



**Medical Department**

8EHQ-0593-2747s  
Interoffice Memo

COMPANY SANITIZED

PUBLIC VERSION

February 25, 1993

89930000105  
8EHQ 922747

TO:

[Redacted]

FROM:

R. S. Waritz *RSW*  
Medical

93 MAY -4 AM 7:35

TSCA 8(e) NOTICE:  
8EHQ-0392-2747

Attached are several documents containing additional information regarding the subject TSCA 8(e) notice. Some of the information is proprietary and is appropriately stamped. A public version of the documents also is included. The answers to the six questions regarding proprietary information that were provided EPA with the original submission also apply to this supplemental submission.

These documents:

1. Correct some information in the original submission
2. Provide supplementary information
3. Contain a list of the questions Hercules staff had about the pyrolysis studies, and the answers from the contract laboratory
4. In some cases are duplicates of documents submitted originally. However, the attached copies were made from original documents rather than FAX copies and are much more legible than those previously submitted.
5. Include a summary of the studies carried out to evaluate the toxicity of the dioxin that can be formed from 2,6-dichloro-4-tert. octyl phenol, relative to the toxicity of TCDD.

Attachment D to the original submission letter (January 30, 1992) showed the structures of two isomeric dioxins that we believed could be formed from 2,6-dichloro-4-*tert*-octyl-phenol (DCOP). Isomer 1 almost certainly would never be formed from DCOP in the usual way that dioxins are made from *ortho* halo phenols. As indicated in the original submission letter, when synthesis of the two isomers was attempted, only Structure 2 could be made. Structure 1 should be ignored as a possible dioxin that would be formed from DCOP under usual earthly conditions.

We now have obtained clarification of the analytical procedure that was used by the contract laboratory in the pyrolysis studies. Two different analyses were carried out for the isomers at each level of halogenation of the dioxin molecule. In the first procedure, all isomers and congeners containing the 2,3,7,8 chlorination set were individually analyzed for. In the second procedure, all isomers at each level of chlorination were determined as a group. The results of this second procedure were reported as the "summe" of all isomers at that level of chlorination, in the laboratory's report. Thus, the "summe" concentration always will be greater than the total of the individual specified concentrations (See p 2 of Attachment I to this letter). In conformity with the ITEF ground rules, the ITEF for the "summe" numbers is zero, and only the ITEF values for the specified isomers are used to calculate the ITEQ for a material (see Section 3 of Attachment IV).

In the report from the contract laboratory that accompanied the original submission for this 8(e) file, the laboratory indicated that the pyrolysis of "Hausmüll" had been carried out at 800°C. In their January letter, they indicated that the pyrolysis temperature was 600°C. They have since verified that 600°C is correct (see Attachments I and VI). They also supplied the ITEQ for "Hausmüll," its composition, and its scientific status (see Attachment I). As can now be seen in Attachment VII, under conditions most favorable to dioxin formation (600°C), hausmüll generated over four times as much weight of TCDD-related material/kg (22,566 ng) as did an equal weight of a molding containing DCOP (<5475ng) when both were heated under the same conditions. The ITEQ for the hausmüll pyrolysis products also was over twice as great as that of the same weight of a component molding pyrolyzed under the same conditions.

Attachment II is a list of questions Hercules asked the contract laboratory about the pyrolysis studies. Attachment III contains their answers.

The toxicological insignificance of the concentrations of the chlorinated dioxin and furan pyrolysis products of DCOP and of the composite material is further shown when the amounts of the toxicologically important isomers found after pyrolysis at 800°C are compared with their LOQ values in 40 CFR 766. This comparison is made in Attachment VIII of this letter.

G. L. McCallister

-3-

February 25, 1993

The concentrations at 800°C were used for comparison, because this temperature was closest to the usual incinerator design temperature of 1,000°C. (After passing through a peak at 500-700°C, dioxin generation decreases with temperature, so the amount of dioxin expected from incineration at expected conditions would be even less than the insignificant amount reported here.)

In the January 30, 1992, original submission of this 8(e) notice, it was stated that EPA Method 1613 was used for the pyrolyses and the chlorinated dioxin analyses. We now have been informed that the actual method used was that reported in Merz, W., *et al.* (1986), *Fresenius Zeitschrift für analytische Chemie*, 325, 449-460. A copy is attached in Attachment IV. I don't know if this method is the same as EPA Method 1613. Perhaps the EPA scientists will know. Clean-up of the pyrolysate was by VDI (German Society of Engineers) Method 3499. A copy of this method also is included in Attachment IV. Attachment IV also contains the ITEF values used to calculate the TEQ values for the pyrolysis studies and the analytical characterization of DCDD.

Attachment V contains good copies of the tables of analytical results of the pyrolysis studies carried out on composite, Hausmüll and DCOP submitted with the original notification. We also have over 160 pages of copies of the strip chart recordings associated with the TCDD and TCDF analyses of the pyrolysis products. I don't believe these contribute anything to this notice. However, if EPA feels they are important to them, copies can be forwarded. Attachment IX contains a summary of the tests carried out on the dioxin formed from DCOP to investigate any possible TCDD-like activity it might have. The multiples of the TCDD effective dose that were used are shown. No TCDD-like activity was seen in any of these studies. Full copies of the reports on the immunotoxicity studies carried out on the dioxin from DCOP also are available if desired. They recently were submitted to EPA for the file on PMN P92.1101.

RSW/elm  
Attachments  
EPA8e193.04

**TABLE OF CONTENTS**

<b><u>Attachment</u></b>	<b><u>History</u></b>	<b><u>Contents</u></b>
I	New	Identification of Hausmüll and its ITEQ. Answers to some questions.
II	New	Questions about reports.
III	New	Answers to questions in Item II. Additional questions and answers.
IV	New	Pyrolysis procedure reference. Procedure for pyrolysate clean-up and analysis. ITEF values used. Characterization of DCDTD.
V	Old	Good copies of pyrolysis studies : w data for composite moldings, for DCOP, and for Hausmüll.
VI	New	Clarification of Hausmüll pyrolysis temp.
VII	Old	Updated Attachment B of initial submission
VIII	New	Comparison of LOQs with amounts of dioxin found in DCOP and composites.
IX	New	Summary of immunotoxicity tests on DCDTD.

public

92 MAY -11 AM 7:35



HERCULES INCORPORATED  
RECEIVED

MAY 26 1992

MEDICAL DEPARTMENT

Mr. Richard S. Waritz  
Manager Toxicology  
Hercules Inc.  
Hercules Plaza  
Wilmington, DE 19894, USA

10.05.92

Your letter from January 16, 1992

Dear Mr. Waritz,

according to the letter of  
answer your questions:

, I will

The "Household Refuse" is not a standard material supplied by a governmental agency. In a study in Germany the content of this waste was determined and we looked for a material which was similar to this. The composition is as following:

Raw Organic Material	15 %
Raw compost	20 %
Paper	10 %
Other Material	50 % (not defined)
Plastic	5 %

The data of the combustion experiment are from our archive. The material was not burned together with the component samples.

The burning conditions are the same as with the other samples, so you can compare this both results. The burning temperature was 600 °C.

The ITE<sup>a</sup> of the "Household Refuse" is 512 ng/kg. ITC 234/26/93

IRRELEVANT

The tables of amounts for the 400 °C and 800 °C pyrolysis have asterix before the HpCDF values. This means that the value is the detection limit of a single isomer and not of the sum. Sorry we forget the footnote.

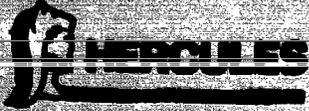
Page 2 to the letter of May 10, 1992  
to Mr. Waritz, Hercules Inc.

The sum TCDD means all TCDD. If we calculate the BGA/USA and ITEF numbers, we subtract the 2,3,7,8-TCDD from the sum and multiply then this value with the toxicity equivalent factor.

If you need further informations please contact us.

