

PCB 47, 51, 68 – Bestimmung von PCB 47, 51, 68 in der Luft am Arbeitsplatz mittels Gaschromatographie (GC-ECD)

Luftanalysen-Methode

S. Werner¹
R. Hebisch^{2,*}
M. Tschickardt³

A. Hartwig^{4,*}
MAK Commission^{5,*}

Keywords

Polychlorierte Biphenyle;
Luftanalysen; Analysenmethode;
Arbeitsplatzmessung;
Gefahrstoff; Gaschromatographie;
GC-ECD; Florisil;
Elektroneneinfangdetektion

- ¹ *Methodenentwicklung, Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), Alte Heerstraße 111, 53757 Sankt Augustin*
 - ² *Leitung der Arbeitsgruppe „Luftanalysen“ der Ständigen Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Deutsche Forschungsgemeinschaft, Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA), Friedrich-Henkel-Weg 1–25, 44149 Dortmund*
 - ³ *Methodenprüfung, Wissenschaftliche Beratung für Umwelt- und Arbeitsschutz (WBUA), Westring 24, 55120 Mainz*
 - ⁴ *Vorsitz der Ständigen Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Deutsche Forschungsgemeinschaft, Institut für Angewandte Biowissenschaften, Abteilung Lebensmittelchemie und Toxikologie, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Adenauerring 20a, Geb. 50.41, 76131 Karlsruhe*
 - ⁵ *Ständige Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Deutsche Forschungsgemeinschaft, Kennedyallee 40, 53175 Bonn*
- * R. Hebisch (luftanalysen-dfg@baua.bund.de), A. Hartwig (andrea.hartwig@kit.edu), MAK Commission (arbeitsstoffkommission@dfg.de)

Abstract

This analytical method is a validated measurement procedure for the determination of the three tetrachlorinated biphenyls PCB 47 [2437-79-8], PCB 51 [68194-04-7] and PCB 68 [73575-52-7] in workplace air in a concentration range of 0.16 to 0.62 µg/m³. It was developed to detect PCB that only may be generated during the manufacture of silicone products with peroxidic crosslinking with bis(2,4-dichlorobenzoyl) peroxide. By measurement in manufacturing plants it could be proven that the PCB to be investigated are present exclusively in vapour form. For this reason, the method was only validated for vaporous samples. There are currently no valid evaluation criteria for these PCB. Therefore, the German Occupational Exposure Limit Value for the sum of all PCB (5 × sum of the 6 indicator PCB [28, 52, 101, 138, 152, 180]) of 3 µg/m³ was used as the assessment standard for each congener. For sampling, a defined volume of air is drawn through a sorbent tube filled with Florisil. The flow rate is set to 1 l/min and sampling duration is 4 hours (which correspond to a sampling volume of 240 l). The PCB are extracted with *n*-hexane at 40 °C in an ultrasonic bath and subsequently analysed using gas chromatography with electron capture detection. The quantitative determination is based on a calibration function. The limit of quantification is 0.11 µg/m³ based on an air sample volume of 240 l. The mean recovery is 96% and the expanded uncertainty for the validation range of 0.16 to 0.62 µg/m³ is 22 to 24%.

Citation Note:

Werner S, Hebisch R, Tschickardt M, Hartwig A, MAK Commission. PCB 47, 51, 68 – Bestimmung von PCB 47, 51, 68 in der Luft am Arbeitsplatz mittels Gaschromatographie (GC-ECD). Luftanalysen-Methode. MAK Collect Occup Health Saf. 2023 Mrz;8(1):Doc026. https://doi.org/10.34865/am243779d8_1or

Manuskript abgeschlossen:
28 Sep 2022

Publikationsdatum:
30 Mrz 2023

Lizenz: Dieses Werk ist
lizenziert unter einer [Creative Commons Namensnennung 4.0 International Lizenz](#).



Methodennummer	1
Anwendbarkeit	Luftanalyse
Analyt. Messprinzip	Gaschromatographie mit Elektroneneinfangdetektion (GC-ECD)

1 Kenndaten des Verfahrens

Präzision:	Standardabweichung (rel.):	
	PCB 47	$s = 1,1\text{--}4,1\%$
	PCB 51	$s = 5,0\text{--}7,2\%$
	PCB 68	$s = 2,9\text{--}4,8\%$
	Erweiterte Messunsicherheit:	
	PCB 47	$U = 22\%$
	PCB 51	$U = 24\%$
	PCB 68	$U = 23\%$
	im Konzentrationsbereich von $c = 0,16\text{--}0,62\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ und $n = 6$ Bestimmungen	
Bestimmungsgrenze:	0,11 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ bei einem Probeluftvolumen von 240 l und einer Probenahmedauer von 4 h	
Wiederfindung:	PCB 47	$\eta = 90\text{--}93\%$
	PCB 51	$\eta = 91\text{--}93\%$
	PCB 68	$\eta = 96\text{--}100\%$
Probenahmeempfehlung:	Probenahmedauer:	4 h
	Probeluftvolumen:	240 l
	Volumenstrom:	1 l/min

2 Stoffbeschreibung

PCB 47 [2437-79-8], PCB 51 [68194-04-7], PCB 68 [73575-52-7]

Die drei untersuchten polychlorierten Biphenyle (PCB) 2,2',4,4'-Tetrachlorbiphenyl (PCB 47), 2,2',4,6'-Tetrachlorbiphenyl (PCB 51) und 2,3',4,5'-Tetrachlorbiphenyl (PCB 68) sind farblose, kristalline Feststoffe mit nur schwachem Geruch. Die physikalisch-chemischen Daten sind in [Tabelle 1](#) und die Strukturformeln in [Abbildung 1](#) aufgeführt.

