. Die Angaben bedeuten im Einzelnen:

Probe:	Bezeichnung der verwendeten Einzelproben
I. DG IV DG:	Analysendurchgänge 1 bis 4 jeweils an allen Einzelproben zeitnah
Mittelwert:	Arithmetischer Mittelwert aus den Durchgängen 1 bis 4
Varianz:	Varianz der Ergebnisse aus den Durchgängen 1 bis 4
RSD:	Relative Standardabweichung der Ergebnisse aus den Durchgängen 1 bis 4

Zur Bewertung werden die Messergebnisse einer einfaktoriellen Varianzanalyse (analysis of variance, 1-way ANOVA) unterworfen. Entscheidend ist das Ausmaß der

Gesamtstreuung im Verhältnis zum analysentechnisch Machbaren bzw. zu der Streuung, die das zur Verfügung stehende Verfahren aufweist. Das Verhältnis der entsprechenden mittleren Quadratsummen ergibt die Prüfgröße F , die mit dem kritischen Wert F_{crit} verglichen wird. Ist $F > F_{crit}$ ist die Null-Hypothese, dass auf dem gewählten Niveau (hier: 95%) keine signifikant unterschiedlichen PCB-Gehalte zwischen den Einzelproben vorliegen, zurückzuweisen. Die Quadratwurzeln der mittleren Quadratsummen ergeben die jeweiligen Streuungen „innerhalb“ und „zwischen“ den Proben.

A.2.2 Material PCB F90 125

Extraktionsmethode: ASE. 80 °C/140 bar, 10 min. statische Phase, 2 Zyklen, 100 % Flush, zweimalig durch Neustart (d. h. insges. 4 Zyklen), n-Hexan. 500 µl ISTD-1 Lsg. (44,59 ng PCB 209/ml) werden auf das Granulat (4 g) in die Zelle gegeben. 400 µl des Extraktes (insgesamt 40 ml) werden auf eine PCB-N-Kartusche gegeben, mit 3 ml n-Hexan in einen 5 ml Messkolben eluiert und danach mit n-Hexan bis zur Marke aufgefüllt.

Extraktionsreihenfolge der Proben:

I. Durchgang:	B 2, B 15,, B 70, B 79
II. Durchgang:	B 79, B 70,, B 15, B 2
III. Durchgang:	B 2, B 15,, B 70, B 79
IV. Durchgang:	B 79, B 70,, B 15, B 2

Material: PCB F90 125, PCB 28, Werte in mg/kg

Material: PCB F90 125, PCB 28, Werte in mg/kg

Probe	I. DG	II. DG	III. DG	IV. DG	Mittelwert [mg/kg]	Varianz	RSD [%]
B 2	0,0693	0,0696	0,0658	0,0678	0,0681	2,9495E-06	2,52
B 15	0,0691	0,0714	0,0687	0,0645	0,0684	8,3716E-06	4,23
B 20	0,0651	0,0686	0,0659	0,0667	0,0666	2,2525E-06	2,25
B 30	0,0624	0,0626	0,0735	0,0685	0,0668	2,8286E-05	7,96
B 45	0,0678	0,0637	0,0662	0,0698	0,0669	6,7654E-06	3,89
B 60	0,0655	0,0636	0,0627	0,0636	0,0639	1,3213E-06	1,80
B 70	0,0746	0,0656	0,0671	0,0648	0,0680	2,0183E-05	6,61
B 79	0,0678	0,0657	0,0701	0,0679	0,0679	3,3122E-06	2,68

ANOVA

Streuungs- ursache	Quadrat- summen (SS)	Freiheits- grade (df)	Mittlere Quadratsumme (MS)	Prüfgröße (F)	P-Wert	Kritischer F-Wert
Zwischen den Proben	6,0705E-05	7	8,6722E-06	0,94466001	0,491716	2,42263098
Innerhalb der Proben	0,00022033	24	9,1802E-06			
Gesamt	0,00028103	31				

Material: PCB F90 125, PCB 52, Werte in mg/kg

Probe	I. DG	II. DG	III. DG	IV. DG	Mittelwert [mg/kg]	Varianz	RSD [%]
B 2	0,317	0,347	0,326	0,333	0,331	0,0001551	3,77
B 15	0,312	0,335	0,337	0,352	0,334	0,00026481	4,87
B 20	0,318	0,335	0,339	0,324	0,329	9,6267E-05	2,98
B 30	0,305	0,337	0,332	0,326	0,325	0,00019269	4,27
B 45	0,333	0,327	0,324	0,355	0,335	0,00020145	4,24
B 60	0,307	0,327	0,310	0,338	0,320	0,00020727	4,49
B 70	0,346	0,312	0,331	0,329	0,330	0,00018699	4,15
B 79	0,326	0,318	0,332	0,344	0,330	0,000123	3,37

ANOVA

Streuungs- ursache	Quadrat- summen (SS)	Freiheits- grade (df)	Mittlere Quadratsumme (MS)	Prüfgröße (F)	P-Wert	Kritischer F-Wert
Zwischen den Proben	0,00059417	7	8,4881E-05	0,47557087	0,842638	2,42263098
Innerhalb der Proben	0,00428358	24	0,00017848			
Gesamt	0,00487775	31				

Material: PCB F90 125, PCB 101, Werte in mg/kg

Probe	I. DG	II. DG	III. DG	IV. DG	Mittelwert [mg/kg]	Varianz	RSD [%]
B 2	2,621	2,650	2,607	2,644	2,630	0,0003954	0,76
B 15	2,594	2,724	2,577	2,572	2,617	0,005156	2,74
B 20	2,576	2,685	2,621	2,623	2,626	0,00202521	1,71
B 30	2,598	2,549	2,684	2,615	2,611	0,00310094	2,13
B 45	2,643	2,493	2,601	2,713	2,613	0,00847039	3,52
B 60	2,596	2,493	2,566	2,579	2,559	0,00206184	1,77
B 70	2,638	2,610	2,655	2,563	2,617	0,00163765	1,55
B 79	0,326	0,318	0,332	0,344	2,603	0,000552	0,90

ANOVA

Streuungs- ursache	Quadrat- summen (SS)	Freiheits- grade (df)	Mittlere Quadratsumme (MS)	Prüfgröße (F)	P-Wert	kritischer F-Wert
Zwischen den Proben	0,01386982	7	0,0019814	0,67741735	0,689411	2,42263098
Innerhalb der Proben	0,07019849	24	0,00292494			
Gesamt	0,08406831	31				

Material: PCB F90 125, PCB 153, Werte in mg/kg

Probe	I. DG	II. DG	III. DG	IV. DG	Mittelwert [mg/kg]	Varianz	RSD [%]
B 2	3,973	4,008	3,962	3,984	3,982	0,0003947	0,50
B 15	3,936	4,093	3,921	3,894	3,961	0,00807022	2,27
B 20	3,919	4,032	3,991	3,942	3,971	0,00257914	1,28
B 30	3,910	3,847	4,028	3,961	3,937	0,00588075	1,95
B 45	3,983	3,756	3,929	4,086	3,938	0,01906425	3,51
B 60	3,873	3,755	3,879	3,888	3,849	0,00394365	1,63
B 70	3,986	3,869	4,017	3,872	3,936	0,00591051	1,95
B 79	3,903	3,920	3,996	3,926	3,936	0,001696	1,05

ANOVA

Streuungs- ursache	Quadrat- summen (SS)	Freiheits- grade (df)	Mittlere Quadratsumme (MS)	Prüfgröße (F)	P-Wert	kritischer F-Wert
Zwischen den Proben	0,01386982	7	0,0019814	0,67741735	0,689411	2,42263098
Innerhalb der Proben	0,07019849	24	0,00292494			
Gesamt	0,08406831	31				

Material: PCB F90 125, PCB 153, Werte in mg/kg

Probe	I. DG	II. DG	III. DG	IV. DG	Mittelwert [mg/kg]	Varianz	RSD [%]
B 2	3,973	4,008	3,962	3,984	3,982	0,0003947	0,50
B 15	3,936	4,093	3,921	3,894	3,961	0,00807022	2,27
B 20	3,919	4,032	3,991	3,942	3,971	0,00257914	1,28
B 30	3,910	3,847	4,028	3,961	3,937	0,00588075	1,95
B 45	3,983	3,756	3,929	4,086	3,938	0,01906425	3,51
B 60	3,873	3,755	3,879	3,888	3,849	0,00394365	1,63
B 70	3,986	3,869	4,017	3,872	3,936	0,00591051	1,95
B 79	3,903	3,920	3,996	3,926	3,936	0,001696	1,05

ANOVA

Streuungs- ursache	Quadrat- summen (SS)	Freiheits- grade (df)	Mittlere Quadratsumme (MS)	Prüfgröße (F)	P-Wert	Kritischer F-Wert
Zwischen den Proben	0,04589465	7	0,00655638	1,1033	0,3926	2,4226
Innerhalb der Proben	0,1426166	24	0,00594236			
Gesamt	0,18851125	31				

Material: PCB F90 125, PCB 138, Werte in mg/kg

Probe	I. DG	II. DG	III. DG	IV. DG	Mittelwert [mg/kg]	Varianz	RSD [%]
B 2	2,593	2,681	2,652	2,669	2,649	0,00153929	1,48
B 15	2,591	2,742	2,610	2,604	2,637	0,00495931	2,67
B 20	2,589	2,704	2,625	2,638	2,639	0,00233642	1,83
B 30	2,589	2,577	2,706	2,656	2,632	0,00366934	2,30
B 45	2,668	2,520	2,624	2,728	2,635	0,00774653	3,34
B 60	2,509	2,519	2,590	2,608	2,557	0,00248141	1,95
B 70	2,665	2,586	2,680	2,590	2,630	0,00242495	1,87
B 79	2,592	2,627	2,673	2,624	2,629	0,001106	1,27

ANOVA

Streuungs- ursache	Quadrat- summen (SS)	Freiheits- grade (df)	Mittlere Quadratsumme (MS)	Prüfgröße (F)	P-Wert	kritischer F-Wert
Zwischen den Proben	0,0229686	7	0,00328123	0,99948052	0,455650	2,42263098
Innerhalb der Proben	0,07879041	24	0,00328293			
Gesamt	0,10175901	31				

Material: PCB F90 125, PCB 180, Werte in mg/kg

Probe	I. DG	II. DG	III. DG	IV. DG	Mittelwert [mg/kg]	Varianz	RSD [%]
B 2	2,649	2,683	2,681	2,684	2,674	0,00029432	0,64
B 15	2,687	2,736	2,636	2,608	2,667	0,00319706	2,12
B 20	2,671	2,685	2,693	2,642	2,672	0,0005063	0,84
B 30	2,630	2,591	2,725	2,661	2,652	0,00317948	2,13
B 45	2,684	2,529	2,654	2,767	2,658	0,00969569	3,70
B 60	2,602	2,529	2,626	2,618	2,594	0,00195819	1,71
B 70	2,700	2,612	2,717	2,593	2,656	0,00388599	2,35
B 79	2,609	2,635	2,660	2,649	2,638	0,000493	0,84

ANOVA

Streuungs- ursache	Quadrat- summen (SS)	Freiheits- grade (df)	Mittlere Quadratsumme (MS)	Prüfgröße (F)	P-Wert	kritischer F-Wert
Zwischen den Proben	0,0191261	7	0,0027323	0,94177468	0,493666	2,42263098
Innerhalb der Proben	0,06962941	24	0,00290123			
Gesamt	0,08875551	31				

Material: PCB F90 125, Summe der 6 PCB, Werte in mg/kg

Probe	I. DG	II. DG	III. DG	IV. DG	Mittelwert [mg/kg]	Varianz	RSD [%]
B 2	12,221	12,438	12,294	12,382	12,334	0,00916418	0,78
B 15	12,189	12,700	12,150	12,094	12,283	0,07875299	2,28
B 20	12,136	12,510	12,335	12,235	12,304	0,02541815	1,30
B 30	12,094	11,964	12,549	12,287	12,224	0,06457182	2,08
B 45	12,378	11,689	12,198	12,719	12,246	0,18482024	3,51
B 60	11,953	11,687	12,034	12,094	11,942	0,03230937	1,51
B 70	12,410	12,055	12,468	12,011	12,236	0,05581606	1,93
B 79	12,082	12,159	12,369	12,206	12,204	0,014728	0,99

ANOVA

Streuungs- ursache	Quadrat- summen (SS)	Freiheits- grade (df)	Mittlere Quadratsumme (MS)	Prüfgröße (F)	P-Wert	kritischer F-Wert
Zwischen den Proben	0,41000629	7	0,05857233	1,00643953	0,451207	2,42263098
Innerhalb der Proben	1,39674147	24	0,05819756			
Gesamt	1,80674776	31				

A.2.3 Material PCB LW 000

Im Falle dieses Materials ist der Zusatz von Feinkies zum Probenmaterial in die ASE-Zelle unumgänglich. Andernfalls lässt sich das Verstopfen der Zelle durch teilweises Verflüssigen bzw. Fließen des Kunststoffes und damit der automatische Abbruch der Extraktion nicht verhindern. Selbst gereinigter Seesand, der sich in vielen Fällen als Zusatz zu diversen Matrices bewährt hat, reicht nicht aus, um im Extraktionsgut eine unter den herrschenden Bedingungen (Druck, Temperatur) ausreichende Struktur aufrechtzuerhalten.

Extraktionsmethode: ASE. 80 °C/140 bar, 10 min. statische Phase, 2 Zyklen, 100 % Flush, zweimalig durch Neustart (d. h. insges. 4 Zyklen), n-Hexan. Außerhalb der

Zelle werden 4 g der Granulatprobe mit 22 g Feinkies (< 2 mm) vermischt und in eine 22 ml-Zelle gegeben, in die zuvor ca. 1 cm hoch Feinkies vorgelegt wurde. 500 µl ISTD-1 Lsg. (44,59 ng PCB 209/ ml) werden auf das Granulat in die Zelle gegeben. Vom Extrakt (45 ml) werden 450 µl auf eine PCB-N-Kartusche gegeben, mit 3 ml n-Hexan in einen 5 ml Messkolben eluiert und danach mit n-Hexan bis zur Marke aufgefüllt.

Extraktionsreihenfolge der Proben:

- I. Durchgang: H 1, H 12,, H 67, H 80
- II. Durchgang: H 80, H 67,, H 12, H 1
- III. Durchgang: H 1, H 12,, H 67, H 80
- IV. Durchgang: H 80, H 67,, H12, H 1

Material: PCB LW 000, PCB 28, Werte in mg/kg

Probe	I. DG	II. DG	III. DG	IV. DG	Mittelwert [mg/kg]	Varianz	RSD [%]
H 1	0,482	0,439	0,501	0,518	0,485	0,001152	7,00
H 12	0,461	0,560	0,464	0,528	0,503	0,002380	9,70
H 23	0,491	0,560	0,477	0,472	0,500	0,001646	8,11
H 34	0,508	0,560	0,491	0,563	0,531	0,001322	6,85
H 45	0,519	0,517	0,511	0,496	0,511	0,000106	2,02
H 56	0,544	0,455	0,463	0,462	0,481	0,001797	8,81
H 67	0,496	0,539	0,479	0,475	0,497	0,000878	5,96
H 80	0,453	0,643	0,466	0,458	0,505	0,008457	18,22

ANOVA

Streuungs- ursache	Quadrat- summen (SS)	Freiheits- grade (df)	Mittlere Quadratsumme (MS)	Prüfgröße (F)	P-Wert	Kritischer F-Wert
Zwischen den Proben	0,006641677	7	0,000948811	0,427915736	0,875072	2,42263098
Innerhalb der Proben	0,053214832	24	0,002217285			
Gesamt	0,059856509	31				

Material: PCB LW 000, PCB 52, Werte in mg/kg

Probe	I. DG	II. DG	III. DG	IV. DG	Mittelwert [mg/kg]	Varianz	RSD [%]
H 1	0,431	0,384	0,424	0,416	0,414	0,000427	5,00
H 12	0,414	0,418	0,431	0,403	0,416	0,000141	2,85
H 23	0,495	0,418	0,378	0,400	0,423	0,002554	11,95
H 34	0,430	0,418	0,391	0,464	0,426	0,000918	7,12
H 45	0,458	0,386	0,407	0,421	0,418	0,000926	7,28
H 56	0,432	0,368	0,378	0,422	0,400	0,000986	7,85
H 67	0,406	0,496	0,404	0,403	0,427	0,002105	10,74
H 80	0,387	0,489	0,409	0,373	0,415	0,002691	12,51

ANOVA

Streuungs- ursache	Quadrat- summen (SS)	Freiheits- grade (df)	Mittlere Quadratsumme (MS)	Prüfgröße (F)	P-Wert	Kritischer F-Wert
Zwischen den Proben	0,002095575	7	0,000299368	0,222824338	0,976112	2,42263098
Innerhalb der Proben	0,032244360	24	0,001343515			
Gesamt	0,034339935	31				

Material: PCB LW 000, PCB 101, Werte in mg/kg

Probe	I. DG	II. DG	III. DG	IV. DG	Mittelwert [mg/kg]	Varianz	RSD [%]
H 1	0,735	0,714	0,702	0,752	0,726	0,000486	3,04
H 12	0,773	0,743	0,798	0,702	0,754	0,001733	5,52
H 23	0,750	0,743	0,727	0,744	0,741	0,000098	1,33
H 34	0,753	0,743	0,705	0,736	0,734	0,000432	2,83
H 45	0,798	0,775	0,700	0,746	0,755	0,001789	5,60
H 56	0,765	0,691	0,738	0,754	0,737	0,001056	4,41
H 67	0,773	0,703	0,691	0,725	0,723	0,001309	5,00

ANOVA

Streuungs- ursache	Quadrat- summen (SS)	Freiheits- grade (df)	Mittlere Quadratsumme (MS)	Prüfgröße (F)	P-Wert	Kritischer F-Wert
Zwischen den Proben	0,011947118	7	0,001706731	0,690395978	0,679282	2,42263098
Innerhalb der Proben	0,059330511	24	0,002472105			
Gesamt	0,071277628	31				

Material: PCB LW 000, PCB 153, Werte in mg/kg

Probe	I. DG	II. DG	III. DG	IV. DG	Mittelwert [mg/kg]	Varianz	RSD [%]
H 1	0,803	0,792	0,853	0,822	0,818	0,000710	3,26
H 12	0,836	0,779	0,859	0,760	0,809	0,002190	5,79
H 23	0,799	0,779	0,795	0,855	0,807	0,001095	4,10
H 34	0,783	0,779	0,733	0,795	0,772	0,000733	3,51
H 45	0,889	0,920	0,769	0,848	0,857	0,004281	7,64
H 56	0,865	0,817	0,817	0,834	0,833	0,000513	2,72
H 67	0,893	0,777	0,754	0,776	0,800	0,003966	7,87
H 80	0,790	1,092	0,811	0,836	0,882	0,019855	15,97

ANOVA

Streuungs- ursache	Quadrat- summen (SS)	Freiheits- grade (df)	Mittlere Quadratsumme (MS)	Prüfgröße (F)	P-Wert	kritischer F-Wert
Zwischen den Proben	0,033330081	7	0,004761440	1,142395663	0,370767	2,42263098
Innerhalb der Proben	0,100030636	24	0,004167943			
Gesamt	0,133360717	31				

Material: PCB LW 000, PCB 138, Werte in mg/kg

Probe	I. DG	II. DG	III. DG	IV. DG	Mittelwert [mg/kg]	Varianz	RSD [%]
H 1	0,633	0,614	0,667	0,666	0,645	0,000680	4,04
H 12	0,671	0,627	0,681	0,603	0,645	0,001343	5,68
H 23	0,651	0,627	0,628	0,674	0,645	0,000513	3,51
H 34	0,637	0,627	0,588	0,639	0,623	0,000572	3,84
H 45	0,711	0,733	0,618	0,678	0,685	0,002489	7,28
H 56	0,700	0,636	0,641	0,661	0,659	0,000836	4,39
H 67	0,702	0,638	0,601	0,626	0,642	0,001875	6,75
H 80	0,644	0,851	0,653	0,668	0,704	0,009738	14,02

ANOVA

Streuungs- ursache	Quadrat- summen (SS)	Freiheits- grade (df)	Mittlere Quadratsumme (MS)	Prüfgröße (F)	P-Wert	Kritischer F-Wert
Zwischen den Proben	0,019343665	7	0,002763381	1,224907627	0,327864	2,42263098
Innerhalb der Proben	0,054143787	24	0,002255991			
Gesamt	0,073487452	31				

Material: PCB LW 000, PCB 180, Werte in mg/kg

Probe	I. DG	II. DG	III. DG	IV. DG	Mittelwert [mg/kg]	Varianz	RSD [%]
H 1	0,432	0,439	0,547	0,482	0,475	0,002815	11,17
H 12	0,491	0,442	0,502	0,435	0,467	0,001162	7,29
H 23	0,477	0,442	0,430	0,531	0,470	0,002077	9,70
H 34	0,435	0,442	0,410	0,473	0,440	0,000674	5,90
H 45	0,539	0,584	0,439	0,511	0,518	0,003724	11,78
H 56	0,552	0,528	0,478	0,479	0,509	0,001357	7,23
H 67	0,548	0,501	0,427	0,424	0,475	0,003621	12,66
H 80	0,487	0,678	0,470	0,528	0,541	0,008921	17,46

ANOVA

Streuungs- ursache	Quadrat- summen (SS)	Freiheits- grade (df)	Mittlere Quadratsumme (MS)	Prüfgröße (F)	P-Wert	Kritischer F-Wert
Zwischen den Proben	0,030191416	7	0,004313059	1,41694679	0,244350	2,42263098
Innerhalb der Proben	0,073053856	24	0,003043911			
Gesamt	0,103245272	31				

Material: PCB LW 000, Summe der 6 PCB Werte in mg/kg

Probe	I. DG	II. DG	III. DG	IV. DG	Mittelwert [mg/kg]	Varianz	RSD [%]
H 1	3,516	3,382	3,695	3,657	3,562	0,020345	4,00
H 12	3,646	3,567	3,736	3,431	3,595	0,016751	3,60
H 23	3,663	3,568	3,436	3,677	3,586	0,012415	3,11
H 34	3,545	3,567	3,318	3,670	3,525	0,022127	4,22
H 45	3,914	3,916	3,444	3,701	3,744	0,050138	5,98
H 56	3,858	3,495	3,516	3,612	3,620	0,027643	4,59
H 67	3,819	3,656	3,356	3,429	3,565	0,044883	5,94
H 80	3,487	4,707	3,568	3,573	3,834	0,340583	15,22

ANOVA

Streuungs- ursache	Quadrat- summen (SS)	Freiheits- grade (df)	Mittlere Quadratsumme (MS)	Prüfgröße (F)	P-Wert	Kritischer F-Wert
Zwischen den Proben	0,309861224	7	0,044265889	0,662062113	0,701408	2,42263098
Innerhalb der Proben	1,604655088	24	0,066860629			
Gesamt	1,914516312	31				

A.2.4 Material PCB WST 000

Ähnlich den Verhältnissen beim Material PCB LW 000 ist auch hier der Zusatz von Feinkies unverzichtbar.

Extraktionsmethode: ASE. 80 °C/140 bar, 10 min. statische Phase, 2 Zyklen, 100 % Flush, zweimalig durch Neustart (d. h. insges. 4 Zyklen), n-Hexan. In eine 11 ml-ASE-Zelle werden ca. 1cm hoch Feinkies (< 2 mm) vorgelegt, 4 g der Granulatprobe eingewogen und danach außerhalb der Zelle mit ca. 5 g Feinkies vermischt und in die ASE- Zelle gegeben. 500 µl ISTD-1 Lsg. (47,52 ng

PCB 209 / ml) werden auf das Granulat in die Zelle gegeben. Vom Extrakt (45 ml) werden 450 µl auf eine PCB-N-Kartusche gegeben, mit 3 ml n-Hexan in einen 5 ml Messkolben eluiert und danach mit n-Hexan bis zur Marke aufgefüllt.

