

VEREIN
DEUTSCHER
INGENIEURE

Messung atmosphärischer Depositionen
Bestimmung der Deposition von PCDD/F und PCB nach
der Trichter-Adsorber-Methode und GC-HRMS-Analyse

VDI 4320
Blatt 6
Entwurf

Measurement of atmospheric depositions –
Determination of the deposition of PCDD/F and
PCB using the funnel-adsorber method and
GC-HRMS analysis

Einsprüche bis 2024-02-29

- vorzugsweise über das VDI-Richtlinien-Einspruchportal
<http://www.vdi.de/4320-6>
- in Papierform an
VDI/DIN-Kommission Reinhaltung der Luft
Fachbereich Umweltmesstechnik
Postfach 10 11 39
40002 Düsseldorf

Inhalt	Seite
Vorbemerkung	2
Einleitung	2
1 Anwendungsbereich	2
2 Normative Verweise	3
3 Begriffe	3
4 Abkürzungen	3
5 Grundlage des Verfahrens	4
6 Geräte und Betriebsmittel	4
6.1 Allgemeines	4
6.2 Geräte und Materialien zur Probenahme	4
6.3 Chemikalien	5
6.4 Geräte und Materialien im Labor	6
6.5 Geräte für die Chromatografie	6
6.6 Standardlösungen für die Analyse	6
7 Durchführung der Messung	8
7.1 Messplanung	8
7.2 Einrichten der Messstelle	8
7.3 Probenahme	9
7.4 Probenaufbereitung	10
7.5 Analytische Bestimmung	11
8 Verfahrenskenngrößen	15
8.1 Allgemeines	15
8.2 Bestimmungsgrenzen	15
8.3 Standardabweichungen und Messunsicherheit des Gesamtverfahrens	16
8.4 Durchbruchverhalten	17

Inhalt	Seite
9 Qualitätssicherung	17
9.1 Allgemeines	17
9.2 QS-Maßnahmen bei der Probenahme	17
9.3 QS-Maßnahmen bei der Probenaufarbeitung und der instrumentellen Bestimmung	17
10 Vergleichsmessungen mit Bergerhoff- und Trichter-Adsorber-Verfahren	17
Anhang A Isomerenverteilung der PCDD, PCDF und PCB	18
Anhang B Toxizitätsäquivalenzfaktoren (TEF)	18
Anhang C Vereinfachte Herleitung der Bestimmungsgrenzen bei PCDD/F und PCB-Depositionsmessungen mit Bezug auf (Jahres)-Mittelwerte. 19	
Anhang D Bestimmung der Homologengruppensummen und der Homologensummen der PCDD/F und PCB	20
Anhang E Ausführungsbeispiel	22
E1 Aufreinigung des Extrakts (Clean-Up)	22
E2 Analyse	23
E3 Verfahrenskenngrößen	23
Schrifttum	31

VDI/DIN-Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) – Normenausschuss
Fachbereich Umweltmesstechnik

VDI/DIN-Handbuch Reinhaltung der Luft, Band 4: Analysen- und Messverfahren I

Vorbemerkung

Der Inhalt dieser Richtlinie ist entstanden unter Beachtung der Vorgaben und Empfehlungen der Richtlinie VDI 1000.

Alle Rechte, insbesondere die des Nachdrucks, der Fotokopie, der elektronischen Verwendung und der Übersetzung, jeweils auszugsweise oder vollständig, sind vorbehalten.

Die Nutzung dieser Richtlinie ist unter Wahrung des Urheberrechts und unter Beachtung der Lizenzbedingungen (www.vdi.de/richtlinien), die in den VDI-Merkblättern geregelt sind, möglich.

An der Erarbeitung dieser Richtlinie waren beteiligt:
PD Dr. *Wolfgang Körner*, Augsburg (Vorsitzender)

Stephan Ahlbrand, Altenberge

Dr. *Annekatrin Dreyer*, Hamburg

Maria Germer, Altenberge

Dipl.-Ing. (FH) *Dagmar Hansen*, Stuttgart

Dipl.-Ing. (FH) *Kai Hölscher*, Münster

Dipl.-Ing. (FH) *Andreas Hovemann*, Herne

Dipl.-Ing. *Anja Kiewitt*, Altenberge

Dr.-Ing. *Marcel Klees*, Leverkusen

Dr. *Johannes Mayer*, Münster

Dipl.-Ing. (FH) *Sabine Magdt*, Essen

Dipl.-Ing. *Wolfgang Moche*, Wien

Frank Neugebauer, Hamburg

Dr. *Ulrich Quass*, Essen

Dipl.-Phys. *Jürgen Reinmann*, Bad Homburg

Horst Rottler, Bayreuth

Prof. Dr. Dr. *Karl-Werner Schramm*, Neuherberg

Werner Tirlor, Bozen

Dipl.-Ing. (FH) *Ulrich Waller*, Augsburg

Allen, die ehrenamtlich an der Erarbeitung dieser Richtlinie mitgewirkt haben, sei gedankt.

Eine Liste der aktuell verfügbaren und in Bearbeitung befindlichen Blätter dieser Richtlinienreihe sowie gegebenenfalls zusätzliche Informationen sind im Internet abrufbar unter www.vdi.de/4320.

Einleitung

Mit dem in dieser Richtlinie beschriebenen Konventionsverfahren können atmosphärische Depositionen von polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen und Dibenzofuranen (PCDD/F) sowie polychlorierten Biphenylen (PCB) in Bulk-Depositionen gemessen werden. Bei diesen Proben handelt es sich stets um ein nicht mehr zu differenzierendes Gemisch aus nasser Deposition, aus trockener partikelgebundener sowie trockener gasförmiger Deposition (siehe

VDI 4320 Blatt 1 und [1]). Sowohl der vertikale Transport der zu untersuchenden Komponenten durch die Sammelöffnung als auch deren Abscheidung in den Sammelgefäßen wird von verschiedenen Faktoren (z.B. Windgeschwindigkeit, Temperatur, relative Luftfeuchtigkeit) beeinflusst (siehe auch VDI 4320 Blatt 1).

Die Richtlinie VDI 4320 Blatt 5 beschreibt die Messung der atmosphärischen Deposition derselben Substanzgruppen nach der Bergerhoff-Methode. Vergleichsmessungen der beiden Verfahren haben deren Äquivalenz belegt. Wegen ihrer Robustheit und einfachen Handhabung wird überwiegend die Bergerhoff-Methode nach VDI 4320 Blatt 5 eingesetzt.

Die Trichter-Adsorber-Methode, deren Sammler teurer in der Anschaffung und aufwendiger im Betrieb ist, bietet einige Vorteile: Sie ist nicht anfällig gegen Starkregen, die Gefahr des Frostbruchs der Sammelgefäße in den Wintermonaten ist geringer bzw. bei beheizbaren Modellen nicht gegeben und der Lichtschutz der deponierten Substanzen ist deutlich besser. Grundsätzlich sind auch längere Probenahmezeiten ohne Betreuung möglich. Die Querschnittsfläche eines Trichters mit 25 cm Durchmesser entspricht etwa der von sechs Bergerhoff-Sammelgefäßen.

Für die Deposition der Summe von PCDD/F und dioxinähnlichen PCB (dl-PCB) hat die Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Immissionsschutz (LAI) einen Zielwert von $4 \text{ pg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ für das WHO-TEQ im Rahmen der langfristigen Luftreinhalteplanung festgelegt. Der Immissionswert der TA Luft für das WHO-TEQ liegt bei $9 \text{ pg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$.

Für die mono-ortho-substituierten dioxinähnlichen PCB und die nicht dioxinähnlichen PCB kann aufgrund ihrer zu erwartenden höheren Konzentrationen alternativ zu dem hier beschriebenen Verfahren mittels Gaschromatografie und hochauflösender Massenspektrometrie (GC-HRMS) auch eine Messung mittels Gaschromatografie und Tandem-Massenspektrometrie (GC-MS/MS) erfolgen. Dieses Verfahren wird in dieser Richtlinie aber nicht näher ausgeführt.

1 Anwendungsbereich

Diese Richtlinie legt ein Verfahren zur Messung der Bulk-Deposition von PCDD/F (polychlorierte Dibenzo-p-dioxine/polychlorierte Dibenzofurane) und PCB (polychlorierte Biphenyle) fest. Gemessen werden alle siebzehn 2,3,7,8-substituierten PCDD/F-Kongenere. Darüber hinaus können alle weiteren Kongenere der tetra- bis heptachlorierten PCDD/F bestimmt werden. Daraus können die Summen der

jeweiligen Chlorhomologengruppen (Homologengruppensummen) berechnet werden und daraus wiederum die Gesamtsumme der Tetra- bis OctaCDD/F (Homologensumme). Die sechs Indikator-PCB und alle dioxinähnlichen PCB, für die TEF-Werte festgelegt wurden, werden ebenfalls bestimmt. Weiterhin können alle Kongenere der Tri- bis DecaPCB bestimmt werden. Daraus können die jeweiligen Summen der Chlorhomologengruppen berechnet werden und daraus wiederum die Gesamtsumme aller Tri- bis DecaPCB.

Mit dem Verfahren kann eine Bestimmungsgrenze für die Summe von PCDD/F und dioxinähnlichen PCB (dl-PCB) von $2 \text{ pg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ (*medium-bound*) für das WHO-TEQ erreicht werden.

Die Probenahmedauer beträgt üblicherweise 30 ± 2 Tage.

PCDD	polychlorierte Dibenzo-p-dioxine
PCDF	polychlorierte Dibenzofurane
PCB	polychlorierte Biphenyle
dl-PCB	dioxinähnliche polychlorierte Biphenyle
QS	Qualitätssicherung
TEQ	Toxizitätsäquivalent (toxic equivalent)
TEF	Toxizitätsäquivalenzfaktor (toxic equivalency factor)
WHO	Weltgesundheitsorganisation (World Health Organization)

5 Grundlage des Verfahrens

Atmosphärische Depositionen werden mithilfe eines Glastrichters gesammelt, wobei das anfallende Regenwasser über eine Trichter- und Adsorbereinheit geleitet wird. Während die partikelgebundenen und gelösten PCDD/F und PCB zurückgehalten werden, wird das extrahierte Wasser aus dem Sammler geleitet und vor Ort verworfen. Nach entsprechender Aufarbeitung der Proben schließt sich die analytische Bestimmung der PCDD/F und PCB mithilfe der Gaschromatografie und hochauflösenden Massenspektrometrie (GC-HRMS) an.

6 Geräte und Betriebsmittel

6.1 Allgemeines

Alle Geräte und Betriebsmittel müssen einen Reinheitsgrad aufweisen, der die GC-HRMS-Bestimmung unter Einhaltung der geforderten Bestimmungsgrenze für das Verfahren gestattet. Dieses ist durch Blindwertuntersuchungen zu prüfen und gegebenenfalls durch Chargenkontrollen der Betriebsmittel oder zusätzliche Reinigungsmaßnahmen sicherzustellen. Üblicherweise reicht bei Geräten hierzu das Spülen z.B. mit Toluol oder Hexan und/oder Aceton sowie die anschließende Reinigung in einer Spülmaschine mit Wasser unter Zusatz eines Reinigungsmittels, gefolgt von einem Spülgang mit deionisiertem Wasser aus. Danach werden die Geräte mit Aceton ausgespült und bei Raumtemperatur im Laborabzug getrocknet sowie bei Bedarf ausgeheizt.

Adsorberharz und Glaswolle müssen vorgereinigt werden.

Die im Folgenden genannten Handelsnamen dienen lediglich zur Unterrichtung der Anwender und Anwenderinnen dieser Richtlinie. Ihre Nennung bedeutet keine Anerkennung der genannten Produkte durch den Regelsetzer. Gleichwertige Produkte dürfen verwendet werden, wenn sie nachweisbar zu den gleichen Ergebnissen führen.

6.2 Geräte und Materialien zur Probenahme

Trichter

aus Borosilikatglas; zylinderförmig; der vertikale Abschnitt des Trichters muss mindestens so hoch sein wie sein Durchmesser (Beispiel siehe Bild 1)

Anmerkung 1: Die Sammelgefäße müssen einen ausreichend hohen zylinderförmigen, vertikalen Abschnitt aufweisen, um Verluste bei der Probenahme zu vermeiden.

Anmerkung 2: Die Auffangfläche des im Beispiel angegebenen Trichters mit einem Durchmesser von 250 mm entspricht der von sechs Bergerhoff-Gefäßen.

Verbindungsstück

aus Borosilikatglas oder PTFE; zur Verbindung von Trichter und Adsorberkartusche (Beispiel siehe Bild 2)

Adsorberkartusche

aus Borosilikatglas oder PTFE (Beispiel siehe Bild 3); Glaskartuschen sind mit einem Lichtschutz (z.B. Aluminiumfolie) zu umwickeln. Die innere Oberfläche von PTFE-Kartuschen sollte möglichst glatt sein, um Adsorptionen zu minimieren.

Anmerkung: Falls die Adsorberkartusche oder Verbindungsstücke, die in Kontakt mit dem Probenmaterial kommen, nicht aus Glas oder PTFE gefertigt sind, dürfen nur andere Fluorelastomere oder Metalle als Material verwendet werden.

Füllmaterial

Adsorberharz auf Polystyrolbasis, mit Wasser benetzbar (z.B. Amberlite® XAD-2, 0,3 mm bis 0,78 mm Korngröße)

Anmerkung: Geeignetes Material ist in unterschiedlichen Qualitäten erhältlich. Die Qualität bedingt den Aufwand der auf jeden Fall erforderlichen Vorreinigung.

