

Basisvalidierung genormter Verfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung

DIN 38414-S 24: Bestimmung von polychlorierten Dibenzodioxinen (PCDD) und polychlorierten Dibenzofuranen (PCDF) in Schlamm und Sedimenten (November 1998)

1. Anwendungsbereich

1.1 Erfasste Parameter: alle 17 polychlorierten Dibenzodioxine und -furane mit Chlorsubstitution in 2,3,7,8-Stellung

1.2 Arbeitsbereich

1.2.1 geprüfte Matrices: Klärschlamm

1.2.2. geprüfter und kalibrierter Konzentrationsbereich: 1 bis 6000 ng/kg mT

1.2.3 Selektivität/ Spezifität: siehe 2.1 dieses Dokuments

1.2.4 mögliche Erweiterung des Verfahrens (z.B. Matrix):

Sedimente, Böden (für diese Anwendungen gilt die Basisvalidierung nicht)

2. Störungen.

2.1 Störungen, die die Selektivität/Richtigkeit/Präzision des Verfahrens beeinflussen:

auf bestimmten gaschromatographischen Trennphasen werden andere Congenere mit erfaßt:

z.B. beim Einsatz der DB-DXN-GC-Säule: Isomerenüberlagerung beim 1,2,3,7,8-PentaCDD und beim 2,3,4,7,8-PentaCDF

beim Einsatz der SP 2331 -GC-Säule: Isomerenüberlagerung beim 1,2,3,7,8-PentaCDF, schlechte Empfindlichkeiten für die octasubstituierten PCDD und PCDF

2.2 Sonstige Störungen

Das für die Säulenchromatographie eingesetzte Aluminiumoxid (Kap 9.1.3.3) muß immer die höchstmögliche Aktivität aufweisen, da ansonsten erhebliche Wiederfindungsverluste auftreten.

Das Aluminiumoxid - z.B. „ICN Alumina B - Super I“ der Fa. ICN BIOMEDICALS GmbH, D37269 Eschwege - wird ohne Vorbehandlung eingesetzt. Zu lange Lagerzeiten der angebrochenen Flaschen sind zu vermeiden. Zu hohe Luftfeuchtigkeit der Laborluft beim Einwiegen des Aluminiumoxids kann zur Deaktivierung führen.

Der Einsatz niederauflösender Massenspektrometer (Kap 9.2.2) kann im Einzelfall zu falsch positiven Befunden durch Matrixüberlagerungen führen.

3. Chemikalien/ Geräte

3.1 Blindwerte/Blindwertschwankungen: Bei jeder Probenserie sollte ein Blindwert mit untersucht werden.

Hierzu wird der vollständige Analysengang ohne Probe - jedoch mit Einsatz der ¹³C-Standards - durchgeführt.

Die Blindwerte sollten im Vergleich zur Bestimmungsgrenze vernachlässigbar klein sein.

3.2 Spezielle Reinigungsverfahren: In der Regel sind die drei Reinigungsschritte nach 9.1.3.2, 9.1.3.3 und 9.1.3.4 ausreichend. Die zusätzlich aufgeführten Methoden sind nur im Einzelfall erforderlich.

3.3 Haltbarkeit von Chemikalien, Lösungen, Standards: Die Standardlösungen müssen kontrolliert werden, damit mögliche Lösungsmittelverluste erkannt werden. Sie sind unter Kühlung (z.B. - 18 °C) aufzubewahren.

3.4 Häufig auftretende Kontaminationen/ Hinweise zur Vermeidung:

Kontaminationen können durch die Bearbeitung sehr unterschiedlich belasteter Proben auftreten. Es ist zu empfehlen, nur Proben mit vergleichbaren Belastungsbereichen gleichzeitig zu bearbeiten. Ggf. sind unterschiedliche Glassortimente für die verschiedenen Belastungsbereiche zu verwenden.

3.5 Chromatographische Verfahren: getestete Trennphasen (auch im Test ungeeignete Trennbedingungen):

siehe 2.1

3.6 Verfügbarkeit von Standardreferenzmaterialien:

z.B. RADIAN CORPORATION über Fa. Promochem, Postfach 100955, D46469 Wesel

4. Proben/ Probenaufbereitung

4.1 Probenstabilität/ Probenkonservierung (z.B. geeignete/ungeeignete Techniken), Probenlagerung (sofern erforderlich): bei 4 °C dunkel lagern, keine Kunststoffbehälter verwenden, möglichst unverzüglich aufarbeiten