Tab. 1 Mit WebTEST der U.S. EPA vorhergesagte physikalisch-chemische Stoffdaten von PCB 47, PCB 51 und PCB 68 (US EPA 2022)

	2,2',4,4'-Tetrachlorbiphenyl (PCB 47)	2,2',4,6'-Tetrachlorbiphenyl (PCB 51)	2,3',4,5'-Tetrachlorbiphenyl (PCB 68)
CAS-Nr.	2437-79-8	68194-04-7	73575-52-7
Molmasse [g/mol]	291,98	291,98	291,98
Aggregatzustand bei 20 °C	fest	fest	fest
Dichte bei 25 °C [g/cm^3]	1,42	1,42	1,44
Dampfdruck bei 25 °C [hPa]	$9,24 \cdot 10^{-5}$	$1,07 \cdot 10^{-4}$	$4,87 \cdot 10^{-5}$
Schmelzpunkt [°C]	103	94	97
Siedepunkt bei 1013 hPa [°C]	340	334	351
Flammpunkt [°C]	157	157	167

Die oben genannten PCB können bei der Herstellung von Siliconprodukten mit peroxidischer Vernetzung (beim Einsatz von Bis(2,4-dichlorbenzoyl)peroxid [133-14-2]) auftreten (Hombrecher 2019).

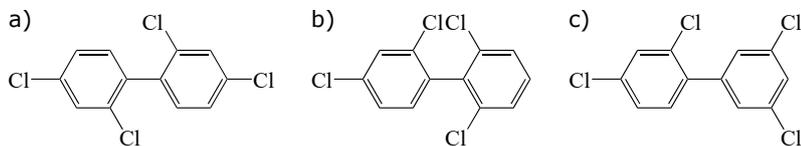


Abb. 1 Strukturformeln der polychlorierten Biphenyle a) PCB 47, b) PCB 51 und c) PCB 68

3 Grundlage des Verfahrens

Das Analysenverfahren ermöglicht die Bestimmung des Gehaltes an PCB 47, PCB 51 und PCB 68 in der Luft am Arbeitsplatz. Dieses Verfahren ist zur Messung der PCB-Kongenerne 47, 51 und 68 im Bereich von 0,11 bis ca. 0,62 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in der Luft am Arbeitsplatz geeignet. Als Grundlage für die Ausarbeitung dieses Verfahrens wurde der Summengrenzwert aller PCB ($5 \times$ Summe der 6 Indikator-PCB [28, 52, 101, 138, 152, 180]) von 3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (AGS 2022; DFG 2022) zugrunde gelegt.

Durch ein Quarzglasröhrchen, gefüllt mit Florisil und einem vorgeschalteten Probenahmekopf (GGP-Mini), bestückt mit einem 13-mm-Glasfaserfilter, wird mittels einer geeigneten Pumpe ein definiertes Luftvolumen gesaugt. In der Luft enthaltene dampfförmige und partikuläre PCB werden an dem Probenträger (Glasfaserfilter und Florisil-Röhrchen) abgeschieden. Zur analytischen Bestimmung werden die PCB mit *n*-Hexan im Ultraschallbad desorbiert und in einen Gaschromatographen mit Kapillarsäule überführt. Nach der Trennung auf einer unpolaren Säule erfolgt die qualitative und quantitative Auswertung mittels eines Elektroneneinfangdetektors (ECD). Zur quantitativen Auswertung wird die Methode des internen Standards verwendet.

Durch Messungen im Rahmen der Methodenentwicklung in Produktionsbetrieben konnte nachgewiesen werden, dass die zu untersuchenden PCB ausschließlich in Dampfform vorliegen. Aus diesem Grund wurde die Methode nur für Probenahme von Dämpfen validiert.