PTFE-Adapter

zum Übergang von GL 32 auf GL 45

Glas-Laborflaschen

GL 45, Volumen z.B. 250 ml (für die Trichterspülung)

Glaswolle

vorextrahiert mit Toluol; für den Boden der Kartusche und zum Abdecken des Adsorberharzes

Wattepads oder Kosmetiktücher

vorextrahiert, um Blindwerte zu vermeiden; zum Auswischen des Trichters

Toluol, Aceton

zum Auswischen des Trichters bzw. zur Vorreinigung des Adsorberharzes

Transportbehälter

zum geschützten Transport der Sammel- und Adsorbereinheiten

Vorrichtung zum Schutz vor Vögeln

Beispiel siehe Bild 5

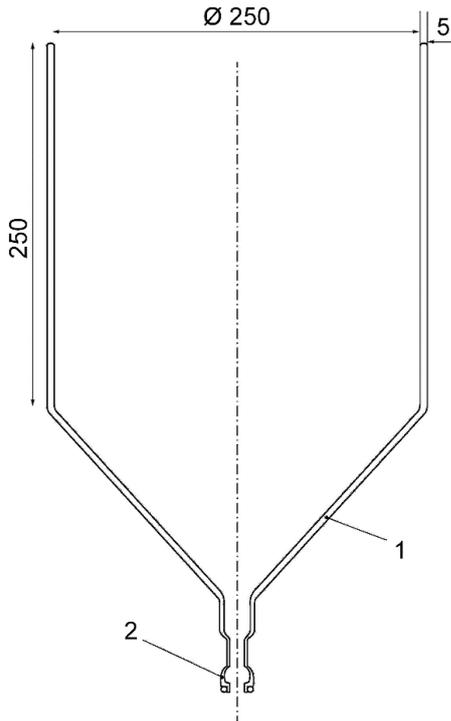


Bild 1. Schematische Darstellung des Trichters (Beispiel), Angaben in mm

- 1 Trichter aus Borosilikatglas
- 2 Auslassteil mit PTFE-ummantelten Silikonring

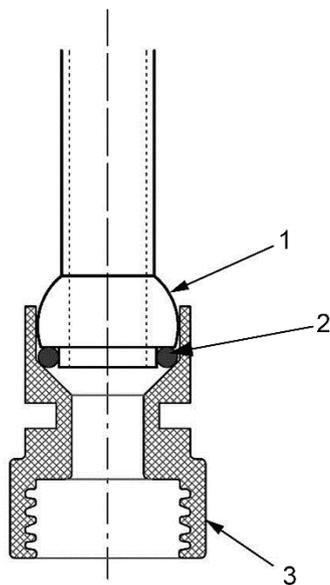


Bild 2. Verbindungsstück zwischen Trichter und Adsorberkartusche (Beispiel)

- 1 Auslassteil Glastrichter
- 2 PTFE-ummantelter Silikonring
- 3 PTFE-Adapter mit GL-32-Innengewinde

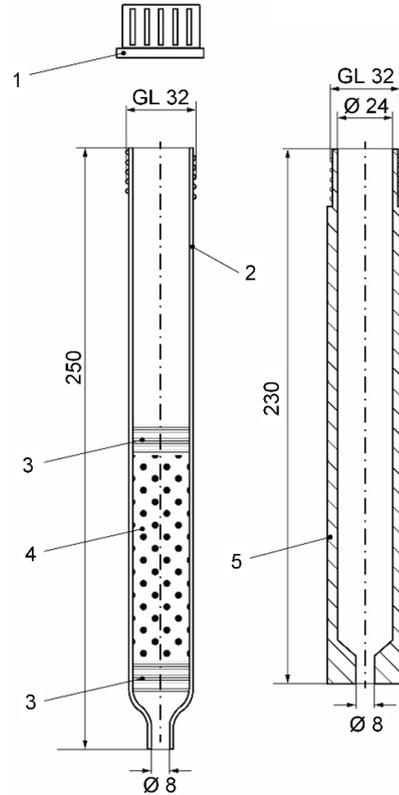


Bild 3. Beispiel für den Aufbau der Adsorberkartusche (aus Glas oder PTFE, Angaben in mm)

- 1 Schraubkappe GL 32
- 2 Kartusche aus Glas, befüllt
- 3 Glaswolle
- 4 Adsorber
- 5 Kartusche aus PTFE, leer

6.3 Chemikalien

6.3.1 Allgemein

Toluol, Aceton bzw. Methanol

zur Vorreinigung des Adsorberharzes

Wasser

zum Abspülen der Insekten und Blätter, falls in der Probe vorhanden

Kalibriersubstanz für die Massenkalisierung des Massenspektrometers

z.B. Perfluorkerosin oder Perfluortributylamin (FC-43)

6.3.2 Chemikalien für die Probenaufbereitung

Natriumsulfat, wasserfrei

Schwefelsäure, konzentriert

n-Hexan oder iso-Hexan, Toluol, Dichlormethan, Aceton

Reinheitsgrad „zur Rückstandsanalyse“ oder vergleichbar, für die Extraktion bzw. Elution der Chromatographiesäulen

Keeper mit hohem Siedepunkt (z.B. n-Nonan oder Dodecan)

Kieselgel 0,063 mm bis 0,200 mm

Anmerkung: Ausheizen bei ca. 600 °C zur Minimierung von Blindwerten wird empfohlen.

Kieselgel/Schwefelsäure (44%ig)

44 g Schwefelsäure werden unter Rühren zu 56 g Kieselgel in eine Glasflasche gegeben. Die Mischung wird so lange homogenisiert (z.B. Überkopfschüttler), bis keine Klumpen mehr zu erkennen sind.

Aluminiumoxid basisch

wasserfrei, Aktivität Super I

Florisil[®]

100 mesh bis 200 mesh, deaktiviert mit 5 % Wasser. Die Deaktivierung des Florisils[®] ist mit geeigneten Mitteln zu überprüfen (siehe Anhang E1.3).

6.4 Geräte und Materialien im Labor

Pinzette

zum Entfernen von groben Verunreinigungen aus der Probe (z.B. Insekten, Blätter)

Filtrationsvorrichtung

z.B. Büchnertrichter (Porzellan), für die Reinigung des Adsorberharzes, Größe abhängig von der gereinigten Menge

Messzylinder

verschiedene Größen, zum Abmessen von Lösungsmitteln

Rundkolben

z.B. 500 ml, zur Aufnahme von Spüllösungen, z.B. 1000 ml als Vorlage für die Soxhletextraktion

Mikroliterspritzen oder -pipetten

z.B. 50 µl, 100 µl, 500 µl; zum Dosieren von Standardlösungen zu den Proben

Waage

Genauigkeit: eine Stelle genauer als die geringste Einwaage; zum Abwiegen von Chemikalien und Adsorbentien

Soxhlet-Extraktor

z.B. 250 ml, mit Rückflusskühler, regelbarer Heizung (z.B. Heizhaube)

Evaporator

z.B. Rotationsverdampfer mit beheiztem Wasserbad, ausgestattet mit einer lösungsmittelbeständigen Membranvakuumpumpe sowie automatischer Druckregulierung

Ultraschallbad

zur Unterstützung bei der Probenaufbereitung

Spitzkolben

z.B. 10 ml, 50 ml, für das Auffangen von Eluaten nach der Säulenchromatografie sowie zum Einengen der Extrakte nach der Extraktion

Kolbenpipetten oder Dispensetten

z.B. 5 ml, 10 ml; zum Abmessen von Lösungsmitteln

Vials
z.B. 1,5 ml mit 300 µl Glasinsert, Bördelrand und Aluminiumbördelkappen (NW 11 mm) sowie PTFE-beschichtete Septen; zur Aufnahme von Proben bei Verwendung eines Autosamplers für die GC-HRMS-Analyse

Braunglasflasche

zur Lagerung des Adsorberharzes

6.5 Geräte für die Chromatografie

Chromatographiesäulen (zur Extraktreinigung)

- Kieselgelsäule
aus Glas, Dimensionen: Innendurchmesser/Länge z.B. ca. 18 mm/ca. 300 mm
- Aluminiumoxidsäule
aus Glas, Dimensionen: Innendurchmesser/Länge z.B. ca. 10 mm/ca. 220 mm
- Florisil[®]-Säule
aus Glas, Dimensionen: Innendurchmesser/Länge z.B. ca. 10 mm/ca. 300 mm

Gaschromatograf (GC)

mit Split/Splitless-, On-column-, PTV- oder anderem geeignetem Injektor, passendem Autosampler und Kapillarsäule nach Tabelle 1

Massenspektrometer

hochauflösendes Sektorfeldmassenspektrometer mit Elektronenstoßionisation (EI+); Nachweisvermögen für 2,3,7,8-TCDD < 200 fg bei einem Signal-Rausch-Verhältnis 3 : 1 unter den in dieser Richtlinie festgelegten GC- und MS-Bedingungen und einer Massenauflösung $R \geq 10000$ bei 10 % Tal

6.6 Standardlösungen für die Analyse

Alle PCDD/F- und PCB-Standardlösungen werden entweder aus handelsüblichen Mischungen oder aus Stammlösungen der Einzelsubstanzen angesetzt (bevorzugtes Lösungsmittel ist Toluol). Die Reinheit der Standards ist zu prüfen. Die Lösungen sind lichtgeschützt und gekühlt zu lagern, da einige Verbindungen durch die Einwirkung von UV-Strahlung umgewandelt werden können.

Die in Tabelle 2 und Tabelle 3 angegebenen Massen der isotope markierten Standards haben sich in der Praxis bei Depositionsproben bewährt. Wenn eine beträchtlich höhere Masse an nativen PCDD/F und/oder PCB in der Probe erwartet wird,

Tabelle 1. Geeignete GC-Kapillarsäulen für die zu analysierenden Komponenten

Komponenten	GC-Trennsäule	Beispiele
PCDD/F	für die routinemäßige Trennung schwach bis mittelpolare Trennsäulen, z.B. auf Methylsilikon-Basis mit 5 % Phenylgruppen im Backbone, oder Trennsäulen mit vergleichbaren Eigenschaften	<ul style="list-style-type: none"> Agilent/J&W DB Dioxin 60 m, I.D.: 0,25 mm, Filmdicke 0,15 µm Agilent/J&W DB-5ms, 60 m, I.D.: 0,25 mm, Filmdicke 0,25 µm
PCDD/F	für Ergebnisüberprüfungen nach Erfordernis polare GC-Kapillarsäule mit weitergehenden Trenneigenschaften, z.B. auf Basis von Cyanopropyl-Phasen	<ul style="list-style-type: none"> Agilent CP-Sil 88, 60 m, I.D.: 0,25 mm, Filmdicke 0,20 µm Supelco SP-2331, 60 m, I.D.: 0,25 mm, Filmdicke 0,20 µm Rtx-Dioxin2, 60 m, I.D.: 0,25 mm, Filmdicke 0,25 µm
PCB	schwach bis mittelpolare Trennsäulen, z.B. auf Methylsilikon-Basis mit 1 % bis 5 % Phenyl- oder Phenylengruppen, bzw. spezielle Trennsäulen mit vergleichbaren Eigenschaften	<ul style="list-style-type: none"> Agilent/J&W DB Dioxin 60 m, I.D.: 0,25 mm, Filmdicke 0,15 µm Agilent DB-5ms, 60 m, I.D.: 0,25 mm, Filmdicke 0,25 µm Trajan SGE HT8-PCB, 60 m, I.D.: 0,25 mm, Filmdicke 0,25 µm

Tabelle 2. Isotopenmarkierte PCDD/F-Standards, die der Probe bei verschiedenen Stufen des Verfahrens hinzuzufügen sind (Massenangaben beispielhaft)

Standardzugaben	Hinzufügen vor	
	Extraktion (Quantifizierungsstandard)	GC-Injektion (Wiederfindungsstandard)
Gesamtvolumen (in µl)	100	mindestens 10
Hinzugefügte Kongenere	Gesamtmasse in pg	Gesamtmasse in pg
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDF	125	
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDF	250	
¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-PeCDF	250	
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDF	250	
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDF	250	
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDF	250	
¹³ C ₁₂ -2,3,4,6,7,8-HxCDF	250	
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	250	
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	250	
¹³ C ₁₂ -OCDF	500	
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDD	125	
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDD	250	
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDD	250	
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDD	250	
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	250	
¹³ C ₁₂ -OCDD	500	
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4-TCDD ^{a)}		125
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,9-PeCDD ^{b)}		125
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDD		125
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8,9-HpCDD ^{b)}		125

^{a)} alternative Verwendung von z. B. ¹³C₆-1,2,3,4-TCDD bzw. ¹³C₁₂-1,2,3,4-TCDF möglich

^{b)} optional

Anmerkung: Die Verwendung von ¹³C₁₂-1,2,3,7,8,9-HxCDD als Extraktionsstandard ist möglich, sofern ein anderes, nicht 2,3,7,8-substituiertes ¹³C-Kongener als Wiederfindungsstandard verwendet wird.

Tabelle 3. Isotopenmarkierte PCB-Standards, die der Probe bei verschiedenen Stufen des Verfahrens hinzuzufügen sind (Massenangaben beispielhaft)

Standardzugaben	Hinzufügen vor	
	Extraktion (Quantifizierungsstandard)	GC-Injektion (Wiederfindungsstandard)
Gesamtvolumen (in µl)	100	mindestens 10
Hinzugefügte Kongenere	Gesamtmasse in pg	Gesamtmasse in pg
¹³ C ₁₂ -2,4,4'-TriCB (PCB 28)	1000	
¹³ C ₁₂ -2,2',5,5'-TeCB (PCB 52)	1000	
¹³ C ₁₂ -2,2',4,5,5'-PeCB (PCB 101)	1000	
¹³ C ₁₂ -2,2',3,4,4',5'-HxCB (PCB 138)	1000	
¹³ C ₁₂ -2,2',4,4',5,5'-HxCB (PCB 153)	1000	
¹³ C ₁₂ -2,2',3,4,4',5,5'-HpCB (PCB 180)	1000	
¹³ C ₁₂ -3,3',4,4'-TeCB (PCB 77)	1000	
¹³ C ₁₂ -3,4,4',5'-TeCB (PCB 81)	1000	
¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4'-PeCB (PCB 105)	1000	
¹³ C ₁₂ -2,3,4,4',5'-PeCB (PCB 114)	1000	
¹³ C ₁₂ -2,3',4,4',5'-PeCB (PCB 118)	1000	
¹³ C ₁₂ -2',3,4,4',5'-PeCB (PCB 123)	1000	
¹³ C ₁₂ -3,3',4,4',5'-PeCB (PCB 126)	1000	
¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4',5'-HxCB (PCB 156)	1000	
¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4',5'-HxCB (PCB 157)	1000	
¹³ C ₁₂ -2,3',4,4',5,5'-HxCB (PCB 167)	1000	
¹³ C ₁₂ -3,3',4,4',5,5'-HxCB (PCB 169)	1000	
¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (PCB 189)	1000	
¹³ C ₁₂ -2,3',4',5'-TeCB (PCB 70)		1000
¹³ C ₁₂ -2,3,3',5,5'-PeCB (PCB 111) ^{a)}		1000
¹³ C ₁₂ -2,2',3,4,5,5'-HxCB (PCB 141) ^{a)}		1000
¹³ C ₁₂ -2,2',3,3',4,4',5'-HpCB (PCB 170)		1000
¹³ C ₁₂ -DeCB (PCB 209) ^{b)}		1000

^{a)} optional

^{b)} optional, unter der Voraussetzung, dass PCB 209 nicht spezifisch bestimmt werden soll

dann sind die Massen der ¹³C₁₂-markierten Standards entsprechend anzupassen.

7 Durchführung der Messung

7.1 Messplanung

VDI 4320 Blatt 1 enthält einen Fragenkatalog, der als Vorlage für den Aufbau und die Gliederung von Messplänen herangezogen werden kann. VDI 4220 Blatt 2 legt Anforderungen an Messberichte über die Durchführung von Immissionsmessungen zur Beurteilung der Luftqualität fest, die ebenfalls eine Orientierung für die Messplanung bieten.

7.2 Einrichten der Messstelle

Der Sammler ist in einem Gehäuse mit Befestigungsstange untergebracht (siehe Bild 4). Er sollte

mit einer Vorrichtung zum Schutz vor Vögeln versehen werden (siehe Bild 5). Der Sammler wird eingeflockt oder mit einem Ständer (z.B. Sonnenschirmständer) stabil aufgestellt. Wird das Sammelgehäuse eingeflockt, ist darauf zu achten, dass sich keine Versorgungsleitungen (z.B. elektrische Leitungen) an der Einflockstelle befinden. In der Regel reicht ein Sammler aus; an gering belasteten Standorten kann auch ein zweiter Sammler aufgestellt werden.

Grundsätzlich sollte eine freie Anströmung der Sammelgefäße gewährleistet sein. Zu beachten sind insbesondere Einflüsse von Bergkuppen, Geländekanten, Hangflächen, Gebäuden und Bäumen. Die

Abstände der Sammler zu Einzelobjekten sind möglichst größer als die einfache Höhe des Objekts, bei räumlich ausgedehnten Umgebungshindernissen möglichst größer als die doppelte Höhe des Hindernisses zu wählen.

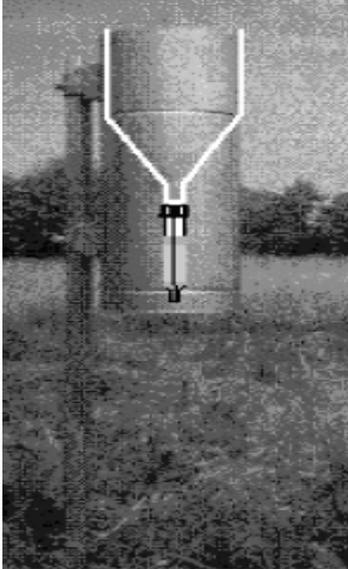


Bild 4. Sammlergehäuse mit Befestigungsstange im Feld

Die Trichter-Adsorber-Einheit (Probenentnahme von unten) ist schematisch eingezeichnet. Sammelhöhe der Trichteroberkante: $160\text{ cm} \pm 10\text{ cm}$.