With kind regards





Hercules BV  
Verkeertse 6  
M.A.A. BUNKMAN  
P.O. Box 5022  
2280 NV Rijswijk  
The Netherlands  
Phone: +31-70-31  
fax : +31-70-

# Hercules and Quality

**Normal Priority** 11 pages, including this page

**Fax cover page**

**Date:** 22 July 1992

**Fax no.:** 07-1-302-594.7097

**To :** Dick Waritz

**Mod/2441 KE**

**C.C.:**

**From:**

**Regulatory Services and Patents**

**Re :** questions and answers

**Ref :**

### MESSAGE

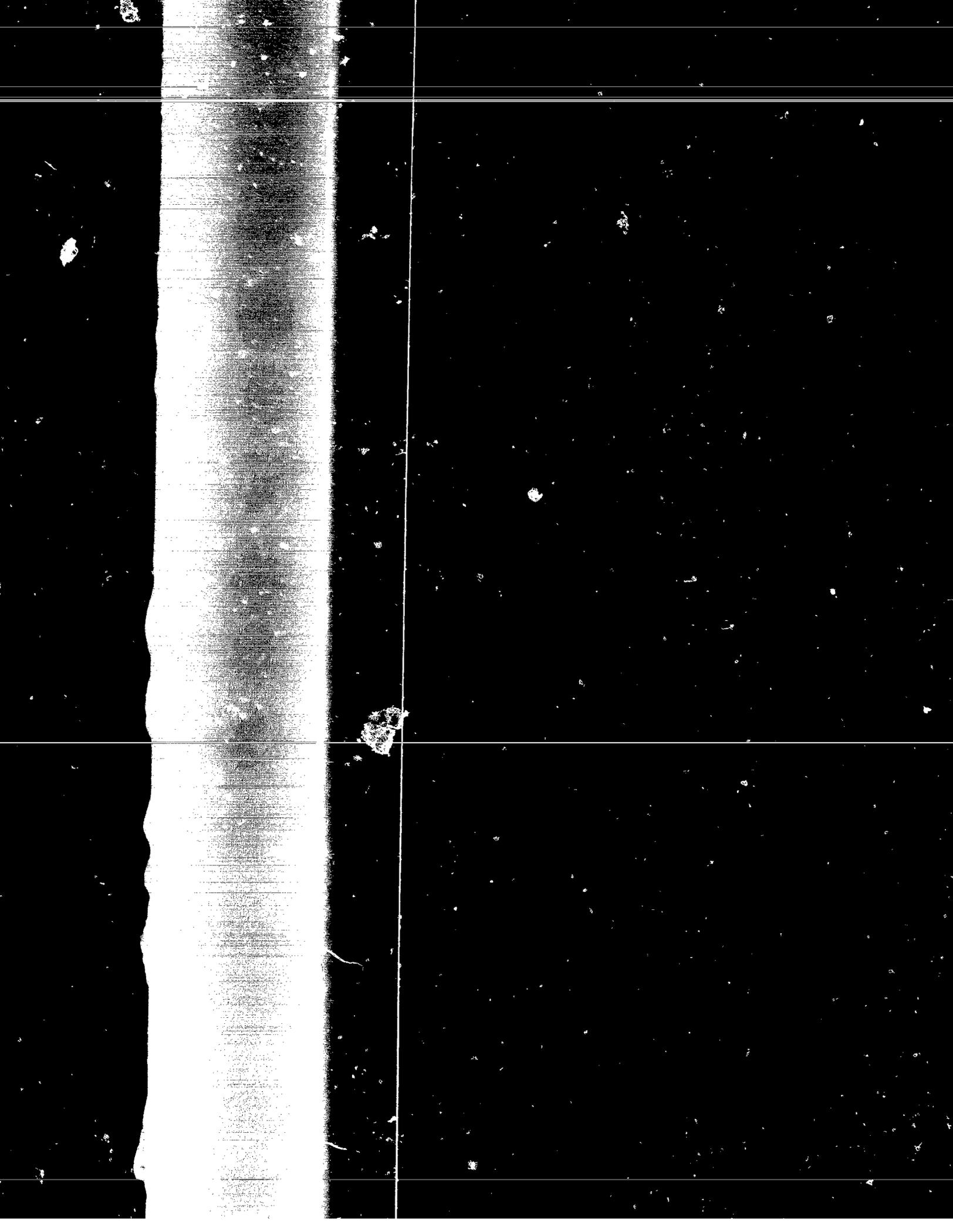
Dick I hereby send you copies of the questions and answers, please destroy all other copies. A hardcopy will be sent to you together with good copies of the reports this Friday. Please note that the reports do NOT contain all GC/MS-chromatograms that has. Only the relevant spectra are given. This confused me at the time and gave rise to questions from my side. You should make this clear to the authorities if you are going to give copies to them.

Counting in English is pretty hard for me, so there is no question C 11. In the visit report you see that I did my homework and the answer to C12 is given in answer C11. Confused? You won't be after the next episode of

Have a nice day,

HERCULES INCORPORATED  
RECEIVED

JUL 22 1992





Memo

May 8, 1992

Re : Dioxin analyses for  
Ref : your reports re.

Dear

The research has performed for  
was for  
Hercules. I have been asked to monitor your reports for this project. While  
studying the reports several questions arose which need clarification. The  
reports are titled:

- A. Untersuchung auf polychlorierte Dibenzodioxine und polychlorierte  
Dibenzofurane.
- B. 2. Bericht zur Bestimmung von alkyl-substituierten polychlorierten  
Dibenzodioxinen in Kunststoff.
- C. 3. Bericht zur Bestimmung von alkyl-substituierten polychlorierten  
Dibenzodioxinen in Dichloroethylphenol.

I would be pleased if you could answer or give comment to the questions I have  
and points which are not clear to me. May I also remind you of the questions  
that have been asked by Dr. Waritz. These questions will be repeated at the  
end of this letter.

HERCULES INCORPORATED  
RECEIVED

JUL 22 1992

92 013/02

MEDICAL DEPARTMENT

10

My questions are as follows:

A. Untersuchung auf PCDD/F

1. Were the experiments conducted under GLP? Please give GLP and/or QA statement.
2. Samples have been burnt to establish whether dioxins will form. What method has been used and how were the combustion gases sampled? Please give a summary of the method and a reference.
3. What clean up method has been used for the samples? A summary of the method and a reference should suffice.
4. What (internal) standards have been used and at what levels? What was their recovery?
5. What GC/MS status has been used and at what conditions. What GC-column was used (type, length, internal diameter, plate number, etc.) and what carrier gas was used. What was the resolution of the mass spectrometer.
6. Please give a listing of the masses at which the MS was set and with what congener that mass relates.
7. Please give a chromatogram with the total ion current.
8. What is the absolute and relative detection limit for the standard(s)? And what for the compounds of the sample?
9. What criteria were applied to establish whether a peak can be assigned to a PCDD/F congener?

Irrelevant

12. I assume that the mentioned I-TEF for ... should read TEQ? I-TEF standing for 'International - Toxicity Equivalent Factor', a dimensionless number, and TEQ standing for 'Toxicity Equivalent Quantity', which dimension is concentration.

B. 2. Bericht

1. Were the experiments conducted under GLP. Please give GLP and/or QA statement.
2. Samples have been burnt to establish whether dioxins are formed. What method has been used and how were the combustion gases sampled? Please give a summary of the method and a reference.
3. What clean up method has been used for the samples? Please give a summary of the method and a reference.

4. Was the standard, i.e. 1,9-dichloro-3,7-di-t-octyldibenzo-p-dioxin, submitted to a clean up? If so, what was the recovery?
5. What GC/MS apparatus has been used and at what conditions? What GC-column was used (length, internal diameter, plate number, etc.) and what carrier gas was used? What was the resolution of the mass spectrometer?
6. Why was a polar GC-column used, i.e. an SP-2332 column? It is well known that an apolar column, e.g. a DB-5 column, gives a better signal to noise ratio (up to a factor 10, depending on the congener). By lack of reference compounds it is impossible to assign a peak to a specific isomer and thus a group analysis would be preferred over a congener specific analysis. Please comment.

Which masses have been detected for which isomer? Please give a listing.

Example 1: for H7CDF the masses 412 and 414 have been chosen for detection. These masses have relative intensities of 53 % and 17 %, resp. Masses 408 and 410 have relative intensities of 100 and 97 %, resp.

Example 2: masses 468 and 470 are detected. Is that for  $^{13}\text{C}_{12}$ -OCDF? If so, 468 has a relative intensity of 0.005 % and 470 is no mass fragment of this congener at all.

These examples are no exceptions. It looks as if in most cases the wrong masses have been chosen. I assume that this is not the case. The listing should clarify things.

8. Please give a chromatogram with the total ion current.
9. What is the absolute and relative detection limit for the standard? And what for the compounds from the sample?
10. What criteria were applied to establish whether a peak can be assigned to an alkylated-chlorinated dioxin?
11. A mass spectrum and a chromatogram in selected ion monitoring of the standard is missing in the report. Could you please provide us with one?

### C. 3. Bericht

1. Were the experiments conducted under GLP? Please give GLP and/or QA statement.
2. What clean up method has been used for the samples? Please give a summary of the method and a reference.
3. What (internal) standards have been used and at what levels? What was their recovery?