Extraktionsreihenfolge der Proben:

- I. Durchgang: J 8, J 28,, J 168, J 188
- II. Durchgang: J 188, J 168,, J 28, J 8
- III. Durchgang: J 8, J 28,, J 168, J 188
- IV. Durchgang: J 188, J 168,, J 28, J 8

Material: PCB WST 000, PCB 28, Werte in mg/kg

Probe	I. DG	II. DG	III. DG	IV. DG	Mittelwert [mg/kg]	Varianz	RSD [%]
J 8	0,569	0,437	0,440	0,465	0,478	0,00387381	13,03
J 28	0,441	0,469	0,435	0,425	0,442	0,00035478	4,26
J 48	0,447	0,483	0,422	0,425	0,444	0,0007766	6,27
J 68	0,551	0,468	0,463	0,434	0,479	0,00252981	10,50
J 88	0,451	0,462	0,426	0,434	0,443	0,00027267	3,72
J 108	0,485	0,436	0,445	0,493	0,465	0,00081958	6,16
J 128	0,446	0,450	0,437	0,427	0,440	0,00010893	2,37
J 148	0,477	0,414	0,423	0,463	0,444	0,000919	6,82
J 168	0,472	0,423	0,435	0,567	0,474	0,00427801	13,79
J 188	0,489	0,424	0,402	0,443	0,440	0,00138866	8,48

ANOVA

Streuungs- ursache	Quadrat- summen (SS)	Freiheits- grade (df)	Mittlere Quadratsumme (MS)	Prüfgröße (F)	P-Wert	Kritischer F-Wert
Zwischen den Proben	0,010138825	9	0,001126536	0,735247863	0,673865	2,21069740
Innerhalb der Proben	0,045965565	30	0,001532186			
Gesamt	0,056104390	39				

Material: PCB WST 000, PCB 52, Werte in mg/kg

Probe	I. DG	II. DG	III. DG	IV. DG	Mittelwert [mg/kg]	Varianz	RSD [%]
J 8	0,694	0,469	0,505	0,522	0,547	0,01000524	18,27
J 28	0,503	0,540	0,495	0,465	0,501	0,00095209	6,16
J 48	0,507	0,513	0,542	0,465	0,507	0,001009	6,27
J 68	0,518	0,552	0,576	0,540	0,547	0,00058251	4,42
J 88	0,491	0,523	0,493	0,540	0,512	0,0005769	4,69
J 108	0,525	0,491	0,511	0,555	0,521	0,00071561	5,14
J 128	0,522	0,580	0,495	0,468	0,516	0,00228426	9,26
J 148	0,561	0,526	0,508	0,523	0,529	0,00050976	4,27
J 168	0,598	0,479	0,523	0,489	0,522	0,00292979	10,36
J 188	0,534	0,446	0,476	0,555	0,503	0,002556	10,05

ANOVA

Streuungs- ursache	Quadrat- summen (SS)	Freiheits- grade (df)	Mittlere Quadratsumme (MS)	Prüfgröße (F)	P-Wert	Kritischer F-Wert
Zwischen den Proben	0,009856588	9	0,001095176	0,495080816	0,866088	2,21069740
Innerhalb der Proben	0,066363492	30	0,002212116			
Gesamt	0,076220080	39				

Material: PCB WST 000, PCB 28, Werte in mg/kg

Probe	I. DG	II. DG	III. DG	IV. DG	Mittelwert [mg/kg]	Varianz	RSD [%]
J 8	1,739	1,414	1,310	1,432	1,473	0,03412421	12,54
J 28	1,423	1,457	1,271	1,266	1,354	0,01000492	7,39
J 48	1,306	1,449	1,362	1,266	1,346	0,00624669	5,87
J 68	1,302	1,431	1,484	1,428	1,411	0,00599179	5,49
J 88	1,333	1,430	1,354	1,428	1,386	0,00248739	3,60
J 108	1,409	1,331	1,436	1,500	1,419	0,00491074	4,94
J 128	1,380	1,517	1,439	1,277	1,403	0,01023085	7,21
J 148	1,410	1,289	1,317	1,361	1,344	0,00279961	3,94
J 168	1,365	1,317	1,334	1,253	1,318	0,00221519	3,57
J 188	1,401	1,210	1,336	1,464	1,353	0,01182653	8,04

ANOVA

Streuungs- ursache	Quadrat- summen (SS)	Freiheits- grade (df)	Mittlere Quadratsumme (MS)	Prüfgröße (F)	P-Wert	Kritischer F-Wert
Zwischen den Proben	0,078181650	9	0,008686850	0,956302297	0,493716	2,21069740
Innerhalb der Proben	0,272513725	30	0,009083791			
Gesamt	0,350695376	39				

Material: PCB WST 000, PCB 153, Werte in mg/kg

Probe	I. DG	II. DG	III. DG	IV. DG	Mittelwert [mg/kg]	Varianz	RSD [%]
J 8	1,063	0,669	0,707	0,757	0,799	0,03224297	22,48
J 28	0,811	0,791	0,668	0,635	0,726	0,00771465	12,09
J 48	0,684	0,799	0,649	0,635	0,692	0,00556546	10,79
J 68	0,639	0,701	0,715	0,806	0,715	0,00476769	9,65
J 88	0,676	0,751	0,738	0,806	0,743	0,00286557	7,21
J 108	0,766	0,676	0,785	0,849	0,769	0,00510074	9,29
J 128	0,766	1,007	0,748	0,594	0,779	0,02914968	21,92
J 148	0,777	0,733	0,633	0,672	0,704	0,0040851	9,08
J 168	0,681	0,674	0,669	0,606	0,658	0,00120082	5,27
J 188	0,741	0,590	0,700	0,749	0,695	0,00534475	10,52

ANOVA

Streuungs- ursache	Quadrat- summen (SS)	Freiheits- grade (df)	Mittlere Quadratsumme (MS)	Prüfgröße (F)	P-Wert	kritischer F-Wert
Zwischen den Proben	0,070359550	9	0,007817728	0,797422841	0,621368	2,21069740
Innerhalb der Proben	0,294112259	30	0,009803742			
Gesamt	0,364471809	39				

Material: PCB WST 000, PCB 138, Werte in mg/kg

Probe	I. DG	II. DG	III. DG	IV. DG	Mittelwert [mg/kg]	Varianz	RSD [%]
J 8	0,778	0,531	0,541	0,581	0,608	0,0133049	18,98
J 28	0,594	0,594	0,488	0,484	0,540	0,00389942	11,57
J 48	0,502	0,616	0,512	0,484	0,529	0,0035216	11,23
J 68	0,496	0,578	0,529	0,643	0,562	0,00408507	11,38
J 88	0,511	0,553	0,568	0,643	0,569	0,00303773	9,69
J 108	0,568	0,510	0,625	0,624	0,582	0,0029983	9,41
J 128	0,565	0,765	0,570	0,459	0,590	0,01621931	21,59
J 148	0,609	0,549	0,505	0,496	0,540	0,00267838	9,59
J 168	0,531	0,514	0,505	0,466	0,504	0,00074689	5,42
J 188	0,535	0,450	0,533	0,594	0,528	0,00350515	11,21

ANOVA

Streuungs- ursache	Quadrat- summen (SS)	Freiheits- grade (df)	Mittlere Quadratsumme (MS)	Prüfgröße (F)	P-Wert	kritischer F-Wert
Zwischen den Proben	0,037777562	9	0,004197507	0,777362886	0,638232	2,21069740
Innerhalb der Proben	0,161990249	30	0,005399675			
Gesamt	0,199767812	39				

Material: PCB WST 000, PCB 180, Werte in mg/kg

Probe	I. DG	II. DG	III. DG	IV. DG	Mittelwert [mg/kg]	Varianz	RSD [%]
J 8	0,436	0,231	0,267	0,295	0,307	0,00804057	29,19
J 28	0,343	0,290	0,247	0,271	0,288	0,0016735	14,22
J 48	0,238	0,313	0,238	0,271	0,265	0,00125405	13,38
J 68	0,225	0,277	0,240	0,424	0,292	0,00830566	31,25
J 88	0,248	0,279	0,303	0,424	0,314	0,00594929	24,60
J 108	0,284	0,232	0,343	0,322	0,295	0,00237082	16,48
J 128	0,284	0,432	0,282	0,217	0,304	0,00829352	29,99
J 148	0,347	0,282	0,248	0,227	0,276	0,00277556	19,08
J 168	0,263	0,273	0,211	0,204	0,238	0,00125628	14,92
J 188	0,297	0,216	0,263	0,267	0,261	0,00114471	12,98

ANOVA

Streuungs- ursache	Quadrat- summen (SS)	Freiheits- grade (df)	Mittlere Quadratsumme (MS)	Prüfgröße (F)	P-Wert	kritischer F-Wert
Zwischen den Proben	0,020519547	9	0,002279950	0,555219124	0,821988	2,21069740
Innerhalb der Proben	0,123191884	30	0,004106396			
Gesamt	0,143711431	39				

Material: PCB WST 000, Summe der 6 PCB, Werte in mg/kg

Probe	I. DG	II. DG	III. DG	IV. DG	Mittelwert [mg/kg]	Varianz	RSD [%]
J 8	5,278	3,751	3,769	4,052	4,212	0,52338834	17,18
J 28	4,115	4,141	3,603	3,546	3,851	0,10267216	8,32
J 48	3,684	4,172	3,726	3,546	3,782	0,07356813	7,17
J 68	3,731	4,008	4,007	4,275	4,006	0,04941787	5,55
J 88	3,711	3,998	3,882	4,276	3,967	0,05634468	5,98
J 108	4,037	3,676	4,144	4,343	4,050	0,07829375	6,91
J 128	3,964	4,751	3,971	3,442	4,032	0,29137633	13,39
J 148	4,182	3,794	3,634	3,742	3,838	0,05701864	6,22
J 168	3,911	3,680	3,677	3,586	3,713	0,01923354	3,73
J 188	3,998	3,336	3,709	4,072	3,779	0,11166697	8,84

ANOVA

Streuungs- ursache	Quadrat- summen (SS)	Freiheits- grade (df)	Mittlere Quadratsumme (MS)	Prüfgröße (F)	P-Wert	kritischer F-Wert
Zwischen den Proben	0,869416290	9	0,09660181	0,708754212	0,696326	2,21069740
Innerhalb der Proben	4,088941202	30	0,13629804			
Gesamt	4,958357492	39				

Material: PCB WST 000, Retentionszeit 14,79 min, Werte in mg/kg

Probe	I. DG	II. DG	III. DG	IV. DG	Mittelwert [mg/kg]	Varianz	RSD [%]
J 8	0,4596	0,4030	0,3777	0,4157	0,4140	0,00117443	5,33
J 28	0,4017	0,4203	0,3866	0,3807	0,3973	0,00031285	2,81
J 48	0,4018	0,3724	0,3869	0,4137	0,3937	0,00032135	2,86
J 68	0,4268	0,3605	0,4309	0,4007	0,4047	0,0010466	5,09
J 88	0,4088	0,4230	0,3884	0,3974	0,4044	0,00022259	2,35
J 108	0,4147	0,3917	0,4030	0,4310	0,4101	0,00028303	2,63
J 128	0,4014	0,4092	0,4008	0,3913	0,4007	5,3519E-05	1,16
J 148	0,4188	0,4106	0,3963	0,4179	0,4109	0,00010839	1,62
J 168	0,4184	0,4180	0,3926	0,4074	0,4091	0,00014606	1,89
J 188	0,4235	0,4096	0,3840	0,3957	0,4032	0,00029321	2,70

Streuungs- ursache	Quadrat- summen (SS)	Freiheits- grade (df)	Mittlere Quadratsumme (MS)	Prüfgröße (F)	P-Wert	Kritischer F-Wert
Zwischen den Proben	0,00146886	9	0,00016321	0,4119277	0,918614	2,2106974
Innerhalb der Proben	0,01188606	30	0,0003962			
Gesamt	0,01335492	39				

Material: PCB WST 000, Retentionszeit 15,66 min, Werte in mg/kg

Probe	I. DG	II. DG	III. DG	IV. DG	Mittelwert [mg/kg]	Varianz	RSD [%]
J 8	1,6860	1,4202	1,3438	1,4249	1,4687	0,02235938	12,34
J 28	1,4042	1,4791	1,3013	1,3426	1,3818	0,00599461	6,59
J 48	1,4077	1,4010	1,3449	1,4549	1,4021	0,00203121	3,81
J 68	1,3508	1,3973	1,4900	1,4007	1,4097	0,00338689	4,90
J 88	1,3994	1,4633	1,3566	1,4338	1,4133	0,00211069	3,86
J 108	1,4289	1,3679	1,4166	1,4963	1,4275	0,00280065	4,43
J 128	1,3904	1,4261	1,4090	1,3564	1,3955	0,00088971	2,53
J 148	1,4625	1,4429	1,3850	1,4633	1,4384	0,00135732	3,07
J 168	1,4355	1,4280	1,3625	1,3564	1,3956	0,00175927	3,55
J 188	1,4621	1,4241	1,3595	1,4018	1,4119	0,00184089	3,61

Streuungs- ursache	Quadrat- summen (SS)	Freiheits- grade (df)	Mittlere Quadratsumme (MS)	Prüfgröße (F)	P-Wert	Kritischer F-Wert
Zwischen den Proben	0,02261721	9	0,00251302	0,564336221	0,814956	2,2106974
Innerhalb der Proben	0,13359184	30	0,00445306			
Gesamt	0,15620905	39				

Material: PCB WST 000, Retentionszeit 16,78 min, Werte in mg/kg

Probe	I. DG	II. DG	III. DG	IV. DG	Mittelwert [mg/kg]	Varianz	RSD [%]
J 8	1,0768	0,8790	0,8435	0,8840	0,9208	0,01114277	11,00
J 28	0,8726	0,9113	0,8094	0,8421	0,8589	0,00188912	4,69
J 48	0,8722	0,8909	0,8390	0,8847	0,8717	0,0005352	2,48
J 68	0,8491	0,8578	0,9290	0,8675	0,8758	0,001314	3,87
J 88	0,8693	0,9053	0,8476	0,8861	0,8771	0,0006017	2,62
J 108	0,8897	0,8541	0,8763	0,9374	0,8894	0,00123936	3,73
J 128	0,8753	0,8935	0,8739	0,8372	0,8700	0,00055704	2,53
J 148	0,9052	0,9041	0,8669	0,9113	0,8969	0,00040895	2,14
J 168	0,9130	0,9160	0,8520	0,8399	0,8802	0,00159167	4,25
J 188	0,9029	0,8798	0,8452	0,8686	0,8741	0,00057548	2,57

Streuungs- ursache	Quadrat- summen (SS)	Freiheits- grade (df)	Mittlere Quadratsumme (MS)	Prüfgröße (F)	P-Wert	Kritischer F-Wert
Zwischen den Proben	0,01076814	9	0,00119646	0,60259001	0,784663	2,2106974
Innerhalb der Proben	0,05956588	30	0,00198553			
Gesamt	0,07033402	39				

Material: PCB WST 000, Retentionszeit 19,79 min, Werte in mg/kg

Probe	I. DG	II. DG	III. DG	IV. DG	Mittelwert [mg/kg]	Varianz	RSD [%]
J 8	0,7058	0,5732	0,5461	0,5824	0,6019	0,00503401	9,15
J 28	0,5749	0,5930	0,5107	0,5116	0,5476	0,00182424	5,77
J 48	0,5413	0,5634	0,5493	0,6171	0,5678	0,00116599	4,53
J 68	0,5452	0,5855	0,6066	0,5796	0,5792	0,00064853	3,35
J 88	0,5384	0,5858	0,5448	0,5996	0,5672	0,00090864	4,00
J 108	0,5804	0,5402	0,5750	0,6038	0,5748	0,0006901	3,46
J 128	0,5663	0,6219	0,5827	0,5279	0,5747	0,0015186	5,14
J 148	0,5779	0,5996	0,5442	0,5587	0,5701	0,00057737	3,18
J 168	0,6026	0,5990	0,5530	0,5143	0,5672	0,00175608	5,56
J 188	0,5653	0,5494	0,5437	0,5849	0,5608	0,00034065	2,46

Streuungs- ursache	Quadrat- summen (SS)	Freiheits- grade (df)	Mittlere Quadratsumme (MS)	Prüfgröße (F)	P-Wert	Kritischer F-Wert
Zwischen den Proben	0,00696632	9	0,00077404	0,53513888	0,83718	2,2106974
Innerhalb der Proben	0,04339263	30	0,00144642			
Gesamt	0,05035895	39				

Material: PCB WST 000, Retentionszeit 20,54 min, Werte in mg/kg

Probe	I. DG	II. DG	III. DG	IV. DG	Mittelwert [mg/kg]	Varianz	RSD [%]
J 8	0,2620	0,2081	0,1955	0,2073	0,2182	0,00088459	6,37
J 28	0,2031	0,2129	0,1903	0,1912	0,1994	0,00011525	2,40
J 48	0,2071	0,1952	0,1922	0,2117	0,2015	8,6771E-05	2,07
J 68	0,1984	0,1972	0,2195	0,2036	0,2047	0,00010546	2,27
J 88	0,2056	0,2152	0,1917	0,2067	0,2048	9,4572E-05	2,15
J 108	0,2123	0,1998	0,2062	0,2144	0,2082	4,31E-05	1,44
J 128	0,2084	0,2138	0,2054	0,1916	0,2048	8,9026E-05	2,08
J 148	0,2137	0,2159	0,2001	0,2142	0,2110	5,3335E-05	1,59
J 168	0,2070	0,2160	0,2038	0,2011	0,2069	4,2137E-05	1,43
J 188	0,2124	0,2084	0,1984	0,2034	0,2057	3,7094E-05	1,34

Streuungs- ursache	Quadrat- summen (SS)	Freiheits- grade (df)	Mittlere Quadratsumme (MS)	Prüfgröße (F)	P-Wert	Kritischer F-Wert
Zwischen den Proben	0,00098166	9	0,0001	0,70309362	0,701119	2,2106974
Innerhalb der Proben	0,004654	30	0,0002			
Gesamt	0,00563566	39				

Material: PCB WST 000, Retentionszeit 22,46 min, Werte in mg/kg

Probe	I. DG	II. DG	III. DG	IV. DG	Mittelwert [mg/kg]	Varianz	RSD [%]
J 8	0,4261	0,3493	0,3352	0,3594	0,3675	0,00162316	4,91
J 28	0,3477	0,3661	0,3232	0,3299	0,3417	0,00036939	1,84
J 48	0,3507	0,3497	0,3328	0,3581	0,3479	0,00011436	1,58
J 68	0,3419	0,3590	0,3880	0,3436	0,3582	0,00045589	1,72
J 88	0,3548	0,3727	0,3344	0,3488	0,3527	0,00025053	1,64
J 108	0,3608	0,3312	0,3517	0,3711	0,3537	0,00028849	1,10
J 128	0,3536	0,3536	0,3520	0,3312	0,3476	0,00012033	1,60
J 148	0,3681	0,3561	0,3458	0,3662	0,3590	0,00010571	1,22
J 168	0,3496	0,3835	0,3403	0,3461	0,3549	0,0003798	1,09
J 188	0,3615	0,3522	0,3388	0,3514	0,3510	8,6732E-05	1,03

Streuungs- ursache	Quadrat- summen (SS)	Freiheits- grade (df)	Mittlere Quadratsumme (MS)	Prüfgröße (F)	P-Wert	Kritischer F-Wert
Zwischen den Proben	0,00185	9	0,0002055	0,5415833	0,832358	2,2106974
Innerhalb der Proben	0,01138	30	0,00037944			
Gesamt	0,01323	39				

Material: PCB WST 000, Retentionszeit 23,78 min, Werte in mg/kg

Probe	I. DG	II. DG	III. DG	IV. DG	Mittelwert [mg/kg]	Varianz	RSD [%]
J 8	0,4252	0,2773	0,2899	0,3205	0,3282	0,00451085	11,72
J 28	0,3385	0,3270	0,2651	0,2733	0,3010	0,0013806	6,77
J 48	0,2843	0,3062	0,2677	0,3444	0,3007	0,00109714	6,04
J 68	0,2686	0,2966	0,2874	0,3396	0,2980	0,00090206	5,50
J 88	0,2910	0,3158	0,3026	0,3638	0,3183	0,00102075	5,66
J 108	0,3191	0,2769	0,3264	0,3476	0,3175	0,00087887	5,26
J 128	0,3215	0,4107	0,3188	0,2548	0,3265	0,00410782	11,22
J 148	0,3289	0,3138	0,2916	0,2875	0,3054	0,0003778	3,52
J 168	0,2969	0,3155	0,2732	0,2613	0,2867	0,00058721	4,53
J 188	0,3018	0,2796	0,3004	0,3073	0,2973	0,00014764	2,23

Streuungs- ursache	Quadrat- summen (SS)	Freiheits- grade (df)	Mittlere Quadratsumme (MS)	Prüfgröße (F)	P-Wert	Kritischer F-Wert
Zwischen den Proben	0,00688877	9	0,00076542	0,509914113	0,855619	2,2106974
Innerhalb der Proben	0,04503221	30	0,00150107			
Gesamt	0,05192097	39				

Material: PCB WST 000, Retentionszeit 25,16 min, Werte in mg/kg

Probe	I. DG	II. DG	III. DG	IV. DG	Mittelwert [mg/kg]	Varianz	RSD [%]
J 8	0,5311	0,4053	0,4110	0,4343	0,4454	0,0034208	8,76
J 28	0,4428	0,4364	0,3653	0,3660	0,4026	0,00183115	6,74
J 48	0,3667	0,4429	0,3804	0,4688	0,4147	0,00239954	7,61
J 68	0,3658	0,4250	0,4004	0,4565	0,4119	0,0014747	5,98
J 88	0,3808	0,4132	0,4067	0,4924	0,4233	0,00231798	7,40
J 108	0,4159	0,3610	0,4438	0,4553	0,4190	0,00176841	6,50
J 128	0,4181	0,5412	0,4196	0,3613	0,4351	0,00574368	11,49
J 148	0,4352	0,4558	0,3827	0,3745	0,4121	0,00157295	6,18
J 168	0,3968	0,4229	0,3691	0,3380	0,3817	0,00133285	5,91
J 188	0,3906	0,3721	0,3952	0,4230	0,3952	0,00044175	3,34

Streuungs- ursache	Quadrat- summen (SS)	Freiheits- grade (df)	Mittlere Quadratsumme (MS)	Prüfgröße (F)	P-Wert	Kritischer F-Wert
Zwischen den Proben	0,01230677	9	0,00136742	0,61308758	0,776159	2,2106974
Innerhalb der Proben	0,06691145	30	0,00223038			
Gesamt	0,07921822	39				

Material: PCB WST 000, Retentionszeit 28,35 min, Werte in mg/kg

Probe	I. DG	II. DG	III. DG	IV. DG	Mittelwert [mg/kg]	Varianz	RSD [%]
J 8	0,3745	0,6082	0,2577	0,3048	0,3863	0,02418239	25,02
J 28	0,3998	0,3512	0,2511	0,3386	0,3351	0,00383747	10,70
J 48	0,2718	0,2571	0,2468	0,3406	0,2791	0,00178794	8,00
J 68	0,2614	0,3171	0,2692	0,3798	0,3069	0,00296871	9,84
J 88	0,3034	0,2797	0,2926	0,3403	0,3040	0,00068061	4,73
J 108	0,2983	0,2361	0,3137	0,3000	0,2870	0,00119974	6,47
J 128	0,2859	0,3401	0,2920	0,2542	0,2930	0,00126029	6,56
J 148	0,2964	0,3014	0,2558	0,4611	0,3287	0,00821339	15,81
J 168	0,2539	0,3131	0,2418	0,2718	0,2701	0,00097177	6,00
J 188	0,3061	0,2771	0,2612	0,2869	0,2828	0,00035227	3,53

Streuungs- ursache	Quadrat- summen (SS)	Freiheits- grade (df)	Mittlere Quadratsumme (MS)	Prüfgröße (F)	P-Wert	Kritischer F-Wert
Zwischen den Proben	0,043507	9	0,00483411	1,06350342	0,416533	2,2106974
Innerhalb der Proben	0,13636378	30	0,00454546			
Gesamt	0,17987079	39				

A.2.5 Material PCB F90 500, Werte in mg/kg

Ultraschallextraktion: 4 g Granulat werden zweimal je 1 Stunde (40 °C) mit je 40 ml Aceton/n-Hexan 1:1 (500 µl ISTD-1 Lsg.) im Ultraschallbad behandelt. Der erste Extrakt wird in ein geeignetes Gefäß dekantiert. Danach wird das Granulat nochmals mit 40 ml Aceton/n-Hexan (ohne ISTD-1 Lsg.) für 1 Stunde im Ultraschallbad behan-

delt. Beide Extrakte werden quantitativ vereinigt. 20 ml des Extraktes werden mit 20 ml Wasser versetzt und geschüttelt. Die obere Phase wird abgenommen und nochmals mit Wasser gewaschen und nach Abtrennung des Wassers mit Natriumsulfat getrocknet. 450 µl der organischen Phase werden über eine PCB-N-Kartusche gereinigt (Elution mit 3 ml n-Hexan in einen 5 ml Messkolben, gefolgt von Auffüllen mit n-Hexan bis zur Marke).

Kongener	MW [mg/kg]	"zwischen" [%]	"innerhalb" [%]	Prüfgröße (F)	Kritischer F-Wert
PCB 28	0,125	5,675	4,956	1,2972	2,2107
PCB 52	0,548	4,012	2,936	1,8500	2,2107
PCB 101	4,223	4,683	3,119	2,2560	2,2107
PCB 153	6,46	10,44	7,327	2,0289	2,2107
PCB 138	4,34	15,82	9,810	2,6003	2,2107
PCB 180	3,95	23,59	15,65	2,2726	2,2107
Σ 6 PCB	19,65	7,980	12,41	2,4210	2,2107

A.2.6 Material PCB Z90 500, Werte in mg/kg

Extraktionsmethode: ASE. 80 °C/ 140 bar, 10 min. statische Phase, 4 Zyklen, 100 % Flush, n-Hexan. In eine 11 ml-ASE-Zelle werden 4 g der Granulatprobe eingewo-

gen und 500 µl ISTD-1 Lsg. (47,52 ng PCB 209 / ml) zuge-
setzt. Vom ASE-Extrakt (24 ml) werden 250 µl auf eine PCB-N-Kartusche gegeben und mit 3 ml n-Hexan in einen 5 ml Messkolben eluiert und mit n-Hexan bis zur Marke aufgefüllt.

Kongener	MW [mg/kg]	"zwischen" [%]	"innerhalb" [%]	Prüfgröße (F)	Kritischer F-Wert
PCB 28	0,110	12,55	19,91	0,3965	2,2107
PCB 52	1,28	9,17	10,92	0,7053	2,2107
PCB 101	10,16	11,60	11,13	1,0860	2,2107
PCB 153	20,59	17,04	13,81	1,5210	2,2107
PCB 138	15,60	19,75	15,80	1,5617	2,2107
PCB 180	15,57	22,76	18,70	1,4809	2,2107
Σ 6 PCB	63,02	17,91	14,51	1,5252	2,2107

A.2.7 Material PCB LW 1000, Werte in mg/kg

Ultraschallextraktion: 4 g Granulat werden zweimal je 1 Stunde (40 °C) mit je 40 ml Aceton/n-Hexan 1:1 (500 µl ISTD-1 Lsg.) im Ultraschallbad behandelt. Der erste Extrakt wird in ein geeignetes Gefäß dekantiert. Danach wird das Granulat nochmals mit 40 ml Aceton/n-Hexan

(ohne ISTD-1 Lsg.) für 1 Stunde im Ultraschallbad behan-
delt. Beide Extrakte werden quantitativ vereinigt. 20 ml des Extraktes werden mit 20 ml Wasser versetzt und geschüttelt. Die obere Phase wird abgenommen und nochmals mit Wasser versetzt. 450 µl der organischen Phase werden über eine PCB-N-Kartusche gereinigt (Elution mit 3 ml n-Hexan in einen 5 ml Messkolben gefolgt von Auffüllen bis zur Marke).

Kongener	MW [mg/kg]	"zwischen" [%]	"innerhalb" [%]	Prüfgröße (F)	Kritischer F-Wert
PCB 28	0,276	3,06	3,73	0,6749	2,2107
PCB 52	0,340	14,12	10,20	1,9143	2,2654
PCB 101	0,724	28,44	26,12	1,1855	2,2501
PCB 153	0,621	66,89	65,80	1,0333	2,2821
PCB 138	0,431	62,60	38,40	2,6576	2,3002
PCB 180	0,181	67,27	61,58	1,1934	2,3201
Σ 6 PCB	2,476	31,70	22,04	2,0682	2,3002

A.3 Stabilitätsstudien

Zur Diskussion der Stabilitätsstudie s. Kapitel 7.3

Alle in den nachfolgenden Tabellen aufgelisteten Daten wurden an den jeweils angegebenen Proben des Materials PCB WST 000 ermittelt. Für die Quantifizierung der sechs PCB-Kongenere kam das oben für die Homogenitätsstudie an diesem Material beschriebene Verfahren (ASE/n-Hexan, GC/ECD) zum Einsatz.