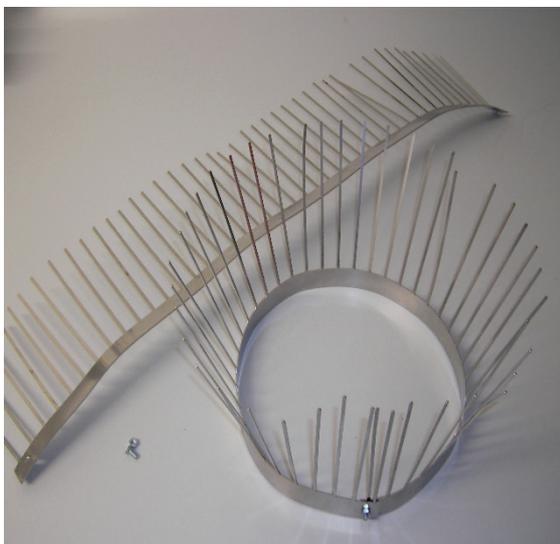


Bild 5. Vogelabweisvorrichtung (oben außen am Sammlergehäuse befestigt; die Edelstahlstifte sind im Abstand von ca. 30 mm so montiert, dass sie in einem Winkel von ca. 30° vom Gehäuse abstehen)

7.3 Probenahme

7.3.1 Vorbereitung des Adsorberharzes

Für das Adsorberharz ist auf jeden Fall eine Vorreinigung erforderlich. In der Praxis haben sich folgende Verfahren bewährt:

- Das Adsorberharz wird durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln (z.B. Toluol, gefolgt von Aceton) gereinigt. Danach wird das Material getrocknet und in einem geschlossenen Gefäß aufbewahrt.
- Das Adsorberharz wird zweimal mit Methanol und anschließend dreimal mit destilliertem Wasser für jeweils ca. 30 min aufgeschlämmt. Das gereinigte Material kann in dieser Form mehrere Monate aufbewahrt werden.

7.3.2 Vorbereitung der Adsorberkartuschen

Die Adsorberkartuschen werden wenige Tage vor der geplanten Probenahme vorbereitet. Die gereinigte Glaswolle wird als ca. 15 mm dicker Stopfen in eine Adsorbersäule gegeben. Das Adsorbergranulat (15 g) kann als Aufschlämmung oder trocken eingefüllt werden:

- Das Adsorbergranulat wird in destilliertem Wasser aufgeschlämmt und in die Adsorbersäule überführt (Füllhöhe ca. 12 cm). An der wandhaftes Adsorbergranulat wird mit destilliertem Wasser nach unten gespült.
- Alternativ kann die Kartusche direkt mit dem trockenem Adsorbergranulat befüllt werden (Füllhöhe ca. 9 cm).

Das Granulat wird mit einem 15 mm dicken Stopfen aus gereinigter Glaswolle abgedeckt und fixiert. Dann wird die Säule oben mit dem Schraubdeckel und unten mit einem Silikonhütchen oder -stopfen verschlossen. Die vorbereiteten Säulen sollten aufrecht stehend und bis zur Verwendung kühl und dunkel gelagert werden.

Anmerkung: Auf das Adsorbergranulat kann optional, als QS-Maßnahme, ein Probenahmestandard dotiert werden.

7.3.3 Aufbau der Probenahmeeinrichtung

Am Probenahmeort wird eine geeignete Befestigungsstange zur Anbringung des Schutzgehäuses und zur Aufnahme der Trichter-Adsorber-Einheit aufgestellt. Der Glastrichter und die Vogelabweisvorrichtung werden im bzw. am Sammlergehäuse montiert. Die Auffangöffnung des Sammlers muss sich in horizontaler Lage (1,5 m bis 2 m) über dem Boden befinden, um Kontaminationen des deponierten Materials durch Aufwirbelungen vom Boden weitestgehend zu verhindern. Mittels des Verbindungsstücks wird eine Adsorberkartusche am Trichter befestigt. Der untere Verschluss der Adsorberkartusche (üblicherweise eine Kappe) wird entfernt.

7.3.4 Probenahmedauer

Die Probenahmedauer beträgt üblicherweise 30 ± 2 Tage. Ist eine längere Probenahmedauer vorgesehen, dann ist zu prüfen, ob Minderbefunde auftreten. Über den gesamten Probenahmezeitraum

sind regelmäßig Feldblindwerte zu ermitteln (siehe Abschnitt 9.2).

7.3.5 Probenwechsel

Besondere Auffälligkeiten (z.B. Verunreinigungen der Probe durch Vogelkot, große Blätter, Zweige und/oder Insekten, stark unterschiedliche Füllstände der parallel aufgestellten Sammler, Anzeichen von Vandalismus und/oder Manipulationen) sind zu dokumentieren.

Grobe Verunreinigungen wie Blätter oder Ästchen werden mit einer Pinzette entnommen, mit Wasser über dem Trichter abgespült und dann entfernt. Die gesamte Innenfläche des Trichters wird mit Wasser (ca. 250 ml bis 500 ml) gespült. Der Trichter wird mit einem Wattepad oder Kosmetiktuch, das in Abhängigkeit von der verwendeten Extraktionsmethode mit Aceton oder Toluol benetzt wird, unter Verwendung einer Pinzette gründlich ausgewischt. Die beladene Adsorberkartusche wird aus dem Sammler entnommen. Das Wattepad bzw. Kosmetiktuch wird in die Kartusche (oder gegebenenfalls in ein separates Glasgefäß) gegeben und diese wird oben und unten verschlossen. Die Adsorberkartusche wird eindeutig beschriftet und nach Möglichkeit aufrecht gelagert und transportiert.

Anmerkung: Falls eine Spritzflasche aus Kunststoff zum Einsatz kommt, ist unbedingt zu prüfen, ob dies Blindwerte hervorruft oder vergrößert. Ist der Trichter mit Vogelkot verunreinigt, dann sollten diese Stellen nicht abgewischt werden, um nicht organische Substanzen daraus zu extrahieren. Dies ist im Protokoll zu vermerken.

Der Trichter wird bei Bedarf mit Wasser oder einem geeigneten Lösungsmittel und einem Wattepad oder Kosmetiktuch gereinigt, um eventuell verbliebenen Schmutz (z.B. stark haftender Vogelkot) zu entfernen. Eine frisch vorbereitete Adsorberkartusche wird an den Trichterauslauf angeschraubt, deren Verschlusskappe wird zum Verschließen der beladenen Adsorberkartusche verwendet.

Bei der Handhabung der Sammelgefäße ist darauf zu achten, dass sie nur von außen berührt werden, um Kontaminationen zu vermeiden.

7.3.6 Transport und Lagerung der Proben

Beim Transport sind die Proben vor Sonnenlicht und Verunreinigungen zu schützen. Die Proben sind kühl, dunkel und nach Möglichkeit aufrecht zu lagern.

7.4 Probenaufbereitung

Die Extraktion erfolgt in einer Soxhlet-Apparatur mit Toluol oder einem Toluol-Aceton-Gemisch nach einer der drei folgenden Varianten. Der Wassergehalt kann bei Depositionsproben sehr unterschiedlich sein und erfordert bei Variante A ein angepasstes Vorgehen in Bezug auf die Trocknung.

Variante A

Das XAD-Harz wird mit Aceton in einen Soxhlet-Extraktor gespült und mit isotoopenmarkierten Quantifizierungsstandards (siehe Abschnitt 6.6) versetzt. Weiterhin werden mindestens 10 g Natriumsulfat sowie das zum Auswischen des Trichters verwendete Wattepad oder Kosmetiktuch und die Glaswolle aus der Kartusche in den Extraktor gegeben. Die Extraktion erfolgt über mindestens 60 Zyklen (ca. 8 h) mit einem Toluol-Aceton-Gemisch (Verhältnis 9:1).

Variante B

Das XAD-Harz aus der Kartusche wird in einem Trockenschrank bei ca. 40 °C über mehrere Stunden getrocknet. Nach Zugabe der isotoopenmarkierten Quantifizierungsstandards erfolgt die Extraktion mit einem Toluol-Aceton-Gemisch (Verhältnis 9:1) über mindestens 60 Zyklen (ca. 8 h).

Variante C

Die komplette Kartusche wird mit Toluol und einem Dean-Stark-Wasserabscheider extrahiert. Die Kartusche wird außen sorgfältig mit Toluol gereinigt. Dann werden die Verschlüsse entfernt. Die entsprechende Menge Surrogatstandard (z.B. 100 µl) wird in die Kartusche auf die Glaswolle dotiert. Hierfür wird, falls vorhanden, das Wischtuch entfernt. Die Kartusche wird an der Unterseite mit einem Abstandhalter (Büroklammer, eingeschnittener PTFE-Schlauch) versehen, in einen für die Extraktion der Kartuschen passenden Soxhletaufsatz (eventuell Sonderanfertigung) gegeben und extrahiert (12 h nach vollständiger Trocknung).

Dem Extrakt werden 1 ml bis 2 ml n-Nonan als Keeper zugegeben. Der Extrakt wird mittels Rotationsverdampfer (Wasserbad, ca. 40 °C) unter Vakuumkontrolle bis auf wenige Milliliter eingengt. Falls noch Wasser vorhanden sein sollte, erkennbar z.B. durch Phasenbildung, wird dieses durch Zugabe von Natriumsulfat entfernt (dies gilt nur für Variante A). Anschließend wird der Kolben mit Toluol auf ein definiertes Volumen (z.B. 50 ml) gefüllt. Der Extrakt kann gegebenenfalls zur Bildung einer Rückstellprobe geteilt werden.

Der zur Analyse vorgesehene Extrakt ist säulenchromatografisch zu reinigen. Eine konkrete Vorgehensweise ist in Anhang E1 beispielhaft beschrieben. Die gewählte Methode muss die Qualitätsanforderungen nach Abschnitt 9 erfüllen.

Die PCB- und PCDD/F-Fractionen werden nach vorsichtigem Einengen auf ein Volumen von z.B. 25 µl jeweils in ein Vial überführt, gegebenenfalls weiter aufkonzentriert und mit den Lösungen der isotoopenmarkierten Wiederfindungsstandards (siehe

Tabelle 2 und Tabelle 3) versetzt. Der Einsatz von zwei Wiederfindungsstandards mit unterschiedlichen Chlorierungsgrad für PCDD/F sowie PCB ist mindestens erforderlich. Nach Zugabe des Wiederfindungsstandards zur Probe sollte nicht weiter verdünnt oder eingeeengt werden.

Alternativ können auch automatische Probenaufbereitungsmethoden verwendet werden, wenn sie die Qualitätsanforderungen nach Abschnitt 7.5.7 erfüllen.

7.5 Analytische Bestimmung

Die Quantifizierung der einzelnen Komponenten erfolgt mithilfe eines GC-HRMS-Systems, wobei alle 2,3,7,8-chlorsubstituierten PCDD- und PCDF-Kongeneren als Einzelkomponenten bestimmt werden. Zusätzlich können alle weiteren Kongenere der tetra- bis heptachlorierten PCDD/F als Homologengruppensummen bestimmt werden und daraus die Gesamtsumme der Tetra- bis OctaCDD/F (siehe Anhang D). Die sechs Indikator-PCB und alle dioxinähnlichen PCB, für die TEF-Werte festgelegt wurden, werden ebenfalls bestimmt. Darüber hinaus können alle Kongenere der Tri- bis Decachlorbiphenyle als Homologengruppensummen bestimmt werden und daraus die Gesamtsumme aller Tri- bis DecaPCB.

7.5.1 Allgemeine Angaben zur gaschromatografischen Trennung

Derzeit gibt es keine Trennsäule, die in der Lage ist, alle mit TE-Faktoren belegten PCDD/F bzw. PCB von allen anderen Kongeneren zu trennen. Dieses Ziel lässt sich nur durch GC-MS-Analyse der Probe mit verschiedenen Säulen unterschiedlicher Polarität erreichen.

Zur Vermeidung arbeits- und kostenaufwendiger Laborverfahren wird jedoch ein Ergebnis als gültig angenommen, wenn die in Tabelle 4 definierten Kriterien erfüllt sind. Da die Trennung aller Kongenere mittels einer einzigen GC-Phase nicht möglich ist, erfassen die genannten Trennkriterien exemplarisch wichtige typische Fälle von Coelutionen wichtiger

Analyten, um eine generell hohe Leistungsfähigkeit der verwendeten Trennkapillare zu dokumentieren.

7.5.2 Allgemeine Angaben zur Massenspektrometrie

Für die Identifizierung und Quantifizierung der PCB und PCDD/F mithilfe der Einzel-Ionen-Erfassung ist ein hochauflösendes Sektorfeld-Massenspektrometer erforderlich. Um eine ausreichende Empfindlichkeit und Selektivität zu erreichen und den Einsatz aller ^{13}C -markierten Standards zu ermöglichen, muss dabei eine Massenauflösung von größer bzw. gleich 10000 erreicht werden. Eine Auflösung im Bereich von 8000 bis 10000 ist zulässig, wenn keine Störungen auftreten. Zur Bestimmung der einzelnen Kongenere sind mindestens zwei Ionen des Molekülclusters eines jeden Chlorierungsgrads zu messen, wobei die Ionenintensitäten in einem berechenbaren Verhältnis zueinander stehen.

Die zu analysierenden Ionen sollten derart in mehrere Gruppen eingeteilt werden, dass sich die gaschromatografischen Elutionsbereiche der einzelnen Chlorhomologengruppen möglichst nicht störend überlappen. Durch diese Gruppenbildung lassen sich zum einen die Messdauer (Dwell-Zeit) pro Ion und somit die Empfindlichkeit erhöhen und zum anderen eine genügende Zahl von Datenpunkten zur Beschreibung des gaschromatografischen Signals erzielen. Um die Signalflächen bzw. -höhen ausreichend präzise ermitteln zu können, ist eine Anzahl von mindestens zehn Datenpunkten pro Signal erforderlich. Wenn die Homologengruppensummen bestimmt werden sollen, muss zur Festlegung der Zeitintervalle für die einzelnen Gruppen die Retentionszeit bzw. der Retentionszeitbereich für alle zu bestimmenden Kongenere ermittelt werden. Dies geschieht z.B. für PCDD/F mit einem Flugasche-Extrakt, da er meist alle nativen Kongenere enthält, oder allgemein einer geeigneten Standardmischung. Die Intensität des Lockmassensignals in einer einzelnen Gruppe sollte zur Retentionszeit der zu quantifizierenden Analyten möglichst wenig schwanken.

Tabelle 4. GC-Trennkriterien

Parameter	Zu trennende Substanz	Trennkriterium ^{b)}
PCDD/F, schwach polare GC-Trennsäule	2,3,7,8-TCDD von allen anderen TCDD	≤ 25 % Tal
PCDD/F, polare GC-Trennsäule	2,3,7,8-TCDF von allen anderen TCDF	≤ 25 % Tal
PCB, schwach polare GC-Trennsäule	3,3',4,4',5-PentaCB (126) von 2,2',3,4,4',5,6'-/2,2',3,4',5,5',6-HeptaCB (182/187) ^{a)}	≤ 25 % Tal

^{a)} Bei bestimmten GC-Trennsäulen eluiert PCB 183 nahe an PCB 126. In diesem Fall ist die Trennung von diesem Kongener sicherzustellen.