4 Geräte, Chemikalien und Lösungen

4.1 Geräte

Für die Probenahme:

- Probenahmepumpe für personengetragene und stationäre Probenahme, geeignet für einen Volumenstrom von 1 l/min (z. B. GilAir Plus, Fa. DEHA Haan & Wittmer GmbH, 71296 Heimsheim)
- Quarzglasröhrchen: Länge 100 mm, Innendurchmesser 6 mm, Außendurchmesser 8 mm, gefüllt mit 600 mg Florisil 30–60 mesh (z. B. Fa. VWR International GmbH, 64293 Darmstadt)
- Personengetragener Probenahmekopf für die einatembare Fraktion (z. B. GGP-Mini, Fa. GSA Messgerätebau GmbH, 40880 Ratingen)
- Glasfaserfilter, \varnothing 13 mm (z. B. MN 85/90 BF, Fa. Macherey und Nagel GmbH, 52355 Düren)
- Silicon-Adapter GGP-Mini (z. B. Fa. Carmacon, 67574 Osthofen)
- Durchflussmesser (z. B. TSI Flowmeter 4146, Fa. TSI GmbH, 52068 Aachen)
- Schraubdeckelgläschen mit Deckel und Dichtplättchen, Nennvolumen 10 ml (z. B. Fa. LABC Labortechnik Zillger KG, 53773 Hennef)

Für die Probenaufbereitung und analytische Bestimmung:

- Messkolben (Glas), Nennvolumen 5 und 10 ml (z. B. Fa. Brand GmbH + Co. KG, 97877 Wertheim)
- Variable Kolbenhubpipetten 10–100 µl und 100–1000 µl mit 100-, 200- und 1000-µl Pipettenspitzen (z. B. Eppendorf Multipette E3 mit Combitips, Fa. Eppendorf SE, 22366 Hamburg)
- Mikroliterspritzen, Nennvolumen 2, 5 und 10 µl (z. B. Fa. Hamilton Bonaduz AG, Bonaduz, Schweiz)
- Gaschromatograph mit Elektroneneinfangdetektor (GC-ECD) und Datenauswerteeinheit (z. B. Fa. PerkinElmer LAS (Germany) GmbH, 63110 Rodgau)
- Einmalspritzen, Volumen 2 ml mit Einmalkanülen 0,9 × 40 mm (z. B. Fa. B. Braun SE, 34209 Melsungen)
- Spritzenvorsatzfilter mit PTFE Membran, Ø 13 mm, Porengröße 0,45 µm (z. B. Fa. VWR International GmbH, 64293 Darmstadt)
- Quarzglaswolle silanisiert (z. B. Supelco, Fa. Merck KGaA, 64293 Darmstadt)
- Autosamplergläschen, Nennvolumen ca. 1,5 ml (z. B. Fa. LABC Labortechnik Zillger KG, 53773 Hennef)
- Schraubkappen für Autosamplergläschen (z. B. Fa. CS Chromatographie-Service GmbH, 52379 Langerwehe)
- Analysenwaage (z. B. XP 205 Delta Range, Fa. Mettler-Toledo GmbH, 35396 Gießen)
- Unpolare Trennsäule, z. B. 60 m Rxi-5 Sil MS, Innendurchmesser 2,5 mm, Filmdicke 1 µm (z. B. Fa. Restek GmbH, 61348 Bad Homburg)
- Beheizbares Ultraschallbad (z. B. Sonorex, Fa. Bandelin electronic GmbH & Co. KG, 12207 Berlin)

4.2 Chemikalien

- PCB 47 in Isooctan (100 µg/ml), 100 % (z. B. Fa. Cambridge Isotope Laboratories Inc., Bezug über Fa. LGC Standards GmbH, 46469 Wesel)
- PCB 51 in Isooctan (35 µg/ml), 100 % (z. B. Fa. Cambridge Isotope Laboratories Inc., Bezug über Fa. LGC Standards GmbH, 46469 Wesel)
- PCB 68 in Isooctan (35 µg/ml), 98 % (z. B. Fa. Cambridge Isotope Laboratories Inc., Bezug über Fa. LGC Standards GmbH, 46469 Wesel)
- Pentachlorbenzol, 100 % (z. B. Fa. VWR International GmbH, 64293 Darmstadt)
- *n*-Hexan für Gaschromatographie, 100 % (z. B. SupraSolv, Fa. Merck KGaA, 64293 Darmstadt)
- Helium, 5.0
- synthetische Luft, kohlenwasserstofffrei

4.3 Lösungen

Unter Verwendung der in [Abschnitt 4.2](#) aufgeführten Chemikalien werden folgende, im Kühlschrank bei +4 °C mindestens 3 Monate haltbare Lösungen hergestellt:

Interne Standard-Stammlösung: (10 mg Pentachlorbenzol/ml in *n*-Hexan):

In einen 5-ml-Messkolben werden ca. 50 mg Pentachlorbenzol eingewogen, mit *n*-Hexan zur Marke aufgefüllt und geschüttelt.

Interne Standard-Lösung: (50 µg Pentachlorbenzol/ml in *n*-Hexan):

Durch Verdünnungen der internen Standard-Stammlösung wird die Interne Standard-Lösung hergestellt. Dazu werden 10 µl der Pentachlorbenzol-Stammlösung in einen 2-ml-Messkolben mit einer Vorlage von *n*-Hexan überführt, bis zur Marke mit *n*-Hexan aufgefüllt und geschüttelt.