Lagertemperatur: -20 °C (Referenz)

Probe	J 69				J 184			
	1		2		1		2	
Extraktion								
Einwaage [g]	4,0019	4,0019	4,0003	4,0003	4,0036	4,0036	4,0032	4,0032
Injektion	1	2	1	2	1	2	1	2
	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]
PCB 28	0,376	0,387	0,367	0,393	0,381	0,370	0,330	0,327
PCB 52	0,423	0,408	0,445	0,418	0,528	0,488	0,456	0,481
PCB 101	1,720	1,744	1,731	1,716	1,745	1,683	1,792	1,741
PCB 153	0,530	0,542	0,558	0,567	0,556	0,568	0,547	0,529
PCB 138	0,443	0,432	0,396	0,395	0,406	0,391	0,398	0,353
PCB 180	0,134	0,109	0,095	0,090	0,127	0,121	0,126	0,086
Σ 6 PCB	3,626	3,623	3,591	3,580	3,743	3,621	3,649	3,516

Lagertemperatur: +4 °C

Probe	J 53		J 54		J 55	
	3	3	6	6	12	12
Lagerdauer [Monate]						
Extraktion	1	2	1	2	1	2
Einwaage [g]	4,0009	4,0033	4,0016	4,0011	4,0023	4,0066
	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]
PCB 28	0,33	0,33	0,27	0,31	0,35	0,41
PCB 52	0,50	0,48	0,58	0,47	0,42	0,48
PCB 101	1,65	1,76	1,79	1,59	1,61	1,86
PCB 153	0,61	0,68	0,52	0,60	0,59	0,70
PCB 138	0,45	0,49	0,42	0,45	0,43	0,50
PCB 180	0,16	0,19	0,07	0,09	0,13	0,18
Σ 6 PCB	3,69	3,93	3,66	3,51	3,53	4,13

Lagertemperatur: +20 °C

Probe	J 113		J 114		J 115	
	3	3	6	6	12	12
Lagerdauer [Monate]						
Extraktion	1	2	1	2	1	2
Einwaage [g]	4,0016	4,0036	4,0032	4,0094	4,0045	3,9999
	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]
PCB 28	0,33	0,34	0,39	0,34	0,35	0,36
PCB 52	0,44	0,42	0,48	0,46	0,56	0,46
PCB 101	1,65	1,61	1,73	1,68	1,80	1,75
PCB 153	0,52	0,51	0,57	0,51	0,61	0,56
PCB 138	0,37	0,39	0,44	0,38	0,49	0,44
PCB 180	0,11	0,09	0,10	0,08	0,11	0,10
Σ 6 PCB	3,43	3,36	3,72	3,45	3,93	3,67

Lagertemperatur: +40 °C

Probe	J 177		J 178		J 179	
Lagerdauer [Monate]	3		6		12	
Extraktion	1	2	1	2	1	2
Einwaage [g]	4,0047	4,0053	4,0001	4,0012	4,0038	4,0050
	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]
PCB 28	0,41	0,34	0,33	0,34	0,33	0,31
PCB 52	0,52	0,48	0,48	0,43	0,47	0,52
PCB 101	1,80	1,71	1,71	1,65	1,73	1,73
PCB 153	0,66	0,67	0,61	0,53	0,57	0,57
PCB 138	0,50	0,48	0,44	0,39	0,46	0,42
PCB 180	0,22	0,18	0,15	0,11	0,11	0,12
Σ 6 PCB	4,11	3,86	3,72	3,45	3,66	3,68

Lagertemperatur: +60 °C

Probe	J 186		J 187	
Lagerdauer [Wochen]	3		6	
Extraktion	1	2	1	2
Einwaage [g]	4,0003	4,0015	4,0013	4,0008
	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]
PCB 28	0,352	0,338	0,357	0,367
PCB 52	0,458	0,439	0,484	0,505
PCB 101	1,733	1,764	1,762	1,821
PCB 153	0,627	0,689	0,591	0,567
PCB 138	0,488	0,514	0,470	0,449
PCB 180	0,178	0,201	0,161	0,157
Σ 6 PCB	3,838	3,946	3,824	3,867

Anhang B, Geräte und Methoden

B.1 Methodenentwicklung

Für die Entwicklung des Analysenverfahrens wurden die Einflüsse von Korngröße, Lösungsmittel und Extraktionsverfahren untersucht. Nachfolgend sind die wesentlichen Messreihen aufgeführt. Die Ergebnisse werden im Allgemeinen diskutiert.

Sämtliche Gerätschaften wurden vor dem Einsatz sorgfältig gereinigt. Lösungsmittel, Extraktionshülsen, Seesand, Feinkies etc. wurden auf im Rahmen der Nachweisgrenze nicht feststellbare Blindwerte an PCB untersucht. Untersuchungen im Rahmen einer Messreihe wurden strikt unter Wiederholbedingungen durchgeführt.

B.1.1 Beschleunigte Lösungsmittel-extraktion (ASE) – Granulateinwaage und PCB-Wiederfindungsrate

Material PCB F90 500

Zelle: 11 ml

Durchgang	1	2	3	4	Mittelwert [mg/kg]	RSD [%]
Granulat-einwaage [g]	4,0000	4,0017	4,0007	4,0014		
PCB 28	0,057	0,054	0,063	0,068	0,060	10,65
PCB 52	0,579	0,591	0,615	0,657	0,610	5,63
PCB 101	5,048	4,934	5,055	5,408	5,111	4,02
PCB 153	7,068	6,581	6,824	8,005	7,120	8,75
PCB 138	4,569	4,220	4,428	5,521	4,684	12,29
PCB 180	3,463	3,129	3,275	4,869	3,684	21,76
Σ 6 PCB	20,783	19,508	20,260	24,528	21,270	10,50

Zelle: 22 ml

Durchgang	1	2	3	4	Mittelwert [mg/kg]	RSD [%]
Granulat-einwaage [g]	8,0012	8,0021	8,0002	7,9945		
PCB 28	0,123	0,107	0,120	0,118	0,117	5,93
PCB 52	0,656	0,630	0,668	0,659	0,653	2,50
PCB 101	5,525	5,093	5,246	5,256	5,280	3,40
PCB 153	9,023	7,773	7,064	7,918	7,945	10,20
PCB 138	6,841	5,444	4,594	5,648	5,632	16,45
PCB 180	6,771	5,155	3,411	5,332	5,167	26,64
Σ 6 PCB	28,939	24,201	21,102	24,931	24,793	13,00

Zelle: 33 ml

Durchgang	1	2	3	4	5	Mittelwert [mg/kg]	RSD [%]
Granulat-einwaage [g]	12,0015	12,0017	12,0055	12,0017	12,0001		
PCB 28	0,120	0,116	0,121	0,127	0,1272784	0,122	4,03
PCB 52	0,626	0,590	0,644	0,654	0,6572543	0,634	4,32
PCB 101	4,980	4,810	5,288	5,276	5,6111448	5,193	5,95
PCB 153	7,515	7,016	8,365	7,914	8,8357618	7,929	8,96
PCB 138	5,338	5,021	6,082	5,736	6,480678	5,732	10,11
PCB 180	5,079	4,396	5,857	5,122	6,2176036	5,334	13,40
Σ 6 PCB	23,659	21,950	26,358	24,828	27,929721	24,945	9,30

ASE-Methode: 80 °C/140bar, 10 min. statische Phase, 4 Zyklen, n-Hexan. 100 % Flush, 500 µl ISTD-1 Lsg. (28805 ng PCB-209) werden auf den Extrakt in die Zelle gegeben. 240 µl des Extraktes (insges. 24 ml) werden auf

eine PCB-N-Kartusche gegeben, mit 3 ml n-Hexan in einen 5 ml Messkolben eluiert und mit n-Hexan bis zur Marke aufgefüllt.

B.1.2 Variabilität bei der Dotierung des internen Standards auf das Extraktionsguts

Granulat-einwaage [g]	2	4	8	10
Volumen ISTD [µl]	250	500	1000	1250
	Masse ISTD (absolut) [ng]			
SOLL	11148,555	22297,110	44594,220	55742,775
I.DG	11195,852	22351,164	44817,191	55499,534
II.DG	11114,772	22243,056	44641,517	55208,996
III.DG	11229,635	22351,164	44938,812	55600,884
IV.DG	11168,825	22384,947	44878,001	55796,829
MW	11177,271	22332,583	44818,880	55526,561
SD [ng]	48,528	61,772	128,244	245,049
RSD [%]	0,43	0,28	0,29	0,44

B.1.3 Vergleich von handelsüblichen Trennsäulen

HT 8 50 m x 0,25 mm ID x 0,22 µm Film
 BPX 35 60 m x 0,32 mm ID x 0,22 µm Film

Beide Säulen wurden über einen Säulensplitter von einem Injektor beschickt. Die Detektion erfolgte jeweils mittels ECD.

Optimierung von Fluss und Ofenprogramm, Methode PCB-7 wird für alle folgenden Messreihen verwendet

Methode	Datenfile	Flussrate	Ofenprogramm	Injektionsvolumen
PCB-Kal	020304/003	4 ml/min	50°(2min)-->50°/min-->168(0min)-->4°/min--> 310(10min)	1 µl
PCB-1	020304/004	3 ml/min	50°(2min)-->50°/min-->168(0min)-->4°/min--> 310(10min)	1 µl
PCB-2	020304/005	2 ml/min	50°(2min)-->50°/min-->168(0min)-->4°/min--> 310(10min)	1 µl
PCB-3	020304/006	1 ml/min	50°(2min)-->50°/min-->168(0min)-->4°/min--> 310(10min)	1 µl
PCB-4	020304/007	2 ml/min	50°(2min)-->5°/min-->310(10min)	1 µl
PCB-5	020304/008	1 ml/min	50°(2min)-->5°/min-->310(10min)	1 µl
PCB-6	020304/011	1 ml/min	50°(2min)-->3°/min-->310(10min)	1 µl
PCB-7	020304/012	1 ml/min	50°(2min)-->1°/min-->310(10min)	1 µl
PCB-7	020304/013	1 ml/min	50°(2min)-->1°/min-->310(10min)	2 µl

PCB 28 und insbesondere PCB 52 werden auf der BPX-35 Säule wesentlich schlechter von Störkomponenten abgetrennt und sind daher problematisch bei der manuellen Integration. PCB 52 liefert nur eine angegedeutete Schulter

neben einem Störpeak (Tetrachlornaphthalin). Folgende Messwerte ergaben sich nach Zweifachinjektion eines Extraktes des Materials PCB WST 000:

	HT 8			
	Durchgang		Mittelwert [mg/kg]	RSD [%]
	J 48-1	J 48-2		
PCB 28	0,285	0,284	0,284	0,08
PCB 52	0,243	0,219	0,231	1,73
PCB 101	0,543	0,541	0,542	0,18
PCB 153	0,512	0,507	0,509	0,34
PCB 138	0,462	0,467	0,464	0,31
PCB 180	0,296	0,302	0,299	0,44
Σ 6 PCB	2,342	2,319	2,330	1,60

	BPX 35			
	Durchgang		Mittelwert [mg/kg]	RSD [%]
	J 48-1	J 48-2		
	0,154	0,147	0,151	0,49
	0,121	0,114	0,117	0,46
	0,768	0,768	0,768	0,02
	0,491	0,480	0,485	0,75
	0,536	0,536	0,536	0,01
	0,292	0,273	0,283	1,33
	2,362	2,319	2,341	3,06

B.1.4 Vergleich von Extraktionsverfahren

Verfahren: Soxhlet-Extraktion

Es werden 4 g Kabelgranulat in eine 30 ml Extraktionshülse eingewogen und 500 µl ISTD-Lsg.1 (47,52 ng PCB 209/ml) werden auf das Granulat in die Hülse gegeben. Im Extraktionskolben (100 ml Rundkolben) werden 60 ml

n-Hexan vorgelegt. Extraktion: ca. 70 Zyklen (7 h bei etwa 9 Zyklen pro Stunde). Clean up: 450 µl des Extraktes werden auf eine PCB-N-Kartusche gegeben und mit 3 ml n-Hexan in einen 5 ml-Messkolben eluiert und bis zur Marke mit n-Hexan aufgefüllt. Instrumentelle Analytik mittels GC/ECD (s. Kap. 6).

Material	PCB F90 250				PCB LW 000				PCB WST 000			
	<i>I. DG</i> [mg/kg]	<i>II. DG</i> [mg/kg]	Mittelwert [mg/kg]	RSD [%]	<i>I. DG</i> [mg/kg]	<i>II. DG</i> [mg/kg]	Mittelwert [mg/kg]	RSD [%]	<i>I. DG</i> [mg/kg]	<i>II. DG</i> [mg/kg]	Mittelwert [mg/kg]	RSD [%]
PCB 28	0,044	0,043	0,044	1,32	0,408	0,454	0,431	7,44	0,413	0,421	0,417	1,39
PCB 52	0,316	0,312	0,314	1,05	0,352	0,387	0,369	6,63	0,504	0,487	0,496	2,48
PCB 101	2,189	2,232	2,211	1,38	0,678	0,675	0,676	0,32	1,351	1,319	1,335	1,68
PCB 153	3,346	3,400	3,373	1,13	0,732	0,706	0,719	2,62	0,795	0,723	0,759	6,67
PCB 138	2,215	2,258	2,237	1,38	0,598	0,577	0,587	2,52	0,641	0,581	0,611	6,89
PCB 180	2,180	2,223	2,201	1,39	0,430	0,407	0,419	3,95	0,348	0,365	0,356	3,36
Σ 6 PCB	10,290	10,469	10,380	1,22	3,199	3,205	3,202	0,13	4,051	3,896	3,974	2,76

Verfahren: Ultraschall-unterstützte Extraktion

Es werden 4 g Kabelgranulat in einen 50 ml-Erlenmeyerkolben mit Schraubverschluss eingewogen, mit 40 ml n-Hexan überschichtet. 500 µl ISTD-Lsg.1 (47,52 ng PCB 209/ml) werden auf das Granulat gegeben. Der verschlossene Kolben wird für 1 Stunde im Ultraschallbad bei 40 °C

gehalten. Extraktmenge: ca. 45 ml. Clean up: 450 µl des Extraktes werden auf eine PCB-N-Kartusche gegeben, mit 3 ml n-Hexan in einen 5 ml-Messkolben eluiert und bis zur Marke mit n-Hexan aufgefüllt. Instrumentelle Analytik mittels GC/ECD (s. Kap. 6).

Material	PCB F90 250				PCB LW 000				PCB WST 000			
	<i>I. DG</i> [mg/kg]	<i>II. DG</i> [mg/kg]	Mittelwert [mg/kg]	RSD [%]	<i>I. DG</i> [mg/kg]	<i>II. DG</i> [mg/kg]	Mittelwert [mg/kg]	RSD [%]	<i>I. DG</i> [mg/kg]	<i>II. DG</i> [mg/kg]	Mittelwert [mg/kg]	RSD [%]
PCB 28	0,037	0,045	0,041	14,48	0,324	0,308	0,316	3,58	0,390	0,405	0,397	2,78
PCB 52	0,303	0,318	0,310	3,34	0,289	0,266	0,278	5,91	0,466	0,484	0,475	2,61
PCB 101	2,138	2,181	2,159	1,43	0,605	0,550	0,578	6,70	1,158	1,194	1,176	2,15
PCB 153	3,274	3,319	3,296	0,95	0,719	0,595	0,657	13,41	0,574	0,610	0,592	4,23
PCB 138	2,191	2,223	2,207	1,03	0,569	0,487	0,528	10,99	0,470	0,477	0,474	1,13
PCB 180	2,182	2,199	2,190	0,54	0,427	0,345	0,386	15,11	0,223	0,222	0,223	0,24
Σ 6 PCB	10,124	10,284	10,204	1,11	2,93	2,55	2,743	9,88	3,282	3,393	3,337	2,36

Verfahren: Beschleunigte Lösungsmittelextraktion (ASE)

80 °C/140bar, 10 min. statische Phase, 2 Zyklen, 100 % Flush, zweimal durch Neustart (insgesamt 4 Zyklen), n-Hexan. Es werden je nach Granulateinwaage (4, 8 od. 12 g) folgende Mengen der ISTD-1 Lsg. 22297,0 ng PCB-

209/500 µl) auf das Granulat in die Zelle gegeben: 4 g = 500 µl, 8 g = 1000 µl, 12 g = 1500 µl. Danach wird die Zelle mit Seesand aufgefüllt. 450 µl des Extraktes werden auf eine PCB-N-Kartusche gegeben, mit 3 ml n-Hexan in einen 5 ml-Messkolben eluiert und mit n-Hexan aufgefüllt. Instrumentelle Analytik mittels GC/ECD (s. Kapitel 6).

Material	PCB F90 125											
	4 g				8 g				12 g			
Einwaage	I. DG	II. DG	Mittelwert	RSD	I. DG	II. DG	Mittelwert	RSD	I. DG	II. DG	Mittelwert	RSD
Durchgang	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[%]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[%]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[%]
PCB 28	0,085	0,087	0,086	1,42	0,091	0,085	0,088	4,14	0,082	0,085	0,084	3,13
PCB 52	0,344	0,329	0,336	3,06	0,335	0,341	0,338	1,22	0,333	0,336	0,335	0,62
PCB 101	2,625	2,599	2,612	0,71	2,676	2,621	2,648	1,47	2,651	2,656	2,654	0,15
PCB 153	3,854	3,876	3,865	0,40	3,950	3,871	3,911	1,43	3,929	3,917	3,923	0,21
PCB 138	2,573	2,565	2,569	0,23	2,623	2,577	2,600	1,24	2,613	2,603	2,608	0,27
PCB 180	2,594	2,617	2,605	0,62	2,676	2,608	2,642	1,82	2,665	2,645	2,655	0,55
Σ 6 PCB	12,075	12,072	12,073	0,02	12,351	12,104	12,228	1,43	12,273	12,243	12,258	0,17

B.1.5 Wiederfindungsrate des internen Standards PCB 209

ASE	80°C, 40 bar, 100% Flush, n- Hexan 500 µl ISTD-Lsg. 1 in eine 11 ml Zelle (Z) 500 µl ISTD-Lsg. 1 in ASE- Vial (V) Zellen mit Seesand gefüllt
Ultraschall	40 ml n-Hexan, 1h, 40°C 500 µl ISTD-Lsg.1 in Erlenmeyerkolben
Soxhlet	60 ml n-Hexan, 7 h extrahiert (8-9 Zyklen/h) 500 µl ISTD-Lsg. 1 in leere Extraktionshülse (H) 500 µl ISTD-Lsg. 1 in den 100 ml Kolben (K)
Blank	50 ml n-Hexan 500 µl ISTD in Vial

ISTD: Interner Standard PCB 209
ISTD-Lsg.: z.B:44,59 ng PCB 209/ml
In n-Hexan

K: Kolben
H: Hülse
Z: Zelle
V: Vial (Vorlage)
SD: Standardabweichung
WFR: Wiederfindungsrate
RSD: Relative Standardabweichung

	DG	ISTD [Flächen- counts]	Mittelwert	SD [Flächen- counts]	WFR [%]	RSD [%]
ISTD 1_SOX-K	1	5116	4970	371	91	6,8
	2	5426				
ISTD 2_SOX-K	3	4709				
	4	4631				
ISTD 1_SOX-H	1	4926	5277	395	96	7,2
	2	4946				
ISTD 2_SOX-H	3	5659				
	4	5577				
ISTD 1_US	1	4986	5107	121	93	2,2
	2	5246				
ISTD 2_US	3	5169				
	4	5029				
ISTD 1_ASE-Z	1	5526	5603	86	102	1,6
	2	5614				
ISTD 2_ASE-Z	3	5553				
	4	5719				
ISTD 1_ASE-V	1	5634	5510	99	100	1,8
	2	5499				
ISTD 2_ASE-V	3	5515				
	4	5392				
Blank 1	1	5733	5485	279	100	5
	2	5719				
Blank 2	3	5263				
	4	5225				

B.1.6 Korngröße und Wiederholstreuung bei der PCB-Bestimmung in Kabelgranulaten

Ein Teil des Material PCB WST 000 (< 500 µm) wurde gemahlen (< 250 µm, s. Kapitel 5.3) und homogenisiert. Die PCB werden unter Wiederholbedingungen mit dem in Anhang A.2 beschriebenen Extraktionsverfahren und GC/ECD quantifiziert.

Material	PCB WST < 250 µm											
	Durchgang	J 1-1	J 1-2	J 1-3	J 1-4	J 1-5	J 1-6	J 1-7	J 1-8	Mittelwert [mg/kg]	SD [mg/kg]	RSD [%]
PCB 28		0,244	0,229	0,193	0,246	0,235	0,233	0,234	0,244	0,232	0,017	7,39
PCB 52		0,209	0,198	0,173	0,219	0,198	0,183	0,183	0,218	0,198	0,017	8,68
PCB 101		0,620	0,636	0,533	0,666	0,632	0,630	0,625	0,726	0,634	0,054	8,45
PCB 153		0,322	0,390	0,255	0,336	0,329	0,317	0,313	0,327	0,324	0,037	11,38
PCB 138		0,252	0,359	0,207	0,254	0,252	0,249	0,242	0,257	0,259	0,043	16,81
PCB 180		0,139	0,113	0,110	0,150	0,135	0,140	0,132	0,134	0,157	0,064	10,44
Σ 6 PCB		1,786	2,125	1,469	1,872	1,781	1,751	1,729	1,907	1,802	0,185	10,26

B.1.7 Einfluss der Korngrößenverteilung auf die Wiederfindung und Wiederholstreuung (s. Kapitel 5.3 und 6.6)

ASE-Methode: 80 °C/140bar, 10 min. statische Phase, 2 Zyklen, 100 % Flush, zweimal durch Neustart (inges. 4 Zyklen), n-Hexan. In eine 22 ml-ASE-Zelle wird ca. 1 cm hoch Feinkies (< 2 mm) gefüllt. 4 g Granulat werden außer-

halb der Zelle mit 15 g Feinkies vermischt und in die ASE-Zelle gegeben. 500 µl ISTD-1 Lsg. (36,67 ng PCB 209/ml) werden auf das Granulat in die Zelle gegeben. 450 µl des Extraktes werden auf eine PCB-N-Kartusche gegeben, mit 3 ml in 5 ml Messkolben eluiert und mit n-Hexan aufgefüllt. Die instrumentelle Analytik erfolgte mittels GC/ECD (s. Kap. 6.3).

Analysenprobe: < 0,25 mm, PCB WST 000							
Durchgang	I. DG [mg/kg]	II. DG [mg/kg]	III. DG [mg/kg]	IV. DG [mg/kg]	Mittelwert [mg/kg]	SD [mg/kg]	RSD [%]
PCB 28	0,253	0,254	0,265	0,250	0,255	0,006441	2,52
PCB 52	0,272	0,286	0,279	0,258	0,274	0,012121	4,43
PCB 101	0,816	0,752	0,743	0,718	0,757	0,041911	5,53
PCB 153	0,364	0,345	0,367	0,351	0,357	0,010203	2,86
PCB 138	0,279	0,268	0,286	0,277	0,278	0,007223	2,60
PCB 180	0,095	0,084	0,100	0,090	0,092	0,00673	7,31
Σ 6 PCB	2,078	1,990	2,040	1,944	2,013	0,058506	2,91

Analysenprobe: < 0,50 mm, PCB WST 000							
Durchgang	I. DG [mg/kg]	II. DG [mg/kg]	III. DG [mg/kg]	IV. DG [mg/kg]	Mittelwert [mg/kg]	SD [mg/kg]	RSD [%]
PCB 28	0,285	0,284	0,253	0,242	0,266	0,021767	8,19
PCB 52	0,300	0,301	0,260	0,249	0,277	0,026775	9,65
PCB 101	0,844	0,783	0,717	0,708	0,763	0,063685	8,35
PCB 153	0,349	0,340	0,353	0,309	0,338	0,019842	5,88
PCB 138	0,267	0,265	0,276	0,242	0,262	0,01412	5,38
PCB 180	0,076	0,077	0,097	0,067	0,079	0,012817	16,14
Σ 6 PCB	2,120	2,050	1,956	1,818	1,986	0,130729	6,58

Analysenprobe: < 0,75 mm, PCB WST 000							
Durchgang	I. DG [mg/kg]	II. DG [mg/kg]	III. DG [mg/kg]	IV. DG [mg/kg]	Mittelwert [mg/kg]	SD [mg/kg]	RSD [%]
PCB 28	0,272	0,269	0,267	0,261	0,267	0,004568	1,71
PCB 52	0,285	0,277	0,274	0,246	0,271	0,017174	6,35
PCB 101	0,779	0,781	0,839	0,770	0,792	0,031758	4,01
PCB 153	0,311	0,336	0,401	0,373	0,355	0,039731	11,18
PCB 138	0,252	0,256	0,322	0,297	0,282	0,033423	11,86
PCB 180	0,061	0,068	0,120	0,122	0,093	0,032758	35,28
Σ 6 PCB	1,961	1,987	2,223	2,069	2,060	0,117925	5,73

Analysenprobe: > 1,00 mm, PCB WST 000							
Durchgang	I. DG [mg/kg]	II. DG [mg/kg]	III. DG [mg/kg]	IV. DG [mg/kg]	Mittelwert [mg/kg]	SD [mg/kg]	RSD [%]
PCB 28	0,264	0,263	0,238	0,253	0,255	0,012303	4,83
PCB 52	0,278	0,248	0,229	0,224	0,245	0,024244	9,90
PCB 101	0,849	0,762	0,687	0,697	0,749	0,074731	9,98
PCB 153	0,484	0,278	0,274	0,304	0,335	0,100588	30,03
PCB 138	0,365	0,207	0,209	0,231	0,253	0,07551	29,85
PCB 180	0,145	0,024	0,044	0,131	0,086	0,060923	70,64
Σ 6 PCB	2,386	1,783	1,681	1,840	1,922	0,315873	16,43

B.1.8 Wiederholstreuung und Probeneinwaage

Material: PCB F90 125. Das Bestimmungsverfahren ist unter Anhang A.2.2 detailliert beschrieben.