^{b)} Das Trennkriterium bezieht sich auf den Peak mit der jeweils kleineren Intensität. Die Prüfung erfolgt in der Regel visuell.

7.5.3 Kalibrierung und Überprüfung der GC-HRMS

Die Kalibrierung wird mit mindestens fünf Kalibrierlösungen unterschiedlicher Konzentration (Ausführungsbeispiel siehe Tabelle 5) durchgeführt,

die definierte Mengen aller ¹³C-markierten Standards (Extraktions- und Wiederfindungsstandard) und der entsprechenden nativen PCDD/F-Standards und PCB-Standards enthalten.

Tabelle 5. Kalibrierlösungen zur Ermittlung der Kalibrierkurve (Beispiel)

Kalibrierlösungen Konzentrationen in µg/l	1		2		3		4		5		6		7		8	
	nativ	¹³ C														
1,2,3,4-TCDD	-	10	-	10	-	10	-	10	-	10	-	10	-	10	-	10
2,3,7,8-TCDD	0,02	10	0,05	10	0,1	10	0,5	10	1	10	2	10	5	10	10	10
1,2,3,7,8-PeCDD	0,04	10	0,1	10	0,2	10	1	10	2	10	4	10	10	10	20	10
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,04	10	0,1	10	0,2	10	1	10	2	10	4	10	10	10	20	10
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,04	10	0,1	10	0,2	10	1	10	2	10	4	10	10	10	20	10
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,04	10	0,1	10	0,2	10	1	10	2	10	4	10	10	10	20	10
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,04	20	0,1	20	0,2	20	1	20	2	20	4	20	10	20	20	20
OCDD	0,1	40	0,2	40	0,4	40	2	40	4	40	10	40	20	40	40	40
2,3,7,8-TCDF	0,02	10	0,05	10	0,1	10	0,5	10	1	10	2	10	5	10	10	10
1,2,3,7,8-PeCDF	0,04	10	0,1	10	0,2	10	1	10	2	10	4	10	10	10	20	10
2,3,4,7,8-PeCDF	0,04	10	0,1	10	0,2	10	1	10	2	10	4	10	10	10	20	10
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,04	10	0,1	10	0,2	10	1	10	2	10	4	10	10	10	201	10
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,04	10	0,1	10	0,2	10	1	10	2	10	4	10	10	10	20	10
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,04	10	0,1	10	0,2	10	1	10	2	10	4	10	10	10	20	10
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,04	10	0,1	10	0,2	10	1	10	2	10	4	10	10	10	20	10
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,04	20	0,1	20	0,2	20	1	20	2	20	4	20	10	20	20	20
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,04	20	0,1	20	0,2	20	1	20	2	20	4	20	10	20	20	20
OCDF	0,1	40	0,2	40	0,4	40	2	40	4	40	10	40	20	40	40	40
PCB 28	0,05	10	0,1	10	0,25	10	0,5	10	1	10	2,5	10	5	10	10	10
PCB 52	0,05	10	0,1	10	0,25	10	0,5	10	1	10	2,5	10	5	10	10	10
PCB 70	-	10	-	10	-	10	-	10	-	10	-	10	-	10	-	10
PCB 77	0,05	10	0,1	10	0,25	10	0,5	10	1	10	2,5	10	5	10	10	10
PCB 81	0,05	10	0,1	10	0,25	10	0,5	10	1	10	2,5	10	5	10	10	10
PCB 101	0,05	10	0,1	10	0,25	10	0,5	10	1	10	2,5	10	5	10	10	10
PCB 105	0,05	10	0,1	10	0,25	10	0,5	10	1	10	2,5	10	5	10	10	10
PCB 111	-	10	-	10	-	10	-	10	-	10	-	10	-	10	-	10
PCB 114	0,05	10	0,1	10	0,25	10	0,5	10	1	10	2,5	10	5	10	10	10
PCB 118	0,05	10	0,1	10	0,25	10	0,5	10	1	10	2,5	10	5	10	10	10
PCB 123	0,05	10	0,1	10	0,25	10	0,5	10	1	10	2,5	10	5	10	10	10
PCB 126	0,05	10	0,1	10	0,25	10	0,5	10	1	10	2,5	10	5	10	10	10
PCB 138	0,05	10	0,1	10	0,25	10	0,5	10	1	10	2,5	10	5	10	10	10
PCB 141	-	10	-	10	-	10	-	10	-	10	-	10	-	10	-	10
PCB 153	0,05	10	0,1	10	0,25	10	0,5	10	1	10	2,5	10	5	10	10	10
PCB 157	0,05	10	0,1	10	0,25	10	0,5	10	1	10	2,5	10	5	10	10	10
PCB 167	0,05	10	0,1	10	0,25	10	0,5	10	1	10	2,5	10	5	10	10	10
PCB 156	0,05	10	0,1	10	0,25	10	0,5	10	1	10	2,5	10	5	10	10	10
PCB 169	0,05	10	0,1	10	0,25	10	0,5	10	1	10	2,5	10	5	10	10	10
PCB 170	-	10	-	10	-	10	-	10	-	10	-	10	-	10	-	10
PCB 180	0,05	10	0,1	10	0,25	10	0,5	10	1	10	2,5	10	5	10	10	10
PCB 189	0,05	10	0,1	10	0,25	10	0,5	10	1	10	2,5	10	5	10	10	10
PCB 209	0,05	10	0,1	10	0,25	10	0,5	10	1	10	2,5	10	5	10	10	10

Die Kalibrierkurve wird benötigt, um die relativen Responsefaktoren der zu analysierenden Komponenten zu berechnen. Die Kalibrierhäufigkeit hängt von der Stabilität des Geräts ab. Kalibrierungsprüfungen mithilfe eines injizierten Kontrollstandards müssen täglich vorgenommen werden. Zusätzlich muss eine vollständige Kalibrierung, die die Überprüfung der Linearität mithilfe der Kalibrierlösungen umfasst, nach größeren Änderungen durchgeführt werden (z.B. bei Einsatz neuer Geräte) oder falls Abweichungen der relativen Responsefaktoren der nativen Kongenere von einem injizierten Kontrollstandard 20 % überschreiten.

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

$$rrf_{12/13,i} = \frac{{}^{12}\text{C} A_i \cdot {}^{13}\text{C} m_i}{{}^{13}\text{C} A_i \cdot {}^{12}\text{C} m_i} \quad (1)$$

Dabei ist

$rrf_{12/13,i}$ relativer Responsefaktor für das native Kongener i in Bezug auf das ${}^{13}\text{C}$ -markierte Kongener i

${}^{12}\text{C} A_i$ Fläche des Peaks (Response) des nativen Kongeners i

${}^{13}\text{C} A_i$ Fläche des Peaks (Response) des der Probe zugesetzten ${}^{13}\text{C}$ -markierten Standards i

${}^{12}\text{C} m_i$ Masse des nativen Kongeners i

${}^{13}\text{C} m_i$ Masse des der Probe zugesetzten ${}^{13}\text{C}$ -markierten Standards i

Die Kalibrierung des gesamten Verfahrens unter Einbeziehung der Probenahme ist nicht möglich. Das Analysenverfahren ist daher in regelmäßigen Abständen mit geeigneten Kontrollproben, z.B. zertifiziertem Staub-Referenzmaterial, zu überprüfen. Die Prüfergebnisse müssen innerhalb der zertifizierten Toleranzgrenzen liegen. Es ist besonders auf isomerenspezifische Verluste zu achten. Bezüglich weiterer Einzelheiten sei hier auf Abschnitt 9 (Qualitätssicherung) verwiesen.

7.5.4 Identifizierung der einzelnen Komponenten

Die Identifizierung der internen Standardsubstanzen erfolgt über die absoluten Retentionszeiten innerhalb der entsprechenden Chromatogramme sowie zusätzlich über das Verhältnis der Signalintensitäten der beiden detektierten Ionen des jeweiligen Chlormolekül-Isotopen-Clusters.

Bei den zu analysierenden nativen PCDD/F- und PCB-Kongenere wird anstelle der absoluten Retentionszeit die relative Retentionszeit, bezogen auf

den jeweiligen internen Standard, als Identifizierungskriterium gewählt. Die Werte der entsprechenden relativen Retentionszeiten ($RRT_{\text{nativ}} = RT_{\text{nativ}}/RT_{13\text{C-markiert}}$) unterliegen nur sehr geringen Schwankungen, sodass eine sichere Identifizierung ermöglicht wird.

Die relativen Retentionszeiten der Analyten werden durch die Analyse des Kontrollstandards (siehe Abschnitt 7.5.3) unter gleichen Messbedingungen wie die der Proben ermittelt. Im Fall einer Analyse der Homologengruppensummen (siehe Anhang D) werden die relativen Retentionszeiten bzw. der Retentionszeitbereich aller relevanten Kongenere einer Homologengruppe durch Messung einer Lösung bestimmt, die alle erforderlichen Komponenten enthält (z.B. eine *windows defining mixture*). Eine positive Identifizierung einer PCDD/F- bzw. PCB-Komponente ist gegeben, wenn alle der folgenden Kriterien erfüllt sind:

- Das Intensitätsverhältnis zwischen den gemessenen Molekülionen des Chlormolekül-Isotopen-Clusters (Intensität des ersten Molekülions dividiert durch Intensität des zweiten Molekülions) muss für alle Quantifizierungsmassen in einem Toleranzbereich von $\pm 20\%$ des theoretischen Werts liegen, wobei dieser theoretische Wert durch Mittelwertbildung nach Mehrfachmessungen von geeigneten und hinreichend hochkonzentrierten Standardlösungen unter den angewandten GC- und MS-Bedingungen ermittelt werden kann.
- Bei Verwendung der Isotopenverdünnungsmethode darf die Retentionszeit eines nativen Analyten nur um bis zu $+3$ s innerhalb eines Zeitfensters von seinem entsprechenden ${}^{13}\text{C}$ -markierten Kongener in der Probe abweichen. Wenn ${}^{13}\text{C}_{12-1,2,3,7,8,9}\text{-HxCDD}$ als Wiederfindungsstandard verwendet wird, muss zur Identifizierung von 1,2,3,7,8,9-HxCDD die relative Retentionszeit des Analyten auf die Retentionszeit des verwendeten internen Standards bezogen werden.
- Das Signal-Rausch-Verhältnis muss mindestens 3 : 1 für das zur Quantifizierung angewandte Signal betragen.

7.5.5 Quantifizierung der zu bestimmenden Komponenten

Die Quantifizierung der Analyten (Masse pro Probe) erfolgt mithilfe des bei der Probenaufbereitung hinzugefügten Extraktionsstandards (siehe Abschnitt 6.6). Hierzu werden die Peakflächen der zu bestimmenden Verbindungen mit den Peakflächen der jeweils zugehörigen ${}^{13}\text{C}$ -markierten Standards

und deren Masse unter Benutzung der bei der Kontrollkalibrierung ermittelten Responsefaktoren entsprechend Gleichung (2) in Beziehung gesetzt.

$${}^{12}\text{C}m_i = \frac{{}^{13}\text{C}m_i \cdot {}^{12}\text{C}A_i}{\text{rrf}_{12/13,i} \cdot {}^{13}\text{C}A_i} \quad (2)$$

Dabei ist

- $\text{rrf}_{12/13,i}$ relativer Responsefaktor für das native Kongener i in Bezug auf das ${}^{13}\text{C}$ -markierte Kongener i
- ${}^{12}\text{C}A_i$ Fläche des Peaks (Response) des nativen Kongeners i
- ${}^{13}\text{C}A_i$ Fläche des Peaks (Response) des der Probe zugesetzten ${}^{13}\text{C}$ -markierten Standards i
- ${}^{12}\text{C}m_i$ Masse des nativen Kongeners i
- ${}^{13}\text{C}m_i$ Masse des der Probe zugesetzten ${}^{13}\text{C}$ -markierten Standards i

Falls die Flächenauswertung kein zufriedenstellendes Ergebnis liefert, ist gegebenenfalls eine Höhenauswertung angebracht. Dies kann bei kleinen Signal-Rausch-Verhältnissen (≤ 20) der Fall sein, da die Lage der Basislinie eine relativ große Streubreite bekommt und der daraus resultierende Fehler bei der Flächenberechnung wesentlich stärker eingeht als bei der Höhenberechnung (siehe VDI 3498 Blatt 1).

Die Quantifizierung wird mithilfe des intensivsten Ions (Basepeak) durchgeführt. Die Quantifizierung mithilfe einer zusätzlichen zweiten Masse ist ebenfalls möglich. Das Signal-Rausch-Verhältnis muss für die nativen PCDD/F und PCB jedoch mindestens 9:1 und für die ${}^{13}\text{C}$ -markierten Kongenere mindestens 20:1 betragen.

Die 2,3,7,8-chlorsubstituierten PCDD/F-Kongenere mit Ausnahme des 1,2,3,7,8,9-HxCDD (sofern ${}^{13}\text{C}_{12-1,2,3,7,8,9}\text{-HxCDD}$ als Wiederfindungsstandard verwendet wird) sowie die PCB-Kongenere werden jeweils durch ihre ${}^{13}\text{C}$ -markierten Analogen mit gleichem Chlorsubstitutionsmuster quantifiziert. Die Bestimmung des 1,2,3,7,8,9-HxCDD erfolgt mithilfe des ${}^{13}\text{C}_{12-1,2,3,6,7,8}\text{-HxCDD}$. Die annähernd gleichen physikalischen Eigenschaften von nativen und ihren ${}^{13}\text{C}$ -markierten Analogen bewirken aufgrund ihres gleichen Verhaltens während der Aufarbeitung eine Kompensation von möglicherweise auftretenden selektiven Verlusten.

Zur toxikologischen Bewertung der PCDD/F- und PCB-Depositionsraten in den zu untersuchenden Matrices werden die 2,3,7,8-TCDD-Toxizitätsäquivalente (TEQ) anhand der TEF nach [2] ermittelt.

Der TEQ-Wert einer Probe errechnet sich, indem die jeweiligen PCDD/F- bzw. PCB-Kongenerenmassen mit den zugeordneten Toxizitätsäquivalentfaktoren (TEF) multipliziert und die so erhaltenen Produkte addiert werden. Eine Übersicht über die Berechnungsfaktoren befindet sich im Anhang B.

Die Angabe der TEQ erfolgt unter Berücksichtigung der Kongenere unterhalb der Bestimmungsgrenze:

- mit dem Wert 0 (*lower-bound*)
- mit dem Zahlenwert der Bestimmungsgrenze (*upper-bound*)
- mit dem halben Zahlenwert der Bestimmungsgrenze (*medium-bound*)

Die Quantifizierung aller sonstigen Kongenere einer Homologengruppe ist im Anhang D beschrieben.

7.5.6 Berechnung der Depositionen

Unter Berücksichtigung des Sammelquerschnitts (Summe der Öffnungsflächen von allen zu einer Sammelprobe gehörenden Sammelgefäßen) und der Anzahl der Probenahmetage erfolgt die Berechnung der Ergebnisse für alle Parameter nach Gleichung (3):

$$R_{d,i} = \frac{m_i}{A \cdot d} \quad (3)$$

Dabei ist

- $R_{d,i}$ Depositionsrate der Komponente i bzw. des TEQ-Werts, bezogen auf die Probenahmefläche und auf die Anzahl der Probenahmetage in $\text{pg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$
- m_i Masse des i -ten PCDD/F- bzw. PCB-Einzelkongeners bzw. der TEQ-Werte in der Gesamtprobe in pg
- A Öffnungsfläche von allen zu einer Sammelprobe gehörenden Sammelgefäßen in m^2
- d Anzahl der Probenahmetage

Die Angabe des TEQ-Werts unter Berücksichtigung der Kongenere unterhalb der Bestimmungsgrenze mit dem halben Zahlenwert der Bestimmungsgrenze (*medium-bound*) liefert für die Depositionsraten erfahrungsgemäß eine gute Annäherung an die wahren Werte. Deshalb ist aus fachlicher Sicht dieser TEQ-Wert zur Beurteilung zu verwenden.