Stammlösung Kalibrierung: (je 1 µg PCB/ml in *n*-Hexan):

In einen 5-ml-Messkolben, in dem ca. 1,5 ml *n*-Hexan vorgelegt ist, werden mit einer Kolbenhubpipette 50 µl des PCB 47-Standards in Isooctan und jeweils 150 µl der beiden anderen PCB-Standards zugegeben, mit *n*-Hexan bis zur Marke aufgefüllt und geschüttelt.

Stammlösung Kontrolle: (je 600 ng PCB/ml in *n*-Hexan):

In einen 5-ml-Messkolben, in dem ca. 1,5 ml *n*-Hexan vorgelegt ist, werden mit einer Kolbenhubpipette 30 µl des PCB 47-Standards in Isooctan und je 90 µl der beiden anderen PCB-Standards zugegeben, mit *n*-Hexan bis zur Marke aufgefüllt und geschüttelt.

4.4 Kalibrierstandards

Ausgehend von der Stammlösung Kalibrierung werden durch Verdünnung die Kalibrierlösungen hergestellt. Dazu wird je in einem 2-ml-Messkolben *n*-Hexan vorgelegt und die in [Tabelle 2](#) angegebenen Volumina der Stammlösung Kalibrierung zudosiert. Danach werden die Messkolben jeweils bis zur Marke mit *n*-Hexan aufgefüllt. Anschließend werden je 2 µl der Internen Standard-Lösung mit einer entsprechenden Mikroliterspritze zugegeben und die Messkolben geschüttelt.

Die Kalibrierlösungen sind vor jeder Kalibrierung frisch anzusetzen.

Tab. 2 Herstellung und Konzentrationen der Kalibrierlösungen

Volumen der Stammlösung Kalibrierung [µl]	Massenkonzentration [ng/ml]		
	PCB 47	PCB 51	PCB 68
20	10,0	10,5	10,5
45	22,5	23,6	23,6
70	35,0	36,8	36,8
95	47,5	49,9	49,9
120	60,0	63,0	63,0

4.5 Kontrolllösung

Arbeitstäglich ist eine Kontrolllösung, deren Konzentration im mittleren Arbeitsbereich liegt, in Dreifachbestimmung unter den in [Abschnitt 6](#) angegebenen Bedingungen zu analysieren. Diese wird wie folgt hergestellt:

Kontrolllösung: (je 75 ng PCB/ml in *n*-Hexan):

In einen 5-ml-Messkolben, in dem ca. 1,5 ml *n*-Hexan vorgelegt sind, werden mit einer Kolbenhubpipette 625 µl der Stammlösung Kontrolle überführt, mit *n*-Hexan zur Marke aufgefüllt und geschüttelt. Die Lösung wird in Autosamplergläschen gefüllt und für die arbeitstägliche Überprüfung im Kühlschrank aufbewahrt.

5 Probenahme und Probenaufbereitung

5.1 Vorbehandlung der Probenträger

Als Probenträger wird ein Quarzglasröhrchen mit ca. 600 mg Florisil befüllt, an beiden Enden mit silanisierter Quarzglaswolle stabilisiert und mit einem PTFE-Ring abgesichert. Vor der Probenahme werden Florisil-Röhrchen mit 2 µl Interner Standard-Lösung (Pentachlorbenzol) belegt und zur Beseitigung des Lösemittels für 15 Minuten Luft mit einem Volumenstrom von 1 l/min über das Röhrchen gesaugt. Das Röhrchen wird an beiden Enden mit Kunststoffkappen verschlossen und die einzuhaltende Probenahmerichtung mit einem Pfeil markiert.

Werden zusätzlich Glasfaserfilter verwendet, so werden diese nicht mit einem internen Standard belegt.

5.2 Probenahme

Die Probenahme kann sowohl ortsfest als auch personengetragen erfolgen. Bei personengetragener Probenahme erfolgt diese im Atembereich. Es ist darauf zu achten, dass die Öffnung des Sammelkopfes frei zugänglich ist.

Für die Probenahme werden geeignete durchflussstabilisierte Pumpen eingesetzt. Mithilfe eines repräsentativen Probenträgers als Vorwiderstand wird der Volumenstrom auf 1 l/min (60 l/h) eingestellt.

Unmittelbar vor der Probenahme werden die Kunststoffkappen vom Florisil-Röhrchen entfernt und dieses in Pfeilrichtung mit der Pumpe verbunden. Die andere Seite des Röhrchens wird mit einem Silikonschlauch mit dem Probenahmekopf GGP-Mini verbunden. Die empfohlene Probenahmedauer beträgt 4 Stunden. Bei dieser Probenahmedauer entspricht dies einem Probeluftvolumen von 240 l. Die für die Bestimmung der Luftkonzentration wichtigen Parameter (Probeluftvolumen, Temperatur, Luftdruck und relative Luftfeuchte) werden im Probenahmeprotokoll vermerkt.