4. What GC/MS apparatus has been used and at what conditions? What GC-column was used (length, internal diameter, plate number, etc.) and what carrier gas was used? What was the resolution of the mass spectrometer?
5. Which masses have been detected for which congener/isomer? Please give a listing.
6. Please give a chromatogram with the total ion current.
7. What is the absolute and relative detection limit for the standard(s)? And what for the compounds of the sample?
8. What criteria were applied to establish whether a peak can be assigned to an alkylated-chlorinated dioxin and what criteria for PCDD/F?
9. On page 2 of the report a remark is made about high levels of tetra- to hexa-CDF and that they can be attributed to the congeners without a 2,3,7,8-substitution pattern and are listed below that remark. However, it looks as if the last congener in that list has a 2,3,7,8-substitution pattern. Is this a typing error?
10. The chromatograms of the internal  $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD/F seem to be missing in the report. Would that become clear from the listing asked for in question 5?
12. Please give a table with BGA/UBA-TEF and i-TEF which have been used.

Dr. Waritz' questions are:

1. Is the 'household refuse' a standard material supplied by a governmental agency, a trade association, or a standards organization?
2. What is its composition?
3. Was it pyrolyzed concurrently with the Matton samples, or were the numbers obtained from an archive?
4. If the latter, how did the pyrolysis conditions compare with those for our test material? e.g., air flow, time of pyrolysis, time-to-temperature, weight of test sample per unit air-flow, etc.
5. What is the TEQ for 'household refuse'?
6. How long were the samples heated at the test temperature?

Irrelevant

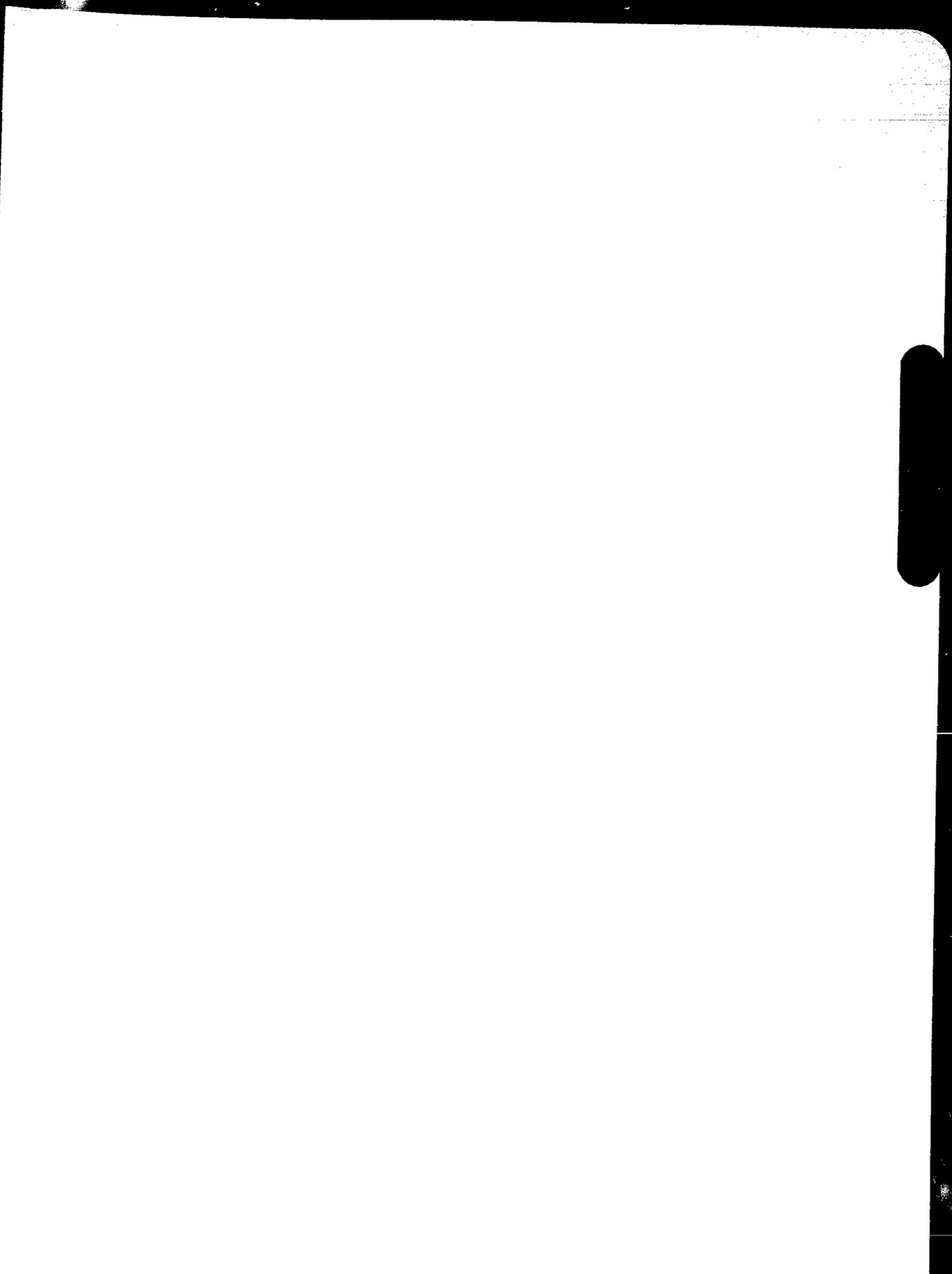


Page 5  
May 8 1992

9. In the report, the tables of amounts obtained for the 400 °C pyrolysis and 600 °C pyrolysis have an asterisk before the PCDF values. What is its significance? Is there a missing footnote?
10. In your report 'summe-TCDD' means all TCDD's including or excluding 2,3,7,8-TCDD?

I urgently ask you to answer these questions as soon as possible in writing. The additional information is essential for our evaluation and are needed in discussions with the national competent authorities.

Yours sincerely,  
Hercules B.V.



HERCULES INCORPORATED  
RECEIVED

AUG 10 1992

MEDICAL DEPARTMENT

Annex A from July 27, 1992 to the report

"Untersuchung auf polychlorierte Dibenzodioxine und polychlorierte Dibenzofurane"

Letter of Hercules from 08/05/92

The questions in the above mentioned letter will be answered as follows:

A1. The measurements were not carried out under GLP.

The measurements were carried out with internal standards. The results are correct.

A2. The combustion tests were carried out with the VCI-test apparatus manufactured by Heraeus GmbH in Hanau. Such combustion tests are performed on the basis of the publication of Merz et al., Fresenius Zeitschrift für analytische Chemie (1986) Bd. 325, S. 449.

After installation of a new, unused quartz combustion tube the oven of the VCI-unit is heated up to the combustion temperature, here 600 °C. For one hour the oven holds this temperature before the test starts. The gas flow directed through the unit is 400 ml/min of synthetical air.

The quantity of the material which has to be burnt (approx. 100 mg) is distributed in several quartz pots with an ID of 6 mm and a height of 10 mm. Via a special sluice the quartz pots are subsequently put into the pre-heated combustion tube at intervals of approx. 1 min. and the polymers are burnt.

The generated combustion gas and remainders are analysed together. The combustion remainders have sublimated or condensed as deposits on the glass wall of the connection tube between the sampling system and the combustion tube. The combustion gases are adsorbed to silica gel, the silica gel adsorption tube is connected to the combustion tube over the above mentioned connection tube. All parts are transmitted to a Soxhlet apparatus and then extracted with toluene.

A3. The method is described in guideline 3499 of the VDI (Association of German Engineers).

A4. The internal standards and the recovery rates after clean up are:

Substance	Recovery rate in %		
	Combustion temperature		
	400 °C	600 °C	800 °C
13C <sub>12</sub> -2,3,7,8-Tetra-CDD	51	50	83
13C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8-Penta-CDD	70	71	71
13C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8-Hexa-CDD	76	88	75
13C <sub>12</sub> -1,2,3,6,7,8-Hexa-CDD	76	95	82
13C <sub>12</sub> -1,2,3,4,6,7,8-Hepta-CDD	95	70	93
13C <sub>12</sub> -Octa-CDD	77	69	88
13C <sub>12</sub> -2,3,7,8-Tetra-CDF	63	52	83
13C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8-Penta-CDF	74	74	94
13C <sub>12</sub> -2,3,4,7,8-Penta-CDF	76	83	94
13C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8-Hexa-CDF	76	92	93
13C <sub>12</sub> -1,2,3,6,7,8-Hexa-CDF	80	99	80
13C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8,9-Hexa-CDF	86	105	100
13C <sub>12</sub> -2,3,4,6,7,8-Hexa-CDF	88	105	78
13C <sub>12</sub> -1,2,3,4,6,7,8-Hepta-CDF	82	67	82
13C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8,9-Hepta-CDF	90	66	125

The spiking level was 5 ng absolute for the Tetra- to Hepta-CDD and -CDF. For Octa-CDD the spiking level was 25 ng absolute.