Die TEQ-Werte sind mit zwei, Einzelwerte mit mindestens zwei signifikanten Stellen anzugeben.

7.5.7 Berechnung der Wiederfindungsraten der Extraktionsstandards

Die Wiederfindungsraten der Extraktionsstandards berechnen sich wie folgt:

$$R_{e,i} = \frac{100 \cdot m_{r,i} \cdot A_{e,i}}{rrf_{e/r,i} \cdot m_{e,i} \cdot A_{r,i}} \cdot 100 \quad (4)$$

Dabei ist

$R_{e,i}$ Wiederfindungsrate des Extraktionsstandards i in %

$m_{e,i}$ Masse des zur Probe hinzugefügten individuellen Extraktionsstandards i

$m_{r,i}$ Masse des zur Probe hinzugefügten Wiederfindungsstandards i

$A_{e,i}$ Fläche des Peaks (Response) des Extraktionsstandards i

$A_{r,i}$ Fläche des Peaks (Response) des Wiederfindungsstandards i

$rrf_{e/r,i}$ relativer Responsefaktor für den Extraktionsstandard i in Bezug auf den Wiederfindungsstandard i

x prozentualer Anteil des zur Analyse eingesetzten Extraktanteils

Die Wiederfindungsraten der ^{13}C -markierten PCDD/F- und PCB-Extraktionsstandards müssen 40 % bis 130 % betragen. In begründeten Ausnahmefällen kann eine Wiederfindungsrate von 20 % bis 150 % akzeptiert werden. Dies ist im Messbericht zu dokumentieren.

8 Verfahrenskenngrößen

8.1 Allgemeines

Als Verfahrenskenngrößen werden im Folgenden Bestimmungsgrenzen und erweiterte Messunsicherheiten angegeben. Auf die Angabe von Nachweisgrenzen wurde verzichtet, da diese Kenngröße in der Praxis der Analytik von PCDD/F und PCB keine Rolle spielt.

8.2 Bestimmungsgrenzen

8.2.1 Allgemeines

Die Bestimmungsgrenzen der PCDD/F und PCB sind von einer Reihe von Faktoren abhängig:

- Sammelfläche
- Endvolumen der Analysenlösung
- Injektionsvolumen
- Wiederfindung des ^{13}C -markierten Standards
- Matrixeinfluss auf das Signal-Rausch-Verhältnis
- Einfluss des Blutens der Trennkapillare auf das Rauschen
- Empfindlichkeit des GC-MS-Systems
- Auftreten, Höhe und Schwankung von Laborblindwerten

8.2.2 Vorgehensweise zur Berechnung der Bestimmungsgrenzen

Für alle in dieser Richtlinie betrachteten Analyten wird die Bestimmungsgrenze des Laborverfahrens sowie daraus die Gesamtbestimmungsgrenzen des PCDD/F-TEQ und des PCB-TEQ sowie der Summe dieser beiden TEQ gemäß der nachfolgend beschriebenen Vorgehensweisen ermittelt.

8.2.2.1 Bestimmungsgrenzen bei nicht quantifizierbaren Laborblindwerten

Bei nicht quantifizierbaren Blindwertsignalen und einem nutzbaren Rauschen („usable noise“, siehe Bild 2 in [3]) kann die Bestimmungsgrenze aus dem Signal-Rausch-Verhältnis ermittelt werden. In dieser Richtlinie wird analog zu [3] das Signal-Rausch-Verhältnis von 3:1 zur Ermittlung der Bestimmungsgrenze festgelegt.

Wenn das verwendete GC-MS-System in den detektierten Massenspuren kein erkennbares oder nur ein minimales Rauschen der Basislinie liefert, würde eine Ermittlung der Bestimmungsgrenzen über das Signal-Rausch-Verhältnis zu unrealistisch niedrigen Werten führen. Alternativ wird dann nach [3] die Bestimmungsgrenze über die Kalibrierlösung der niedrigsten Konzentration festgelegt, bei der die Schwankung des mittleren relativen Responsefaktors eines nativen PCDD/F- oder PCB-Kongeners noch in einem akzeptablen Bereich (Variationskoeffizient $\leq 30\%$) liegt.

Anmerkung: Nachweisgrenzen für die Analytik von PCDD/F und PCB sind in [3] nicht definiert, da sie für die Ergebnisse keine relevante Information beinhalten.

8.2.2.2 Bestimmungsgrenzen bei quantifizierbaren Laborblindwerten

Für Analyten, die in den Laborblindwertproben quantifizierbare Signale zeigen, sind die oben genannten Definitionen nicht anwendbar. Die Bestimmungsgrenzen für diese Kongenere ergeben sich aus der Höhe der Blindwerte und ihrer Streuung. Zur Ermittlung der Bestimmungsgrenze sind zwei Vorgehensweisen möglich:

Ermittlung aus einer Serie von Laborblindwertproben

Dafür sind Ergebnisse aus mindestens zehn Laborblindwertproben erforderlich, die in hinreichend akzeptablem Zeitzusammenhang vor/nach jeder Serie von Depositionsproben in der gleichen Weise aufgearbeitet werden.

Für Kongenere mit quantifizierbaren Blindwertsignalen x wird die Bestimmungsgrenze BG aus dem Mittelwert des Laborblindwerts \bar{x}_{Bl} plus seiner fünffachen Standardabweichung s_{Bl} berechnet:

$$BG \geq \bar{x}_{\text{Bl}} + 5 \cdot s_{\text{Bl}} \quad (5)$$

Anmerkung: Dieser Ansatz zur Berechnung der Bestimmungsgrenze wird z.B. in DIN EN 1948-3 und DIN EN 16190 verwendet, wobei dort für das Vielfache der Standardabweichung ein Faktor von 5 bis 10 zulässig ist, je nach vereinbarter Messunsicherheit der Ergebnisse. Die Relation „ \geq “ impliziert, dass das Labor bei Bedarf eine (gegebenenfalls gerundete) Bestimmungsgrenze oberhalb des erhaltenen Rechenwerts im Sinne einer unteren Anwendungsgrenze des Verfahrens festlegen und verwenden darf. Die beiden genannten DIN-EN-Normen sehen das Gleichheitszeichen vor. Diese Berechnungsweise wird auch analog auf die TEQ-Werte der Blindwertproben angewendet.

Liegen in einzelnen Laborblindwertproben die Signale unter der oben definierten Bestimmungsgrenze, wird näherungsweise die halbe Bestimmungsgrenze zur Berechnung von Mittelwert und Standardabweichung verwendet.

Ermittlung aus einer einzelnen Laborblindwertprobe

Wird nur der Laborblindwert x , der zu einer jeweiligen Probenserie parallel aufgearbeitet wird, verwendet, so wird als Standardabweichung $\frac{1}{3}$ von x angenommen. Somit gilt für diese Probenserie $BG \geq 2,7 \cdot x$. Dieses Verfahren kann bei relativ stark schwankenden Laborblindwerten realitätsnähere Ergebnisse liefern, da die parallel zu einer Probenserie aufgearbeitete Laborblindwertprobe die während der Aufarbeitung auf diese Proben einwirkende Kontamination am sichersten wiedergibt.

Falls im Einzelfall keine Laborblindwertprobe zur Verfügung steht, so kann ersatzweise die zeitlich zugehörige Feldblindwertprobe verwendet werden.

8.2.2.3 Bestimmungsgrenze mit Bezug auf Jahresmittelwerte

Die vorgenannten Definitionen der Bestimmungsgrenze beziehen sich auf die Beurteilung von Depositions-Einzelproben. Für Einzelproben existieren derzeit keine gesetzlichen Orientierungs-, Ziel- oder Grenzwerte, sodass die Anforderung an die zulässige Bestimmungsgrenze bezogen auf Einzelproben im Zusammenhang mit dem jeweiligen Untersuchungsziel festgelegt werden sollte.

Ist das Ziel einer Serie von monatlichen Depositionsproben die Beurteilung, ob die für das Jahresmittel festgelegten langfristigen Depositions-Zielwerte der LAI für die Summe von PCDD/F und dl-PCB (für das WHO-TEQ derzeit $4 \text{ pg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$) bzw. des Immissionswerts der TA Luft (für das WHO-TEQ derzeit $9 \text{ pg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$) eingehalten werden, so ist zur Beurteilung der dann zu berechnenden Mittelwerte aus M Einzelproben (mit $M=6$ bis 12 , siehe TA Luft, Abschnitt 4.6.2.4) eine Berechnung der TEQ-bezogenen Bestimmungsgrenze mit modifizierter Standardabweichung gemäß [4] (siehe An-

hang C) statistisch möglich. Diese auf den Jahresmittelwert bezogene Bestimmungsgrenze errechnet sich für N Laborblindwertproben nach

$$BG = \bar{x}_{\text{Bl}} + 5 \cdot s'_{\text{Bl}} \tag{6}$$

$$\text{mit } s'_{\text{Bl}} = \frac{s_{\text{Bl}}}{\sqrt{N}}$$

8.2.3 Geforderte Bestimmungsgrenzen

Die gemäß Abschnitt 8.2.2.3 ermittelte Gesamt-Bestimmungsgrenze eines (Jahres-)Mittelwerts sollte für das WHO-TEQ der Summe von PCDD/F und dl-PCB bei höchstens $2 \text{ pg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ liegen. Dieser Wert entspricht der Hälfte des LAI-Zielwerts (siehe Einleitung). Um diese Anforderung zu erfüllen, kann es notwendig sein, den gesamten Extrakt aufzuarbeiten und zu analysieren und auf ein Rückstellaliquot zu verzichten.

Für die Indikator-PCB resultierte aus den Feldversuchen, dass eine absolute Bestimmungsgrenze (berechnet nach Gleichung (5)) von ca. 2000 pg je Probe je Kongener in der Regel erzielbar sein sollte. Dies korrespondierte mit depositionsbezogenen Bestimmungsgrenzen für die sechs Indikator-PCB von jeweils $1000 \text{ pg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$.

8.3 Standardabweichungen und Messunsicherheit des Gesamtverfahrens

Die Messunsicherheiten u (Standardunsicherheit) und U (erweiterte Messunsicherheit) wurden an einem Standort mit vergleichsweise hohen Depositionswerten aus zwölf Doppelbestimmungen über einen Zeitraum von einem Jahr ermittelt. Die Auswertung erfolgte entsprechend Beispiel C.8 in DIN EN ISO 20988 unter Anwendung von Gleichung (7).

$$u(y) = \sqrt{\frac{1}{2 \cdot n} \sum_{i=1}^n (y_{1,i} - y_{2,i})^2} \tag{7}$$

Dabei ist

- $u(y)$ Standardunsicherheit von y
- n Anzahl der Doppelbestimmungen
- $y_{i,1}$ 1. Messwert der i -ten Doppelbestimmung
- $y_{i,2}$ 2. Messwert der i -ten Doppelbestimmung

Die Messunsicherheiten wurden nur für Substanzen mit mehr als fünf Wertepaaren oberhalb der Bestimmungsgrenze berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle E5 zusammengestellt.

Bei einem WHO-TEQ für den Jahresmittelwert von $3,3 \text{ pg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ beträgt in diesem Beispiel die erweiterte Messunsicherheit für die PCDD/F und PCB einschließlich der halben Bestimmungsgrenze 45 %. Die erweiterten Messunsicherheiten für die Einzelkongenere liegen bei den PCDD/F zwischen 30 % und 106 %, bei den dl-PCB zwischen 34 %

und 175 % und bei den sechs Indikator-PCB zwischen 29 % und 185 %.

8.4 Durchbruchverhalten

Im Rahmen der Validierung des Messverfahrens wurden Durchbruchuntersuchungen durchgeführt, bei denen der ersten Adsorberkartusche eine zweite nachgeschaltet war. Die Messergebnisse für die zweite Kartusche lagen im Allgemeinen unterhalb der Bestimmungsgrenze. Lediglich für die Summe der TetraCDD wurden signifikante Durchbrüche bis ca. 80 % bei einer Deposition von ca. 30 pg/(m²·d) festgestellt.

9 Qualitätssicherung

9.1 Allgemeines

Es wird empfohlen, vor Beginn der Messungen entsprechende Prüf- und Standardarbeitsanweisungen unter Berücksichtigung der im Folgenden aufgeführten Qualitätssicherungsmaßnahmen für das hier beschriebene Verfahren zu erstellen. Bei der Durchführung der Messungen sollten dann alle Abweichungen von diesen Anweisungen begründet und zusammen mit Angaben über aufgetretene Störungen und Auffälligkeiten im Prüfbericht dokumentiert werden.

9.2 QS-Maßnahmen bei der Probenahme

Bei jeder Probenahme ist ein Probenahmeprotokoll zu führen. Vor und nach der Messung sind die Anordnung der Geräte sowie die Beschaffenheit der Umgebung mit den entsprechenden Angaben im Protokoll von der Messstelleneinrichtung zu vergleichen. Abweichungen hiervon sind zu korrigieren bzw. im Probenahmeprotokoll zu vermerken. Die Funktionstüchtigkeit der Messeinrichtung ist vor jeder Messung zu überprüfen und gegebenenfalls zu dokumentieren. Werden beim normalen Betrieb Fehler oder Funktionsstörungen (in der Regel Glasbruch) festgestellt, ist das entsprechende Gerät als defekt auszusondern und als Ausfall im Probenahmeprotokoll zu vermerken.

Das gesamte Verfahren ist durch die Bestimmung von Feldblindwerten zu überprüfen. Die Anzahl an Feldblindwertproben sollte etwa 10 % der Anzahl der Depositionsproben betragen. Ergebnisse, die aufgrund der Höhe der Feldblindwerte als verdächtig beurteilt werden, sind zu kennzeichnen. Im Messbericht ist der Grund für die Kennzeichnung der Ergebnisse anzugeben. Die Ursachen sind zu untersuchen und nach Möglichkeit zu beseitigen.

Die im Rahmen eines Feldversuchs ermittelten Blindwerte sind in Tabelle E6 angegeben.

9.3 QS-Maßnahmen bei der Probenaufarbeitung und der instrumentellen Bestimmung

Darüber hinaus muss regelmäßig der Analysenblindwert (Laborblindwert) beispielsweise zu jeder Probenserie durch eine Blindwertprobe bestimmt werden, die das vollständige analytische Verfahren einschließlich Extraktion, Reinigung und Quantifizierung abdeckt (siehe Abschnitt 6). Ebenfalls müssen regelmäßig geeignete matrixbehaftete Kontrollproben mit bekanntem Gehalt mitanalysiert werden. Das Extraktreinigungs- und Messverfahren wird akzeptiert, wenn folgende Bedingungen für die Qualitätskontrollprobe erfüllt sind:

- a) Die Trennleistung der GC-Säule entspricht den in Abschnitt 7.4.1 angegebenen Anforderungen.
- a) Die Wiederfindungsraten der ¹³C-markierten Extraktionsstandards liegen innerhalb der in Abschnitt 7.4.7 genannten Bereiche.