Unmittelbar nach der Probenahme wird das Röhrchen mit den Kunststoffkappen wieder verschlossen. Der Ansaugkegel des GGP-Mini wird aufgeschraubt und der Glasfaserfilter mit Hilfe einer Pinzette in ein 10-ml-Schraubdeckelgläschen überführt, welches anschließend verschlossen wird.

Nach der Probenahme ist der Volumenstrom auf Konstanz zu überprüfen. Ist die Abweichung vom eingestellten Volumenstrom $\geq 5\%$, wird empfohlen, die Messung zu wiederholen. Die luftdicht verschlossenen Probenträger werden bei Raumtemperatur ins Labor transportiert und dort bis zur Aufbereitung verschlossen gelagert.

5.3 Probenaufbereitung

Der beaufschlagte Florisil-Probenträger wird geöffnet. Die vordere Quarzfaserwolle sowie das gesamte Florisil werden in ein 10-ml-Schraubdeckelgläschen überführt. Das Gläschen wird mit 2 ml *n*-Hexan befüllt und für 30 min im beheizten Ultraschallbad bei 40 °C extrahiert. Das Extrakt wird mittels PTFE-Spritzenvorsatzfilter abfiltriert, in ein Autosamplergläschen überführt und gaschromatographisch analysiert.

Wird zur Erfassung der möglicherweise vorliegenden partikelförmigen Phase zusätzlich ein Glasfaserfilter mit beaufschlagt, wird mit diesem analog dem Florisil-Röhrchen verfahren. Dazu wird das Transportgefäß geöffnet und nach Zugabe von 2 ml *n*-Hexan werden zusätzlich 2 µl der Internen Standard-Lösung zudosiert, das Gläschen geschlossen und im Ultraschallbad wie oben beschrieben behandelt.

6 Instrumentelle Arbeitsbedingungen

Gerät:	Gaschromatograph Autosystem XL3, mit ECD und automatischem Probengeber, Fa. PerkinElmer LAS (Germany) GmbH	
Trennsäule:	Stationäre Phase:	Rxi-5 Sil-MS
	Länge:	60 m
	Innendurchmesser:	0,25 mm
	Filmdicke:	1 µm
Injektionsvolumen:	1 µl	
Injektortemperatur:	230 °C	
Detektor:	ECD mit Ni-63-Folie (555 MBq)	
Detektortemperatur:	360 °C	

Ofenprogramm:	Anfangstemperatur 150 °C 15 °C/min auf 260 °C aufheizen; 13 min halten
Trägergas:	Helium 5.0
Säulenfluss:	2 ml/min
Split:	10 ml/min

7 Analytische Bestimmung

Mit Hilfe eines Autosamplers werden 1 µl der aufgearbeiteten Probe in den Gaschromatographen injiziert und unter den in [Abschnitt 6](#) angegebenen Bedingungen analysiert.

Liegen die ermittelten Konzentrationen oberhalb des Kalibrierbereiches, so wird von der Messprobe eine geeignete Verdünnung in *n*-Hexan angesetzt und diese nochmals analysiert.

8 Kalibrierung

Zur Erstellung der Kalibrierfunktionen werden die in [Abschnitt 4.4](#) beschriebenen Kalibrierlösungen verwendet.

Von den Kalibrierlösungen werden jeweils 1 µl injiziert und analog den Probelösungen analysiert. Die Quotienten der ermittelten Peakflächen von PCB und internem Standard werden gegen die jeweiligen Konzentrationen des PCB aufgetragen. Die Kalibrierfunktion ist über den untersuchten Konzentrationsbereich linear.

Zur Überprüfung der Kalibrierfunktion ist arbeitstäglich die Kontrolllösung zu analysieren. Die Kalibrierung ist neu zu erstellen, wenn die analytischen Bedingungen sich ändern oder die Qualitätskontrolle dazu Anlass gibt.

9 Berechnung des Analyseergebnisses

Die Berechnung der Konzentration in der Luft am Arbeitsplatz erfolgt mithilfe der von der Datenauswerteeinheit ermittelten Masse an PCB pro Probenträger X_i . Daraus wird unter Berücksichtigung des Probeluftvolumens V die Konzentration in der Luft am Arbeitsplatz nach [Gleichung 1](#) berechnet:

$$\rho_i = \frac{X_i}{V \times \eta} \quad (1)$$

Zur Umrechnung auf 20 °C und 1013 hPa gilt [Gleichung 2](#):

$$\rho_{i,0} = \rho_{i,0} \times \frac{273 + t_a}{293} \times \frac{1013}{p_a} \quad (2)$$

Es bedeuten:

ρ_i	Massenkonzentration der jeweiligen Substanz in der Luftprobe in µg/m ³ bezogen auf t_a und p_a
$\rho_{i,0}$	Massenkonzentration der jeweiligen Substanz in der Luftprobe in µg/m ³ bezogen auf 20 °C und 1013 hPa
X_i	Masse des jeweiligen Substanz in der Analysenprobe in ng
V	Probeluftvolumen in l (ermittelt aus Volumenstrom und Probenahmedauer)
η	Wiederfindung

- t_a Temperatur während der Probenahme in °C
 p_a Luftdruck während der Probenahme in hPa

10 Beurteilung des Verfahrens

Die Kenndaten der Methode wurden nach Maßgabe der DIN EN 482 (DIN 2021 a), ISO 20581 (DIN 2016) und DIN EN ISO 22065 (DIN 2021 b) ermittelt. Nachweis- und Bestimmungsgrenze wurden nach DIN 32645 (DIN 2008) mittels der Leerwertmethode berechnet. Der doppelte Grenzwert konnte in diesem Fall nicht abgedeckt werden, da für die Validierung nur verdünnte Standards und keine Reinsubstanzen zur Verfügung standen.