Page 3 to Annex A  
July 27, 1992

A5. The conditions for measurements are as follows:

**Tetra- to Hexa-CDD/F:**

GC: HP 5890 with split/splitless injector  
Capillary column: 60 m SP-2331, 0.25 mm id,  
0.20  $\mu$ m film thickness  
Carrier gas: He  
Mass spectrometer: Fisons VG Autospec  
Resolution: 10000  
Transfer line: 250 °C  
Temperature program: 200 °C, 2 min. isotherm, 4 K/min to  
250 °C, 80 min. isotherm

**Hepta- to Octa-CDD/F:**

GC: Varian 3400 with split/splitless injector  
Capillary column: 60 m DB-5, 0.25 mm id,  
0.25  $\mu$ m film thickness  
Carrier gas: He  
Mass spectrometer: Finnigan MAT 9230  
Resolution: 5000  
Transfer line: 250 °C  
Temperature program: 200 °C, 2 min. isotherm, 6 K/min to  
290 °C, 40 min. isotherm

Injection volume: 1  $\mu$ l  
Solvent: Tetradecane

The resolution of the GC-column is tested by looking for the valley between the peaks of 2,3,7,8- and 2,3,4,8-Tetra-CDF.

Page 4 to Annex A  
July 27, 1992

A6. The masses at which the MS was set are as follows:

$^{13}\text{C}_{12}$ -Tetra-CDD:	331.9368, 333.9339
Tetra-CDD:	319.8965, 321.8937
$^{13}\text{C}_{12}$ -Tetra-CDF:	315.9419, 317.9389
Tetra-CDF:	303.9016, 305.8987
$^{13}\text{C}_{12}$ -Penta-CDD:	365.8978, 367.8949
Penta-CDD:	353.8576, 355.8547
$^{13}\text{C}_{12}$ -Penta-CDF:	349.9029, 351.9000
Penta-CDF:	339.8598, 341.8569
$^{13}\text{C}_{12}$ -Hexa-CDD:	401.8559, 403.8350
Hexa-CDD:	387.8186, 389.8157
$^{13}\text{C}_{12}$ -Hexa-CDF:	383.8639, 385.8610
Hexa-CDF:	366.9762, 371.9237, 373.9209
$^{13}\text{C}_{12}$ -Hepta-CDD:	435.8169, 437.8140
Hepta-CDD:	423.7767, 425.7737
$^{13}\text{C}_{12}$ -Hepta-CDF:	419.8220, 421.8191
Hepta-CDF:	405.7847, 409.7789
$^{13}\text{C}_{12}$ -Octa-CDD:	469.7750, 471.7750
Octa-CDD:	455.7801, 459.7349
$^{13}\text{C}_{12}$ -Octa-CDF:	453.7831, 455.7407
Octa-CDF:	439.7457, 443.7399

A7. No Total Ion Current was measured.

A8. The absolute detection limit of a TCDD-standard on a SP-2331 column at 3 times the noise level is 35 fg. The detection limits of the samples is 10 ng/kg for all congeners.

Page 5 to Annex A  
July 27, 1992

A9. A peak is assigned to be a dioxin when retention time and peak ratios are correct.

A11. See A10

A12. Toxicity Equivalents in this report means Toxicity Equivalent Quantity with the dimension ng/kg and not Toxicity Equivalent Factor.

Annex B from July 27, 1992 to the report

"Bericht zur Bestimmung von alkyl-substituierten polychlorierten Dibenzodioxine"

1. Bericht vom Oktober 1991
2. Bericht vom Dezember 1991

Letter of Hercules from 08/05/92

The questions in the above mentioned letter will be answered as follows:

- B1. The measurements were not carried out under GLP.

The measurements were carried out with internal standards. The results are correct.

- B2. The combustion tests were carried out with the VCI-test apparatus manufactured by Heraeus GmbH in Hanau. Such combustion tests are performed on the basis of the publication of Merz et al., Fresenius Zeitschrift für analytische Chemie (1986) Bd. 325, S. 449.

After installation of a new, unused quartz combustion tube the oven of the VCI-unit is heated up to the combustion temperature, here 600 °C. For one hour the oven holds this temperature before the test starts. The gas flow directed through the unit is 400 ml/min of synthetical air.

The quantity of the material which has to be burnt (approx. 100 mg) is distributed in several quartz pots with an ID of 6 mm and a height of 10 mm. Via a special sluice the quartz pots are subsequently put into the pre-heated combustion tube at intervals of approx. 1 min. and the polymers are burnt.

The generated combustion gas and remainders are analysed together. The combustion remainders have sublimated or condensed as deposits on the glass wall of the connection tube between the sampling system and the combustion tube. The combustion gases are adsorbed to silica gel, the silica gel adsorption tube is connected to the combustion tube over the above mentioned connection tube. All parts are transmitted to a Soxhlet apparatus and then extracted with toluene over night.

Page 2 to Annex B  
July 27, 1992

B3. The clean up steps are:

1. column with 25 g silica gel  
eluated with 100 ml n-hexane
2. column with 6 g Florisil  
eluated with 100 ml toluene/ether (85/15)
3. column with 5 g aluminium oxid  
eluated with 50 ml n-hexane/dichloromethane (98/2)  
and then with  
60 ml n-hexane/dichloromethane (50/50)

After a concentration step the material is brought in 25  $\mu$ l tetradecane.

The silica gel column has this arrangement:

quartz wool  
sea sand  
3 g silica gel  
15 g silica gel with 40 % sulfuric acid  
7 g silica gel  
sodium sulphate

B4. The internal standard was a mixture of 1,6-Dichloro-3,8-tertiaryoctylbenzodioxin and 1,9-Dichloro-3,7-tertiaryoctylbenzodioxin synthesized by Chemsyn Science Laboratories, Lenexa, Kansas, United States.

The data of this material you find in the enclosed data sheet.

This material was used to test the elution behaviour at the clean up steps.

The recovery rates are as follows:

1st clean up step:	97 %
2nd clean up step:	100 %
3rd clean up step:	97 %

Page 3 to Annex B  
July 27, 1992

B5. The conditions for measurements are as follows:

GC:	HP 5890 with split/splitless injector
Capillary column:	60 m SP-2331, 0.25 mm id, 0.20 $\mu$ m film thickness
Carrier gas:	He
Mass spectrometer:	Fisons VG Autospec
Resolution:	10000
Transfer line:	250 °C
Temperature program:	200 °C, 2 min. isotherm, 4 K/min to 250 °C, 80 min. isotherm

Injection volume:	1 $\mu$ l
Solvent:	Tetradecane

B6. The reason for using an SP-2331 was to analyze under exactly the same conditions as for the "dirty-17"-PCDD/F.

B7. The masses at which the MS was set are as follows:

Alkylated side chains		Formula	Masses for the MS
R <sub>1</sub> = C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	R <sub>2</sub> = C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	C <sub>28</sub> H <sub>37</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	510.1859, 512.1835
R <sub>1</sub> = C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	R <sub>2</sub> = C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>33</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	482.1546, 484.1521
R <sub>1</sub> = C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	R <sub>2</sub> = C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>29</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	454.1233, 456.1207
R <sub>1</sub> = C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	R <sub>2</sub> = C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>25</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	426.0920, 428.0894
R <sub>1</sub> = C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	R <sub>2</sub> = C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	398.0607, 400.0580
R <sub>1</sub> = C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	R <sub>2</sub> = C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	370.0294, 372.0267
R <sub>1</sub> = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	R <sub>2</sub> = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	341.9981, 343.9953
R <sub>1</sub> = CH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	313.9668, 315.9640
R <sub>1</sub> = CH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	327.9825, 329.9797
R <sub>1</sub> = C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	R <sub>2</sub> = C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	C <sub>28</sub> H <sub>36</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	544.1469, 546.1444
R <sub>1</sub> = C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	R <sub>2</sub> = C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>32</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	516.1156, 518.1130
R <sub>1</sub> = C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	R <sub>2</sub> = C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>28</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	488.0843, 490.0817
R <sub>1</sub> = C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	R <sub>2</sub> = C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	460.0530, 462.0503
R <sub>1</sub> = C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	R <sub>2</sub> = C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	432.0217, 434.0190
R <sub>1</sub> = C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	R <sub>2</sub> = C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	403.9904, 405.9877
R <sub>1</sub> = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	R <sub>2</sub> = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	375.9591, 377.9563
R <sub>1</sub> = CH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	347.9278, 349.9250
R <sub>1</sub> = CH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	361.9435, 363.9407
R <sub>1</sub> = C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	R <sub>2</sub> = C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	C <sub>28</sub> H <sub>35</sub> Cl <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	580.1053, 582.1028
R <sub>1</sub> = C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	R <sub>2</sub> = C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>31</sub> Cl <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	552.0740, 554.0714
R <sub>1</sub> = C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	R <sub>2</sub> = C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>27</sub> Cl <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	524.0427, 526.0400
R <sub>1</sub> = C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	R <sub>2</sub> = C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>23</sub> Cl <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	496.0113, 498.0086
R <sub>1</sub> = C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	R <sub>2</sub> = C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	467.9800, 469.9773
R <sub>1</sub> = C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	R <sub>2</sub> = C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	439.9487, 441.9459
R <sub>1</sub> = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	R <sub>2</sub> = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	411.9173, 413.9145
R <sub>1</sub> = CH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> = CH <sub>3</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	383.8860, 385.8832
R <sub>1</sub> = CH <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	397.9017, 399.8989

The masses for the dichlorinated, dialkylated Dibenzodioxins are reported.