Einwaage: 2 g	I. DG [mg/kg]	II. DG [mg/kg]	III. DG [mg/kg]	IV. DG [mg/kg]	Mittelwert [mg/kg]	SD [mg/kg]	RSD [%]
PCB 28	0,059	0,065	0,065	0,059	0,062	0,003	5,41
PCB 52	0,391	0,467	0,419	0,356	0,408	0,047	11,48
PCB 101	2,512	2,758	2,548	2,536	2,589	0,114	4,41
PCB 153	3,777	4,186	3,801	3,849	3,903	0,191	4,89
PCB 138	2,534	2,777	2,539	2,579	2,607	0,115	4,41
PCB 180	2,493	2,763	2,480	2,540	2,569	0,132	5,13
Summe 6 PCB	11,765	13,016	11,852	11,920	12,138	0,589	4,85

Einwaage: 4 g	I. DG [mg/kg]	II. DG [mg/kg]	III. DG [mg/kg]	IV. DG [mg/kg]	Mittelwert [mg/kg]	SD [mg/kg]	RSD [%]
PCB 28	0,064	0,060	0,061	0,060	0,061	0,002	3,13
PCB 52	0,355	0,391	0,426	0,434	0,402	0,036	9,06
PCB 101	2,518	2,607	2,552	2,468	2,536	0,059	2,31
PCB 153	3,722	3,882	3,833	3,738	3,794	0,076	2,01
PCB 138	2,519	2,613	2,574	2,502	2,552	0,051	2,00
PCB 180	2,472	2,540	2,509	2,476	2,499	0,032	1,28
Summe 6 PCB	11,650	12,094	11,956	11,679	11,845	0,216	1,82

SD: Standardabweichung

RSD: Relative Standardabweichung

Einwaage: 8 g	I. DG [mg/kg]	II. DG [mg/kg]	III. DG [mg/kg]	IV. DG [mg/kg]	Mittelwert [mg/kg]	SD [mg/kg]	RSD [%]
PCB 28	0,059	0,059	0,072	0,063	0,063	0,006	9,86
PCB 52	0,404	0,412	0,455	0,367	0,410	0,036	8,76
PCB 101	2,534	2,560	2,511	2,592	2,549	0,035	1,37
PCB 153	3,811	3,866	3,781	3,888	3,837	0,049	1,29
PCB 138	2,553	2,559	2,550	2,574	2,559	0,011	0,42
PCB 180	2,517	2,543	2,501	2,535	2,524	0,019	0,74
Summe 6 PCB	11,878	12,000	11,870	12,020	11,942	0,079	0,66

Einwaage: 10 g	I. DG [mg/kg]	II. DG [mg/kg]	III. DG [mg/kg]	IV. DG [mg/kg]	Mittelwert [mg/kg]	SD [mg/kg]	RSD [%]
PCB 28	0,062	0,058	0,061	0,063	0,061	0,003	4,15
PCB 52	0,397	0,378	0,386	0,391	0,388	0,008	2,08
PCB 101	2,596	2,487	2,616	2,585	2,571	0,057	2,23
PCB 153	3,933	3,729	3,929	3,883	3,868	0,096	2,48
PCB 138	2,635	2,509	2,619	2,638	2,600	0,061	2,35
PCB 180	2,587	2,427	2,594	2,560	2,542	0,078	3,08
Summe 6 PCB	12,210	11,587	12,206	12,120	12,031	0,298	2,48

SD: Standardabweichung

RSD: Relative Standardabweichung

B.1.9 Korngrößenbereich und Extraktionsausbeuten von Kabelgranulaten

ASE-Methode: 80 °C/140 bar, 10 min. statische Phase, n-Hexan, 2 Zyklen, 100 % Flush. 4 g Granulat werden in eine Zelle eingewogen. 250 µl ISTD-1 Lsg. werden zur Probe in die Zelle dotiert. Die Extraktmenge nach ASE beträgt 20 ml, 200 µl des Extraktes werden auf eine PCB-N-Kartusche gegeben, mit 3 ml n-Hexan in einen 5 ml Messkolben eluiert und mit n-Hexan bis zur Marke aufgefüllt.

Material: PCB F90 250

Probe/DG	A 2- 1 HE [mg/kg]	A 2- 2 HE [mg/kg]	A 159- 1 HE [mg/kg]	A 159- 2 HE [mg/kg]	Mittelwert [mg/kg]	RSD HE [%]	RSD HE+NE [%]
PCB 28	0,090	0,093	0,078	0,092	0,088	7,89	6,52
PCB 52	0,434	0,447	0,396	0,445	0,430	5,51	6,70
PCB 101	2,610	2,717	2,225	2,728	2,570	9,19	8,74
PCB 153	4,171	4,327	3,527	4,386	4,103	9,61	9,08
PCB 138	2,815	2,953	2,400	2,985	2,788	9,65	9,06
PCB 180	2,536	2,703	2,107	2,691	2,509	11,1	10,6
Σ 6 PCB	12,66	13,24	10,73	13,33	12,489	9,69	9,12

Probe/DG	A 2- 1 NE [mg/kg]	A 2- 2 NE [mg/kg]	A 159- 1 NE [mg/kg]	A 159- 2 NE [mg/kg]	Mittelwert [mg/kg]	Anteil [%]
PCB 28	0,014	0,015	0,015	0,014	0,014	13,7
PCB 52	0,062	0,022	0,026	0,009	0,030	6,52
PCB 101	0,107	0,109	0,107	0,094	0,104	3,89
PCB 153	0,199	0,192	0,190	0,165	0,187	4,36
PCB 138	0,146	0,140	0,142	0,126	0,138	4,71
PCB 180	0,126	0,118	0,116	0,105	0,116	4,41
Σ 6 PCB	0,65	0,60	0,60	0,51	0,590	4,51

Material: PCB F90 125

Anteil: Anteil der Nachextraktion an der Gesamtausbeute

Probe/DG	B 2- 1 HE	B 2- 2 HE	B 79-1 HE	B 79-2 HE	MW	RSD HE	RSD HE+NE
	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[%]	[%]
PCB 28	0,070	0,070	0,071	0,070	0,070	0,71	1,82
PCB 52	0,343	0,338	0,358	0,339	0,345	2,69	2,70
PCB 101	2,105	2,100	2,126	2,112	2,111	0,54	0,59
PCB 153	3,311	3,316	3,344	3,326	3,324	0,44	0,50
PCB 138	2,213	2,209	2,233	2,215	2,218	0,48	0,63
PCB 180	2,134	2,132	2,152	2,137	2,139	0,42	0,52
Σ 6 PCB	10,18	10,17	10,28	10,20	10,207	0,49	0,58

Probe/DG	B 2- 1 NE	B 2- 2 NE	B 79- 1 NE	B 79- 2 NE	MW	Anteil
	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[%]
PCB 28	0,014	0,011	0,012	0,011	0,012	14,6
PCB 52	0,005	0,000	0,000	0,000	0,001	0,29
PCB 101	0,006	0,005	0,008	0,007	0,006	0,28
PCB 153	0,030	0,016	0,027	0,021	0,024	0,72
PCB 138	0,019	0,018	0,026	0,022	0,021	0,94
PCB 180	0,029	0,021	0,027	0,021	0,025	1,16
Σ 6 PCB	0,10	0,07	0,10	0,08	0,089	0,86

HE: Hauptextraktion; NE: Nachextraktion; RSD: Rel. Standardabweichung der HE bzw. HE+NE

B.1.10 Korngrößenbereich, Extraktionsmittel und Extraktionsausbeuten von Kabelgranulaten

Material: PCB F90 250					Extraktionsmittel: n-Hexan/Aceton										
Probe	A 1				A 80				A 160				MW	SD	RSD
Durchgang	I. DG	II. DG	III. DG	IV. DG	I. DG	II. DG	III. DG	IV. DG	I. DG	II. DG	III. DG	IV. DG	[mg/kg]	[mg/kg]	[%]
PCB 28	0,106	0,120	0,115	0,110	0,108	0,107	0,119	0,114	0,120	0,116	0,111	0,114	0,113	0,0051	4,48
PCB 52	0,460	0,478	0,453	0,436	0,469	0,463	0,450	0,459	0,461	0,458	0,476	0,447	0,459	0,0120	2,61
PCB 101	3,766	3,706	3,650	3,582	3,797	3,734	3,640	3,835	3,702	3,641	3,816	3,577	3,704	0,0881	2,38
PCB 153	5,867	5,676	5,586	5,552	5,825	5,755	5,595	5,872	5,697	5,564	5,826	5,495	5,693	0,1343	2,36
PCB 138	3,905	3,941	3,819	3,832	3,982	3,958	3,989	4,027	3,941	3,874	4,026	3,820	3,926	0,0760	1,94
PCB 180	3,921	3,772	3,586	3,815	3,876	3,838	3,936	3,825	3,764	3,789	3,831	3,664	3,801	0,0994	2,62
Σ 6 PCB	18,025	17,693	17,208	17,327	18,057	17,855	17,730	18,132	17,685	17,442	18,087	17,117	17,696	0,3545	2,00

Material: PCB F90 125					Extraktionsmittel: n-Hexan/Aceton										
Probe	B 1				B 40				B 80				MW	SD	RSD
Durchgang	I. DG	II. DG	III. DG	IV. DG	I. DG	II. DG	III. DG	IV. DG	I. DG	II. DG	III. DG	IV. DG	[mg/kg]	[mg/kg]	[%]
PCB 28	0,091	0,073	0,080	0,083	0,088	0,082	0,084	0,088	0,080	0,087	0,091	0,084	0,084	0,0052	6,16
PCB 52	0,339	0,303	0,345	0,298	0,383	0,333	0,309	0,314	0,331	0,342	0,325	0,313	0,328	0,0233	7,12
PCB 101	2,831	2,743	2,849	2,625	2,729	2,884	2,687	2,744	2,877	2,933	2,748	2,717	2,781	0,0924	3,32
PCB 153	4,242	4,160	4,297	4,021	4,067	4,311	3,999	4,112	4,303	4,381	4,134	4,093	4,177	0,1264	3,03
PCB 138	2,883	2,642	2,882	2,571	2,777	2,889	2,711	2,802	2,898	2,950	2,769	2,712	2,790	0,1157	4,15
PCB 180	2,953	2,842	2,966	2,772	2,910	2,995	2,796	2,898	2,942	3,002	2,936	2,862	2,906	0,0748	2,57
Σ 6 PCB	13,339	12,763	13,419	12,370	12,953	13,494	12,586	12,958	13,432	13,695	13,002	12,780	13,066	0,4078	3,12

Material: PCB F90 250					Extraktionsmittel: n-Hexan										
Probe	B 1				B 40				B 80				MW	SD	RSD
Durchgang	I. DG	II. DG	III. DG	IV. DG	I. DG	II. DG	III. DG	IV. DG	I. DG	II. DG	III. DG	IV. DG	[mg/kg]	[mg/kg]	[%]
PCB 28	0,110	0,115	0,109	0,107	0,104	0,110	0,111	0,113	0,108	0,103	0,112	0,111	0,109	0,00352	3,22
PCB 52	0,429	0,441	0,423	0,450	0,456	0,479	0,440	0,432	0,425	0,451	0,423	0,430	0,440	0,01681	3,82
PCB 101	3,447	3,687	3,394	3,588	3,631	3,706	3,431	3,532	3,389	3,606	3,479	3,420	3,526	0,11453	3,25
PCB 153	5,082	5,499	5,101	5,375	5,494	5,555	5,157	5,260	5,120	5,420	5,268	5,125	5,288	0,17421	3,29
PCB 138	3,430	3,807	3,530	3,691	3,756	3,782	3,536	3,608	3,540	3,700	3,656	3,568	3,634	0,11686	3,22
PCB 180	3,255	3,746	3,482	3,546	3,627	3,577	3,424	3,472	3,381	3,543	3,478	3,548	3,507	0,12421	3,54
Σ 6 PCB	15,753	17,294	16,040	16,756	17,068	17,209	16,099	16,417	15,964	16,823	16,415	16,203	16,503	0,51757	3,14

Material: PCB F90 125					Extraktionsmittel: n-Hexan							
Probe	B 1			B 40			B 80			MW	SD	RSD
Durchgang	I. DG	II. DG	III. DG	I. DG	II. DG	III. DG	I. DG	II. DG	III. DG	[mg/kg]	[mg/kg]	[%]
PCB 28	0,110	0,115	0,109	0,107	0,104	0,110	0,111	0,113	0,108	0,109	0,00352	3,22
PCB 52	0,429	0,441	0,423	0,450	0,456	0,479	0,440	0,432	0,425	0,440	0,01681	3,82
PCB 101	3,447	3,687	3,394	3,588	3,631	3,706	3,431	3,532	3,389	3,526	0,11453	3,25
PCB 153	5,082	5,499	5,101	5,375	5,494	5,555	5,157	5,260	5,120	5,288	0,17421	3,29
PCB 138	3,430	3,807	3,530	3,691	3,756	3,782	3,536	3,608	3,540	3,634	0,11686	3,22
PCB 180	3,255	3,746	3,482	3,546	3,627	3,577	3,424	3,472	3,381	3,507	0,12421	3,54
Σ 6 PCB	15,753	17,294	16,040	16,756	17,068	17,209	16,099	16,417	15,964	16,503	0,51757	3,14

Verfahren: Ultraschallextraktion. 1 Stunde (40 °C) mit 80 ml Aceton/n-Hexan (1:1). 500 µl ISTD-1 Lsg. (36,67 ng PCB 209/ml). 20 ml Extrakt in ASE-Vial, mit Wasser auffüllen und schütteln. Die organische Phase wird abgenommen, in ein kleineres ASE-Vial überführt und nochmals mit Wasser aufgefüllt. 450 µl dieses Extraktes werden auf eine PCB-N-Kartusche gegeben, mit 3 ml n-Hexan in einen 5 ml Messkolben eluiert und mit n-Hexan bis zur Marke aufgefüllt.

B.2 Verwendete Geräte und Materialien

B.3.1 Schüttguttechnik (Kleintechnik)

Siebung: Automatische Siebstation, Spezialanfertigung für die BAM der Fa. Novatec GmbH, Wildenbruch bei Berlin, bestehend aus einer Vibrationssiebmaschine der F. SCWECO EUROPE S.A., Nivelles, Belgien sowie einer Dosiereinheit der Fa. Dr.-Ing. Gössling GmbH, 48514 Schermbeck.

Mahlung: Ultrazentrifugalmühle ZM 1000 der Fa. Retsch GmbH & Co. KG, Wuppertal, mit manueller Dosierung des Mahlgutes. Rotationsgeschwindigkeit wahlweise 10000 oder 15000 U/min.

Mischen: Rhönradmischer der Fa. Engelsmann mit einer Kapazität von 30-120 l.

Überkopfschüttler BFA 20 der Fa. Heidolph. Kapazität: Bis zu vier 2-l-Flaschen.

Abfüllung: Rotierender Probenteiler mit 8 Fallrohren der Fa. Fritsch GmbH, Idar-Oberstein, Typ „laborette 27“ sowie rotierender Probenteiler PT 1000 mit 10 Fallrohren (Umbau durch die BAM) der Fa. Retsch GmbH & Co. KG, Wuppertal. Beide Probenteiler sind mit einer Dosiereinheit

aus Vorratstrichter und Vibrationsrinne ausgestattet. Rotationsgeschwindigkeit jeweils etwa 60 U/min.

B.2.2 Extraktion

Temperierbares Ultraschallbad der Fa. Elma Hans Schmidbauer GmbH & Co. KG, Singen, Typ Transsonic Digital 680 DH (Leistungsaufnahme 700 W). Die Extraktionen werden in Erlenmeyer-Schliffkolben, die mit einem ummantelten Bleiring gesichert sind, durchgeführt.

Standardgerätschaften für die Soxhletextraktion (30 mL-Hülsen).

Accelerated Solvent Extraktor ASE 200 (beschleunigte Lösungsmittelextraktion) der Fa. Dionex, Idstein.

B.2.3 Clean-up

Es wurden durchweg Kombinationssäulen vom Typ BAKERBOND SPE, PCB-N 1000mg/3ml Kartuschen, Product number: 7524-04 der Firma Mallinckrodt Baker B.V., Deventer, Niederlande verwendet.

In Abhängigkeit von der PCB-Konzentration in der Probe werden 250 µl bis 450 µl des Extraktes (klare Extraktphase) auf die zuvor mit 6 ml n-Hexan konditionierte Kombinationssäule aufgetragen. Nach frühestens 30 Sekunden wird mit 3 ml n-Hexan in einen 5 ml-Messkolben eluiert und bis zur Marke mit n-Hexan aufgefüllt.

B.2.4 Gaschromatographie

GC/ECD: Agilent 6890N Gaschromatograph mit Elektreneneinfangdetektor und Autosampler.

Injektor: Split/splitless, Mode: Splitless, Heater: 250 °C, Druck: 215 kPa

Injektionsvolumen: 1 µl

Säule: HT-8, 50 m x 0,22 mm x 0,25 µm

Trägergas: H₂, 3,0 ml/min

Ofenprogramm: 50 °C(2 min) -> 50 °C/min -> 168 °C (0 min) -> 4 °C/min -> 310 °C (20 min)

Detektor: µECD-Detektor, Make-up Fluss: N₂ 30.0 ml/min

GC/MS: Agilent 6890N Gaschromatograph mit Agilent5973N massenselektivem Detektor und Autosampler.

Injektor: Split/splitless, Mode: Splitless, Heater: 250 °C, Druck: 215 kPa

Injektionsvolumen: 1µl

Säule: DB-17ms, 50 m x 0,25 mm x 0,25 µm

Trägergas: He, 1,0 ml/min

Ofenprogramm: 80 °C (1 min) -> 20 °C/min -> 310 °C (10 min)

Temperatur der Transferline: 280 °C

Massen und interne Standards:

Kongener	m/z (native PCB)	m/z (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

B.3 Kalibrierstandards

B.3.1 Arbeitstandard und zertifizierte Kontrollstandards

Als Arbeitstandard für die Kalibrierung des Gaschromatographen wurde die Lösung USL 100 (Lot No. PLIP 01,2) mit den Kongeneren PCB 18, 20, 28, 31, 44, 52, 101, 105, 118, 138, 149, 153, 170, 180, 194 in n-Hexan der Firma Promochem, Wesel verwendet. Da es sich dabei nicht um ein zertifiziertes Referenzmaterial handelt, mussten die Gehalte der interessierenden PCB-Kongeneren mittels eines zertifizierten Kontrollstandards auf das SI-System zurückgeführt werden. Dazu wurden im Rahmen der PCB-Analytik an der BAM das zertifizierte Referenzmaterial CRM 365 des European Community Bureau of Reference (BCR) verwendet. Die nachfolgende Tabelle fasst die Messwerte am Referenzmaterial CRM 365 (Lösung in iso-Octan) gegen drei auf dem USL-Standard basierenden Kalibrierungen zusammen. Als interner Standard wurde hier nicht PCB 209 verwendet, um Unsicherheitsbeiträge durch Hinzufügen dieser Festsubstanz zu den Lösungen zu vermeiden. Statt dessen wurde als interner Standard das PCB-Kongener 118 verwendet, das in beiden Lösungen enthalten ist. Die relative Abweichung vom zertifizierten Wert ist die Differenz zwischen dem für das jeweilige Kongener zertifizierten Wert in CRM 365 und dem mit der Kalibrierung auf Basis des USL-Arbeitsstandard ermittelten Messwert des entsprechenden Kongeners in CRM 365.

Herstellung der Messlösung: 0,35694 g der iso-Octan-Lösung CRM-365 werden in einen 25 ml Messkolben gegeben. Dieser Kolben wird mit n-Hexan aufgefüllt. 500 µl dieser Lösung werden in einen 10 ml Kolben gegeben und mit n-Hexan aufgefüllt.

B.3.2 Interner Standard

Das als interner Standard (ISTD) verwendete PCB 209 wurde als Lösung in n-Hexan verwendet. Die Konzentration lag angepasst an den jeweiligen PCB-Gehalt im Bereich von 18-48 ng/µl.

Für GC/MS-Untersuchungen kamen ¹³C-Isotopen-PCB zu Einsatz (s. dazu Kap. 9.1).

B.4 Unsicherheitsbudget

Im Folgenden sind die der Abschätzung der Messunsicherheit (Kapitel 6.8) zu Grunde liegende Messungen dokumentiert.

B.4.1 Variabilität der Injektion einer Messlösung (GC/ECD)

Durchführung: 4 g des Materials PCB F90 500 werden mittels ASE nach dem in A.2.5 beschriebenen Verfahren extrahiert. Der entsprechend aufbereitete Extrakt wird zehnmal unter Wiederholbedingungen in den Gaschromatographen injiziert und manuell integriert. Die Flächencounts (area) der zehn Injektionen und deren Verhältnisse zum internen Standard (PCB/IS) sind den Tabellen B.4.1a und b zu entnehmen.

Tab. B.4.1a	Injektion									
Injektion	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Kongener	Area	Area	Area	Area	Area	Area	Area	Area	Area	Area
PCB28	2709	2750	2725	2755	2692	2720	2722	2786	2745	2806
PCB52	1423	1423	1435	1445	1402	1393	1435	1456	1453	1484
PCB101	1853	1890	1874	1887	1842	1859	1893	1909	1906	1935
PCB153	2167	2208	2190	2201	2192	2193	2176	2220	2227	2250
PCB138	1613	1642	1627	1653	1623	1597	1621	1655	1675	1640
PCB180	3058	3085	3072	3107	3066	3044	3054	3108	3084	3157
PCB209	8219	8261	8222	8282	8239	8213	8180	8360	8317	8418

Tab. B.4.1b	Injektion									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Kongener	PCB / IS	PCB / IS	PCB / IS	PCB / IS	PCB / IS	PCB / IS	PCB / IS	PCB / IS	PCB / IS	PCB / IS
PCB28	0,330	0,333	0,331	0,333	0,327	0,331	0,333	0,333	0,330	0,333
PCB52	0,173	0,172	0,175	0,174	0,170	0,170	0,175	0,174	0,175	0,176
PCB101	0,225	0,229	0,228	0,228	0,224	0,226	0,231	0,228	0,229	0,230
PCB153	0,264	0,267	0,266	0,266	0,266	0,267	0,266	0,265	0,268	0,267
PCB138	0,196	0,199	0,198	0,200	0,197	0,195	0,198	0,198	0,201	0,195
PCB180	0,372	0,373	0,374	0,375	0,372	0,371	0,373	0,372	0,371	0,375
PCB209	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Tab. B.4.1c	Variabilität des Wiederholinjektionen ¹ [%]	Relative Wiederholbarkeit ² [%]	Variabilität der manuellen Integration ³ [%]	Relative Wiederholbarkeit ⁴ [%]
PCB28	1,28	0,63	0,82	0,73
PCB52	1,85	1,26	1,44	1,41
PCB101	1,51	0,99	0,95	0,57
PCB153	1,12	0,44	0,85	0,71
PCB138	1,4	1,05	1,19	0,97
PCB180	1,08	0,42	0,95	0,56
PCB209	0,90	-	0,60	-

1: Kombination aus Wiederholstreuung des Injektionsvolumens, Streuung des Detektorresponse und der manuellen Integration in Prozent vom Mittelwert

2: Streuung des Detektorresponse und der manuellen Integration bezogen auf den Response von PCB 209 in Prozent vom Mittelwert

3: Streuung der manuellen Integration in Prozent vom Mittelwert

4: Streuung der manuellen Integration bezogen auf den Response von PCB 209 in Prozent vom Mittelwert

B.4.2 Variabilität der manuellen Integration (GC/ECD)

Durchführung: 4 g des Materials PCB F90 500 werden mittels ASE nach dem A.2.5 beschriebenen Verfahren extrahiert. Der entsprechend aufbereitete Extrakt wird ein-

mal in den Gaschromatographen injiziert und zehnmals manuell integriert. Die erhaltenen Flächencounts (area) und deren Verhältnisse zum internen Standard (PCB/IS) sind den Tabellen B.4.2a und b zu entnehmen.