10 Vergleichsmessungen mit Bergerhoff- und Trichter-Adsorber-Verfahren

Über einen Zeitraum von zwölf Monaten wurden Vergleichsmessungen mit dem Bergerhoff-Verfahren (VDI 4320 Blatt 5) und dem Trichter-Adsorber-Verfahren durchgeführt. Die Ergebnisse (Vergleich der Jahresmittelwerte, siehe Anhang E3.5) belegen im Rahmen der erzielbaren Messgenauigkeit eine hinreichende Übereinstimmung der beiden Verfahren.

Anhang A Isomerenverteilung der PCDD, PCDF und PCB

Tabelle A1 gibt die Anzahl der Isomere pro Homologengruppe der Substanzklassen PCDD, PCDF und PCB und die Gesamtzahl der Einzelverbindungen (Kongenere) an.

Tabelle A1. Anzahl der Isomere pro Homologengruppe der Substanzklassen PCDD, PCDF und PCB und Gesamtzahl der Einzelverbindungen (Kongenere)

Anzahl der Chloratome	PCDD-Isomere	PCDF-Isomere	PCB-Isomere
1	2	4	3
2	10	16	12
3	14	28	24
4	22	38	42
5	14	28	46
6	10	16	42
7	2	4	24
8	1	1	12
9	-	-	3
10	-	-	1
Anzahl der Kongenere (= Summe der Isomere)	75	135	209

Anhang B Toxizitätsäquivalenzfaktoren (TEF)

Tabelle B1 gibt die Toxizitätsäquivalenzfaktoren (TEF) der WHO (2005) für die PCDD, PCDF und PCB in Bezug auf Menschen und Säugetiere an.

Tabelle B1. WHO-Toxizitätsäquivalenzfaktoren der PCDD, PCDF und PCB für Menschen und Säugetiere

Kongener	WHO 2005
2,3,7,8-TCDD	1
1,2,3,7,8-PeCDD	1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01
OCDD	0,0003
2,3,7,8-TCDF	0,1
1,2,3,7,8-PeCDF	0,03
2,3,4,7,8-PeCDF	0,3
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01

Kongener	WHO 2005
OCDF	0,0003
PCB 77	0,0001
PCB 81	0,0003
PCB 126	0,1
PCB 169	0,03
PCB 105	0,00003
PCB 114	0,00003
PCB 118	0,00003
PCB 123	0,00003
PCB 156	0,00003
PCB 157	0,00003
PCB 167	0,00003
PCB 189	0,00003

Anhang C Vereinfachte Herleitung der Bestimmungsgrenzen bei PCDD/F und PCB-Depositionsmessungen mit Bezug auf (Jahres-)Mittelwerte

Im Folgenden werden in vereinfachter Form die Grundlagen für die in dieser Richtlinie verwendete Begriffsdefinition der Bestimmungsgrenze bezogen auf (Jahres-)Mittelwerte dargestellt. Für ausführlichere Informationen wird auf DIN 32645 und [3; 4] verwiesen.

Wird für die Beurteilung auf Einhaltung oder Überschreitung einer Prüfgröße nicht die Einzelprobe, sondern ein Mittelwert MW_{PR} aus der Messung mehrerer Proben herangezogen, so verringert sich zwangsläufig die zufällige Streuung derartiger Mittelwerte (MW) im Vergleich zur zufälligen Streuung der Einzel-Messwerte (EW); es gilt also (mit s = Standardabweichung):

$$s_{MW} < s_{EW}$$

Unter der Maßgabe, dass die Standardabweichung von Einzelmesswerten s_{EW} in der Regel kleiner oder höchstens gleich groß wie die Standardabweichung von Blindwerten s_{BI} ist, gilt ebenso:

$$s_{MW} < s_{BI}$$

Folglich kann die mittelwertbezogene Bestimmungsgrenze BG_{MW} näher an den Streubereich der Blindwerte heranrücken. Um diese modifizierte Bestimmungsgrenze zu ermitteln, wird davon Gebrauch gemacht, dass bei der Fehlerfortpflanzung der Zufallsfehler von Mittelwerten aus N Messungen

um den Faktor \sqrt{N} geringer ist als der Zufallsfehler eines einzelnen Messwerts, sodass für die Standardabweichung angenommen werden kann:

$$s_{MW} \approx \frac{1}{\sqrt{N}} \cdot s_{EW}$$

Unter der konservativen Annahme, dass die Standardabweichung von Einzelwerten nahe der Bestimmungsgrenze angenähert der Standardabweichung der Blindwerte entspricht, lässt sich eine modifizierte Standardabweichung der Blindwerte s'_{BI} folgendermaßen definieren:

$$s'_{BI} = \frac{1}{\sqrt{N}} \cdot s_{BI}$$

Mit dieser modifizierten Standardabweichung kann wiederum nach Gleichung (5) die Bestimmungsgrenze bezogen auf Mittelwerte berechnet werden:

$$BG_{MW} = \bar{x}_{BI} + 5 \cdot s'_{BI}$$

Eine Mittelwertbildung ist bei Depositionsmessungen regelmäßig dann üblich, wenn die Einhaltung der Jahresmittel gemäß LAI bzw. TA Luft zu prüfen ist. Hierzu werden zumeist $N = 12$ monatliche Proben oder auch $N = 4$ Quartalsproben vermessen und deren Ergebnisse gemittelt. Da die Prüfgrößen der LAI bzw. TA Luft sich nicht auf Einzelkongenere, sondern auf die mit TEFs bewertete Summengröße in TEQ beziehen, ist die Ableitung der mittelwertbezogenen BG_{MW} grundsätzlich nur für die TEQ-Ergebnisse notwendig. Dies kann auf der Basis von Mittelwerten und modifizierten Standardabweichungen der *lower-*, *medium-* und *upper-bound*-TEQ-Werte der Blindproben erfolgen.

Anhang D Bestimmung der Homologengruppensummen und der Homologensummen der PCDD/F und PCB

Neben den 2,3,7,8-substituierten PCDD/F-Kongeneren können alle weiteren Kongenere der Tetra- bis HeptaCDD/F bestimmt werden. Daraus können die Summen der jeweiligen Chlorhomologengruppen und daraus wiederum die Homologensumme der Tetra- bis OctaCDD bzw. der Tetra- bis OctaCDF berechnet werden. Analog können neben den sechs Indikator-PCB und den zwölf dioxinähnlichen PCB-Kongeneren alle Kongenere der Tri- bis DecaPCB bestimmt werden. Darauf basierend können die Summen der jeweiligen Chlorhomologengruppen berechnet werden und daraus wiederum die Gesamtsumme aller Tri- bis DecaPCB.

Eine Übersicht mit der Anzahl der Isomere für jede Homologengruppe der drei Substanzklassen befindet sich in Anhang A.

Die Massen der Homologengruppensummen der PCDD/F und PCB sind wie folgt definiert:

Masse der Homologengruppensumme mit Chlorierungsgrad j :

$$M_j = \sum_{i=1}^n m_{i,j}$$

Massensumme aller Homologengruppen:

$$M_S = \sum_{j=1}^l \sum_{i=1}^n m_{i,j}$$

Dabei ist

- $m_{i,j}$ Masse des Isomers i mit Chlorierungsgrad j
- n Anzahl der Isomere pro Homologengruppe
- l Anzahl der Homologengruppen (PCDD/F = 8, PCB = 10)

Die Bestimmung der Homologengruppensummen der PCDD/F und auch der PCB und der daraus resultierenden Muster der Homologensummen kann wichtig sein für die Ermittlung von Quellen der Analyten und für die Ursachenforschung, z.B. im Fall der Betrachtung spezifischer Emissionsquellen oder für ein ergänzendes Monitoring der Luftqualität.

Die Analytik der Homologengruppensummen der PCDD/F und PCB erfolgt grundsätzlich auf die gleiche Weise wie die Analytik der festgelegten Einzelkongenere der jeweiligen Homologengruppe. Die Bestimmung erfolgt in der Regel sogar aus der gleichen GC-HRMS-Messung. Die Kalibrierung des Massenspektrometers wird in der gleichen Weise und mit den gleichen Kalibrierstandards durchgeführt wie für die Analyse der 2,3,7,8-substituierten

PCDD- und PCDF-Kongenere bzw. der festgelegten PCB-Kongenere.

Die Quantifizierung der Massen der Isomere einer Homologengruppe erfolgt dabei durch Bezug auf einen $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten Standard derselben Homologengruppe. Ein Vorschlag für die zu verwendenden $^{13}\text{C}_{12}$ -Standards der PCDD und PCDF und die zur Ermittlung der relativen Responsefaktoren jeweils in Bezug zu setzenden nativen Isomere ist in DIN EN 16190 beschrieben.

Die relativen Responsefaktoren kompensieren systematische sowie gerätebedingte Unterschiede in der Signalempfindlichkeit zwischen den zu bestimmenden Komponenten und den zugehörigen Standards. Da der Response der einzelnen Isomere innerhalb einer Chlorhomologengruppe zum Teil recht verschieden sein kann (Abweichungen von über $\pm 100\%$ sind möglich), wird zur Vereinfachung die Konvention getroffen, dass der Responsefaktor des verwendeten ^{13}C -Standards für alle Isomere der Homologengruppe gilt, für die kein entsprechender ^{13}C -markierter Standard vorliegt.

Die Summe der Massen aller Isomere einer Homologengruppe (Masse pro Probe) wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$M_i[^{12}\text{C}] = \frac{\sum A_i[^{12}\text{C}]}{A_i[^{13}\text{C}]} \cdot \frac{m_i[^{13}\text{C}]}{rrf_i}$$

Dabei ist

- $M_i[^{12}\text{C}]$ Massensumme aller nativen Isomere der Homologengruppe i
- $\sum A_i[^{12}\text{C}]$ Summe der Peakflächen aller nativen Isomere der Homologengruppe i
- $A_i[^{13}\text{C}]$ Peakfläche des der Probe für die Homologengruppe i zugesetzten $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten Standards
- $m_i[^{13}\text{C}]$ Masse des der Probe für die Homologengruppe i zugesetzten $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten Standards i
- rrf_i relativer Responsefaktor der Flächensumme aller nativen Isomere der Homologengruppe i , bezogen auf den $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten Standard der Homologengruppe i

Die Quantifizierung der Homologengruppensummen kann grundsätzlich nach zwei verschiedenen Methoden erfolgen:

- a) Alle nicht 2,3,7,8-substituierten Isomere einer PCDD/F-Homologengruppe werden durch den ausgewählten $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten PCDD/F-Standard gleichen Chlorierungsgrads einzeln, also Peak für Peak, quantifiziert und die Ergebnisse

anschließend aufsummiert. Es ist wichtig, dass alle Isomere der jeweiligen Chlorhomologengruppe mit immer dem gleichen jeweils entsprechenden ^{13}C -markierten Kongener quantifiziert werden.

- b) Alle Isomere einer Homologengruppe werden als eine Massensumme durch den ausgewählten $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten PCDD/F-Standard gleichen Chlorierungsgrads quantifiziert. Es werden also die Peakflächen aller verfügbaren Isomere der jeweiligen Homologengruppe vom ersten zum letzten eluierenden Isomer addiert, also über den gesamten Retentionsbereich der Homologengruppe integriert.

Es ist zu beachten, dass insbesondere bei Methode b die Möglichkeit besteht, dass interferierende Signale miterfasst werden.

Für die Quantifizierung der Homologengruppensummen der PCB gelten diese Ausführungen in gleicher Weise.

Unabhängig von der angewandten Methode darf nach Abschnitt 7.6.4 das Isotopenverhältnis der beiden gemessenen Molekülionennmassen bei jedem Signal der Homologengruppe maximal um $\pm 20\%$ vom theoretischen Wert abweichen.

Die Bestimmung von Homologengruppensummen kann insbesondere bei nicht vorhandenen nativen Referenzsubstanzen und durch die Verwendung von nur einem ^{13}C -markierten Standard pro Homologengruppe zu einer erhöhten (statistischen) Unsicherheit der Analytik führen. Insbesondere sind dabei zu beachten:

- unterschiedliche Methoden der Probenvorbereitung und der Reinigung der Extrakte
Nicht alle Isomere einer Homologengruppe verhalten sich gleich. Partielle oder sogar vollständige Verluste einzelner Isomere im Aufreinigungsverfahren sind möglich.
- Unterschiedliche GC-Trennsäulen (Säulenpolaritäten und -dimensionen) führen zu einem unterschiedlichen Grad der Überlappung der Zeitfenster von Homologengruppen und zu einem unterschiedlichen Ausmaß und Anzahl an Coelutionen von Isomeren.
- Vorhandensein unterschiedlicher Interferenzen aus der Matrix der zu analysierenden Proben einschließlich von Hintergrund-Interferenzen aus Probenahmemedien und Aufarbeitungsmaterialien

Für Quellenzuweisungen von Homologenmustern oder Kongenerenmustern kann das z.B. zu einer erhöhten statistischen Unsicherheit der Zuordnung

von Einzelergebnissen zu Quellen führen. Aus diesem Grund muss für Quellmusterdatenbanken, Prüfberichte und Publikationen die Vorgehensweise zur Erstellung bzw. Berechnung der Homologengruppen beschrieben sein, damit die Musterinformationen für Quellzuweisungen geeignet sind.

Aus den oben genannten Faktoren ergeben sich eine Reihe von Mindestanforderungen an die Analytik der Homologengruppensummen und Homologensummen:

- Die Quantifizierung der Homologengruppensummen der PCDD/F und PCB erfolgt über mindestens einen isotopenmarkierten Standard je Homologengruppe; die Responsefaktorermittlung erfolgt gegen das entsprechende native Kongener bzw. gegen mehrere native Kongenere (vgl. DIN EN 16190).

Anmerkung: Wenn sich die Retentionszeiten der Isomere einer Homologengruppe auf zwei Zeitfenster der Messmethode verteilen (z.B. Penta- und HexaCDF), so sollte für jedes Zeitfenster ein in diesem Fenster eluierendes Isomer der Homologengruppe als isotopenmarkierter Standard verwendet werden.

Die Verwendung der isotopenmarkierten Standards und jeweils die nativen Standards zur Responsefaktorermittlung sind zu dokumentieren.

- Das Probenvorbereitungs- und Aufreinigungsverfahren ist auf Vollständigkeit der Erfassung der Homologengruppen zu überprüfen. Hinreichende Wiederfindungsraten der ^{13}C -Extraktionsstandards dieser Richtlinie sind dabei ausreichend für eine Bestimmung der entsprechenden Homologengruppen. Bei der Erfassung weiterer Homologengruppen, z.B. der Octa- bis DecaPCB, ist dies üblicherweise nur eingeschränkt der Fall; hier sind eine zusätzliche Prüfung und insbesondere die Verwendung von ^{13}C -Standards der jeweiligen Homologengruppen unerlässlich.
- Das GC-System ist auf vollständige Erfassung der Analyten zu überprüfen (Vollständigkeit der erfassten Retentionsbereiche der zu analysierenden Isomere). Dies erfolgt durch Vergleichsanalysen von bekannten Proben mit vollständigen PCDD/F- bzw. PCB-Mustern oder durch Referenzstandardmischungen, die die erst- und letzt-eluierenden Isomere der jeweiligen Homologengruppe enthalten.

Die Bestimmungsgrenzen der Homologengruppenanalytik sind anzugeben. Für die Bestimmungsgrenzen der einzelnen Kongenere einer homologen Gruppe kann näherungsweise die Bestimmungsgrenze des nativen Kongeners dienen, dessen ^{13}C -markierter Standard zur Quantifizierung der Homologengruppensumme verwendet wird.

Anhang E Ausführungsbeispiel

Entsprechend dem in diesem Anhang vorgestellten Ausführungsbeispiel für Extraktaufreinigung und Analyse wurden die Ergebnisse des Validierungsprogramms zur Bestimmung der Verfahrenskenngrößen ermittelt.