Page 5 to Annex B  
July 27, 1992

B8. No Total Ion Current was measured.

B9. The absolute detection limit of a TCDD-standard on a SP-2331 column at 3 times the noise level is 35 fg. The detection limit of the standard is 100 fg.

B10. A peak is assigned to be a dioxin when retention time and peak ratios are correct. For the alkylated dioxins only the peak ratios had to be correct, so no reference substances exist.

B11. A mass spectrum of the standard is enclosed in the data sheet of the producer of the standard.

Annex C from July 27, 1992 to the report

"3. Bericht zur Bestimmung von alkyl-substituierten Dibenzodioxinen in  
Dichlorphenol"  
December 1991

Letter of Hercules from 08/05/92

The questions in the above mentioned letter will be answered as follows:

C1. The measurements were not carried out under GLP.

The measurements were carried out with internal standards. The results are correct.

C2. The method is described in guideline 3499 of the VDI (Association of German Engineers).

C3. The internal standards and the recovery rates after clean up are:

Substance	Recovery rate in %	
	Sample number	
	91TG082165	91TG082166
13C <sub>12</sub> -2,3,7,8-Tetra-CDD	99	92
13C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8-Penta-CDD	101	94
13C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8-Hexa-CDD	95	92
13C <sub>12</sub> -1,2,3,6,7,8-Hexa-CDD	90	84
13C <sub>12</sub> -1,2,3,4,6,7,8-Hepta-CDD	98	100
13C <sub>12</sub> -Octa-CDD	92	89
13C <sub>12</sub> -2,3,7,8-Tetra-CDF	99	92
13C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8-Penta-CDF	101	89
13C <sub>12</sub> -2,3,4,7,8-Penta-CDF	103	102
13C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8-Hexa-CDF	96	94
13C <sub>12</sub> -1,2,3,6,7,8-Hexa-CDF	94	90
13C <sub>12</sub> -1,2,3,7,8,9-Hexa-CDF	103	108
13C <sub>12</sub> -2,3,4,6,7,8-Hexa-CDF	104	107
13C <sub>12</sub> -1,2,3,4,6,7,8-Hepta-CDF	104	102
13C <sub>12</sub> -1,2,3,4,7,8,9-Hepta-CDF	102	95
13C <sub>12</sub> -Octa-CDF	92	85

Page 2 to Annex C  
July 27, 1992

The spiking level was 5 ng absolute for the Tetra- to Hepta-CDD and -CDF.  
For Octa-CDD the spiking level was 25 ng absolute, for OCDF 12.5 ng.

C4. The conditons for measurements are as follows:

Tetra- to Hexa-CDD/F:

GC: HP 5890 with split/splitless injector  
Capillary column: 60 m SP-2331, 0.25 mm id,  
0.20  $\mu$ m film thickness  
Carrier gas: He  
Mass spectrometer: Fisons VG Autospec  
Resolution: 10000  
Transfer line: 250 °C  
Temperature program: 200 °C, 2 min. isotherm, 4 K/min to  
250 °C, 80 min. isotherm

Hepta- to Octa-CDD/F:

GC: Varian 3400 with split/splitless injector  
Capillary column: 60 m DB-5, 0.25 mm id,  
0.25  $\mu$ m film thickness  
Carrier gas: He  
Mass spectrometer: Finnigan MAT 8230  
Resolution: 5000  
Transfer line: 250 °C  
Temperature program: 200 °C, 2 min. isotherm, 6 K/min to  
290 °C, 40 min. isotherm

Injection volume: 1  $\mu$ l  
Solvent: Tetradecane

The resolution of the GC-column is tested by looking for the valley between  
the peaks of 2,3,7,8- and 2,3,4,8-Tetra-CDF.

Page 3 to Annex C  
July 27, 1992

- C5. The masses at which the MS was set are reported in Annex A. For the alkylated dioxins the masses are documented in the reports and Annex B.
- C6. No Total Ion Current was measured.
- C7. The absolute detection limit of a TCDD-standard on a SP-2331 column at 3 times the noise level is 35 fg. The detection limits of the samples is 1 to 10 ng/kg for the different congeners.
- C8. A peak is assigned to be a dioxin when retention time and peak ratios are correct. For the alkylated dioxins only the peak ratios had to be correct, so no reference substances were available.
- C9. It was meant to say that most of the congeners are not 2,3,7,8-substituted.
- C10. Not all traces are given in the report.





Hercules NV  
Verkeertlaan 8  
Mail address:  
P.O. Box 5022  
3200 HV Rijswijk  
The Netherlands  
Phone: +31-70-  
fax : +31-70-

*Hercules and  
Quality*

Fax cover page

1 page, including this page

Date: 30 July 1992

Re : Dioxin analyses for

Ref : your fax dated 30 July 1992, this subject

**MESSAGE**

Dear : , thank you very much for the annexes you have sent me. I think the questions are answered adequately. I found only two minor points which need attention:

1. on page 2 of annex A: 2 congeners are lacking in the table, i.e.  $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-Hexa-CDD and  $^{13}\text{C}_{12}$ -Octa-CDF.
2. on page 1 to annex C: 1 congener is lacking in the table, i.e.  $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-Hexa-CDD

Further, I assume that the mentioned data sheet, with the mass spectrum of the standard, of the producer of the standard will be enclosed in the copy of the annexes which are sent by regular post.

Once more, I would like to thank you for your kind cooperation.

Yours sincerely,

RECEIVED  
14 AUG. 1992  
RIJSWIJK

Hercules BV

P.O. Box 5822

NL-2280 HV Rijswijk

10.08.92

Your Fax from 27/07/92

Dear

The answers to the questions in your fax from 27/07/92 are as follows:

The two congeners  $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-Hexa-CDD and  $^{13}\text{C}_{12}$ -Octa-CDF were not added to the first samples.

For the determination of PCDD and PCDF in the Dichlorophenol the  $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-Hexa-CDD was also not added. So recovery rates couldn't be determined.