Tab. B.4.2a	Integration									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Kongener	Area	Area	Area	Area	Area	Area	Area	Area	Area	Area
PCB28	2703	2727	2692	2744	2757	2761	2722	2710	2722	2723
PCB52	1416	1431	1402	1442	1459	1465	1444	1408	1428	1424
PCB101	1856	1885	1842	1882	1889	1887	1846	1883	1881	1879
PCB153	2193	2197	2192	2209	2239	2217	2178	2176	2195	2194
PCB138	1619	1636	1623	1644	1649	1664	1604	1615	1621	1609
PCB180	3027	3081	3066	3092	3108	3094	3022	3083	3084	3049
PCB209	8216	8288	8239	8285	8303	8302	8164	8260	8335	8277

Tab. B.4.2b	Integration									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Kongener	PCB / IS	PCB / IS	PCB / IS	PCB / IS	PCB / IS	PCB / IS	PCB / IS	PCB / IS	PCB / IS	PCB / IS
PCB28	0,329	0,329	0,327	0,331	0,332	0,333	0,333	0,328	0,327	0,329
PCB52	0,172	0,173	0,170	0,174	0,176	0,176	0,177	0,170	0,171	0,172
PCB101	0,226	0,227	0,224	0,227	0,228	0,227	0,226	0,228	0,226	0,227
PCB153	0,267	0,265	0,266	0,267	0,270	0,267	0,267	0,263	0,263	0,265
PCB138	0,197	0,197	0,197	0,198	0,199	0,200	0,196	0,196	0,194	0,194
PCB180	0,368	0,372	0,372	0,373	0,374	0,373	0,370	0,373	0,370	0,368
PCB209	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

B.4.3 Unsicherheitsbeitrag der Kalibrierung

Kalibrierung: Zuordnung von Detektorsignal („detector response“) zur Massenkonzentration der Kalibriersubstanz

Hier: Beitrag der Kalibrierung zur Unsicherheit des Analytgehaltes x_{pred} in der Probe.

x_{pred} : Vorhergesagte Schätzer für den Analytgehalt

b_1 : Steigung der Kalibriergeraden

p : Anzahl der Messwerte für x_{pred}

n : Anzahl der Kalibrierpunkte

x_i : Massenkonzentration des Analyten am n-ten Kalibrierpunkt

\bar{x} : Mittelwert der x_i

$(y_i - y_{fi})$: Residual des i-ten Kalibrierdatenpunktes

$$u(x_{pred}) = \frac{S^2}{b_1^2} \cdot \left(\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(x_{pred} - \bar{x})^2}{\sum (x_i^2) - (\sum x_i)^2 / n} \right)$$

$$\text{mit } S^2 = \frac{\sum (y_i - y_{fi})^2}{(n - 2)}$$

Kalibrierdaten für die Berechnung des Unsicherheitsbeitrages (2 typische Beispiele, GC/ECD)

Kalibrierung für Homogenitätsstudie

PCB LW 000

17.07.2003

Kalibrierung für Homogenitätsstudie

PCB WST 000

25.07.2003

	Konzentration	Response
PCB 28	[ng in 10 ml]	[counts]
Kal 1	4,604	131
Kal 2	9,584	223
Kal 3	144,888	4.190
Kal 4	290,314	7.885
Kal 5	489,778	13.310

	Konzentration	Response
PCB 28	[ng in 10 ml]	[counts]
Kal 1	4,679	116
Kal 2	9,640	268
Kal 3	145,366	4.443
Kal 4	292,973	8.436
Kal 5	488,837	12.972

	Konzentration	Response
PCB 52	[ng in 10 ml]	[counts]
Kal 1	4,604	143
Kal 2	9,584	252
Kal 3	144,888	3.512
Kal 4	290,314	6.385
Kal 5	489,778	10.488

	Konzentration	Response
PCB 52	[ng in 10 ml]	[counts]
Kal 1	4,679	122
Kal 2	9,640	271
Kal 3	145,366	3.735
Kal 4	292,973	6.436
Kal 5	488,837	10.368

	Konzentration	Response
PCB 101	[ng in 10 ml]	[counts]
Kal 1	4,604	161
Kal 2	9,584	294
Kal 3	144,888	4.698
Kal 4	290,314	8.491
Kal 5	489,778	14.055

	Konzentration	Response
PCB 101	[ng in 10 ml]	[counts]
Kal 1	4,679	155
Kal 2	9,640	331
Kal 3	145,366	4.796
Kal 4	292,973	8.984
Kal 5	488,837	13.831

	Konzentration	Response		Konzentration	Response
PCB 138	[ng in 10 ml]	[counts]	PCB 138	[ng in 10 ml]	[counts]
Kal 1	4,604	176	Kal 1	4,679	154
Kal 2	9,584	324	Kal 2	9,640	315
Kal 3	144,888	5.054	Kal 3	145,366	5.199
Kal 4	290,314	9.172	Kal 4	292,973	9.661
Kal 5	489,778	15.239	Kal 5	488,837	14.807

PCB 153			PCB 153		
Kal 1	4,604	194	Kal 1	4,679	175
Kal 2	9,584	355	Kal 2	9,640	395
Kal 3	144,888	5.858	Kal 3	145,366	5.866
Kal 4	290,314	10.750	Kal 4	292,973	11.281
Kal 5	489,778	18.048	Kal 5	488,837	17.446

PCB 180			PCB 180		
Kal 1	4,604	198	Kal 1	4,679	182
Kal 2	9,584	357	Kal 2	9,640	389
Kal 3	144,888	5.891	Kal 3	145,366	5.782
Kal 4	290,314	10.838	Kal 4	292,973	11.078
Kal 5	489,778	17.986	Kal 5	488,837	17.305

PCB 209			PCB 209		
Kal 1	437,610	7.080	Kal 1	470,836	6.650
Kal 2	438,818	6.881	Kal 2	470,695	6.191
Kal 3	437,849	7.827	Kal 3	470,128	6.533
Kal 4	438,898	7.249	Kal 4	471,687	6.630
Kal 5	440,066	7.295	Kal 5	471,828	6.378

Anhang C, Ringversuchsergebnisse

C.1 Zusammenfassung der Ergebnisse des 1. Ringversuches

Tabelle C.1-1
Konsensuswerte der Hausmethode

Kongener	n	Median [mg/kg]	Hampel [mg/kg]	S_R [mg/kg]	VR [%]	Konf.- Intervall [mg/kg]
pcb28A	56	0,21	0,20	0,13	64,96	0,035
pcb28B	58	0,15	0,16	0,09	59,18	0,024
pcb28C	59	0,30	0,29	0,13	44,39	0,034
pcb52A	62	1,08	1,04	0,533	49,55	0,135
pcb52B	61	0,60	0,59	0,244	40,69	0,062
pcb52C	61	0,39	0,38	0,178	45,53	0,046
pcb101A	63	9,24	9,18	2,930	31,71	0,738
pcb101B	63	3,80	3,69	0,932	24,53	0,235
pcb101C	62	0,59	0,58	0,244	41,38	0,062
pcb138A	63	18,73	19,68	8,323	44,44	2,10
pcb138B	63	5,76	5,74	2,330	40,46	0,587
pcb138C	60	0,43	0,50	0,266	62,67	0,069
pcb153A	63	19,60	19,25	6,814	34,76	1,72
pcb153B	63	6,22	6,05	1,953	31,40	0,492
pcb153C	61	0,48	0,49	0,266	55,49	0,068
pcb180A	63	14,15	13,93	5,526	39,06	1,39
pcb180B	63	3,38	3,47	1,265	37,43	0,319
pcb180C	57	0,16	0,17	0,111	69,36	0,029
pcbSummeA	61	65,69	65,37	22,627	34,45	5,80
pcbSummeB	62	20,17	19,87	6,270	31,08	1,590
pcbSummeC	61	2,33	2,48	1,176	50,59	0,301

A, B und C bezeichnen die drei Ringversuchsproben

Tabelle C.1-2
Konsensuswerte der BAM-Methode

Kongener	n	Median [mg/kg]	Hampel [mg/kg]	SR [mg/kg]	VR [%]	Konf.- Intervall [mg/kg]
PCB28A	67	0,26	0,29	0,22	87,04	0,054
PCB28B	69	0,17	0,20	0,12	71,80	0,023
PCB28C	72	0,31	0,31	0,14	47,30	0,033
PCB52A	74	1,03	1,02	0,466	45,47	0,108
PCB52B	73	0,62	0,61	0,289	46,54	0,067
PCB52C	72	0,38	0,39	0,178	46,72	0,042
PCB101A	76	9,11	9,02	2,597	28,50	0,593
PCB101B	76	3,89	3,85	0,999	25,67	0,228
PCB101C	74	0,61	0,60	0,300	49,12	0,070
PCB138A	76	20,10	20,02	7,857	39,09	1,80
PCB138B	76	6,18	6,16	2,086	33,76	0,477
PCB138C	74	0,50	0,52	0,322	64,69	0,075
PCB153A	76	18,58	18,67	7,169	38,59	1,64
PCB153B	76	6,37	6,15	2,131	33,45	0,487
PCB153C	74	0,48	0,49	0,266	55,20	0,062
PCB180A	76	13,65	13,60	5,149	37,72	1,18
PCB180B	76	3,75	3,69	1,376	36,74	0,314
PCB180C	69	0,18	0,17	0,133	76,09	0,032
PCBSummeA	76	64,54	63,57	22,372	34,66	5,11
PCBSummeB	76	21,31	20,80	5,770	27,08	1,319
PCBSummeC	74	2,51	2,55	1,332	53,16	0,309

Tabelle C.1-3
Konsensuswerte der Haus-Methode, ausreißerbereinigt

Kongener	n	Median [mg/kg]	Hampel [mg/kg]	SR [mg/kg]	VR [%]	Konf.- Intervall [mg/kg]
PCB28A	28	0,18	0,17	0,06	30,40	0,023
PCB28B	33	0,14	0,13	0,04	31,71	0,014
PCB28C	36	0,30	0,28	0,10	33,29	0,034
PCB52A	28	0,18	0,17	0,055	30,40	0,021
PCB52B	35	0,60	0,60	0,166	27,74	0,057
PCB52C	39	0,39	0,38	0,144	37,47	0,047
PCB101A	40	9,35	9,42	2,486	26,60	0,795
PCB101B	40	3,88	3,86	0,866	22,34	0,277
PCB101C	40	0,60	0,61	0,222	36,99	0,071
PCB138A	39	18,65	19,04	6,126	32,84	1,99
PCB138B	40	5,83	5,87	1,875	32,17	0,600
PCB138C	39	0,47	0,53	0,266	57,27	0,086
PCB153A	40	19,70	19,84	5,216	26,48	1,67
PCB153B	40	6,47	6,48	1,587	24,52	0,507
PCB153C	39	0,48	0,50	0,233	49,06	0,076
PCB180A	40	14,18	14,32	4,106	28,96	1,31
PCB180B	40	3,85	3,73	0,954	24,80	0,305
PCB180C	37	0,16	0,19	0,111	69,36	0,037

A, B und C bezeichnen die drei Ringversuchsproben

Tabelle C.1-4
Konsensuswerte der BAM-Methode, ausreißerbereinigt

Kongener	n	Median [mg/kg]	Hampel [mg/kg]	S _R [mg/kg]	VR [%]	Konf.- Intervall [mg/kg]
PCB28A	31	0,22	0,23	0,08	36,13	0,029
PCB28B	37	0,15	0,16	0,08	51,79	0,027
PCB28C	43	0,30	0,31	0,12	40,69	0,037
PCB52A	38	0,98	1,00	0,244	24,85	0,080
PCB52B	41	0,59	0,59	0,200	34,14	0,063
PCB52C	45	0,40	0,38	0,155	39,33	0,047
PCB101A	46	9,24	9,37	2,275	24,63	0,676
PCB101B	45	3,90	3,88	0,888	22,76	0,267
PCB101C	46	0,61	0,59	0,244	40,19	0,072
PCB138A	46	21,28	21,03	7,546	35,47	2,24
PCB138B	45	6,11	6,22	1,997	32,72	0,600
PCB138C	45	0,49	0,49	0,244	49,82	0,073
PCB153A	46	19,70	19,80	6,203	31,48	1,84
PCB153B	45	6,11	6,19	1,886	30,88	0,567
PCB153C	45	0,49	0,49	0,244	49,82	0,073
PCB180A	46	14,68	14,38	4,616	31,44	1,37
PCB180B	45	3,77	3,71	1,276	33,90	0,383
PCB180C	41	0,17	0,16	0,089	53,80	0,028

n – Anzahl der Teilnehmer

Median – Zentralwert („robuster Mittelwert“)

Hampel-Schätzer – Variante zum Median

S_R – Vergleichsstandardabweichung der Labormittelwerte

VR – Relative Vergleichsstandardabweichung (= SR in % vom Median)

Konfidenzintervall [mg/kg] – Angegeben ist jeweils die halbe Breite des Vertrauensbereiches für den Median (95 % Niveau)

Tabelle C.1-5
Konsensuswerte der Hausmethode, Vergleich von MS und ECD

Hausmethode, MS

Probe	n	Median [%]	Hampel [%]	S _R [%]	VR [%]	Konf.- Intervall [mg/kg]
A	30	105,37	107,37	36,62	34,62	13,67
B	30	109,80	107,49	25,83	23,53	9,65
C	29	110,12	117,01	41,46	37,65	15,77

Hausmethode, ECD

Probe	n	Median [%]	Hampel [%]	S _R [%]	VR [%]	Konf.- Intervall [mg/kg]
A	34	140,78	166,26	109,93	78,09	38,36
B	34	116,57	117,10	56,48	48,46	19,71
C	34	105,65	124,38	70,82	67,03	24,71

Zur Erläuterung s. Tabelle C.1-6

Tabelle C.1-6

Konsensuswerte der BAM-Methode, Vergleich von MS und ECD

BAM-Methode, MS

Probe	n	Median [%]	Hampel [%]	S _R [%]	VR [%]	Konf.-Intervall [mg/kg]
A	32	101,74	100,75	28,61	28,12	10,32
B	32	103,84	100,79	26,34	25,37	9,50
C	31	107,82	106,67	71,84	68,20	26,35

BAM-Methode, ECD

Probe	n	Median [%]	Hampel [%]	S _R [%]	VR [%]	Konf.-Intervall [mg/kg]
A	43	131,30	163,14	89,51	68,17	27,55
B	43	118,51	137,33	63,99	53,99	19,69
C	42	103,47	112,76	55,68	53,82	17,35

n – Anzahl der Teilnehmer

Median¹ – Zentralwert („robuster Mittelwert“)Hampel-Schätzer¹ – Variante zum MedianS_R¹ – Vergleichsstandardabweichung der Labormittelwerte

VR – Relative Vergleichsstandardabweichung (= SR in % vom Median)

Konfidenzintervall [%] – Angegeben ist jeweils die halbe Breite des Vertrauensbereiches für den Median (95 % Niveau)

A, B und C bezeichnen die drei Ringversuchsproben.

C.2 Methodenbeschreibung für den 2. Ringversuch „PCB in Kabeln“

Bestimmung von PCB in Kabelgranulaten

1 Verfahrensprinzip

Die Vorschrift beschreibt die Bestimmung des Gehaltes polychlorierter Biphenyle (PCB) in Kunststoffgranulaten wie sie beim Recycling von Altkabeln anfallen. Die Probenvorbereitung erfolgt durch fest-flüssig-Extraktion mit n-Hexan. Die Extrakte werden über eine Kombinationssäule, bestehend aus Benzolsulfonsäure und Silicagel, gereinigt. Die analytische Bestimmung des PCB-Gehaltes erfolgt mittels GC/ECD oder GC/MS.

2 Prüfmittel

2.1 Geräte

- Gaschromatograph mit Split/Splitless-Injektor für automatische Injektion mit Autosampler und Elektroneneinfangdetektor (ECD). Alternativ kann ein massenselektiver Detektor (MS) eingesetzt werden.

- Soxhlet-Apparatur oder Accelerated-Solvent-Extractor (ASE) oder temperierbares Ultraschallbad
- Rotationsverdampfer

2.2 Chemikalien und Materialien

- n-Hexan zur Rückstandsanalyse
- Fertigsäulen für die Festphasenextraktion (Kombinationssäule Benzolsulfonsäure/Silicagel)
- PCB-Standardlösung (Gemisch der PCB-Kongenerne 28, 52, 101, 153, 138, 180)
- PCB 209 als interner Standard (ISTD)
- Empfohlene Konzentration der Stammlösung des internen Standards (ISTD): 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

3 Extraktion

3.1 Soxhlet-Methode

4 g der Probe werden in eine 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 ml n-Hexan 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.

¹ Zur Ermittlung dieser Werte wurden zunächst alle Labormittelwerte als Wiederfindungsrate (WFR) bezüglich der entsprechenden Mediane bzw. die Hampel-Schätzer normiert (d. h. eine WFR von 100 % entspricht dem Median bzw. dem Hampel-Schätzer). Dann wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit für jedes Labor und jedes der drei Materialien eine relative WFR über alle 6 Kongenerne ermittelt (d. h. eine WFR von 150 % bedeutet eine solche durchschnittliche Wiederfindung aller 6 PCB). Aus diesen relativen WFR wurden die aufgeführten Mediane, Hampel-Schätzer, S_R, VR und Konfidenzintervalle ermittelt. Die offensichtliche Tendenz zu Überbefunden bei Einsatz eines ECD ist auf eine relativ kleine Gruppe von Laboratorien zurückzuführen. Bei sachgemäßer Durchführung von Chromatographie und Clean-up sind auch mittels GC/ECD korrekte Ergebnisse möglich.

Der Extrakt wird in einen 50 ml Maßkolben überführt und mit n-Hexan bis zur Marke aufgefüllt, so dass die Konzentration des ISTD im Probenextrakt der Konzentration des ISTD in den Kalibrierlösungen entspricht. Für diese Vorgehensweise empfiehlt es sich, die Extraktion dann zu beenden, wenn sich ein Großteil des Extraktionsmittels im Soxhletaufsatz befindet.

3.2 ASE-Methode

4 g Kabelgranulat werden im ASE-Gerät mit n-Hexan bei 80 °C und 140 bar (10 Minuten statische Phase, 4 Zyklen, 100 % Flush) extrahiert (Zellengröße 11 bzw. 22 cm³, abhängig von der Schüttdichte). Feinkörnige Granulate mit Anteilen < 250 µm sollten mit Feinkies (im Verhältnis 1:1) vermischt werden, um eine Verstopfung der Fritte zu vermeiden. 500 µl der ISTD-Lösung (werden direkt vor der Extraktion zum Granulat in die Zelle gegeben. Nach der Extraktion wird der Extrakt mindestens 2 Stunden stehen gelassen.

3.3 Ultraschallunterstützte Extraktion

4 g Kabelgranulat werden in einen verschließbaren Erlenmeyerkolben (100 ml) eingewogen, mit 40-50 ml n-Hexan überschichtet, mit 500 µl ISTD-Lösung versetzt und für 1 Stunde in ein auf 40 °C temperiertes Ultraschall gestellt. Nach der Extraktion wird der Extrakt mindestens 2 Stunden stehen gelassen.

4 Clean-up

In Abhängigkeit von der PCB-Konzentration in der Probe werden 250 µl bis 450 µl des Extraktes (klare Extraktphase) auf die zuvor mit 6 ml n-Hexan konditionierte Kombinationssäule aufgetragen. Nach frühestens 30 Sekunden wird mit 3 ml n-Hexan in einen 5 ml-Messkolben eluiert und bis zur Marke aufgefüllt.

Anmerkung:

Bei Verwendung eines MS wird die Verwendung folgender Massen empfohlen:

Kongener	Massen	Substitutionsgrad
PCB 28	256, 258	Trichlorbiphenyl
PCB 52	290, 292	Tetrachlorbiphenyl
PCB 101	324, 326	Pentachlorbiphenyl
PCB 138	360, 362	Hexachlorbiphenyl
PCB 153	360, 362	Hexachlorbiphenyl
PCB 180	394, 396	Heptachlorbiphenyl
PCB 209	498, 500	Decachlorbiphenyl

Eventuelle Niederschläge im Extrakt führen nach Erfahrungen der BAM nicht zu Minderbefunden an PCB. Die Entnahme eines klaren Aliquots vereinfacht allerdings das clean-up.

5 Durchführung der GC-Analyse

Lösungsmittel (blank), Proben und Kalibrierlösungen werden im Wechsel gemessen. Die Kalibrierung sollte mit mindestens 5 Kalibrierlösungen unterschiedlicher PCB-Konzentration durchgeführt werden. Kalibrierbereich ca. 0,5-50 ng/ml je PCB-Kongener.

Als interner Standard dient PCB 209. Folgende GC-Bedingungen werden empfohlen:

GC-Bedingungen:

Trennsäule: HT-8 (50 m x 0,22 mm ID x 0,25 µm Film-dicke) oder vergleichbare Spezifikation

Trärgas: Wasserstoff (constant flow)

Make-up: Stickstoff

Injektor: split/splitless (splitless-Mode)

Injektortemperatur: 250 °C

Injektionsvolumen: 1 µl

Detektor: ECD

Detektortemperatur: 350 °C

Ofen-Temperaturprogramm: 50 °C (1min. isotherm), aufheizen mit 50 °C/min auf 168 °C (0min isotherm), aufheizen mit 4 °C/min auf 310 °C (20min isotherm)

Trennung von problematischen Kongeneren:

PCB 28 und PCB 31 sollten voneinander getrennt werden können. Die Trennung von PCB 52 von ggf. vorhandenem Tetrachlorbiphenyl gelingt unter den angegebenen Bedingungen auf einer 50 m Säule.

C.3 Dateneingabe Maske (2. Ringversuch)

Prüflaboratorium:

Sachbearbeiter:

- Führen Sie je Probe 2 Einzelbestimmungen aus
- Bitte beachten Sie die Dimensionen und die Probennummern
- Beachten Sie die Reihenfolge der Proben und Analyte

a) Ergebnisse nach Soxhlet-Extraktion

PCB Nr*	Verfahren	DIM	Probe A		Probe B		Probe C	
			1	2	1	2	1	2
28	Soxhlet	mg/kg						
52	Soxhlet	mg/kg						
101	Soxhlet	mg/kg						
138	Soxhlet	mg/kg						
153	Soxhlet	mg/kg						
180	Soxhlet	mg/kg						

b) Ergebnisse mit einem anderen Extraktionsverfahren

Geben Sie bitte das Extraktionsverfahren an (z. B. US für Ultraschallextraktion oder ASE)

PCB Nr*	Extraktions- verfahren	DIM	Probe A		Probe B		Probe C	
			1	2	1	2	1	2
28		mg/kg						
52		mg/kg						
101		mg/kg						
138		mg/kg						
153		mg/kg						
180		mg/kg						

* Nummerierung der Kongenere nach Ballschmiter

Datum: __. __. ____

Unterschrift: _____

C.4 Formblatt zur Angabe der Geräteparameter und Messbedingungen

2. Ringversuch „PCB in Kabeln“

Prüflaboratorium:

Bitte machen Sie kurze Angaben zu Ihren Geräte- und Messbedingungen !

(Zutreffendes ankreuzen bzw. geforderte Eintragungen vornehmen !)

1. Probenvorbereitung

Extraktionsverfahren: (wenn eingesetzt)

Extraktionsdauer:

Volumen der Extraktionskammer: ml

Lösungsmittel:

Probeneinwaage [g]:

Anzahl der Zyklen, geschätzt:

ja nein Menge [ml]

Probe A Probe B

Probe C

Alternatives Extraktionsverfahren: (wenn eingesetzt)

Extraktionsdauer:

Extraktionstemperatur [°C]:

Lösungsmittel:

Probeneinwaage [g]:

ja nein Menge [ml]

Probe A Probe B

Probe C

Wurde ein Clean-up durchgeführt? ja nein

Wenn Clean-up vom Methodenvorschlag abweicht, bitte kurz beschreiben:

2. GC-Messbedingungen

Gerätetyp: _____

Detektor: ECD MS

Säule (Abmessungen, Phase etc.): _____

Trärgas/Fluss: _____

Probenaufgabeverfahren: _____

Aufgabevolumen [µl]: _____

Temperaturprogramm: _____

Auswertung: Peakfläche Peakhöhe

Art und Bezeichnung des verwendeten externen Standards (Lösung bzw. Feststoffe):

Hersteller des Standards

Bitte Verdünnungsschritte beschreiben:

Wurde PCB 209 als interner Standard (IS) eingesetzt? ja kein IS

Wurden abweichend vom Methodenvorschlag andere IS eingesetzt?

Wenn ja, welche?

Wurde PCB209 der Probe vor Beginn der Extraktion zugesetzt? ja

Wenn nicht, an welcher Stelle des Analysenganges erfolgte die Zugabe des internen Standards?

5-Punkt-Kalibrierung erfolgt? ja wenn nein, Anzahl der Kalibrierpunkte angeben

Kalibrierkonzentrationen:

Analyt	niedrigste [pg/ μ l]	höchste [pg/ μ l]	GC/MS Massen
PCB 28	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>
52	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>
101	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>
138	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>
153	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>
180	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>

Lag die Konzentration der Messlösung innerhalb des Kalibrierbereiches? ja nein
 Wenn nein, wurde der Kalibrierbereich oder die Konzentration der Messlösung angepasst? ja

3. Qualitätssicherung (QS) bei der PCB-Bestimmung

Wurden für die interne QS zertifizierte Lösungen von PCB eingesetzt? ja nein
 (z.B. PCBs in Isooctan)

Wenn ja, welche?

Wurden für die interne QS Matrix-Referenzmaterialien mit zertifizierten PCB-Gehalten analysiert? ja nein

Wenn ja, welche?

Art der Matrix (Öl, Sediment, Boden, Lebensmittel etc.)? _____

Anmerkungen:

Datum: _____ Unterschrift: _____

C.5 Ergebnisse des 2. Ringversuches „PCB in Kabeln“

Tabelle C.5-1 enthält eine Zusammenstellung der wichtigsten Geräteparameter, wie sie von den Teilnehmern mit Hilfe des Formblattes C.4 angegeben wurden. Die statistischen Kenndaten (Tabelle C.5-2) wurden nach ISO 5725 (Teil 2), der Norm für die Evaluierung von Verfahrenskenngrößen, ermittelt. Das verwendete Programm *ProLab 2003* (Fa. Quo Data, Dresden) führt neben dem (Gesamt)mittelwert aller Teilnehmer die Wiederhol- und die Vergleichsstandardabweichung (V_r rel. und V_R rel.) in Prozent bezogen auf den Mittelwert auf.

In Tabelle 10 in Kapitel 8.3 werden für Wiederhol- bzw. Vergleichsstandardabweichung gemäß ISO 5725 die Symbole S_r bzw. S_R verwendet. Entsprechend werden in der Anlage zur Bescheinigung über die Teilnahme an diesem Ringversuch die Gesamtmittelwerte des Ringversuches mit „X“, die Labormittelwerte mit „Xi“ und die Vergleichsstandardabweichung des Ringversuches mit „SR“ bezeichnet.

Die einzelnen Laborergebnisse finden sich in tabellarischer Form nach jeder Grafik. Unter „LCode“ findet sich in aufsteigender Reihenfolge die Nummerierung der teilnehmenden Laboratorien, „GH“ bezeichnet den Labormittelwert und „STD“ die Laborstandardabweichung, die sich aus den Ergebnissen der beiden Einzelbestimmungen „GH1“ und „GH2“ ergibt. Unter „scoreZ“ ist der z-score auf Basis der

jeweiligen Vergleichsstandardabweichung (Tabelle C.5-2) aufgeführt.

Die als Ausreißer identifizierten Laborergebnisse sind entsprechend markiert: Nach dem Cochran-Test identifizierte zu große laborinterne Streuungen sind mit B gekennzeichnet („Typ B“-Ausreißer) und nach dem Grubbs-Test ermittelte abweichende Labormittelwerte sind mit C gekennzeichnet („Typ C“-Ausreißer). „Typ A“-Ausreißer (abweichendes Einzelergebnis innerhalb eines Labors) können erst ab drei Einzelbestimmungen je teilnehmendem Labor auftreten.

Labor 3 lieferte Ergebnisse sowohl für die Soxhlet- als auch die Ultraschallextraktion. Daher ist der zweite Datensatz unter der Labornummer „33“ aufgeführt.