E1 Aufreinigung des Extrakts (Clean-Up)

E1.1 Mehrschichtsäule

Eine Chromatographiesäule ($ID = 18 \text{ mm}$; $L = 300 \text{ mm}$) wird wie folgt gefüllt (von unten nach oben):

- Glaswollpfropfen oder Fritte
- 10 g Kieselgel (10 % Silbernitrat)
- 2 g Kieselgel (unbelegt)
- 20 g Kieselgel (44 % Schwefelsäure)
- ca. 3 g Natriumsulfat
- Glaswollpfropfen

Die Säule wird vor Gebrauch mit ca. 100 ml n-Hexan voreluuiert.

Der Probenextrakt wird mit ca. 1 ml n-Nonan als Keeper eingengt und mit Toluol auf 20 ml aufgefüllt. Das zur Analyse verwendete Aliquot wird eingengt, bis das Toluol vollständig evaporiert ist. Danach werden 5 ml n-Hexan zugefügt. Nach Überführung der Lösung auf die Säule wird der verwendete Kolben noch zweimal mit je 5 ml n-Hexan nachgespült. Die Elution erfolgt mit 120 ml n-Hexan direkt in die angekoppelte und nachfolgend beschriebene „basische Aluminiumoxid-Säule“.

E1.2 Basische Aluminiumoxid-Säule

Eine Chromatographiesäule ($ID = 10 \text{ mm}$, $L = 220 \text{ mm}$) wird wie folgt gefüllt (von unten nach oben):

- Glaswollpfropfen
- 5 g Aluminiumoxid basisch, Super 1
- Glaswollpfropfen

Die Säule wird vor Gebrauch mit ca. 15 ml n-Hexan voreluuiert.

Nach vollständiger Elution der angekoppelten Mehrschichtsäule (siehe Anhang E1.1) wird diese entfernt, um die Aluminiumoxid-Säule eluieren zu können. Das noch vorhandene Lösungsmittel in der basischen Aluminiumoxid-Säule muss die Säule komplett durchlaufen und wird danach verworfen. Danach wird die Vorlage gewechselt (Spitzkolben). Dann werden mit 17 ml Toluol/Hexan 2 : 1 (Volumenverhältnis) sowie anschließend mit 10 ml Hexan die PCB eluiert. Sind auch diese durchgelaufen, wird der Kolben des PCB-Eluats entfernt und der Spitzkolben für die PCDD/F-Fraktion unter die

Säule gestellt. Die PCDD/F werden mit 30 ml Dichlormethan von der Säule eluiert.

Die PCB- und PCDD/F-Fractionen werden am Rotationsverdampfer bei 40 °C unter Vakuumkontrolle bis fast zur Trockne eingengt. In Fällen, in denen die Reinigung für die Bestimmung der PCDD/F nicht ausreichend durchgeführt werden konnte, wird empfohlen, die PCDD/F-Fraktion in n-Hexan aufzunehmen und mit einer Florisil®-Säule nachzureinigen.

E1.3 Florisil®-Säule (optional)

E1.3.1 Aufreinigung der vorgereinigten Probenextrakte

Eine Chromatographiesäule ($ID = 10 \text{ mm}$, $L = 300 \text{ mm}$) wird wie folgt gefüllt (von unten nach oben)

- Glaswollpfropfen
- 1,5 g ± 0,05 g Florisil®, mit 5 % Wasser deaktiviert
- Glaswollpfropfen

Die Säule wird mit ca. 10 ml n-Hexan voreluuiert.

Die PCDD/F-Fraktion wird auf die Säule gegeben und der Kolben zweimal mit je 1 ml n-Hexan gespült und die Spüllösungen werden ebenfalls auf die Säule gegeben. Danach wird die Säule mit 8 ml n-Hexan voreluuiert. Die PCDD/F werden von der Florisil®-Säule mit 13 ml Dichlormethan in ein 15-ml-Zentrifugenglas eluiert und die Fraktion anschließend im Evaporator bei 45 °C Wasserbadtemperatur und 5 psi (345 hPa) bis gerade zur Trockne eingengt.

E1.3.2 Florisil®-Aktivitätstest

Beschreibung

Eine Charge handelsüblichen, gegebenenfalls vorgereinigten Florisils® wird mittels eines säulenchromatografischen Farbstofftests auf seinen aktuellen Wassergehalt hin überprüft. Mithilfe des so ermittelten aktuellen Wassergehalts wird die zuzugebende Wassermenge bestimmt, die nötig ist für eine Florisil®-Deaktivierung entsprechend 5 % Wassergehalt.

Kalibrierung

Aktiviertes Florisil® (ausgeheizt bei 250 °C; 0 % Wassergehalt) wird in einer Kalibrierreihe auf je nominell 0, 1, 2, 5, 7 und 10 % Wasser deaktiviert und eine Kalibrierfunktion von Farbstoffbandenlänge gegen Wassergehalt anhand dieser Vorschrift erstellt. Die Kalibrierfunktion ist unter Umständen nicht linear. Auf dieser Grundlage wird der aktuelle Wassergehalt der zu prüfenden Florisil®-Charge ermittelt. Mithilfe des so ermittelten Wassergehalts

wird die zuzugebende Wassermenge bestimmt, die nötig ist für eine Florisil®-Deaktivierung entsprechend 5 % Wassergehalt.

Durchführung

Eine Chromatographiesäule (Innendurchmesser 8 mm, Länge 200 mm) wird am unteren Ende mit Glaswolle verschlossen, anschließend mit 5 g des zu analysierenden Florisils® befüllt und fünfmal mit je 5 ml 25 % Toluol in Hexan (Volumenverhältnis) unter leichtem Druck (200 mbar bis 300 mbar) vor-eluiert. Danach werden zuerst 200 µl Sudanrot-7b-Lösung (50 mg Sudanrot 7b in 20 ml Toluol) vorsichtig auf die Säule gegeben, gefolgt von 0,5 ml Hexan. Nachdem das Hexan eingesunken ist, erfolgt die Elution mit 25 ml (5 · 5 ml) 25 % Toluol in Hexan (Volumenverhältnis).

Auswertung

Mithilfe eines Lineals/Zentimetermaßes wird die Länge der rosaviolett gefärbten Elutionsstrecke ab Oberkante Säulenfüllung gemessen und gegen die Kalibrierung ausgewertet. Die Auswertung ergibt einen Wassergehalt des Florisils®, auf Grundlage dessen weiteres Wasser einer entsprechend bemessenen Charge des Adsorbens zugesetzt wird. Anschließend wird das Florisil® für mindestens 24 h homogenisiert (Rollapparat oder vergleichbare Technik). Die Überprüfung und Einstellung des Wassergehalts wird so oft wiederholt, bis das Florisil® einer Deaktivierung von 5 % Wasser entspricht. Abschließend wird die deaktivierte Florisil®-Charge in gut verschließbare Braungläser gefüllt und mit Ansatzdatum und Haltbarkeit beschriftet. Die Haltbarkeit der Ansatzmenge beträgt bei dicht verschlossenem Gefäß drei Monate.

E2 Analyse

In Tabelle E1 sind die GC-HRMS-Bedingungen für die Analytik der PCDD/F und PCB angegeben.

In Tabelle E2 und Tabelle E3 sind die Massen der registrierten Ionen sowie Dwell- und Schaltzeiten für die Messung der PCDD/F und PCB angegeben.

E3 Verfahrenskenngrößen

E3.1 Bestimmungsgrenzen

Die für das hier beschriebene Verfahren typischen, im Rahmen der Validierung erzielten Bestimmungsgrenzen sind in Tabelle E4 zusammengefasst. Sie wurden für Proben bestehend aus einem Sammelgefäß und der Trichterspülung, bezogen auf eine Depositionszeit von 30 Tagen und einen aufgearbeiteten Extraktanteil von 50 % erzielt.

Anmerkung: Durch Aufarbeitung nur eines Teils des Extrakts können die ermittelten Werte höher sein als bei der Aufarbeitung des gesamten Extrakts.

E3.2 Messunsicherheit

In Tabelle E5 sind Jahresmittelwerte, relative Standardabweichung, Standardunsicherheit und erweiterte Messunsicherheit aus zwölf Doppelbestimmungen angegeben.

E3.3 Feldblindwerte

Im Rahmen des Feldversuchs wurden zu vier verschiedenen Zeitpunkten im Jahresverlauf die Feldblindwerte ermittelt. Die Ergebnisse zeigt Tabelle E6.

E3.4 Homologengruppensummen

Im Rahmen dieses Feldversuchs wurden auch Kenndaten für die Homologengruppensummen ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle E7 dargestellt.

E3.5 Vergleichsmessungen

Im Rahmen von Vergleichsmessungen wurden die in Tabelle E8 dargestellten Jahresmittelwerte für Bergerhoff- und Trichter-Adsorber-Verfahren bestimmt

Tabelle E1. GC-HRMS-Bedingungen für die Analytik der PCDD/F sowie PCB

PCDD/F	PCB
Gaschromatograf: Agilent 6890^{a)}	Gaschromatograf: Agilent 6890^{a)}
Injektor Kaltaufgabesystem PTV (Gerstel) splitlose Aufgabe: 60 s Lösungsmittelausblendung: 60 s Steuerparameter Aufgabetemperatur: 80 °C 1. Aufheizrate: 2 K/s auf 80 °C 1. Haltephase: 60 s Aufheizrate: 12 K/s auf 320 °C 2. Haltephase: 600 s Zykluszeit: 58 min Injektionsvolumen: 5 µl	Injektor SSL-Injektor, splitlos Steuerparameter Injektortemperatur: 280 °C Injektionsvolumen: 4 µl
Trennsäule Quarzkapillare DB5ms <ul style="list-style-type: none"> • Länge: 60 m • innerer Durchmesser: 0,25 mm • Filmdicke: 0,25 µm^{b)} • Trägergas: Helium CF (1,3 ml/min) Temperaturprogramm <ul style="list-style-type: none"> • 120 °C, 1,5 min isotherm • mit 40 °C/min auf 210 °C • 210 °C, 0,5 min isotherm • mit 2,5 °C/min auf 270 °C • mit 20 °C/min auf 320 °C • 320 °C isotherm, 24ft he2424 (z.B. 15,2 min) 	Trennsäule Quarzkapillare SLB5ms <ul style="list-style-type: none"> • Länge: 60 m • innerer Durchmesser: 0,25 mm • Filmdicke: 0,25 µm^{b)} • Trägergas: Helium CF (1,2 ml/min) Temperaturprogramm: <ul style="list-style-type: none"> • 120 °C, 1,5 min isotherm • mit 40 °C/min auf 210 °C • 210 °C, 0,5 min isotherm • mit 2,5 °C/min auf 270 °C • mit 20 °C/min auf 320 °C • 320 °C isotherm, 24ft he2424 (z.B. 24 min)
Massenspektrometer: Sektorfeld-HRMS AutoSpec^{b)}	Massenspektrometer: Sektorfeld-HRMS AutoSpec^{b)}
Betriebsparameter <ul style="list-style-type: none"> • Transferline-Temperatur: 320 °C • Quellentemperatur: 320 °C • Ionisation: EI positiv • Ionisierungsenergie: (30...50) eV • Auflösung: ≥ 10000 Betriebsmodus <ul style="list-style-type: none"> • SIR-Mode • je 2 Massen für native und ¹³C₁₂-markierte Standards • Setzen von Zeitfenstern im Voltage-Scan bei je voreingestelltem Magnetfeld • automatische Massenkorrektur über Lockmasse (Referenzsubstanz PFK = Perfluorkerosin) 	Betriebsparameter <ul style="list-style-type: none"> • Transferline-Temperatur: 320 °C • Quellentemperatur: 320 °C • Ionisation: EI positiv • Ionisierungsenergie: (30...50) eV • Auflösung: ≥ 10000 Betriebsmodus <ul style="list-style-type: none"> • SIR-Mode • je 2 Massen für native und ¹³C₁₂-markierte Standards • Setzen von Zeitfenstern im Voltage-Scan bei je voreingestelltem Magnetfeld • automatische Massenkorrektur über Lockmasse (Referenzsubstanz PFK = Perfluorkerosin)

^{a)} Agilent, Waldbronn

^{b)} Waters, Manchester

Anmerkung: Als Referenzsubstanz kann ebenfalls FC-43 (Perfluortributylamin) verwendet werden. In diesem Fall sind die Massen für Lockmasse und Lockmassencheck der Tabelle E2 und Tabelle E3 entsprechend anzupassen.

Tabelle E2. Gruppe 1 bis Gruppe 4 – Massen der registrierten Ionen sowie Dwell- und Schaltzeiten für die Messung von PCDD/F an unpolaren Trennsäulen (Typ DB5ms)

Gruppe 1 – Tetra-/PentaCDD/F						
Nr..	Ion	1. Masse	2. Masse	Massenverhältnis	Dwellzeit in ms	Schaltzeit in ms
1	TCDF	303,9016	305,8988	77,6 : 100	30	20/5
2	TCDF- ¹³ C ₁₂	315,9419	317,9389	78,1 : 100	30	20/5
3	TCDD	319,8965	321,8937	77,5 : 100	30	20/5
4	TCDD- ¹³ C ₁₂	331,9368	333,9339	78,0 : 100	30	20/5
5	PeCDF	339,8598	341,8569	64,5 : 100	30	20/5
6	Lockmasse	316,9819			60	5
7	Lockmassencheck	316,9819			30	20
8	PeCDF- ¹³ C ₁₂	351,9000	353,8970	64,0 : 100	30	20/5
9	PeCDD	355,8547	357,8518	62,1 : 100	30	20/5
10	PeCDD- ¹³ C ₁₂	367,8949	369,8920	62,4 : 100	30	20/5
Gruppe 2 – HexaCDD/F						
1	HxCDF	373,8208	375,8179	80,5 : 100	40	20/5
2	HxCDF- ¹³ C ₁₂	385,8610	387,8581	80,0 : 100	40	20/5
3	HxCDD	389,8157	391,8128	80,6 : 100	40	20/5
4	HxCDD- ¹³ C ₁₂	401,8559	403,8530	80,1 : 100	40	20/5
5	Lockmasse	385,9771			70	20
6	Lockmassencheck	385,9771			30	5
Gruppe 3 – HeptaCDD/F						
1	Lockmasse	404,9755			70	5
2	Lockmassencheck	404,9755			30	20
3	HpCDF	409,7789	411,7758	96,4 : 100	40	20/5
4	HpCDF- ¹³ C ₁₂	421,8191	423,8161	96,0 : 100	40	20/5
5	HpCDD	423,7767	425,7739	96,6 : 100	40	20/5
6	HpCDD- ¹³ C ₁₂	435,8169	437,8140	96,2 : 100	40	20/5
Gruppe 4 – OctaCDD/F						
1	OCDF	441,7428	443,7399	89,0 : 100	40	20/5
2	OCDF- ¹³ C ₁₂	453,7831	455,7801	89,3 : 100	40	20/5
3	Lockmasse	455,9757			70	5
4	Lockmassencheck	455,9757			30	20
5	OCDD	457,7377	459,7349	88,9 : 100	40	20/5
6	OCDD- ¹³ C ₁₂	469,7780	471,7750	89,2 : 100	40	20/5

Tabelle E3. Gruppe 1 bis Gruppe 3 – Massen der registrierten Ionen sowie Dwell- und Schaltzeiten für die Messung von PCB an unpolaren Trennsäulen (Typ DB5ms)