10.1 Präzision, Wiederfindung und erweiterte Messunsicherheit

Zur Ermittlung der Verfahrenskenndaten wurden die Florisil-Probenräger wie unter Abschnitt 5.1 beschrieben vorbereitet und mit einer Dotierlösung belegt, sodass PCB-Belegungsmassen von 38 ng bis 149 ng resultieren. Dies entspricht unter der Annahme von 240 l Probeluftvolumen und 2,0 ml Extraktionsvolumen einem Konzentrationsbereich von 0,16 bis 0,62 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Durch die dotierten Probenräger wurde für 4 Stunden konditionierte Luft mit einem Volumenstrom von 1 l/min aus einer dynamischen Prüfgasstrecke gesaugt.

Die Versuche zur Präzision und Wiederfindung wurden bei einer relativen Luftfeuchte von ca. 40 % durchgeführt. Die Analyse der Proben erfolgte wie in den Abschnitten 5 und 6 beschrieben.

Im Rahmen der Bestimmung der Wiederfindung wurden bei jedem Versuch sechs Probenräger belegt, die daraus ermittelten Variationskoeffizienten sowie die daraus berechneten erweiterten Messunsicherheiten können Tabelle 3 entnommen werden. Die Berechnung erfolgte nach Vorgaben der DIN EN ISO 22065 (DIN 2021 b) unter Verwendung der IFA-Software – Berechnung der erweiterten Messunsicherheit (IFA o.J.).

Tab. 3 Wiederfindungen (η), relative Standardabweichungen (s) und erweiterte Messunsicherheiten (U) nach DIN EN 482 (DIN 2021 a) und ISO 20581 (DIN 2016) für verschiedene Konzentrationsbereiche

Stoff	Konzentration ^{a)} [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	η [%]	s [%]	U [%]
PCB 47	0,16	93	1,1	21,5
	0,31	91	3,1	21,6
	0,62	90	4,1	21,8
PCB 51	0,16	93	5,0	23,5
	0,31	91	7,2	23,9
	0,62	91	5,3	23,5
PCB 68	0,16	96	4,8	23,2
	0,31	100	3,5	22,7
	0,62	96	2,9	23,0

^{a)} für eine vierstündige Probenahme bei einem Volumenstrom von 1 l/min

Die erweiterte Messunsicherheit wurde unter Abschätzung aller relevanten Einflussgrößen ermittelt. Die Ergebnisunsicherheit umfasst zwei wesentliche Beiträge, die Unsicherheitskomponenten der Probenahme und der Analyse.

Die Kombination aller Unsicherheitsbeiträge führt zu konzentrationsabhängigen kombinierten Messunsicherheiten des Gesamtverfahrens. Durch Multiplikation mit dem Erweiterungsfaktor $k=2$ erhält man die in Tabelle 3 angegebenen Werte der erweiterten Messunsicherheit für das Gesamtverfahren.

10.2 Bestimmungsgrenze

Die Bestimmungsgrenze wurde nach der Leerwertmethode gemäß DIN 32654 (DIN 2008) ermittelt. Die Bestimmungsgrenzen für alle drei PCB beträgt 26 ng pro Probenträger absolut oder 0,11 µg/m³ für ein Probeluftvolumen von 240 Litern (1 l/min und 4 h Probenahme).

10.3 Einfluss der relativen Luftfeuchte

Der Einfluss der Luftfeuchte wurde bei Konzentrationen von 0,16 µg/m³ und 0,62 µg/m³ sowie relativen Luftfeuchten von ca. 20 und 80 % untersucht. Dabei wurde keine Abhängigkeit der Wiederfindung von der relativen Luftfeuchte festgestellt.

10.4 Kapazität des Probenahmesystems

Zur Bestimmung des Durchbruchverhaltens des eingesetzten Probenahmesystems wurden zwei Röhrchen in Serie geschaltet und 1,5 µg PCB 47 auf das vordere Röhrchen dotiert. Dies entspricht einer Konzentration von 5 µg/m³ bei einem Probeluftvolumen von 300 l, welches aus einer 5-stündigen Probenahme (empfohlene Probenahmedauer plus 1 Stunde) resultiert. Danach wurde konditionierte Luft (1 l/min) aus einer dynamischen Prüfgasstrecke durch die Anordnung gesaugt. Anschließend wurden beide Röhrchen getrennt voneinander aufgearbeitet und analysiert (siehe [Abschnitte 5 und 6](#)). Es konnte kein Durchbruch festgestellt werden.