Best regards

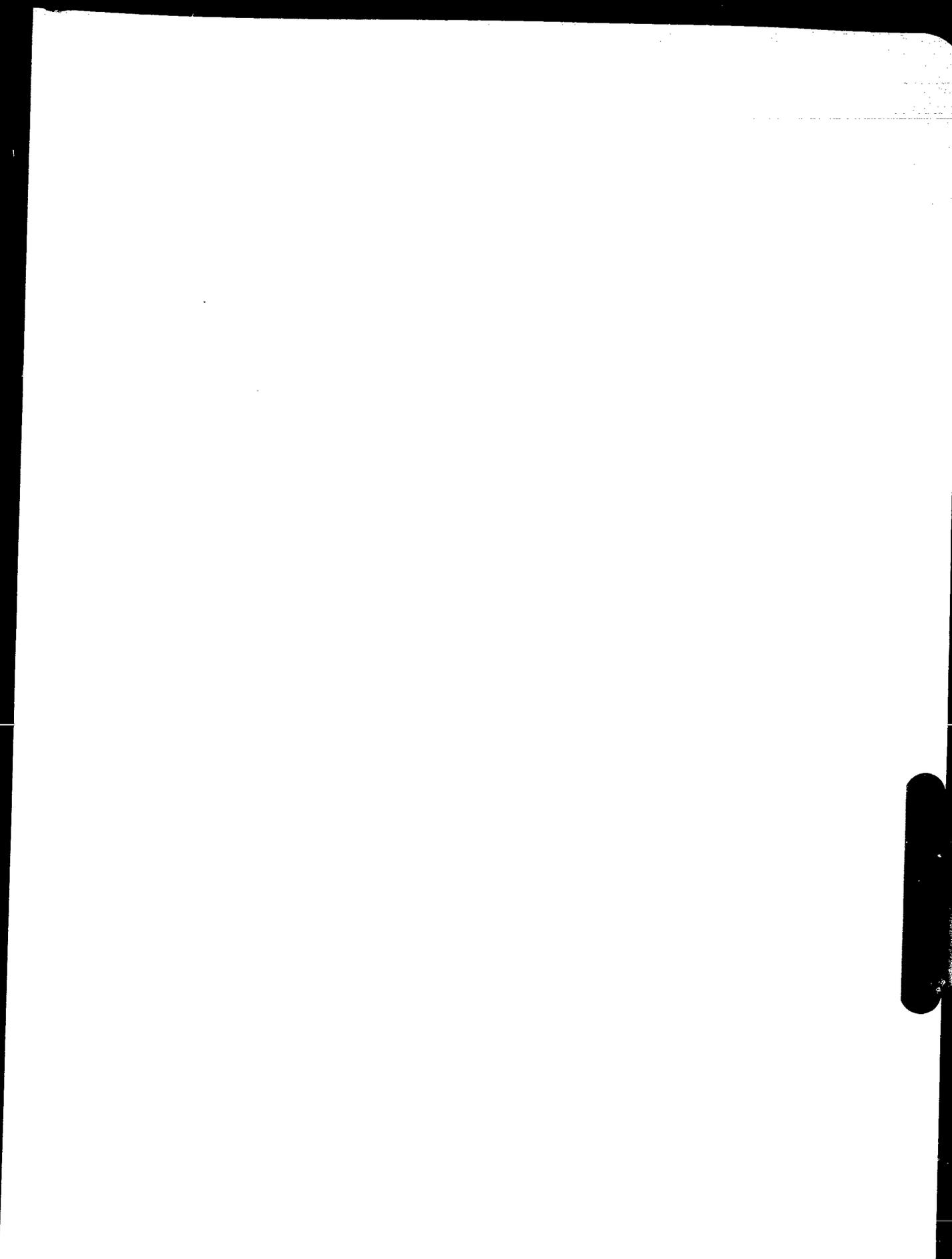
HERCULES INCORPORATED  
RECEIVED

JAN 26 1993

MEDICAL DEPARTMENT

ATTACHMENT IV  
PUBLIC COPY

11121



## Ein Verfahren zur Erzeugung und analytischen Charakterisierung von Brandgasen

W. Merz<sup>1</sup>, H.-J. Neu<sup>1</sup>, M. Kuck<sup>2</sup>, K. Winkler<sup>2</sup>, S. Gorbach<sup>3</sup> und H. Muffler<sup>3</sup>

<sup>1</sup> BASF AG, D-6700 Ludwigshafen, Bundesrepublik Deutschland

<sup>2</sup> Bayer AG, D-5090 Leverkusen, Bundesrepublik Deutschland

<sup>3</sup> Hoechst AG, D-6230 Frankfurt-Höchst, Bundesrepublik Deutschland

### A process for the generation and analytical characterization of gaseous combustion products

**Summary.** A process is described that allows substances to be burned under defined conditions, i.e. temperature, oxygen supply and residence time, and the fumes to be analyzed. Special allowance for sampling the fumes was made in designing the combustion apparatus. The method allows the fumes given off under defined and reproducible combustion conditions to be investigated. A complete picture of the substances that might be given off in the event of a real fire can then be obtained by varying the boundary conditions. The analytical results on five model substances in three independent laboratories agreed well with one another.

**Zusammenfassung.** Es wird ein Verfahren beschrieben, mit dessen Hilfe es möglich ist, Substanzen unter definierten Bedingungen bezüglich Temperatur, Sauerstoffangebot und Verweilzeit zu verbrennen und die entstehenden Brandgase analytisch zu erfassen. Die Verbrennungsapparatur wurde unter besonderer Berücksichtigung der Erfordernisse für die analytische Probenahme konzipiert. Das Verfahren erlaubt es, die unter definierten reproduzierbaren Verbrennungsbedingungen erzeugten Brandgase zu untersuchen und durch Variation der Randbedingungen ein Gesamtbild der bei einem realen Brand möglicherweise entstehenden Stoffe zu erhalten. In drei voneinander unabhängig arbeitenden Laboratorien wurden mit fünf Modellstoffen gut übereinstimmende Analyseergebnisse erhalten.

### Einführung

Das Interesse der Öffentlichkeit an der Frage, welche Substanzen bei der Verbrennung verschiedener Materialien unter bestimmten Bedingungen entstehen können, ist in der letzten Zeit stark angestiegen. Man möchte Informationen darüber haben, ob aus den beim Brand bestimmter Stoffe gebildeten Substanzen eine Gefährdung der Umgebung, sowohl im Verlauf des Brandes, als auch danach durch Niederschläge erwachsen kann. Die Information über die stoffliche Zusammensetzung und Menge der thermischen Zersetzungsprodukte kann durch analytische Untersuchung der mit geeigneten Apparaturen erzeugten Brandgase ermittelt werden.

Offprint requests to: Verband der Chemischen Industrie e. V., Herrn Dr. G. K., Postfach 111943, D-6000 Frankfurt/M., Bundesrepublik Deutschland

Es gibt mehrere Apparaturen zur Erzeugung von Brandgasen, u.a. die Apparatur nach DIN 53436, die hauptsächlich zur Ermittlung der akuten Toxizität von thermischen Zersetzungsprodukten im Tierversuch eingesetzt wird. Zur analytischen Charakterisierung dieser Zersetzungsprodukte wurde von einem Arbeitskreis der Firmen Bayer, ICI und Shell eine Apparatur entwickelt (BIS-Apparatur), mit der in der Vergangenheit umfangreiche Erfahrungen gesammelt wurden. Auf der Grundlage dieser Konzeption wurde eine Weiterentwicklung vorgenommen, die vor allem eine einfache Handhabung zum Ziele hatte und die Möglichkeit zur Automatisierung bietet.

Eine Arbeitsgruppe des Verbandes der Chemischen Industrie (VCI) befaßte sich mit der Aufgabe, ein Verfahren zur Untersuchung von Brandgasen zu entwickeln, bei dem die Teilschritte Brandgaserzeugung, Probenahme und Analyse aufeinander abgestimmt sind. Das Verfahren ermöglicht es, auf rationelle Weise den Verbrennungsvorgang selbst, wie auch die Untersuchung von thermischen Zersetzungsprodukten der verschiedensten Stoffe durchzuführen.

### Anforderungen an das Verfahren zur Herstellung und Analyse von thermischen Zersetzungsprodukten

Die bei einem Brand ablaufenden chemischen und physikalischen Vorgänge sind komplex und hängen stark von den äußeren Bedingungen ab. Diese werden durch Sauerstoffangebot, Temperatur und Verweilzeit bestimmt. Je nach den Randbedingungen, unter denen der Brand abläuft, entstehen thermische Zersetzungsprodukte in unterschiedlicher Art und Menge. Die unter bestimmten Bedingungen erzeugten thermischen Zersetzungsprodukte sind jeweils nur für diesen Brandzustand repräsentativ.

Die Vielfalt der bei einem realen Brand gleichzeitig vorhandenen unterschiedlichen Randbedingungen läßt sich in den Maßstäben einer Labor-Apparatur praktisch nicht realitätsgetreu simulieren. Zwar ist es möglich, in einer entsprechend groß dimensionierten Kammer mit einer größeren Substanzmenge einem „Freibrand“ ähnliche Bedingungen zu schaffen, es ist jedoch sehr schwierig, die sich bildenden Brandprodukte, die sich z.T. an den Wänden der Apparatur niederschlagen, für eine nachfolgende Analytik zu gewinnen. Andererseits ist die Nachweisstärke moderner Analyseverfahren so hoch, daß es nicht notwendig ist, große Substanzmengen zu verbrennen. Für die Probenahme ist dies von Vorteil, weil zur Verbrennung kleiner Substanzmengen auch nur relativ kleine Luftströme angewandt werden müssen, für die geeignete Probenahmetechniken zur Verfügung stehen.