In den Tabellen C.6 sind die z-scores und die sogenannte „relative laboratory performance“ einerseits über die sechs Kongenere für jede einzelne Probe (C.6-2 bis C.6-4) und andererseits für jedes Kongener über die drei Proben (C.6-5) aufgeführt.

$$z - score = \frac{x_i - X}{S_R}$$

$$RLP = \sqrt{\sum_i (z - score)_i^2 / n}$$

Tabelle C.5-1
Übersicht über die Geräteparameter

La- bor	Extraktions- verfahren	Extrak- tionsmittel	Clean- up	Interner Standard	Anzahl Kalibrier- punkte	Säulentyp	Säulen- länge [m]	iD [mm]	Film- dicke [µm]	Injektions- volumen [µl]	Detek- tor
1	Soxhlet	n-Hexan	nein	PCB209	5	HP1	30	0,25	0,25	2	MS
2	Ultraschall	n-Hexan	ja	PCB30;PCB169; PCB209	4	MN Optima-5MS	30	0,25	0,5	5	MS
3	Soxhlet	n-Hexan	ja	PCB209	5	HT5	25	0,22	0,1	2	MS
4	Soxhlet	n-Hexan	ja	13C-markierte Kongener	8	DB5 MS	30	0,25	0,25	2	MS
5	Ultraschall	n-Hexan	ja	PCB209	11	HT8/BPX5	50	0,25		0,2	ECD
6	Ultraschall	iso-Hexan	ja	PCB209; PCB30	6	RTX5-MS	60			2	MS
7	Soxhlet	n-Hexan	ja	PCB209	5	PTE-5/SPB-608	30	0,25	0,25	1	ECD
8	Soxhlet	n-Hexan	ja	PCB209	6	SGE HT5	25	0,22	0,1	1	ECD
9	Soxhlet	n-Hexan	ja	PCB209	5	BPX35/HT8	25	0,32	0,25	3	ECD
10	Soxhlet	n-Hexan	ja	PCB209	5	HP5 MS	30	0,25	0,25	3	MS
11	ASE	n-Hexan	ja	PCB209	5	HP5-MS/RTX- CLPest.	50/30	0,2/0,25	0,3/0,25	1	ECD
12	Ultraschall	n-Hexan	ja	PCB209	5	RTX5/RTX35	60	0,25	0,25	1	ECD
13	Soxhlet	n-Hexan	ja	PCB209	6	VF5ms	30	0,25	0,25	2	ECD
14	Soxhlet	n-Hexan	ja	PCB209	8	Restek CLP	30	0,25	0,25	2	ECD
15	Soxhlet	n-Hexan	ja			SGE HT8				1	MS
16	Soxhlet	n-Hexan	ja	PCB209	5	RTX5	30	0,25	0,25	1	ECD
17	Ultraschall	n-Hexan	nein	PCB209	6	HP5 MS	30	0,25	0,25	2	MS
18	Ultraschall	n-Hexan	ja	PCB209	8	DB1 u. DB1701	30	0,25		1	ECD
19	Ultraschall	n-Hexan	ja	Mirex	5	HT5	25	0,22	0,1	1	ECD
20	Soxhlet	n-Hexan	ja	PCB209	7	SGE HT8	50	0,22	0,25	1	ECD
21	Soxhlet	n-Hexan	ja	PCB209	5	CP Sil 8CB				2	MS
22	Ultraschall	n-Hexan	ja	PCB209	5	Optima5-MS	50	0,35	0,2	1	ECD
23	Ultraschall	n-Hexan	ja	PCB209	8	HT8 u. BPX35	50	0,22	0,25	1	ECD
24	ASE	n-Hexan	ja	PCB209	5	HT8	50	0,22	0,25	1	ECD
33	Ultraschall	n-Hexan	ja		5	HT5	25	0,22	0,1	2	MS

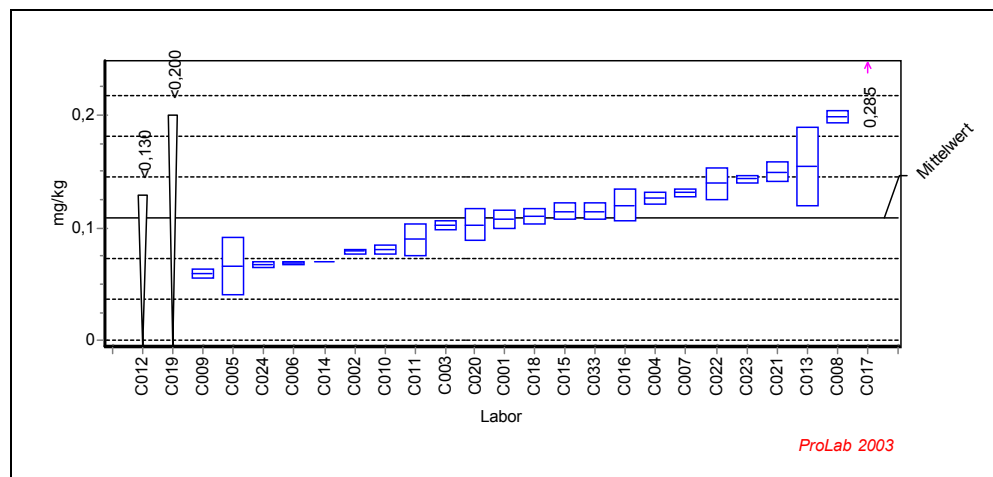
Tabelle C.5-2
 Einzelergebnisse des 2. BAM-Ringversuches „PCB in Kabeln“, geordnet nach Proben und Kongeneren

Probe: A

Parameter: PCB28

Mittelwert: 0,109 mg/kg
 Sollwert: 0,109 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel.Wiederhol-STD (Vr, rel): 10,92%
 Rel.Vergleichs-STD (VR, rel): 33,38%
 Rel.Soll STD: 33,38% (empirischer Wert)

Probe: A
 Parameter: PCB28
 Methode: ISO 5725
 Anzahl Labore: 22
 Toleranzgrenzen: 0,036 - 0,182 mg/kg (|Z-Score| < 2,000)



LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
-------	----	-----	------	------	-------------------

C012					
C019					
C009	0,059	0,004	0,056	0,062	-1,377
C005	0,066	0,025	0,084	0,048	-1,184
C024	0,068	0,002	0,066	0,069	-1,143
C006	0,069	0,001	0,070	0,068	-1,102
C014	0,070	0,000	0,070	0,070	-1,075
C002	0,079	0,001	0,080	0,078	-0,828
C010	0,081	0,004	0,078	0,084	-0,773
C011	0,090	0,014	0,080	0,100	-0,526
C003	0,103	0,004	0,100	0,105	-0,183
C020	0,103	0,014	0,093	0,113	-0,169
C001	0,108	0,008	0,114	0,102	-0,032
C018	0,111	0,006	0,106	0,115	0,037
C015	0,115	0,007	0,110	0,120	0,160
C033	0,115	0,007	0,120	0,110	0,160
C016	0,120	0,014	0,110	0,130	0,298
C004	0,127	0,006	0,123	0,131	0,490
C007	0,132	0,004	0,134	0,129	0,613
C022	0,140	0,014	0,130	0,150	0,846
C023	0,143	0,004	0,146	0,141	0,942
C021	0,150	0,008	0,156	0,144	1,121
C013	0,155	0,035	0,180	0,130	1,258
C008	0,199	0,006	0,203	0,195	2,466
C017	0,285	0,120	0,200	0,370	4,826 C

erstellt am: 25.03.2004

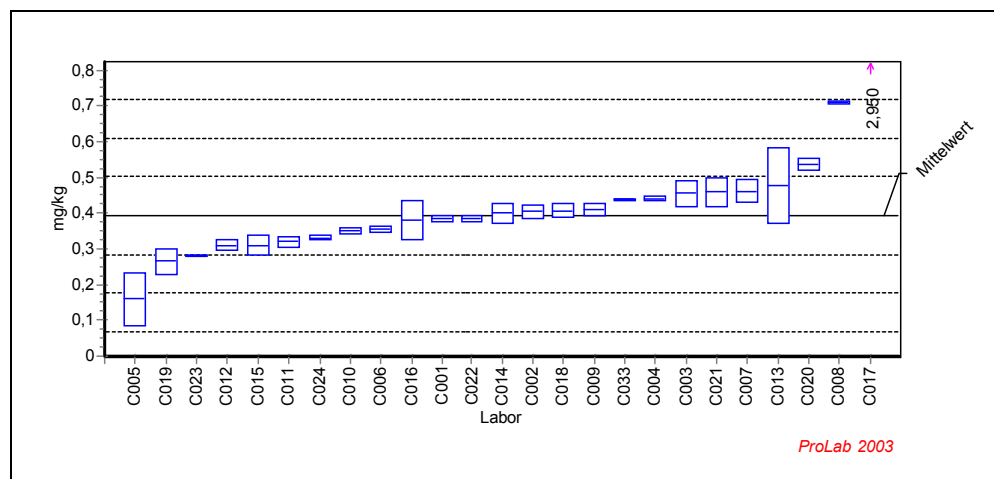
Tabelle C.5-2
(Fortsetzung)

Probe: A

Parameter: PCB52

Mittelwert: 0,393 mg/kg
 Sollwert: 0,393 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel.Wiederhol-STD (Vr, rel): 8,77%
 Rel.Vergleichs-STD (VR, rel): 27,64%
 Rel.Soll STD: 27,64% (empirischer Wert)

Probe: A
 Parameter: PCB52
 Methode: ISO 5725
 Anzahl Labore: 24
 Toleranzgrenzen: 0,176 - 0,610 mg/kg ($|Z\text{-Score}| < 2,000$)



LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
C005	0,158	0,074	0,210	0,106	-2,163
C019	0,265	0,035	0,240	0,290	-1,178
C023	0,280	0,002	0,279	0,282	-1,035
C012	0,310	0,014	0,320	0,300	-0,764
C015	0,310	0,028	0,290	0,330	-0,764
C011	0,320	0,014	0,330	0,310	-0,672
C024	0,330	0,006	0,325	0,334	-0,584
C010	0,350	0,008	0,345	0,356	-0,391
C006	0,354	0,008	0,360	0,349	-0,354
C016	0,380	0,057	0,420	0,340	-0,119
C001	0,385	0,008	0,379	0,391	-0,073
C022	0,385	0,007	0,380	0,390	-0,073
C014	0,400	0,028	0,380	0,420	0,065
C002	0,405	0,018	0,418	0,392	0,111
C018	0,407	0,018	0,420	0,395	0,134
C009	0,410	0,016	0,399	0,422	0,162
C033	0,438	0,004	0,440	0,435	0,410
C004	0,441	0,006	0,445	0,437	0,443
C003	0,455	0,035	0,430	0,480	0,571
C021	0,460	0,040	0,431	0,488	0,613
C007	0,462	0,031	0,440	0,484	0,636
C013	0,477	0,106	0,552	0,402	0,774
C020	0,537	0,017	0,525	0,549	1,327
C008	0,710	0,004	0,713	0,708	2,924
C017	2,950	1,428	1,940	3,960	23,546 C

erstellt am: 25.03.2004

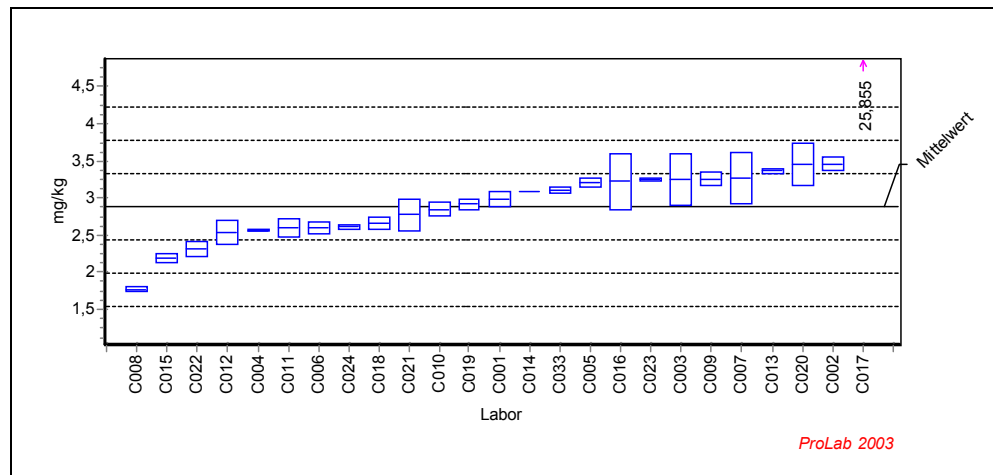
Tabelle C.5-2
(Fortsetzung)

Probe: A

Parameter:PCB101

Mittelwert: 2,888 mg/kg
 Sollwert: 2,888 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel.Wiederhol-STD (Vr, rel): 5,56%
 Rel.Vergleichs-STD (VR, rel): 15,49%
 Rel.Soll STD: 15,49% (empirischer Wert)

Probe: A
 Parameter: PCB101
 Methode: ISO 5725
 Anzahl Labore: 24
 Toleranzgrenzen: 1,993 - 3,782 mg/kg (|Z-Score| < 2,000)



LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
C008	1,776	0,023	1,792	1,760	-2,484
C015	2,195	0,064	2,150	2,240	-1,548
C022	2,310	0,099	2,240	2,380	-1,291
C012	2,540	0,156	2,430	2,650	-0,777
C004	2,565	0,007	2,570	2,560	-0,721
C011	2,595	0,120	2,680	2,510	-0,654
C006	2,605	0,078	2,660	2,550	-0,632
C024	2,610	0,032	2,587	2,632	-0,622
C018	2,665	0,078	2,720	2,610	-0,498
C021	2,772	0,216	2,925	2,619	-0,258
C010	2,850	0,085	2,790	2,910	-0,084
C019	2,915	0,064	2,960	2,870	0,061
C001	2,983	0,102	2,911	3,055	0,213
C014	3,085	0,007	3,090	3,080	0,441
C033	3,107	0,046	3,140	3,075	0,491
C005	3,205	0,064	3,160	3,250	0,709
C016	3,225	0,375	3,490	2,960	0,754
C023	3,250	0,016	3,239	3,262	0,811
C003	3,255	0,346	3,010	3,500	0,821
C009	3,255	0,092	3,320	3,190	0,821
C007	3,265	0,346	3,510	3,020	0,843
C013	3,364	0,037	3,338	3,390	1,065
C020	3,450	0,283	3,250	3,650	1,257
C002	3,460	0,085	3,520	3,400	1,279
C017	25,855	6,244	21,440	30,270	51,333 C

erstellt am: 25.03.2004

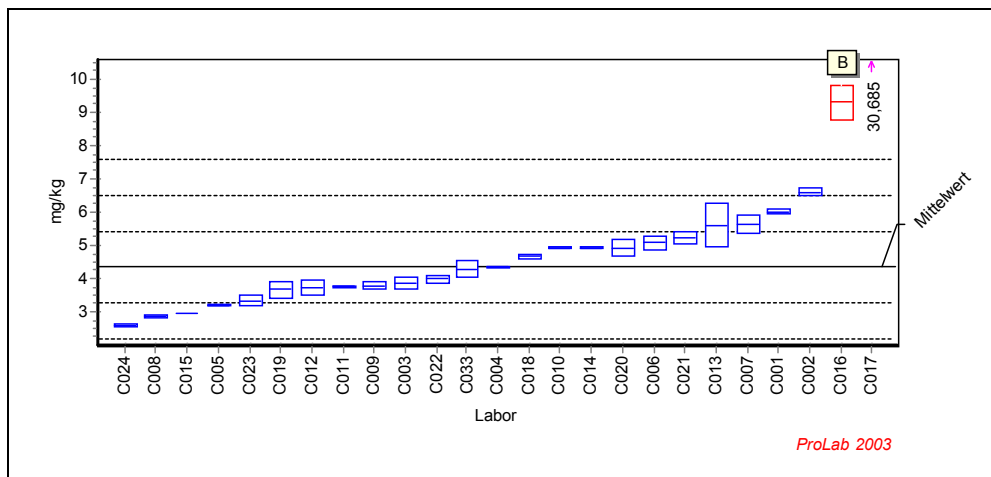
Tabelle C.5-2
(Fortsetzung)

Probe: A

Parameter: PCB138

Mittelwert: 4,367 mg/kg
 Sollwert: 4,367 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel.Wiederhol-STD (Vr, rel): 4,57%
 Rel.Vergleichs-STD (VR, rel): 24,62%
 Rel.Soll STD: 24,62% (empirischer Wert)

Probe: A
 Parameter: PCB138
 Methode: ISO 5725
 Anzahl Labore: 23
 Toleranzgrenzen: 2,217 - 6,518 mg/kg (|Z-Score| < 2,000)



LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
C024	2,625	0,040	2,597	2,654	-1,620
C008	2,880	0,059	2,922	2,838	-1,383
C015	2,985	0,007	2,980	2,990	-1,286
C005	3,210	0,014	3,220	3,200	-1,076
C023	3,354	0,173	3,232	3,476	-0,942
C019	3,690	0,240	3,860	3,520	-0,630
C012	3,735	0,219	3,580	3,890	-0,588
C011	3,770	0,014	3,760	3,780	-0,556
C009	3,805	0,106	3,880	3,730	-0,523
C003	3,873	0,173	3,750	3,995	-0,460
C022	4,010	0,113	3,930	4,090	-0,332
C033	4,305	0,262	4,490	4,120	-0,058
C004	4,375	0,021	4,360	4,390	0,007
C018	4,695	0,064	4,650	4,740	0,305
C010	4,935	0,021	4,920	4,950	0,528
C014	4,945	0,021	4,930	4,960	0,537
C020	4,950	0,269	4,760	5,140	0,542
C006	5,105	0,205	5,250	4,960	0,686
C021	5,253	0,173	5,375	5,131	0,824
C013	5,630	0,642	6,084	5,176	1,174
C007	5,665	0,276	5,860	5,470	1,207
C001	6,027	0,063	6,072	5,983	1,544
C002	6,625	0,106	6,700	6,550	2,100
C016	9,325	0,516	9,690	8,960	4,611 B
C017	30,685	2,411	28,980	32,390	24,477 C

erstellt am: 25.03.2004

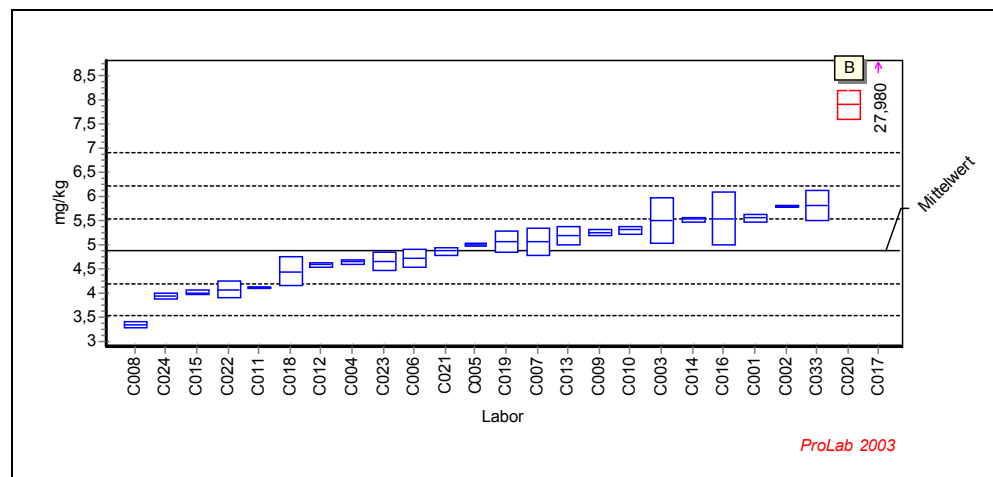
Tabelle C.5-2
(Fortsetzung)

Probe: A

Parameter: PCB153

Mittelwert: 4,877 mg/kg
 Sollwert: 4,877 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel.Wiederhol-STD (Vr, rel): 4,29%
 Rel.Vergleichs-STD (VR, rel): 13,85%
 Rel.Soll STD: 13,85% (empirischer Wert)

Probe: A
 Parameter: PCB153
 Methode: ISO 5725
 Anzahl Labore: 23
 Toleranzgrenzen: 3,526 - 6,228 mg/kg (|Z-Score| < 2,000)



LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
C008	3,349	0,052	3,386	3,312	-2,262
C024	3,939	0,057	3,898	3,979	-1,389
C015	4,015	0,049	3,980	4,050	-1,276
C022	4,085	0,177	3,960	4,210	-1,173
C011	4,125	0,021	4,140	4,110	-1,113
C018	4,460	0,311	4,240	4,680	-0,618
C012	4,595	0,049	4,630	4,560	-0,418
C004	4,650	0,042	4,620	4,680	-0,336
C023	4,653	0,192	4,518	4,789	-0,331
C006	4,725	0,177	4,850	4,600	-0,225
C021	4,872	0,075	4,925	4,819	-0,008
C005	5,020	0,028	5,040	5,000	0,211
C019	5,070	0,212	5,220	4,920	0,285
C007	5,075	0,276	5,270	4,880	0,293
C013	5,206	0,187	5,074	5,338	0,487
C009	5,265	0,064	5,310	5,220	0,574
C010	5,305	0,064	5,350	5,260	0,633
C003	5,500	0,467	5,170	5,830	0,922
C014	5,525	0,035	5,550	5,500	0,959
C016	5,550	0,552	5,940	5,160	0,996
C001	5,556	0,071	5,506	5,606	1,005
C002	5,805	0,021	5,820	5,790	1,373
C033	5,830	0,311	6,050	5,610	1,410
C020	7,900	0,311	7,680	8,120	4,475 B
C017	27,980	0,849	27,380	28,580	34,198 B

erstellt am: 25.03.2004

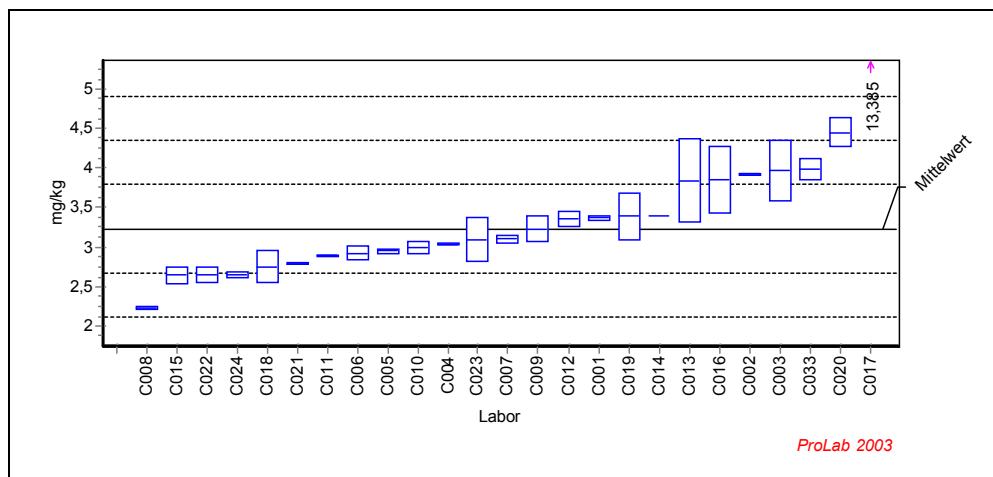
Tabelle C.5-2
(Fortsetzung)

Probe: A

Parameter: PCB180

Mittelwert: 3,228 mg/kg
 Sollwert: 3,228 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel.Wiederhol-STD (Vr, rel): 6,11%
 Rel.Vergleichs-STD (VR, rel): 17,36%
 Rel.Soll STD: 17,36% (empirischer Wert)

Probe: A
 Parameter: PCB180
 Methode: ISO 5725
 Anzahl Labore: 24
 Toleranzgrenzen: 2,107 - 4,348 mg/kg ($|\mu\text{-Score}| < 2,000$)



LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
C008	2,230	0,011	2,238	2,222	-1,780
C015	2,645	0,106	2,570	2,720	-1,040
C022	2,645	0,092	2,580	2,710	-1,040
C024	2,651	0,037	2,625	2,677	-1,029
C018	2,750	0,198	2,610	2,890	-0,852
C021	2,791	0,004	2,788	2,794	-0,779
C011	2,890	0,014	2,880	2,900	-0,603
C006	2,925	0,092	2,990	2,860	-0,540
C005	2,950	0,028	2,970	2,930	-0,495
C010	2,995	0,078	2,940	3,050	-0,415
C004	3,040	0,014	3,050	3,030	-0,335
C023	3,097	0,283	2,897	3,297	-0,233
C007	3,105	0,049	3,140	3,070	-0,219
C009	3,230	0,156	3,120	3,340	0,004
C012	3,350	0,099	3,420	3,280	0,218
C001	3,373	0,028	3,392	3,353	0,259
C019	3,390	0,297	3,600	3,180	0,290
C014	3,395	0,007	3,400	3,390	0,299
C013	3,842	0,526	3,470	4,214	1,096
C016	3,855	0,417	4,150	3,560	1,120
C002	3,920	0,014	3,930	3,910	1,236
C003	3,963	0,385	3,690	4,235	1,311
C033	3,982	0,138	4,080	3,885	1,347
C020	4,450	0,184	4,320	4,580	2,181
C017	13,385	1,775	14,640	12,130	18,127 C

erstellt am: 25.03.2004

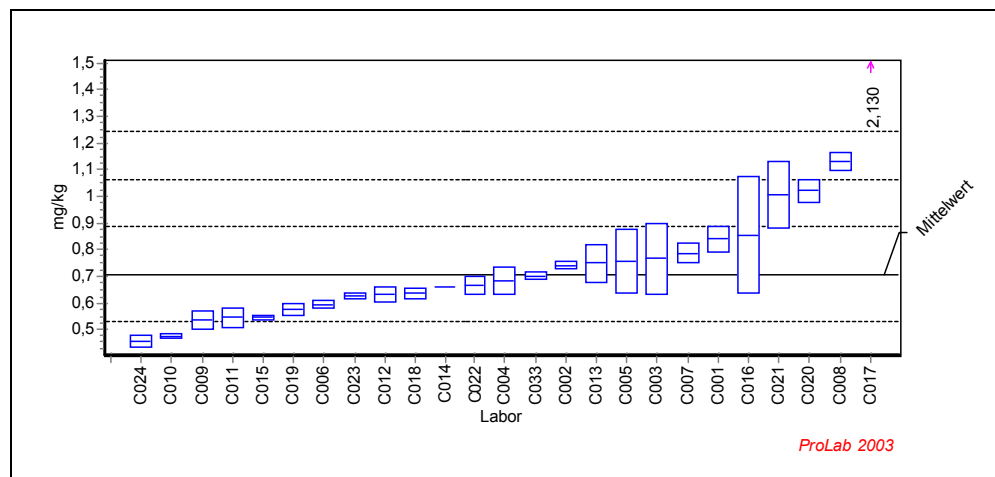
Tabelle C.5-2
(Fortsetzung)

Probe: B

Parameter: PCB28

Mittelwert: 0,707 mg/kg
 Sollwert: 0,707 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel.Wiederhol-STD (Vr, rel): 9,85%
 Rel.Vergleichs-STD (VR, rel): 25,15%
 Rel.Soll STD: 25,15% (empirischer Wert)

Probe: B
 Parameter: PCB28
 Methode: ISO 5725
 Anzahl Labore: 24
 Toleranzgrenzen: 0,352 - 1,063 mg/kg (|Z-Score| < 2,000)



LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
C024	0,455	0,024	0,438	0,472	-1,419
C010	0,475	0,010	0,468	0,482	-1,306
C009	0,537	0,034	0,513	0,561	-0,958
C011	0,545	0,035	0,520	0,570	-0,913
C015	0,545	0,007	0,550	0,540	-0,913
C019	0,575	0,021	0,590	0,560	-0,744
C006	0,595	0,012	0,603	0,586	-0,635
C023	0,625	0,013	0,616	0,635	-0,461
C012	0,630	0,028	0,610	0,650	-0,435
C018	0,637	0,020	0,651	0,623	-0,396
C014	0,660	0,000	0,660	0,660	-0,267
C022	0,665	0,035	0,640	0,690	-0,239
C004	0,683	0,051	0,647	0,719	-0,138
C033	0,700	0,014	0,710	0,690	-0,042
C002	0,742	0,016	0,731	0,753	0,194
C013	0,750	0,071	0,800	0,700	0,239
C005	0,758	0,120	0,842	0,673	0,281
C003	0,765	0,134	0,670	0,860	0,323
C007	0,786	0,037	0,760	0,812	0,441
C001	0,840	0,048	0,874	0,806	0,745
C016	0,855	0,219	0,700	1,010	0,829
C021	1,006	0,124	0,919	1,094	1,680
C020	1,020	0,042	0,991	1,050	1,759
C008	1,130	0,033	1,153	1,107	2,374
C017	2,130	0,636	1,680	2,580	7,993 C

erstellt am: 25.03.2004

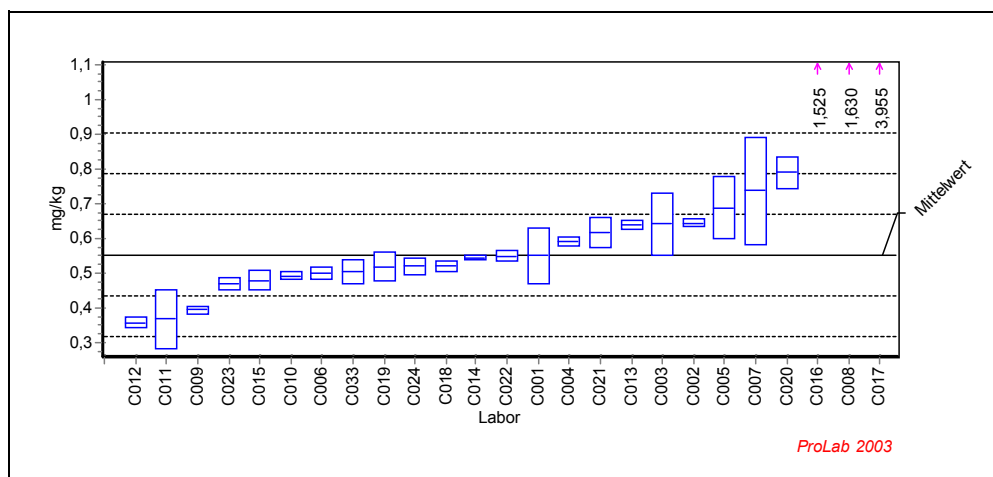
Tabelle C.5-2
(Fortsetzung)