Gruppe 1 – TriCB						
Nr.	Ion	1. Masse	2. Masse	Massenverhältnis	Dwellzeit in ms	Schaltzeit in ms
1	TriCB	255,9613	257,9584	100 : 96	30	20/5
2	TriCB- ¹³ C ₁₂	268,0016	269,9986	100 : 96	30	20/5
3	Lockmasse	266,9851			60	5
4	Lockmassencheck	266,9851			30	20
Gruppe 2 – TetraCB, PentaCB, HexaCB/1						
1	TeCB	289,9224	291,9194	100 : 78	30	20/5
2	TeCB- ¹³ C ₁₂	301,9626	303,9597	100 : 78	30	20/5
3	PeCB	323,8834	325,8804	100 : 64	30	20/5
4	Lockmasse	330,9787			60	5
5	Lockmassencheck	330,9787			30	20
6	PeCB- ¹³ C ₁₂	337,9207	339,9178	100 : 63	30	20/5
7	HxCB	359,8415	361,8385	100 : 81	30	20/5
8	HxCB- ¹³ C ₁₂	371,8817	373,8788	100 : 80	30	20/5
Gruppe 3 – HexaCB(2), HeptaCB						
1	HxCB	359,8415	361,8385	100 : 81	30	20/5
2	Lockmasse	366,9787			60	5
3	Lockmassencheck	366,9787			30	20
4	HxCB- ¹³ C ₁₂	371,8817	373,8788	100 : 80	30	20/5
5	HpCB	393,8025	395,7995	100 : 96	30	20/5
6	HpCB- ¹³ C ₁₂	405,8428	407,8398	100 : 96	30	20/5

Tabelle E4. Ermittelte Bestimmungsgrenzen der PCDD/F- und PCB-Depositionsmessungen

Substanz	BG in pg/(m ² ·d)	Substanz	BG in pg/(m ² ·d)
PCDD		PCB	
2,3,7,8-TCDD	0,6	Indikator-PCB (PCB₆)	
1,2,3,7,8-PeCDD	0,7	PCB 28	550
1,2,3,4,7,8-HxCDD	1,5	PCB 52	500
1,2,3,6,7,8-HxCDD	1,5	PCB 101	650
1,2,3,7,8,9-HxCDD	1,5	PCB 138	480
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1,2	PCB 153	800
OCDD	9,1	PCB 180	200
PCDF		di-PCB	
2,3,7,8-TCDF	1,0	PCB 77	24
1,2,3,7,8-PeCDF	1,3	PCB 81	5,2
2,3,4,7,8-PeCDF	1,3	PCB 105	52
1,2,3,4,7,8-HxCDF	1,2	PCB 114	6,3
1,2,3,6,7,8-HxCDF	1,2	PCB 118	190
1,2,3,7,8,9-HxCDF	1,2	PCB 123	5,3
2,3,4,6,7,8-HxCDF	1,2	PCB 126	3,5
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1,2	PCB 156	29
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	1,2	PCB 157	5,7
OCDF	2,5	PCB 167	15
		PCB 169	16
		PCB 189	5,3

Tabelle E5. Jahresmittelwerte, Standardunsicherheit u und erweiterte Messunsicherheit U aus zwölf Doppelbestimmungen (Juli 2015 bis Juni 2016) an einem Standort mit vergleichsweise hoher PCDD/F-Deposition (n.q. = nicht quantifiziert)

Substanz	u in %	U in %	Jahresmittel in pg/(m ² ·d)
2,3,7,8-TCDD	n.q.	n.q.	n.q.
1,2,3,7,8-PeCDD	n.q.	n.q.	0,7
1,2,3,4,7,8-HxCDD	n.q.	n.q.	n.q.
1,2,3,6,7,8-HxCDD	n.q.	n.q.	1,1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	n.q.	n.q.	n.q.
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	31	67	8,4
OCDD	48	106	34
2,3,7,8-TCDF	15	34	1,9
1,2,3,7,8-PeCDF	23	59	1,5
2,3,4,7,8-PeCDF	17	39	2,3
1,2,3,4,7,8-HxCDF	13	30	1,7
1,2,3,6,7,8-HxCDF	16	37	1,6
1,2,3,7,8,9-HxCDF	n.q.	n.q.	n.q.
2,3,4,6,7,8-HxCDF	16	37	1,7
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	24	53	4,2
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	n.q.	n.q.	1,2
OCDF	23	50	3,9
WHO(2005)-PCDD/F TEQ exkl. BG	30	67	1,4
WHO(2005)-PCDD/F TEQ inkl. ½ BG	14	30	2,4
WHO(2005)-PCDD/F TEQ inkl. BG	7,2	16	3,4
PCB 28	13	29	1740
PCB 52	16	34	1080
PCB 77	17	37	133
PCB 81	17	38	6,8
PCB 101	15	34	1410
PCB 105	22	48	318
PCB 114	26	58	19
PCB 118	27	59	811
PCB 123	27	59	12
PCB 126	47	104	7,2
PCB 138	83	182	2790
PCB 153	84	185	3200
PCB 156	57	125	215
PCB 157	55	122	40
PCB 167	80	175	97
PCB 169	n.q.	n.q.	n.q.
PCB 180	48	106	1760
PCB 189	57	125	30
WHO(2005)-PCB TEQ exkl. BG	47	103	0,8
WHO(2005)-PCB TEQ inkl. ½ BG	33	72	1,0
WHO(2005)-PCB TEQ inkl. BG	26	57	1,3
WHO(2005)-PCDD/F+PCB TEQ exkl. BG	24	54	2,1
WHO(2005)-PCDD/F+PCB TEQ inkl. ½ BG	21	45	3,3
WHO(2005)-PCDD/F+PCB TEQ inkl. BG	20	44	4,4

Tabelle E6. Feldblindwerte; Ergebnisse von einer Analyse

Substanz	Feldblindwert (FBW) in pg/(m ² ·d)
2,3,7,8-TCDD	< BG (0,6)
1,2,3,7,8-PeCDD	< BG (0,7)
1,2,3,4,7,8-HxCDD	< BG (1,5)
1,2,3,6,7,8-HxCDD	< BG (1,5)
1,2,3,7,8,9-HxCDD	< BG (1,5)
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	< BG (1,2)
OCDD	< BG (9,1)
2,3,7,8-TCDF	< BG (1,0)
1,2,3,7,8-PeCDF	< BG (1,3)
2,3,4,7,8-PeCDF	< BG (1,3)
1,2,3,4,7,8-HxCDF	< BG (1,2)
1,2,3,6,7,8-HxCDF	< BG (1,2)
1,2,3,7,8,9-HxCDF	< BG (1,2)
2,3,4,6,7,8-HxCDF	< BG (1,2)
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	< BG (1,2)
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	< BG (1,2)
OCDF	< BG (2,5)
PCB 28	801
PCB 52	673
PCB 77	< BG (24)
PCB 81	< BG (5,2)
PCB 101	703
PCB 105	< BG (52)
PCB 114	< BG (6,3)
PCB 118	< BG (187)
PCB 123	< BG (5,3)
PCB 126	< BG (3,5)
PCB 138	< BG (477)
PCB 153	< BG (795)
PCB 156	< BG (29)
PCB 157	< BG (5,7)
PCB 167	< BG (15)
PCB 169	< BG (16)
PCB 180	< BG (199)
PCB 189	< BG (5,3)
WHO(2005)-PCDD/F+PCB TEQ exkl. BG	0
WHO(2005)-PCDD/F+PCB TEQ inkl. ½ BG	1,8
WHO(2005)-PCDD/F+PCB TEQ inkl. BG	3,7

Tabelle E7. Jahresmittelwerte, Standardunsicherheit u , erweiterte Messunsicherheit U und mittlerer Feldblindwert für die Homologengruppensummen (n.q. = nicht quantifiziert)

	u in %	U in %	Jahresmittel in pg/(m ² ·d)	Mittlerer Feldblindwert in pg/(m ² ·d)
Summe TetraCDD	18	40	20	6,3
Summe PentaCDD	10	22	13	n.q.
Summe HexaCDD	15	34	16	n.q.
Summe HeptaCDD	23	51	25	n.q.
Summe Tetra- bis OctaCDD	24	53	126	6,3
Summe TetraCDF	23	50	47	4,1
Summe PentaCDF	20	44	31	n.q.
Summe HexaCDF	20	44	17	n.q.
Summe HeptaCDF	27	59	9	n.q.
Summe Tetra- bis OctaCDF	19	41	110	4,1
Summe Tetra- bis OctaCDD/F	15	34	236	7,2

Tabelle E8. Jahresmittelwerte beim Vergleich von Bergerhoff- und Trichter-Adsorber-Verfahren (n.q. = nicht quantifiziert)

Substanz	Jahresmittel in pg/(m ² ·d)	
	Bergerhoff- Verfahren	Trichter-Adsorber- Verfahren
2,3,7,8-TCDD	n.q.	n.q.
1,2,3,7,8-PeCDD	0,6	0,7
1,2,3,4,7,8-HxCDD	n.q.	n.q.
1,2,3,6,7,8-HxCDD	1,1	1,1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,7	n.q.
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	8,1	8,4
OCDD	33	34
2,3,7,8-TCDF	2,0	1,9
1,2,3,7,8-PeCDF	1,5	1,5
2,3,4,7,8-PeCDF	2,3	2,3
1,2,3,4,7,8-HxCDF	2,0	1,7
1,2,3,6,7,8-HxCDF	1,8	1,6
1,2,3,7,8,9-HxCDF	n.q.	n.q.
2,3,4,6,7,8-HxCDF	2,0	1,7
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	5,6	4,2
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	1,2	1,2
OCDF	4,5	3,9
WHO(2005)-PCDD/F TEQ exkl. BG	1,9	1,4
WHO(2005)-PCDD/F TEQ inkl. ½ BG	2,5	2,4
WHO(2005)-PCDD/F TEQ inkl. BG	3,1	3,4
PCB 28	1000	1740
PCB 52	757	1080
PCB 77	112	133
PCB 81	6,0	6,8
PCB 101	1070	1410
PCB 105	268	318

Tabelle E8. Jahresmittelwerte beim Vergleich von Bergerhoff- und Trichter-Adsorber-Verfahren (n.q. = nicht quantifiziert) (Fortsetzung)

Substanz	Jahresmittel in pg/(m ² ·d)	
	Bergerhoff- Verfahren	Trichter-Adsorber- Verfahren
PCB 114	16	19
PCB 118	660	811
PCB 123	11	12
PCB 126	8,4	7,2
PCB 138	2090	2790
PCB 153	2330	3200
PCB 156	176	215
PCB 157	34	40
PCB 167	96	97
PCB 169	n.q.	n.q.
PCB 180	1370	1760
PCB 189	27	30
WHO(2005)-PCB TEQ exkl. BG	0,9	0,8
WHO(2005)-PCB TEQ inkl. ½ BG	1,1	1,0
WHO(2005)-PCB TEQ inkl. BG	1,3	1,3
WHO(2005)-PCDD/F+PCB TEQ exkl. BG	2,8	2,1
WHO(2005)-PCDD/F+PCB TEQ inkl. ½ BG	3,6	3,3
WHO(2005)-PCDD/F+PCB TEQ inkl. BG	4,5	4,4

Schrifttum

Gesetze, Verordnungen, Verwaltungsvorschriften

Neufassung der Ersten Allgemeinen Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft – **TA Luft**) vom 18. August 2021 (GMBL, 2021, Nr. 48–54, S. 1050–1192)

Technische Regeln

DIN 32645:2008-11 Chemische Analytik; Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen; Begriffe, Verfahren, Auswertung (Chemical analysis; Decision limit, detection limit and determination limit under repeatability conditions; Terms, methods, evaluation). Berlin: Beuth Verlag

DIN EN 1948-3:2006-06 Emissionen aus stationären Quellen; Bestimmung der Massenkonzentration von PCDD/PCDF und dioxin-ähnlichen PCB; Teil 3: Identifizierung und Quantifizierung von PCDD/PCDF (Stationary source emissions; Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs; Part 3: Identification and quantification of PCDDs/PCDFs). Berlin: Beuth Verlag

DIN EN 16190:2019-10 Boden, behandelter Bioabfall und Schlamm; Bestimmung von Dioxinen und Furanen sowie Dioxin-vergleichbaren polychlorierten Biphenylen mittels Gaschromatographie und hochauflösender massenspektrometrischer Detektion (HR GC-MS) (Soil, treated biowaste and sludge; Determination of dioxins and furans and dioxin-like polychlorinated biphenyls by gas chromatography with high resolution mass selective detection (HR GC-MS)). Berlin: Beuth Verlag

DIN EN ISO 20988:2007-09 Luftbeschaffenheit; Leitlinien zur Schätzung der Messunsicherheit (Air quality; Guidelines for estimating measurement uncertainty). Berlin: Beuth Verlag

VDI 1000:2021-02 VDI-Richtlinienarbeit; Grundsätze und Anleitungen (VDI Standardisation Work; Principles and procedures). Berlin: Beuth Verlag

VDI 2464 Blatt 4:2019-07 Messen von Immissionen; Messen von Außen- und Innenraumluft; Messen von schwerflüchtigen und persistenten halogenorganischen Verbindungen (POP) mit GC-HRMS (Ambient air measurement; Outdoor and indoor air measurement; Measurement of semi-volatile and persistent organic pollutants (POPs) with GC-HRMS). Berlin: Beuth Verlag

VDI 3498 Blatt 1:2002-07 Messen von Immissionen; Messen von Innenraumluft; Messen von polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen und Dibenzofuranen, Verfahren mit großem Filter (Ambient air measurement; Indoor air measurement; Measurement of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans; Method using large filters). Berlin, Beuth Verlag

VDI 4220 Blatt 2:2018-11 Qualitätssicherung; Anforderungen an Stellen für die Ermittlung luftverunreinigender Stoffe an stationären Quellen und in der Außenluft; Anforderungen an Messberichte (Quality assurance; Requirements on bodies for the determination of the pollutants at stationary sources and in ambient air; Requirements on measurement reports). Berlin: Beuth Verlag

VDI 4320 Blatt 1:2010-01 Messung atmosphärischer Depositionen; Probenahme mit Bulk- und Wet-only-Sammlern; Grundlagen (Measurement of atmospheric depositions; Sampling with bulk- and wet only collectors; General principles). Berlin: Beuth Verlag

VDI 4320 Blatt 4:2018-01 Messung atmosphärischer Depositionen; Bestimmung der Deposition ausgewählter polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAH) mit dem Trichter-Adsorber-Sammler (Measurement of atmospheric depositions; Determination of the deposition of selected polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) using the funnel-adsorber collector). Berlin: Beuth Verlag

VDI 4320 Blatt 5:2023-09 Messung atmosphärischer Depositionen; Bestimmung der Deposition von PCDD/F- und PCB nach der Bergerhoff-Methode und GC/HRMS-Analyse (Measurement of atmospheric depositions; Determination of the deposition of PCDD/F and PCB using the Bergerhoff method and GC-HRMS analysis). Berlin: Beuth Verlag

Literatur

- [1] *Horstmann, M.; McLachlan, M. S.*: Sampling Bulk Deposition of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans. In: *Atmospheric Environment* 31 (1997) 18, pp. 2977–2982
- [2] *van den Berg, M. et al.*: The 2005 World Health Organization Re-evaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-like Compounds. In: *Toxicological Sciences* 93 (2006) pp. 223–241
- [3] *Wenzl, T.; Haedrich, J.; Schaechtele, A.; Robouch, P.; Stroka, J.*: Guidance Document on the Estimation of LOD and LOQ for Measurements in the Field of Contaminants in Feed and Food; EUR 28099, Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2016 ISBN 978-92-79-61768-3; doi:10.2787/8931
- [4] *Magnusson, B.; Ornemark, U.* (eds.): Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics, 2nd ed. 2014