## Original papers

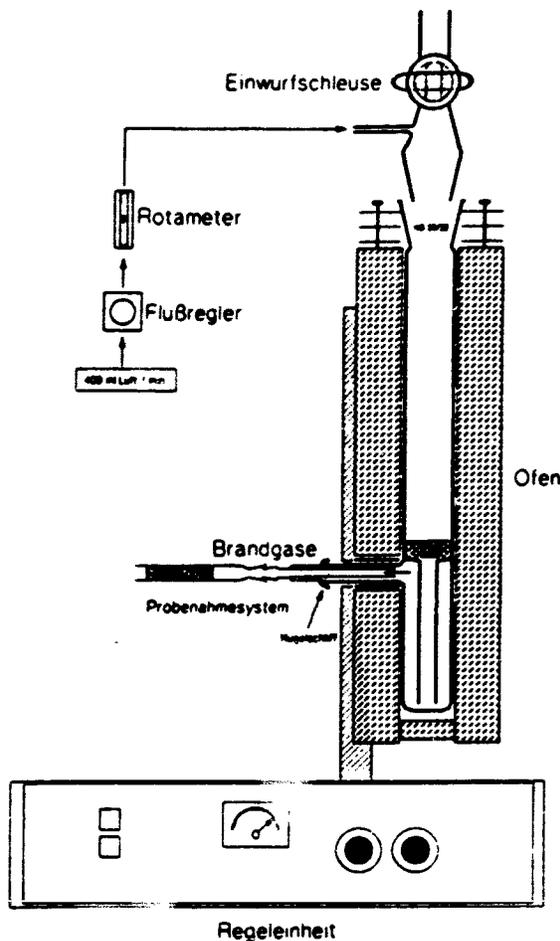


Abb. 1. Schematische Darstellung der Versuchsanordnung zur Erzeugung von Brandgasen mit angeschlossenem Probenahmesystem zur adsorptiven Anreicherung

Die Verbrennung kleiner Stoffmengen ähnelt zwar äußerlich nicht einem Freibrand, wie wir ihn aus der Erfahrung kennen und sie weist auch nicht dessen Komplexität der verschiedenartigen, gleichzeitig ablaufenden Prozesse auf. Sie ermöglicht es jedoch, einzelne definierte Brandzustände zu erzeugen. Das Ziel bei der Entwicklung der Apparatur war daher, definierte, veränderbare und gut reproduzierbare Versuchsbedingungen herzustellen, die es gestatten, die in einem realen Brandfall stattfindenden Prozesse zumindest für einige als charakteristisch angesehene Bedingungen vorherzusagen und beurteilen zu können.

Hierzu wurden folgende Vorgaben gemacht:

Die Verbrennung soll unter definiert regelbaren Bedingungen hinsichtlich Temperatur, Sauerstoffangebot in der Verbrennungsluft und Verweilzeit der gebildeten gasförmigen Produkte in der heißen Zone zu führen sein.

– Die Größe der Apparatur soll im Labormaßstab liegen.

– Die Betriebsbedingungen (z.B. Luftmengenstrom) sollen sich an den Erfordernissen der analytischen Probenahme orientieren.

– Die verwendeten Brandgutmassen sollen keine erhöhten Sicherheitsanforderungen im Labor erzwingen.

#### Beschreibung der Apparatur zur Brandgaszerzeugung

Bei der Konzipierung der Verbrennungsapparatur wurde auf kommerziell verfügbare Bauteile der Firma Heraeus GmbH Hanau zurückgegriffen. [1]

Die Apparatur (Abb. 1) besteht aus einem aufklappbaren Zweizonenofen, in dem ein Quarzrohr mit Gasumlenkung und seitlichem Abgang senkrecht angeordnet ist. Das Verbrennungsrohr hat eine Gesamtlänge von 360 mm, bei einem äußeren Durchmesser von 28 mm. Der Schliff am Rohranfang ist DIN 29/32. Der seitliche Abgang, an dem die Probenahme für die nachfolgende Analytik erfolgt, ist 55 mm lang, hat einen äußeren Durchmesser von 10 mm und endet in einem Kugelschliff von 12 mm. Das für die Gasumlenkung eingesetzte Quarzrohr hat eine Länge von 110 mm (Durchmesser: 10 mm). Der Einwurf der zu verbrennenden Substanz erfolgt in kleinen, offenen Quarznäpfchen über eine Schleuse am Kopf des Reaktionsrohres, ohne daß die „Reaktionskammer“ geöffnet oder der Luftstrom unterbrochen werden muß. Damit Festkörper beim Einwurf der Probe nicht direkt in die untere Verbrennungskammer gelangen können, wird diese mit einem Pfropfen aus Quarzwole abgedeckt.

Dem hier beschriebenen Konzept lagen folgende Überlegungen zugrunde:

Um katalytische Reaktionen durch die Materialien der Apparatur nach Möglichkeit zu vermeiden, sind sowohl die Verbrennungskammer als auch die Gefäße, in denen die Substanz in die Apparatur eingebracht wird, aus Quarz gefertigt.

Die senkrechte Anordnung mit Luftzuführung von oben gewährleistet, daß die entstehenden Dämpfe, die eine höhere Dichte als die Verbrennungsluft haben, sich nur in Richtung auf den unteren, beheizten Teil des Verbrennungsraumes ausbreiten können.

Um die beheizte Zone für eine ausreichende Verweilzeit bei gleichzeitiger Kompaktheit der Apparatur ausreichend groß zu machen, wird der Luftstrom im Quarzrohr innerhalb des Ofenraumes nochmals in Gegenrichtung umgelenkt. In dieser Verbrennungszone liegt die Temperatur innerhalb des eingestellten Bereiches (bis maximal 1100 °C).

Der Auslaß des Verbrennungsrohres ist kurz gehalten und bis unmittelbar vor die Probeentnahmestelle beheizt, um Kondensation von Brandgaskomponenten vor Erreichen der Probenahmeverrichtung zu verhindern.

#### Allgemeine Versuchsdurchführung

Das Verbrennungsrohr wird in den Ofen eingesetzt und auf die Solltemperatur aufgeheizt. Die zu verbrennende Substanz wird in ein offenes Quarznäpfchen eingewogen und mit etwas Quarzwole abgedeckt. Der Luftstrom wird auf einen konstanten Wert eingestellt. Unmittelbar vor dem Einwurf des Quarznäpfchens wird die Probenahmeverrichtung an den Auslaßstutzen angeschlossen. Das Quarznäpfchen wird, ohne Unterbrechung des Luftstromes, durch eine Schleuse am Kopf des Verbrennungsrohres eingeworfen. Nach Beendigung des Versuches, üblich sind 5 bis 10 min,

wird die Probenahme beendet und die Probe analysiert. Die Angabe der Analyseergebnisse erfolgt in Milligramm pro Gramm eingesetzter Substanz.

#### Versuchsparameter

**Temperatur.** Das Temperaturprofil im Brennraum wurde bei mehreren Temperaturen gemessen. Es zeigt eine ausreichende Konstanz der Temperatur über die gesamte relevante Zone des Reaktors. Es können Temperaturen bis maximal 1100 °C eingestellt werden. Für die Verbrennungsversuche werden Temperaturen von 400 bis 1000 °C angewandt.

**Zeitlicher Brandverlauf.** Bei Einzelnwurf kleiner Mengen (z.B. 25 mg) ist der gesamte Verbrennungsvorgang je nach Temperatur innerhalb von ca. 2 min beendet. Zur vollständigen Ausreibung aller gebildeten flüchtigen Produkte wird Apparatur bis zu einer Gesamt-Versuchsdauer von 5 min Luft gespült. Die Durchbruchkapazität des jeweiligen Probenahmesystems ist auf diese Luftmenge abzustimmen.

**Substanzmasse.** Es werden Gesamtsubstanzmassen von 10 bis 250 mg eingesetzt, wobei bei Massen über 25 mg die Mehrfacheinwurfstechnik angewandt wird. Hierbei werden Abstände von jeweils einer Minute eingehalten und bis zu 10 Probenäpfchen nacheinander eingeworfen. Im Rahmen der analytischen Genauigkeit wurde bei vergleichenden Untersuchungen Proportionalität zwischen der eingesetzten Gesamtmasse und den Massen der erhaltenen Brandprodukte festgestellt.

Die Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse bei Einzelnwurf ist ausreichend gut, sofern die Öffnung der Einwurfgefäße mit etwas Quarzwolle abgedeckt wird. Hierdurch wird vermieden, daß die meist in Pulverform eingewogene Substanz beim Einwurf sofort fein verteilt wird, der Verbrennungsvorgang, insbesondere bei hohen Temperaturen, explosionsartig verläuft.

**Verbrennungsluft.** Die durch den Reaktor strömende Luftmenge kann nicht beliebig hoch gewählt werden. Sie ist in erster Linie durch die jeweils angewandte Probenahmetechnik limitiert. Gasflüsse von mehr als 500 ml/min kommen für die meisten Probenahmetechniken (z.B. Adsorption in einer Sperrflüssigkeit, Adsorption an ein festes Medium, Ausfrieren) wegen der damit verbundenen Gefahr des Durchbrechens von Substanzen nur in Ausnahmefällen in Betracht. Andererseits ist zur Erhaltung eines ausreichenden Sauerstoffgehaltes ein gewisser Mindestfluß an Verbrennungsluft erforderlich. Durch Versuche wurde festgestellt, daß für die von uns normalerweise eingesetzte Probemasse von 25 bis 50 mg ein Luftfluß von 400 ml/min ausreichend ist.