10.5 Lagerfähigkeit

10.5.1 Lagerfähigkeit vor der Probenahme

Da die Probenträger vor der Probenahme mit der internen Standardlösung (Pentachlorbenzol) dotiert werden müssen, haben sie nur eine begrenzte Lagerfähigkeit von 14 Tagen. Diese wurden im Rahmen der Methodvalidierung abgesichert.

10.5.2 Lagerfähigkeit der beaufschlagten Probenträger

Zur Ermittlung der Lagerfähigkeit beaufschlagter Florisil-Röhrchen wurden jeweils neun Probenträger, wie unter [Abschnitt 10.1](#) beschrieben, entsprechend den beiden Konzentrationen von 0,16 µg/m³ und 0,62 µg/m³ dotiert und für vier Stunden Luft mit einem Volumenstrom von 1 l/min bei hoher Luftfeuchte (ca. 80 %) konditioniert. Die Proben wurden anschließend mit den Kappen verschlossen und bei Raumtemperatur gelagert. Anschließend wurden jeweils drei Sammelröhrchen gemäß den [Abschnitten 5, 6 und 7](#) nach einem Tag, einer und zwei Wochen aufgearbeitet und analysiert.

In diesem Zeitraum konnte kein Verlust an Analyten festgestellt werden.

10.6 Selektivität

Dieses Verfahren wurde entwickelt, um PCB zu erfassen, die bei der Herstellung von Silikonprodukten mit peroxidischer Vernetzung mit Bis(2,4-dichlorbenzoyl)peroxid entstehen können. Ein Chromatogramm mit dem internen Standard und den drei untersuchten PCB ist in [Abbildung 2](#) aufgeführt.

Bei PCB-haltigen Produkten, die aus anderen Quellen wie Transformatorölen stammen, handelt es sich um komplexe PCB-Gemische. Bei Vergleichen mit Aroclor-Gemischen zeigte sich, dass Störungen bei der Bestimmung der PCB 47, PCB 51 und PCB 68 nicht auszuschließen sind.

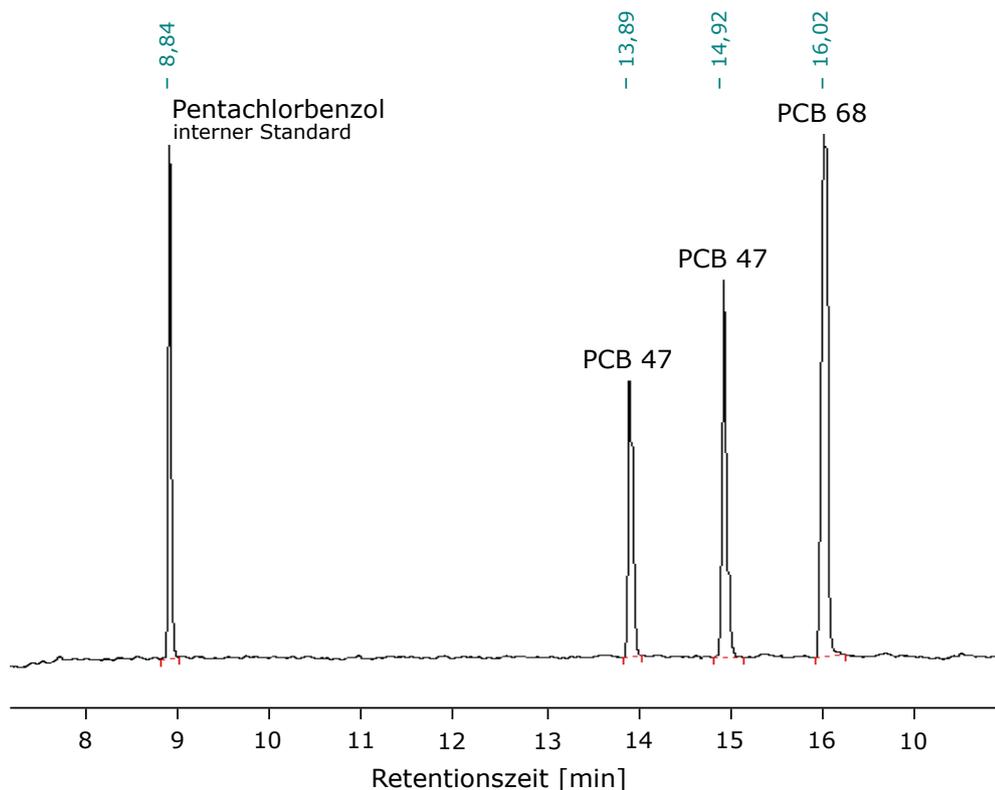


Abb. 2 Beispielchromatogramm für die gaschromatographische Trennung der drei polychlorierten Biphenyle PCB 47, PCB 51, PCB 68 und dem internen Standard Pentachlorobenzol

11 Diskussion

Das hier beschriebene Messverfahren ermöglicht die Bestimmung von PCB 47, PCB 51 und PCB 68 in der Luft am Arbeitsplatz in einem Konzentrationsbereich von 0,11 bis 0,62 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Es konnten keine negativen Einflüsse der Luftfeuchte (von bis zu 80 % rel.) auf die Messergebnisse und die Lagerstabilität nachgewiesen werden.