Probe: B

Parameter: PCB52

Mittelwert: 0,552 mg/kg
 Sollwert: 0,552 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel.Wiederhol-STD (Vr, rel): 9,75%
 Rel.Vergleichs-STD (VR, rel): 21,22%
 Rel.Soll STD: 21,22% (empirischer Wert)

Probe: B
 Parameter: PCB52
 Methode: ISO 5725
 Anzahl Labore: 22
 Toleranzgrenzen: 0,318 - 0,786 mg/kg ($|Z\text{-Score}| < 2,000$)



LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
C012	0,360	0,014	0,350	0,370	-1,637
C011	0,370	0,085	0,310	0,430	-1,552
C009	0,396	0,010	0,389	0,403	-1,330
C023	0,470	0,018	0,457	0,483	-0,697
C015	0,480	0,028	0,460	0,500	-0,612
C010	0,493	0,012	0,485	0,502	-0,497
C006	0,500	0,018	0,513	0,488	-0,437
C033	0,505	0,035	0,480	0,530	-0,398
C019	0,520	0,042	0,490	0,550	-0,270
C024	0,520	0,025	0,503	0,538	-0,266
C018	0,522	0,016	0,510	0,533	-0,257
C014	0,545	0,007	0,550	0,540	-0,057
C022	0,550	0,014	0,540	0,560	-0,014
C001	0,551	0,082	0,609	0,493	-0,005
C004	0,591	0,013	0,582	0,601	0,341
C021	0,619	0,044	0,588	0,650	0,576
C013	0,639	0,013	0,648	0,630	0,747
C003	0,642	0,088	0,580	0,705	0,777
C002	0,645	0,011	0,638	0,653	0,802
C005	0,689	0,088	0,751	0,627	1,174
C007	0,737	0,154	0,846	0,628	1,584
C020	0,789	0,045	0,757	0,821	2,028
C016	1,525	0,106	1,450	1,600	8,317 B
C008	1,630	0,027	1,649	1,611	9,215 B
C017	3,955	0,898	3,320	4,590	29,081 C

erstellt am: 25.03.2004

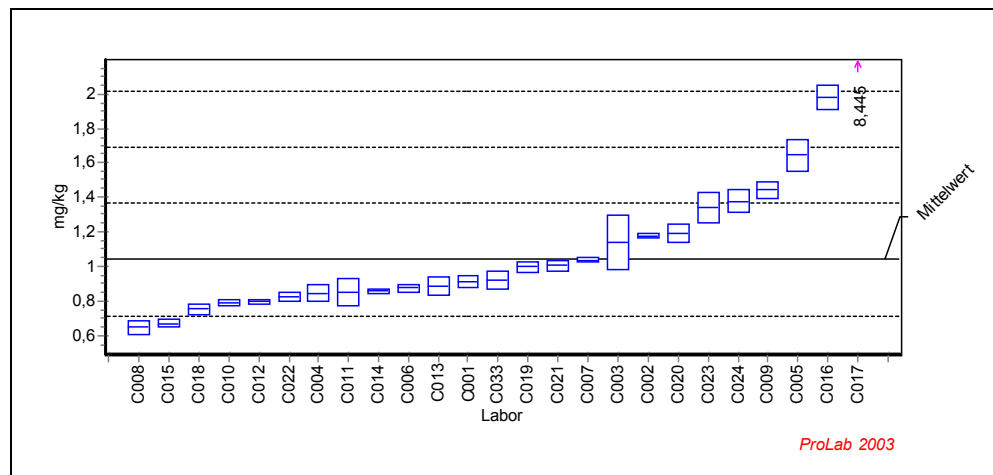
Tabelle C.5-2
(Fortsetzung)

Probe: B

Parameter:PCB101

Mittelwert: 1,043 mg/kg
 Sollwert: 1,043 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel.Wiederhol-STD (Vr, rel): 5,39%
 Rel.Vergleichs-STD (VR, rel): 31,11%
 Rel.Soll STD: 31,11% (empirischer Wert)

Probe: B
 Parameter: PCB101
 Methode: ISO 5725
 Anzahl Labore: 24
 Toleranzgrenzen: 0,394 - 1,692 mg/kg (|Z-Score| < 2,000)



LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
C008	0,650	0,037	0,624	0,676	-1,212
C015	0,675	0,021	0,690	0,660	-1,135
C018	0,756	0,032	0,779	0,734	-0,883
C010	0,798	0,018	0,785	0,810	-0,757
C012	0,800	0,014	0,810	0,790	-0,749
C022	0,830	0,028	0,810	0,850	-0,657
C004	0,849	0,047	0,815	0,882	-0,600
C011	0,855	0,078	0,800	0,910	-0,580
C014	0,860	0,014	0,870	0,850	-0,564
C006	0,878	0,021	0,893	0,863	-0,509
C013	0,887	0,052	0,924	0,850	-0,481
C001	0,915	0,034	0,939	0,891	-0,395
C033	0,925	0,049	0,890	0,960	-0,364
C019	1,000	0,028	1,020	0,980	-0,133
C021	1,010	0,030	1,031	0,988	-0,104
C007	1,040	0,014	1,050	1,030	-0,010
C003	1,140	0,156	1,030	1,250	0,298
C002	1,180	0,014	1,170	1,190	0,422
C020	1,195	0,049	1,160	1,230	0,468
C023	1,343	0,088	1,406	1,281	0,925
C024	1,381	0,062	1,337	1,425	1,041
C009	1,445	0,049	1,410	1,480	1,238
C005	1,645	0,092	1,580	1,710	1,854
C016	1,980	0,071	2,030	1,930	2,887
C017	8,445	0,742	7,920	8,970	22,808 C

erstellt am: 25.03.2004

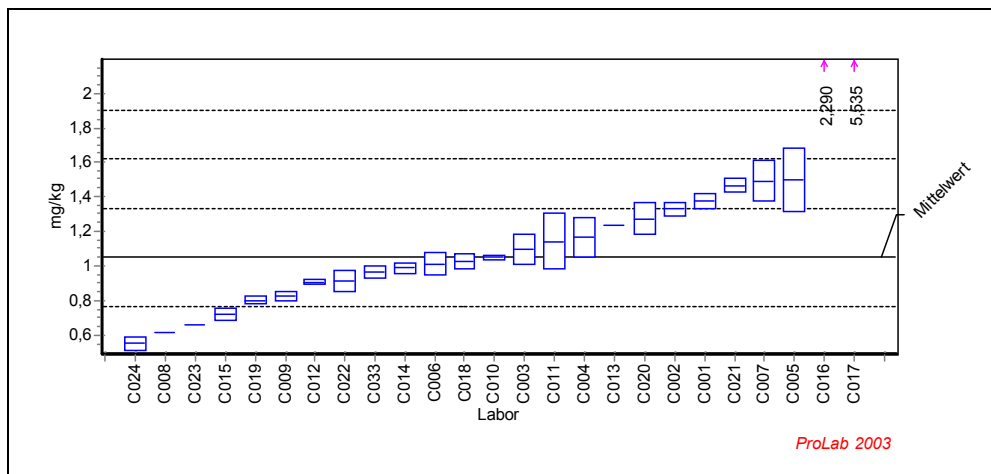
Tabelle C.5-2
(Fortsetzung)

Probe: B

Parameter: PCB138

Mittelwert: 1,051 mg/kg
 Sollwert: 1,051 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel.Wiederhol-STD (Vr, rel): 7,02%
 Rel.Vergleichs-STD (VR, rel): 27,09%
 Rel.Soll STD: 27,09% (empirischer Wert)

Probe: B
 Parameter: PCB138
 Methode: ISO 5725
 Anzahl Labore: 23
 Toleranzgrenzen: 0,481 - 1,620 mg/kg (|Z-Score| < 2,000)



LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
C024	0,555	0,040	0,527	0,583	-1,741
C008	0,619	0,001	0,619	0,618	-1,518
C023	0,659	0,001	0,659	0,660	-1,374
C015	0,725	0,035	0,750	0,700	-1,144
C019	0,805	0,021	0,820	0,790	-0,863
C009	0,828	0,028	0,808	0,848	-0,782
C012	0,910	0,014	0,920	0,900	-0,494
C022	0,915	0,064	0,870	0,960	-0,477
C033	0,965	0,035	0,940	0,990	-0,301
C014	0,990	0,028	1,010	0,970	-0,213
C006	1,015	0,064	1,060	0,970	-0,126
C018	1,028	0,046	1,060	0,995	-0,082
C010	1,051	0,015	1,041	1,062	0,003
C003	1,100	0,085	1,040	1,160	0,173
C011	1,145	0,163	1,030	1,260	0,331
C004	1,170	0,113	1,090	1,250	0,419
C013	1,241	0,001	1,242	1,240	0,668
C020	1,275	0,092	1,210	1,340	0,788
C002	1,330	0,042	1,300	1,360	0,981
C001	1,380	0,042	1,350	1,410	1,157
C021	1,466	0,040	1,438	1,494	1,459
C007	1,495	0,120	1,580	1,410	1,561
C005	1,500	0,184	1,370	1,630	1,578
C016	2,290	0,085	2,230	2,350	4,353 B
C017	5,535	0,884	6,160	4,910	15,753 C

erstellt am: 25.03.2004

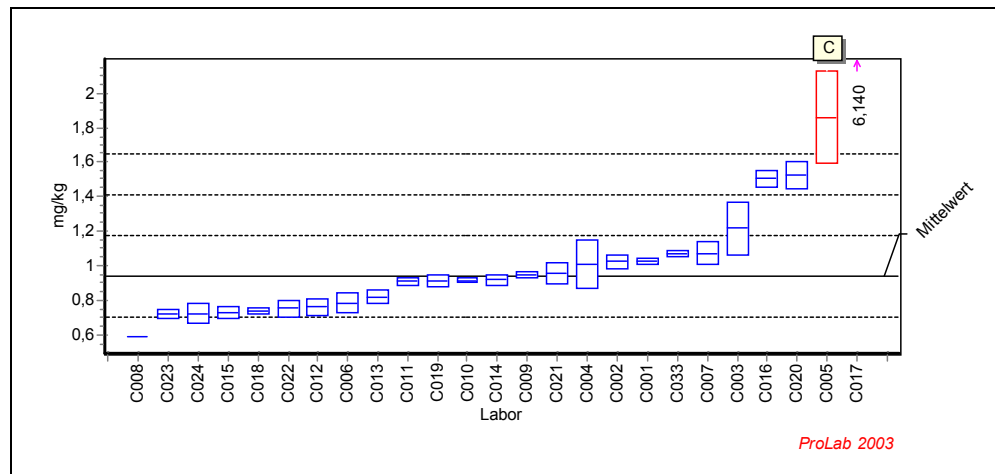
Tabelle C.5-2
(Fortsetzung)

Probe: B

Parameter: PCB153

Mittelwert: 0,943 mg/kg
 Sollwert: 0,943 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel.Wiederhol-STD (Vr, rel): 6,19%
 Rel.Vergleichs-STD (VR, rel): 25,06%
 Rel.Soll STD: 25,06% (empirischer Wert)

Probe: B
 Parameter: PCB153
 Methode: ISO 5725
 Anzahl Labore: 23
 Toleranzgrenzen: 0,470 - 1,416 mg/kg (|Z-Score| < 2,000)



LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
C008	0,593	0,002	0,595	0,592	-1,479
C023	0,724	0,029	0,704	0,745	-0,925
C024	0,728	0,054	0,690	0,766	-0,910
C015	0,735	0,035	0,760	0,710	-0,880
C018	0,744	0,016	0,755	0,732	-0,844
C022	0,755	0,049	0,720	0,790	-0,796
C012	0,765	0,049	0,800	0,730	-0,753
C006	0,786	0,057	0,826	0,746	-0,664
C013	0,822	0,040	0,794	0,850	-0,512
C011	0,915	0,021	0,900	0,930	-0,118
C019	0,915	0,035	0,940	0,890	-0,118
C010	0,919	0,013	0,910	0,928	-0,101
C014	0,920	0,028	0,940	0,900	-0,097
C009	0,950	0,016	0,939	0,962	0,032
C021	0,960	0,057	0,919	1,000	0,070
C004	1,011	0,140	0,912	1,110	0,288
C002	1,025	0,035	1,000	1,050	0,347
C001	1,026	0,018	1,013	1,039	0,351
C033	1,073	0,018	1,060	1,085	0,548
C007	1,075	0,064	1,120	1,030	0,559
C003	1,218	0,152	1,110	1,325	1,162
C016	1,505	0,049	1,540	1,470	2,379
C020	1,525	0,078	1,470	1,580	2,463
C005	1,860	0,269	1,670	2,050	3,881 C
C017	6,140	0,863	6,750	5,530	21,995 C

erstellt am: 25.03.2004

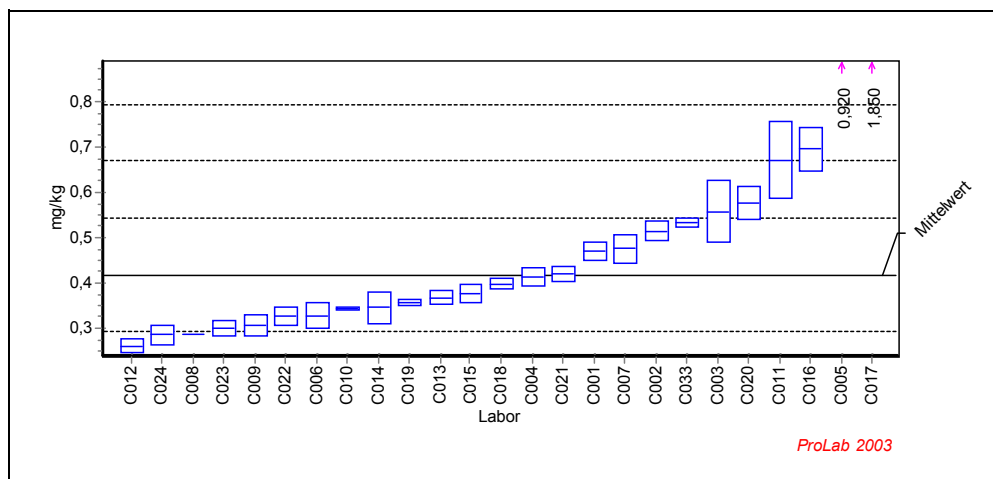
Tabelle C.5-2
(Fortsetzung)

Probe: B

Parameter: PCB180

Mittelwert: 0,417 mg/kg
 Sollwert: 0,417 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel.Wiederhol-STD (Vr, rel): 7,61%
 Rel.Vergleichs-STD (VR, rel): 30,17%
 Rel.Soll STD: 30,17% (empirischer Wert)

Probe: B
 Parameter: PCB180
 Methode: ISO 5725
 Anzahl Labore: 23
 Toleranzgrenzen: 0,165 - 0,668 mg/kg ($|z\text{-Score}| < 2,000$)



LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
C012	0,260	0,014	0,270	0,250	-1,247
C024	0,284	0,023	0,268	0,300	-1,056
C008	0,285	0,000	0,285	0,285	-1,048
C023	0,299	0,016	0,288	0,311	-0,933
C009	0,305	0,023	0,289	0,322	-0,885
C022	0,325	0,021	0,310	0,340	-0,730
C006	0,327	0,030	0,348	0,306	-0,714
C010	0,343	0,004	0,340	0,345	-0,591
C014	0,345	0,035	0,370	0,320	-0,571
C019	0,355	0,007	0,360	0,350	-0,492
C013	0,367	0,016	0,378	0,356	-0,396
C015	0,375	0,021	0,390	0,360	-0,333
C018	0,397	0,011	0,389	0,405	-0,158
C004	0,412	0,019	0,399	0,426	-0,035
C021	0,418	0,018	0,431	0,406	0,013
C001	0,469	0,020	0,455	0,483	0,414
C007	0,476	0,032	0,498	0,453	0,466
C002	0,514	0,021	0,529	0,499	0,772
C033	0,532	0,011	0,540	0,525	0,919
C003	0,557	0,067	0,510	0,605	1,118
C020	0,576	0,037	0,550	0,602	1,265
C011	0,670	0,085	0,610	0,730	2,012
C016	0,695	0,049	0,730	0,660	2,211
C005	0,920	0,240	0,750	1,090	4,000 C
C017	1,850	0,877	2,470	1,230	11,393 C

erstellt am: 25.03.2004

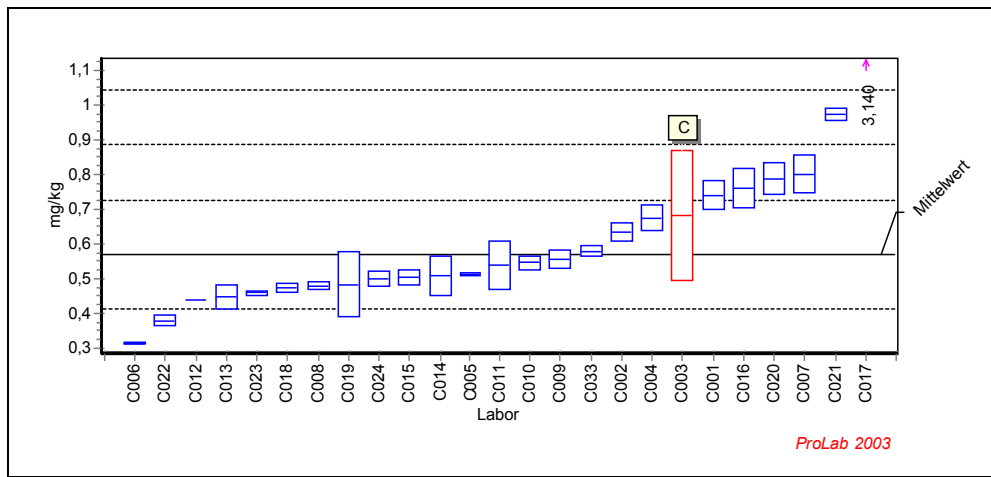
Tabelle C.5-2
(Fortsetzung)

Probe: C

Parameter: PCB28

Mittelwert: 0,570 mg/kg
 Sollwert: 0,570 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel.Wiederhol-STD (Vr, rel): 6,65%
 Rel.Vergleichs-STD (VR, rel): 27,76%
 Rel.Soll STD: 27,76% (empirischer Wert)

Probe: C
 Parameter: PCB28
 Methode: ISO 5725
 Anzahl Labore: 23
 Toleranzgrenzen: 0,254 - 0,886 mg/kg (|Z-Score| < 2,000)



LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
C006	0,314	0,003	0,312	0,316	-1,618
C022	0,380	0,014	0,370	0,390	-1,201
C012	0,440	0,000	0,440	0,440	-0,822
C013	0,448	0,034	0,424	0,472	-0,771
C023	0,459	0,007	0,454	0,464	-0,701
C018	0,473	0,013	0,463	0,482	-0,616
C008	0,480	0,010	0,473	0,487	-0,569
C019	0,485	0,092	0,550	0,420	-0,537
C024	0,502	0,022	0,517	0,486	-0,433
C015	0,505	0,021	0,490	0,520	-0,411
C014	0,510	0,057	0,550	0,470	-0,379
C005	0,514	0,006	0,518	0,509	-0,357
C011	0,540	0,071	0,590	0,490	-0,189
C010	0,546	0,021	0,561	0,532	-0,148
C009	0,556	0,025	0,538	0,574	-0,088
C033	0,580	0,014	0,590	0,570	0,063
C002	0,635	0,026	0,654	0,617	0,414
C004	0,676	0,039	0,649	0,704	0,673
C003	0,682	0,187	0,550	0,815	0,711 C
C001	0,740	0,042	0,711	0,770	1,078
C016	0,760	0,057	0,800	0,720	1,201
C020	0,789	0,045	0,757	0,821	1,384
C007	0,801	0,054	0,840	0,763	1,463
C021	0,976	0,018	0,963	0,988	2,563
C017	3,140	0,651	3,600	2,680	16,245 C

erstellt am: 25.03.2004

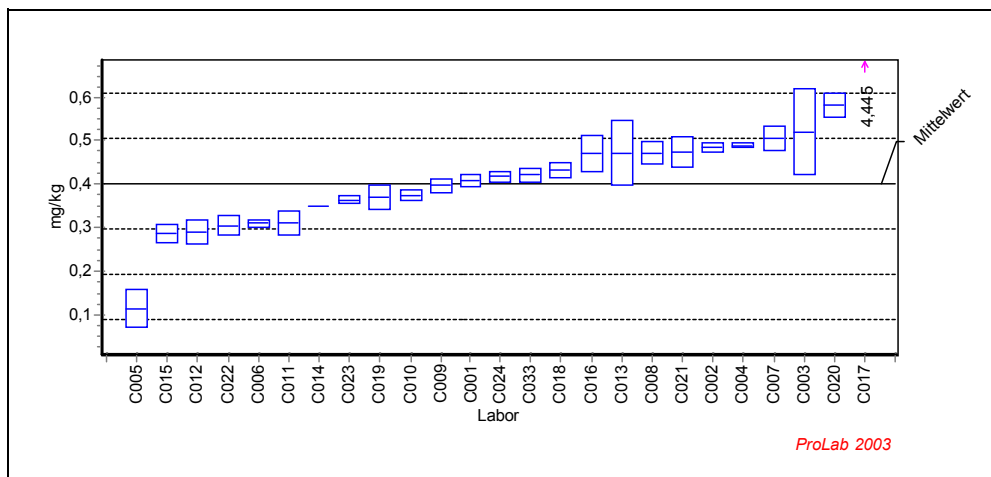
Tabelle C.5-2
(Fortsetzung)

Probe: C

Parameter:PCB52

Mittelwert: 0,401 mg/kg
 Sollwert: 0,401 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel.Wiederhol-STD (Vr, rel): 8,44%
 Rel.Vergleichs-STD (VR, rel): 25,90%
 Rel.Soll STD: 25,90% (empirischer Wert)

Probe: C
 Parameter: PCB52
 Methode: ISO 5725
 Anzahl Labore: 24
 Toleranzgrenzen: 0,193 - 0,608 mg/kg ($|\bar{z}\text{-Score}| < 2,000$)



LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
C005	0,113	0,043	0,144	0,083	-2,767
C015	0,285	0,021	0,300	0,270	-1,114
C012	0,290	0,028	0,270	0,310	-1,066
C022	0,305	0,021	0,320	0,290	-0,921
C006	0,309	0,008	0,315	0,304	-0,878
C011	0,310	0,028	0,290	0,330	-0,873
C014	0,350	0,000	0,350	0,350	-0,487
C023	0,364	0,010	0,357	0,371	-0,352
C019	0,370	0,028	0,390	0,350	-0,294
C010	0,373	0,012	0,382	0,365	-0,261
C009	0,397	0,016	0,386	0,408	-0,034
C001	0,407	0,014	0,397	0,417	0,062
C024	0,417	0,012	0,426	0,409	0,163
C033	0,420	0,014	0,410	0,430	0,188
C018	0,433	0,017	0,421	0,445	0,313
C016	0,470	0,042	0,500	0,440	0,670
C013	0,471	0,075	0,524	0,418	0,679
C008	0,472	0,026	0,453	0,490	0,684
C021	0,475	0,035	0,500	0,450	0,718
C002	0,483	0,011	0,476	0,491	0,800
C004	0,489	0,004	0,486	0,492	0,853
C007	0,506	0,028	0,526	0,486	1,017
C003	0,520	0,099	0,450	0,590	1,152
C020	0,582	0,028	0,562	0,602	1,749
C017	4,445	1,096	5,220	3,670	38,993 C

erstellt am: 25.03.2004

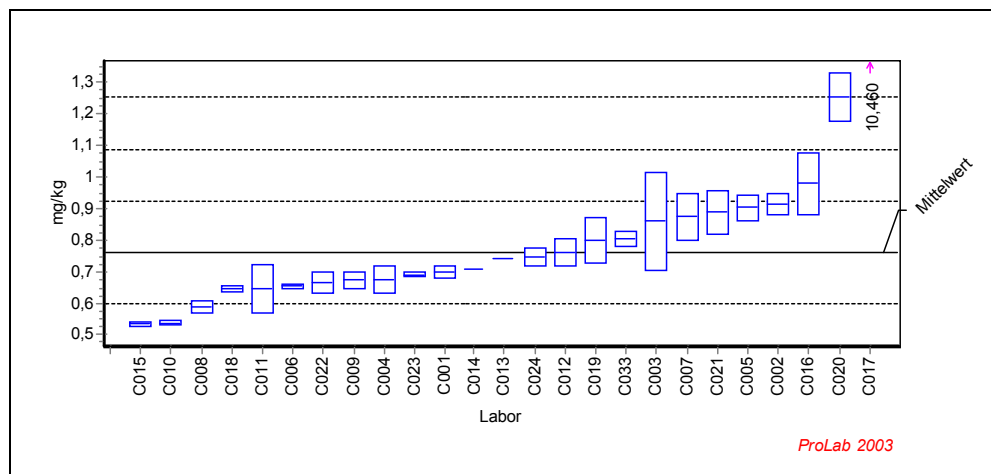
Tabelle C.5-2
(Fortsetzung)

Probe: C

Parameter: PCB101

Mittelwert: 0,760 mg/kg
 Sollwert: 0,760 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel.Wiederhol-STD (Vr, rel): 7,23%
 Rel.Vergleichs-STD (VR, rel): 21,58%
 Rel.Soll STD: 21,58% (empirischer Wert)