4.2 „clean-up“ (z.B. getestete Anreicherungsmaterialien, Anreicherungsbedingungen, Extraktionsmittel, ggf. auch Hinweise auf ungeeignete Vorgehensweisen):

siehe 2.2 dieses Dokuments

5. Kalibrierung

5.1 Art der Kalibrierung (z.B. Gesamtverfahren, Standardaddition, Verwendung interner/externer Standards, Qualität der verwendeten Standardlösungen): Verwendung von ¹³C-markierten internen Standards über das Gesamtverfahren

5.2 Verwendete Referenz-/Kontroll-/Kalibriersubstanzen:

interne Standards: alle 17 ¹³C-markierten PCDD und PCDF mit Chlorsubstitution in 1,3,7,8-Stellung

Wiederfindungsstandard: ¹³C-1,2,3,4-TetraCDD

Retentionszeitstandard: alle 17 PCDD und PCDF mit Chlorsubstitution in 2,3,7,8-Stellung (nicht ¹³C-markiert)

5.3 kalibrierter Konzentrationsbereich (Arbeitsbereich) incl. Dokumentation der Kalibrierfunktion bzw. -daten, ggf. Kenngrößen nach DIN 38402 Teil 51 oder ISO 8466-2:

die Linearität des GC-MS-Meßplatzes wird im Bereich von z.B. 1 pg bis 1000 pg (Masse, die injiziert wird) geprüft und hieraus der lineare Arbeitsbereich des jeweiligen Meßplatzes festgelegt. Siehe auch 9.3 dieses Dokuments.

5.4 Präzision bei unterschiedlichen Konzentrationsniveaus: siehe 9.7 dieses Dokuments

6. Untersuchungen zur Richtigkeit

6.1 verwendetes Referenzmaterial : Ringversuchsproben aus Ringtests des UBA, der Umweltbehörde Hamburg, der Universität Tübingen, des Landesumweltamtes NRW.

6.2 Blindwerte: siehe 3.1 dieses Dokuments

7. Untersuchungen zur Wiederfindung

7.1 eingesetzte Matrices (bei Additions- und Aufstockversuchen): nach Norm bei jeder Probe mit ¹³C-markierten internen Standard (Klärschlamm und Sediment)

7.2 Höhe und Schwankung der Wiederfindung: Mindestwiederfindung 50% des zugesetzten Standards. Wird durch internen Standard beim Ergebnis berücksichtigt. In der Regel liegen die Wiederfindungen jedoch über 80 %.

8. Probleme bei der Probenuntersuchung/ Testdurchführung

8.1 Störungen (z.B. „Memory“-Effekte, Peaküberlappungen): siehe 2.1, 2.2 und 3.1 dieses Dokuments

8.2 besondere Durchführungsschwierigkeiten:

sollte das Probeneluat nach der Säulenchromatographie noch gefärbt sein oder treten Störungen bei der GC-MS Untersuchung auf, muß die Extraktreinigung wiederholt oder in Anpassung an die Probenmatrix modifiziert werden.

Siehe auch 2.1, 2.2 und 3.5 dieses Dokuments.

9. Verfahrenskenndaten zur Kontrolle der Richtigkeit, Präzision, Robustheit (aus Ringversuchen)

9.1 analysierte Parameter: siehe 1.1 dieses Dokuments

9.2 verwendete Referenzmaterialien (z.B. Herkunft, Reinheit): z.B. RADIAN CORPORATION über Fa. Promochem, Postfach 100955, D46469 Wesel

96 bis 99 % rein

9.3 untersuchte Matrices (ggf. Aufstockung): Klärschlämme (Aufstockung durch ^{13}C -markierten internen Standard bei jeder Probe)

9.3 untersuchte Konzentrationsniveaus (mittlerer Ist-Wert): von 1,1 ng/kg beim 2,3,7,8-TetraCDD bis 6080 ng/kg beim OctaCDD

9.4 Zahl der teilnehmenden Labors: 24

9.5 Ausreißerquote: 0 bis 14 %

9.6 Wiederholvariationskoeffizient: 5,8 bis 32,7 %

9.7 Vergleichsvariationskoeffizient: 18,8 bis 43,7 %. Für 1,2,3,7,8,9-HexaCDF lagen

Variationskoeffizienten von 73,9 und 83,1 % vor, da bei diesen Ringversuchen noch nur mit einem ^{13}C -markierten internen Standard je Isomerengruppe gearbeitet wurde, dieses Isomer aber einen stark abweichenden Responsefaktor aufweist. Durch Änderung der Norm (für jedes Isomer ein Standard) sollte auch dieser Variationskoeffizient nun bei ca 30 % liegen. Für 2,3,7,8-TetraCDD lag der Variationskoeffizient bei einer Probe bei 61,6 %. Dies erklärt sich daraus, daß der Gehalt hier sehr nahe an der Bestimmungsgrenze lag.