Grundsätzlich ist für PCB 47, PCB 51 und PCB 68 gemäß DIN EN ISO 23861 (DIN 2021 c) ein Probenahmesystem einzusetzen, das für Partikel- und Dampfgemische geeignet ist. Die Eignung des Messverfahrens wurde im Rahmen von Messungen bei der Herstellung von Silikonschläuchen und Dichtungsmaterialien überprüft. Hier wurde PCB 47 ausschließlich auf dem Florisil-Röhrchen nachgewiesen. Kann das Vorliegen einer partikelförmigen Phase nicht ausgeschlossen werden, so ist der beaufschlagte Glasfaserfilter ebenfalls zu analysieren.

Anmerkungen

Interessenkonflikte

Die in der Kommission etablierten Regelungen und Maßnahmen zur Vermeidung von Interessenkonflikten (www.dfg.de/mak/interessenkonflikte) stellen sicher, dass die Inhalte und Schlussfolgerungen der Publikation ausschließlich wissenschaftliche Aspekte berücksichtigen.

Literatur

- AGS (Ausschuss für Gefahrstoffe) (2022) Technische Regeln für Gefahrstoffe (TRGS 900). Arbeitsplatzgrenzwerte. Dortmund: BAuA. https://www.baua.de/DE/Angebote/Rechtstexte-und-Technische-Regeln/Regelwerk/TRGS/pdf/TRGS-900.pdf?__blob=publicationFile&v=4, abgerufen am 13 Okt 2022
- DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft), Hrsg (2022) MAK- und BAT-Werte-Liste 2022. Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen und Biologische Arbeitsstofftoleranzwerte. Ständige Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Mitteilung 58. Düsseldorf: German Medical Science. https://doi.org/10.34865/mbwl_2022_deu
- DIN (Deutsches Institut für Normung), Hrsg (2008) DIN 32645:2008-11. Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung. Berlin: Beuth. <https://doi.org/10.31030/1465413>
- DIN (Deutsches Institut für Normung), Hrsg (2016) ISO 20581:2016-11. Workplace air – General requirements for the performance of procedures for the measurement of chemical agents. Berlin: Beuth. <https://www.beuth.de/en/standard/iso-20581/265633964>, abgerufen am 22 Nov 2022
- DIN (Deutsches Institut für Normung), Hrsg (2021 a) DIN EN 482:2021-05. Exposition am Arbeitsplatz – Verfahren zur Bestimmung der Konzentration von chemischen Arbeitsstoffen – Grundlegende Anforderungen an die Leistungsfähigkeit; Deutsche Fassung EN 482:2021. Berlin: Beuth. <https://doi.org/10.31030/3211072>
- DIN (Deutsches Institut für Normung), Hrsg (2021 b) DIN EN 22065:2021-02. Luft am Arbeitsplatz – Gase und Dämpfe – Anforderungen an die Evaluierung von Messverfahren mit pumpenbetriebenen Probenahmeeinrichtungen (ISO 22065:2020); Deutsche Fassung EN ISO 22065:2020. Berlin: Beuth. <https://doi.org/10.31030/3048469>
- DIN (Deutsches Institut für Normung), Hrsg (2021 c) DIN EN ISO 23861:2021-10 – Entwurf. Luft am Arbeitsplatz – Als Mischung aus luftgetragenen Partikeln und Dampf vorliegender chemischer Arbeitsstoff – Anforderungen an die Bewertung von Messverfahren mit Sammlern (ISO/DIS 23861:2021); Deutsche und Englische Fassung prEN ISO 23861:2021. Berlin: Beuth. <https://doi.org/10.31030/3281633>
- Hombrecher K (2019) Untersuchungsbericht zur Immissionsbelastung von Nahrungspflanzen in Ennepetal. Recklinghausen: LANUV (Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen). https://www.lanuv.nrw.de/fileadmin/lanuv/luft/untersuchungsprogramme/Ennepetal/15_ENNEPETAL_Bericht2019_20-01-07.pdf, abgerufen am 23 Nov 2022
- IFA (Institut für Arbeitsmedizin der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung) (o.J.) Software: Berechnung der erweiterten Messunsicherheit. Version Gase und Dämpfe 3 Konzentrationen 6. <https://www.dguv.de/medien/ifa/de/prg/ghf/ghf-gase-und-daempfe.xmlsm>, abgerufen am 17 Aug 2022
- US EPA (US Environmental Protection Agency) (2022) CompTox Chemicals Dashboard. Predictions. <https://comptox.epa.gov/dashboard/predictions>, abgerufen am 23 Nov 2022