Probe: C
 Parameter: PCB101
 Methode: ISO 5725
 Anzahl Labore: 24
 Toleranzgrenzen: 0,432 - 1,088 mg/kg (|Z-Score| < 2,000)



LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
C015	0,535	0,007	0,530	0,540	-1,371
C010	0,537	0,006	0,533	0,541	-1,359
C008	0,589	0,021	0,574	0,603	-1,044
C018	0,645	0,009	0,638	0,651	-0,703
C011	0,645	0,078	0,700	0,590	-0,700
C006	0,653	0,006	0,649	0,657	-0,651
C022	0,665	0,035	0,640	0,690	-0,578
C009	0,672	0,026	0,654	0,691	-0,532
C004	0,674	0,044	0,643	0,705	-0,523
C023	0,691	0,008	0,685	0,697	-0,419
C001	0,697	0,020	0,683	0,711	-0,383
C014	0,710	0,000	0,710	0,710	-0,304
C013	0,742	0,000	0,742	0,742	-0,108
C024	0,744	0,029	0,765	0,724	-0,093
C012	0,760	0,042	0,730	0,790	0,001
C019	0,800	0,071	0,850	0,750	0,245
C033	0,802	0,025	0,820	0,785	0,261
C003	0,860	0,156	0,750	0,970	0,611
C007	0,873	0,073	0,822	0,925	0,694
C021	0,888	0,071	0,938	0,838	0,782
C005	0,904	0,041	0,933	0,875	0,880
C002	0,913	0,033	0,889	0,936	0,931
C016	0,980	0,099	1,050	0,910	1,343
C020	1,255	0,078	1,200	1,310	3,020
C017	10,460	4,780	13,840	7,080	59,157 C

erstellt am: 25.03.2004

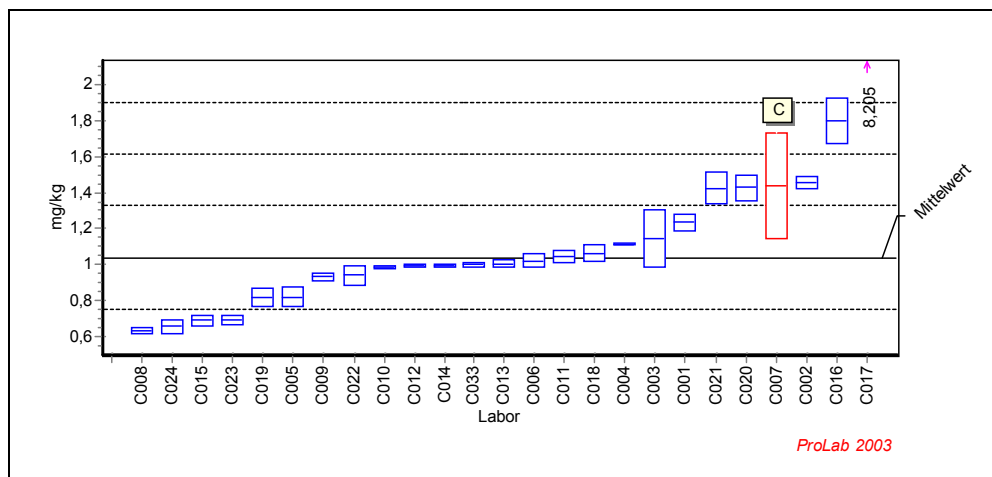
Tabelle C.5-2
(Fortsetzung)

Probe: C

Parameter: PCB138

Mittelwert: 1,039 mg/kg
 Sollwert: 1,039 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel.Wiederhol-STD (Vr, rel): 5,53%
 Rel.Vergleichs-STD (VR, rel): 27,75%
 Rel.Soll STD: 27,75% (empirischer Wert)

Probe: C
 Parameter: PCB138
 Methode: ISO 5725
 Anzahl Labore: 23
 Toleranzgrenzen: 0,462 - 1,616 mg/kg (|Z-Score| < 2,000)



LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
C008	0,633	0,019	0,619	0,646	-1,410
C024	0,656	0,037	0,682	0,630	-1,328
C015	0,690	0,028	0,710	0,670	-1,210
C023	0,694	0,023	0,677	0,710	-1,198
C019	0,815	0,049	0,850	0,780	-0,777
C005	0,819	0,055	0,858	0,780	-0,763
C009	0,932	0,020	0,946	0,918	-0,371
C022	0,940	0,057	0,900	0,980	-0,343
C010	0,988	0,010	0,995	0,981	-0,177
C012	0,995	0,007	1,000	0,990	-0,153
C014	0,995	0,007	1,000	0,990	-0,153
C033	1,000	0,014	0,990	1,010	-0,135
C013	1,005	0,018	0,992	1,018	-0,118
C006	1,022	0,040	1,050	0,994	-0,059
C011	1,045	0,035	1,070	1,020	0,021
C018	1,065	0,049	1,100	1,030	0,090
C004	1,115	0,007	1,110	1,120	0,264
C003	1,143	0,159	1,030	1,255	0,359
C001	1,236	0,046	1,268	1,203	0,682
C021	1,425	0,088	1,488	1,363	1,341
C020	1,430	0,071	1,380	1,480	1,356
C007	1,440	0,297	1,230	1,650	1,391 C
C002	1,455	0,035	1,480	1,430	1,443
C016	1,800	0,127	1,710	1,890	2,639
C017	8,205	4,844	11,630	4,780	24,854 C

erstellt am: 25.03.2004

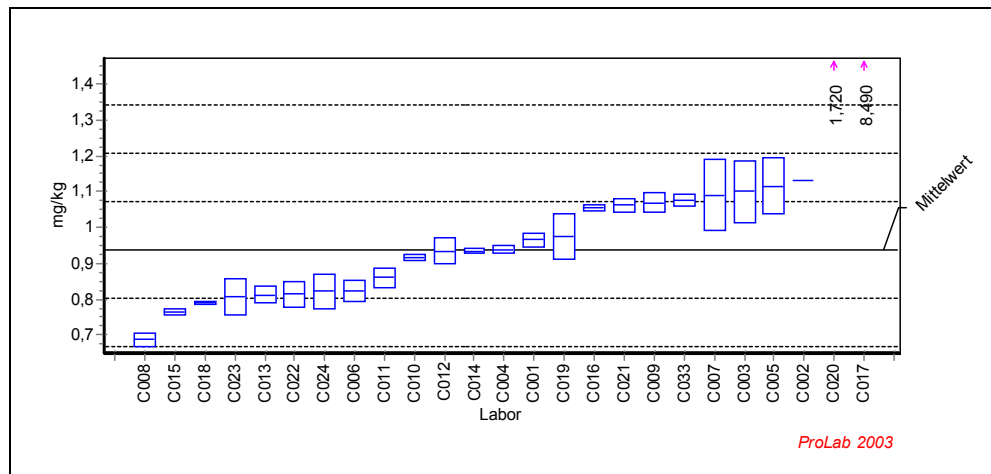
Tabelle C.5-2
(Fortsetzung)

Probe: C

Parameter: PCB153

Mittelwert: 0,937 mg/kg
 Sollwert: 0,937 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel.Wiederhol-STD (Vr, rel): 4,42%
 Rel.Vergleichs-STD (VR, rel): 14,39%
 Rel.Soll STD: 14,39% (empirischer Wert)

Probe: C
 Parameter: PCB153
 Methode: ISO 5725
 Anzahl Labore: 23
 Toleranzgrenzen: 0,667 - 1,207 mg/kg (|Z-Score| < 2,000)



LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
C008	0,688	0,018	0,675	0,700	-1,851
C015	0,765	0,007	0,770	0,760	-1,276
C018	0,791	0,004	0,794	0,788	-1,083
C023	0,807	0,052	0,771	0,844	-0,960
C013	0,813	0,024	0,830	0,796	-0,920
C022	0,815	0,035	0,790	0,840	-0,905
C024	0,823	0,049	0,857	0,788	-0,849
C006	0,823	0,030	0,844	0,802	-0,845
C011	0,860	0,028	0,840	0,880	-0,571
C010	0,915	0,008	0,921	0,910	-0,159
C012	0,935	0,035	0,910	0,960	-0,015
C014	0,935	0,007	0,940	0,930	-0,015
C004	0,940	0,011	0,947	0,932	0,019
C001	0,966	0,020	0,980	0,952	0,215
C019	0,975	0,064	1,020	0,930	0,282
C016	1,055	0,007	1,060	1,050	0,875
C021	1,063	0,018	1,075	1,050	0,931
C009	1,070	0,028	1,050	1,090	0,987
C033	1,078	0,018	1,090	1,065	1,042
C007	1,090	0,099	1,020	1,160	1,135
C003	1,100	0,085	1,040	1,160	1,209
C005	1,115	0,078	1,170	1,060	1,321
C002	1,130	0,000	1,130	1,130	1,432
C020	1,720	0,099	1,650	1,790	5,808 B
C017	8,490	4,893	11,950	5,030	56,027 C

erstellt am: 25.03.2004

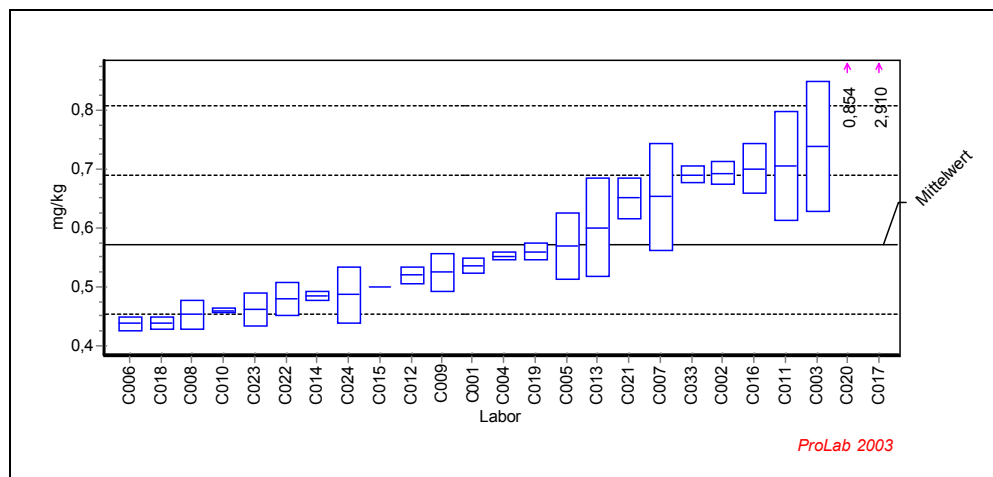
Tabelle C.5-2
(Fortsetzung)

Probe: C

Parameter: PCB180

Mittelwert: 0,573 mg/kg
 Sollwert: 0,573 mg/kg (empirischer Wert)
 Rel.Wiederhol-STD (Vr, rel): 8,08%
 Rel.Vergleichs-STD (VR, rel): 20,49%
 Rel.Soll STD: 20,49% (empirischer Wert)

Probe: C
 Parameter: PCB180
 Methode: ISO 5725
 Anzahl Labore: 24
 Toleranzgrenzen: 0,338 - 0,808 mg/kg ($|\mu\text{-Score}| < 2,000$)



LCode	GH	STD	GH 1	GH 2	ScoreZ Ausreisser
C006	0,439	0,012	0,447	0,430	-1,145
C018	0,440	0,010	0,433	0,447	-1,133
C008	0,454	0,025	0,436	0,471	-1,018
C010	0,461	0,004	0,463	0,458	-0,958
C023	0,461	0,028	0,441	0,481	-0,954
C022	0,480	0,028	0,460	0,500	-0,792
C014	0,485	0,007	0,490	0,480	-0,749
C024	0,487	0,047	0,520	0,454	-0,732
C015	0,500	0,000	0,500	0,500	-0,621
C012	0,520	0,014	0,510	0,530	-0,451
C009	0,525	0,033	0,502	0,548	-0,408
C001	0,535	0,013	0,544	0,526	-0,323
C004	0,552	0,006	0,557	0,548	-0,174
C019	0,560	0,014	0,570	0,550	-0,110
C005	0,570	0,056	0,609	0,530	-0,029
C013	0,601	0,083	0,660	0,542	0,239
C021	0,650	0,035	0,675	0,625	0,657
C007	0,652	0,090	0,589	0,716	0,678
C033	0,690	0,014	0,700	0,680	0,997
C002	0,693	0,018	0,706	0,680	1,023
C016	0,700	0,042	0,670	0,730	1,083
C011	0,705	0,092	0,770	0,640	1,125
C003	0,738	0,110	0,660	0,815	1,402
C020	0,854	0,054	0,816	0,892	2,395
C017	2,910	1,952	4,290	1,530	19,911 C

erstellt am: 25.03.2004

C.6 Unsicherheit der Konsensuswerte für Richtigkeit und Präzision

Tabelle C.6-1 enthält die Konfidenzintervalle (Vertrauensbereiche) der Gesamtmittelwerte und der Vergleichsstandardabweichungen. Die Konfidenzintervalle für die Mittelwerte ergeben sich gemäß:

$$KI = 1,96 \cdot \frac{S_R}{\sqrt{n}}$$

Die Vertrauensbereiche für die Vergleichsstandardabweichungen S_R wurde hier nach folgender Beziehung ermittelt¹:

$$(n-1) S_R^2 / t_{\chi(1-\alpha/2; n-1)} < S_R^2 < (n-1) S_R^2 / t_{\chi(\alpha/2; n-1)} \quad \text{mit } t_{\chi} = \text{Quantil der } \chi^2\text{-Verteilung und } \alpha = 0.95$$

DIN ISO 5725 (Teil 1) gibt Unsicherheitsprozeentsätze für die Vergleichsstandardabweichungen in Abhängigkeit der Anzahl der durchgeführten Wiederholbestimmungen und des Verhältnisses von S_R/S_f an. Die Unsicherheiten von 25- 30 % (bezogen auf S_R) stimmen gut mit den Tabellenwerten überein. Bei einer Einschätzung die Unsicherheiten sollte bedacht werden, dass mit vertretbarem Aufwand (d. h. einer realistischen Erhöhung der Anzahl an Laboratorien) keine deutliche Verringerung derselben zu erreichen ist.

Tabelle C.6-1
Konfidenzintervalle für die Konsensuswerte des 2. Ringversuche

Probe	Kon- gener	n	X [mg/kg]	KI für X [mg/kg]	S_R [mg/kg]	S_R rel. [%]	VB für S_R rel. [%]
A	PCB28	22	0,109	0,0150	0,036	33,38	25,41 - 47,20
B	PCB28	24	0,707	0,0712	0,178	25,15	19,57 - 35,32
C	PCB28	23	0,570	0,0646	0,158	27,76	21,44 - 39,23
A	PCB52	24	0,393	0,0436	0,109	27,64	21,56 - 38,91
B	PCB52	22	0,552	0,0489	0,117	21,22	16,31 - 30,29
C	PCB52	24	0,401	0,0416	0,104	25,9	20,16 - 36,38
A	PCB101	24	2,888	0,179	0,447	15,49	12,03 - 21,71
B	PCB101	24	1,043	0,130	0,325	31,11	24,22 - 43,71
C	PCB101	24	0,760	0,066	0,164	21,58	16,77 - 30,27
A	PCB138	23	4,367	0,439	1,075	24,62	19,04 - 34,84
B	PCB138	23	1,051	0,116	0,285	27,09	20,97 - 38,38
C	PCB138	23	1,039	0,118	0,288	27,75	21,44 - 39,23
A	PCB153	23	4,877	0,276	0,676	13,85	10,72 - 19,62
B	PCB153	23	0,943	0,096	0,236	25,06	19,36 - 35,42
C	PCB153	23	0,937	0,0552	0,135	14,39	11,14 - 20,39
A	PCB180	24	3,228	0,224	0,56	17,36	13,48 - 24,34
B	PCB180	23	0,417	0,0515	0,126	30,17	23,37 - 42,77
C	PCB180	24	0,573	0,0468	0,117	20,49	15,87 - 28,64

n: Anzahl der beteiligten Laboratorien

X: Gesamtmittelwert des Ringversuches

KI: Halbseitiges Konfidenzintervall auf dem 95 %-Niveau

S_R : Vergleichsstandardabweichung

S_R rel.: Relative S_R bezogen auf X

VB: Vertrauensbereich (Konfidenzintervall) auf dem 95 %-Niveau

¹ H. Stöcker, Taschenbuch mathematischer Formeln und moderner Verfahren, 3. Auflage, 1995, Thun, Frankfurt/Main

Tabelle C.6-2
z-scores und RLP

(Probe A)

Labor	PCB28	PCB52	PCB101	PCB138	PCB153	PCB180	RLP
C001	-0,032	-0,073	0,213	1,544	1,005	0,258	0,765
C002	-0,829	0,111	1,279	2,100	1,373	1,236	1,301
C003	-0,183	0,571	0,821	-0,460	0,922	1,311	0,797
C004	0,490	0,443	-0,721	0,007	-0,336	-0,335	0,444
C005	-1,184	-2,163	0,709	-1,076	0,211	-0,495	1,157
C006	-1,102	-0,354	-0,632	0,686	-0,225	-0,540	0,652
C007	0,613	0,636	0,844	1,207	0,293	-0,219	0,717
C008	2,465	2,924	-2,484	-1,383	-2,262	-1,780	2,273
C009	-1,377	0,162	0,821	-0,523	0,574	0,004	0,730
C010	-0,780	-0,391	-0,084	0,528	0,633	-0,415	0,520
C011	-0,526	-0,672	-0,654	-0,556	-1,113	-0,603	0,715
C012	-	-0,764	-0,777	-0,588	-0,418	0,218	0,592
C013	1,258	0,774	1,065	1,174	0,487	1,096	1,011
C014	-1,075	0,065	0,441	0,537	0,959	0,299	0,665
C015	0,160	-0,764	-1,548	-1,286	-1,276	-1,040	1,108
C016	0,297	-0,119	0,754	4,611	0,996	1,120	2,007
C017	4,825	23,546	51,333	24,477	34,198	18,127	29,749
C018	0,037	0,134	-0,498	0,305	-0,618	-0,852	0,495
C019	-	-1,178	0,061	-0,630	0,285	0,290	0,625
C020	-0,169	1,327	1,257	0,542	4,475	2,181	2,177
C021	1,121	0,613	-0,258	0,824	-0,008	-0,779	0,705
C022	0,846	-0,073	-1,291	-0,332	-1,173	-1,040	0,909
C023	0,942	-1,035	0,811	-0,942	-0,331	-0,233	0,782
C024	-1,155	-0,588	-0,622	-1,620	-1,389	-1,028	1,131
C033	0,160	0,410	0,491	-0,058	1,410	1,347	0,841

Tabelle C.6-3
z-scores und RLP

(Probe B)

Labor	PCB28	PCB52	PCB101	PCB138	PCB153	PCB180	RLP
C001	0,745	-0,005	-0,395	1,157	0,351	0,414	0,625
C002	0,194	0,802	0,422	0,981	0,347	0,772	0,650
C003	0,323	0,777	0,298	0,173	1,162	1,118	0,756
C004	-0,138	0,341	-0,600	0,419	0,288	-0,035	0,355
C005	0,281	1,174	1,854	1,578	3,881	4,000	2,531
C006	-0,635	-0,437	-0,509	-0,126	-0,664	-0,714	0,551
C007	0,441	1,584	-0,010	1,561	0,559	0,466	0,972
C008	2,374	9,215	-1,212	-1,518	-1,479	-1,048	4,033
C009	-0,958	-1,330	1,238	-0,782	0,032	-0,885	0,967
C010	-1,306	-0,497	-0,757	0,003	-0,101	-0,591	0,694
C011	-0,913	-1,552	-0,580	0,331	-0,118	2,012	1,137
C012	-0,435	-1,637	-0,749	-0,494	-0,753	-1,247	0,983
C013	0,239	0,747	-0,481	0,668	-0,512	-0,396	0,534
C014	-0,267	-0,056	-0,564	-0,213	-0,097	-0,571	0,359
C015	-0,913	-0,612	-1,135	-1,144	-0,880	-0,333	0,884
C016	0,829	8,317	2,887	4,353	2,379	2,211	4,237
C017	7,993	29,081	22,808	15,753	21,994	11,393	19,543
C018	-0,396	-0,257	-0,883	-0,082	-0,844	-0,158	0,540
C019	-0,744	-0,270	-0,133	-0,863	-0,118	-0,492	0,524
C020	1,759	2,028	0,468	0,788	2,463	1,265	1,618
C021	1,680	0,576	-0,104	1,459	0,070	0,013	0,940
C022	-0,239	-0,014	-0,657	-0,477	-0,796	-0,730	0,560
C023	-0,461	-0,697	0,925	-1,374	-0,925	-0,933	0,928
C024	-1,419	-0,266	1,040	-1,741	-0,910	-1,058	1,165
C033	-0,042	-0,398	-0,364	-0,301	0,548	0,919	0,505

Tabelle C.6-4
z-scores und RLP

(Probe C)

Labor	PCB28	PCB52	PCB101	PCB138	PCB153	PCB180	RLP
C001	1,078	0,062	-0,383	0,682	0,215	-0,323	0,567
C002	0,414	0,800	0,931	1,443	1,432	1,023	1,069
C003	0,711	1,152	0,611	0,359	1,209	1,402	0,980
C004	0,673	0,853	-0,523	0,264	0,019	-0,174	0,509
C005	-0,357	-2,767	0,880	-0,763	1,321	-0,029	1,347
C006	-1,618	-0,878	-0,651	-0,059	-0,845	-1,145	0,987
C007	1,463	1,017	0,694	1,391	1,135	0,678	1,106
C008	-0,569	0,684	-1,044	-1,410	-1,851	-1,018	1,178
C009	-0,088	-0,034	-0,532	-0,371	0,987	-0,408	0,512
C010	-0,148	-0,261	-1,359	-0,177	-0,159	-0,958	0,696
C011	-0,190	-0,873	-0,700	0,021	-0,571	1,125	0,693
C012	-0,822	-1,066	0,001	-0,153	-0,015	-0,451	0,583
C013	-0,771	0,679	-0,108	-0,118	-0,920	0,239	0,575
C014	-0,379	-0,487	-0,304	-0,153	-0,015	-0,749	0,420
C015	-0,411	-1,114	-1,371	-1,210	-1,276	-0,621	1,062
C016	1,201	0,670	1,343	2,639	0,875	1,082	1,449
C017	16,245	38,994	59,155	24,854	56,027	19,910	39,659
C018	-0,616	0,313	-0,703	0,090	-1,083	-1,133	0,757
C019	-0,537	-0,294	0,245	-0,777	0,282	-0,110	0,434
C020	1,384	1,750	3,020	1,356	5,808	2,394	3,039
C021	2,563	0,718	0,782	1,341	0,931	0,657	1,341
C022	-1,201	-0,921	-0,578	-0,343	-0,905	-0,792	0,835
C023	-0,702	-0,352	-0,419	-1,198	-0,960	-0,954	0,823
C024	-0,432	0,163	-0,093	-1,328	-0,851	-0,732	0,736
C033	0,063	0,188	0,261	-0,135	1,042	0,997	0,606

Tabelle C.6-5
RLP für jedes Kongener über Proben A, B und C

	PCB28	PCB52	PCB101	PCB138	PCB153	PCB180
Labor	RLP	RLP	RLP	RLP	RLP	RLP
C001	0,757	0,056	0,341	1,181	0,627	0,338
C002	0,547	0,657	0,946	1,576	1,163	1,028
C003	0,463	0,867	0,616	0,351	1,105	1,283
C004	0,487	0,589	0,620	0,286	0,256	0,219
C005	0,732	2,138	1,254	1,188	2,370	2,327
C006	1,188	0,602	0,601	0,404	0,634	0,839
C007	0,951	1,147	0,631	1,394	0,750	0,491
C008	2,003	5,595	1,706	1,438	1,891	1,330
C009	0,970	0,774	0,911	0,584	0,659	0,563
C010	0,883	0,395	0,899	0,321	0,382	0,693
C011	0,618	1,099	0,646	0,374	0,726	1,376
C012	0,537	1,211	0,623	0,452	0,497	0,776
C013	0,863	0,734	0,678	0,783	0,670	0,687
C014	0,676	0,286	0,449	0,345	0,557	0,571
C015	0,585	0,856	1,362	1,215	1,159	0,725
C016	0,860	4,818	1,889	3,966	1,572	1,561
C017	10,818	31,202	47,098	22,098	39,968	16,880
C018	0,423	0,246	0,712	0,189	0,869	0,823
C019	0,530	0,718	0,165	0,763	0,242	0,336
C020	1,296	1,726	1,908	0,958	4,466	2,008
C021	1,884	0,638	0,479	1,239	0,539	0,588
C022	0,859	0,534	0,900	0,390	0,971	0,864
C023	0,729	0,749	0,751	1,185	0,793	0,782
C024	1,085	0,384	0,702	1,573	1,077	0,951
C033	0,102	0,347	0,384	0,194	1,061	1,104

C.7 Beispiel für eine Anlage zur Teilnahmebestätigung vom 2. Ringversuch

Anlage zur Bescheinigung über die Teilnahme am
2. Ringversuch „PCB in Kabeln“ der
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) vom 30. Oktober 2003

<<Teilnehmer-Nr>>

<<Firma1>>

<<Firma 2>>

<<Straße>>

<<PLZ Ort>>

Probe	Kongener	X [mg/kg]	X _i [mg/kg]	S _R [mg/kg]	z-score
A	PCB 28	0,109	0,108	0,036	-0,032
B	PCB 28	0,707	0,840	0,178	0,745
C	PCB 28	0,570	0,7405	0,158	1,078
A	PCB 52	0,393	0,385	0,109	-0,073
B	PCB 52	0,552	0,551	0,117	-0,005
C	PCB 52	0,401	0,407	0,104	0,062
A	PCB 101	2,888	2,983	0,447	0,213
B	PCB 101	1,043	0,915	0,325	-0,395
C	PCB 101	0,760	0,697	0,164	-0,383
A	PCB 138	4,367	6,0275	1,075	1,544
B	PCB 138	1,051	1,38	0,285	1,157
C	PCB 138	1,039	1,2355	0,288	0,682
A	PCB 153	4,877	5,556	0,676	1,005
B	PCB 153	0,943	1,026	0,236	0,351
C	PCB 153	0,937	0,966	0,135	0,215
A	PCB 180	3,228	3,3725	0,560	0,258
B	PCB 180	0,417	0,469	0,126	0,414
C	PCB 180	0,573	0,535	0,117	-0,323

X: Gesamtmittelwert des Ringversuches (ISO 5725-2)

X_i: Labormittelwert

S_R: Vergleichsstandardabweichung des Ringversuches (ISO 5725-2)

z-score: (X_i - X)/S_R