Durch Einstellung beliebiger Mischungsverhältnisse von Sauerstoff zu Stickstoff kann gegebenenfalls ohne Änderung des Gesamtluftvolumens bzw. der Verweilzeit in der heißen Zone untersucht werden, wie sich ein Unterschub oder Überschub von Sauerstoff auf die Zusammensetzung der Brandgase auswirkt.

**Reinigung der Apparatur.** Nach Beendigung des Versuches wird das Brennrohr zur Reinigung auf 1000–1100 °C hochgeheizt, wobei gegebenenfalls Sauerstoff anstelle von Luft durchgeleitet werden kann. Die Abgase wer-



Abb. 2. Probenahmesystem zur Adsorption von Brandgaskomponenten mit Adapter zum Anschluß an den Auslaßbetzen

den über eine großvolumige Aktivkohlepatrone in den Abzug geführt. Nach dieser Behandlung, die ca. 10 min dauert, wird wieder auf die für die Verbrennungsversuche notwendige Temperatur abgekühlt. Zur Herausnahme der Quarznapfchen wird das Brennrohr nach Abkühlen aus dem Ofen herausgenommen und anschließend wieder eingesetzt. Bei Verbrennung rein organischer Stoffe kann der Quarzreaktor für mehrere hundert Verbrennungen benutzt werden. Bei Verbrennung von Stoffen mit anorganischen Anteilen, z.B. Natriumsalzen organischer Säuren, ist die Lebensdauer des Verbrennungsrohres infolge Verglasung des Materials entsprechend geringer.

#### Probenahmetechnik

Die Apparatur wurde zur Bearbeitung analytischer Fragestellungen konzipiert. Zur Vermeidung von Schwierigkeiten, die bei der Probenahme durch Absorption oder Adsorption aus großen Luftströmen auftreten können, wurde die Verbrennungskammer so dimensioniert, daß mit relativ kleinem Luftmengenfluß gearbeitet werden kann. Damit ist es möglich, den gesamten Strom der Verbrennungsluft über die Versuchsdauer zu sammeln.

Die Art der anzuwendenden Probenahmetechnik hängt von der analytischen Fragestellung ab. Die folgende Aufstellung umfaßt exemplarisch einige Techniken, mit denen bereits praktische Erfahrungen vorliegen:

Zur Bestimmung von Permanentgasen können z.B. kunststoffbeschichtete Aluminiumbeutel mit einem Inhalt von 2–10 Liter eingesetzt werden, die über ein etwa 10 cm langes Glasrohr mit dem Auslaß der Apparatur verbunden werden. Schwerflüchtige Stoffe kondensieren bereits im Glasrohr und gelangen nicht in den Probenahmebeutel. Sofern die Schließverbindungen der Apparatur mit Klammern gesichert sind, füllt sich der Sammelbeutel ohne zusätzliche Vorrichtungen durch die zugeführte Verbrennungsluft. Der Luftmengenstrom wird mit Hilfe eines Flußreglers konstant gehalten, so daß die Probenahmemenge durch einfache Zeitmessung bestimmt werden kann.

Für anorganische Stoffe, wie z.B. HCl, SO<sub>2</sub>, HCN, NO<sub>2</sub> usw., eignet sich eine Probenahme durch Absorption in einer geeigneten Sperrflüssigkeit (z.B. verdünnte Laugen oder Säuren oder Reagenzlösungen) die sich in einer den analytischen Erfordernissen entsprechend dimensionierten Waschflasche befindet. Mit dieser Technik, die mit entsprechenden Absorptionsmedien im Prinzip auch zur Sammlung organischer Stoffe geeignet ist, wird bei Verwendung von nur einem Absorptionsgefäß häufig keine vollständige Absorption erzielt. Durch Hintereinanderschalten mehrerer Absorptionsgefäße kann eine befriedigende Effizienz der Sammelvorrichtung erzielt werden, jedoch ist mit dem damit zwangsläufig vergrößerten Volumen des Absorptionsmediums eine Verschlechterung der Nachweisgrenze verbunden. Für Luftströme bis zu 400 ml/min erwiesen sich Kaskaden aus drei

## Original papers

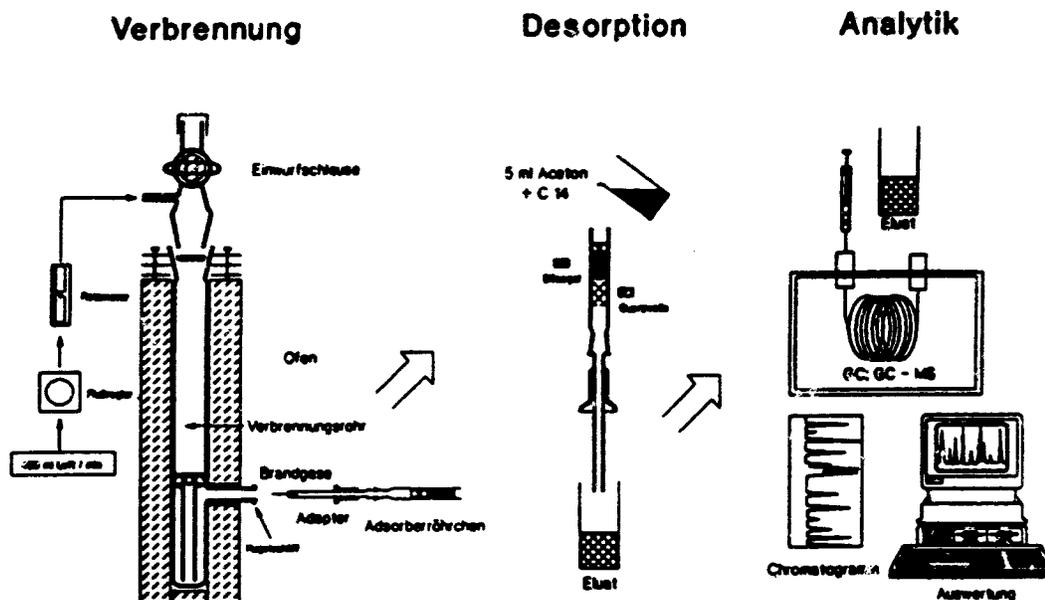


Abb. 3. Schematische Darstellung der Teilschritte bei der Durchführung einer Brandgasuntersuchung

Miniwaschflaschen mit jeweils ca. 5 ml Absorptionslösung als praktikabel. Eine interessante Anwendungsmöglichkeit solcher Absorptionssammler liegt in der Durchführung einer derivatisierenden Probenahme, bei der die durchgeleiteten Stoffe in einer Reagenslösung aufgefangen und gleichzeitig in eine für die nachfolgende Analyse geeignete Form überführt werden.

Zur Sammlung organischer Brandgaskomponenten sind Verfahren mit Hilfe der Adsorption an Festkörper meist effizienter als eine Absorption in Flüssigkeiten. Je nach der analytischen Fragestellung kommen verschiedene Arten von Adsorbentien, wie z.B. Aktivkohle, Adsorberharze oder Kiesegel in Frage. Bei entsprechender Imprägnierung eines Adsorbentmaterials mit einem Reagens ist auch hier die Möglichkeit einer derivatisierenden Probenahme gegeben. Diese Technik wird vor allem zur Bestimmung reaktiver Stoffe verwendet.

Die hauptsächliche Schwierigkeit bei der praktischen Durchführung der Sammeltechnik liegt in dem notwendigerweise sehr großen Temperaturgefälle zwischen dem Ausgang des Verbrennungsraumes und der Probenahmeeinrichtung. Da folglich nicht zu verhindern ist, daß insbesondere Stoffe mit geringerer Flüchtigkeit bereits auf dem kurzen Weg zum eigentlichen Sammelmedium fraktioniert kondensieren, wurde eine Sammelvorrichtung konstruiert, deren Einlaßstutzen noch in die heiße Brandzone hineinreicht (siehe Abb. 2), so daß die dort kondensierten Anteile bei der Elution des Sammlers mit einem Lösungsmittel mit erfaßt werden können.

#### Analysentechnik

Die anzuwendende Analysetechnik hängt von der Fragestellung ab, die sich aus dem Ziel der Untersuchung ergibt. In der Regel kann man davon ausgehen, daß Stoffe gebildet werden, die sowohl eine gewisse Flüchtigkeit als auch eine

relativ hohe thermische Stabilität aufweisen. Zur Bestimmung dieser Stoffe ist die Gas-Chromatographie die Methode der Wahl. Zur Identifizierung unbekannter Komponenten kann die GC/MS-Kopplung eingesetzt werden. Zur gezielten Analyse einzelner, insbesondere reaktiver Stoffe werden nach absorptiver ggf. auch derivatisierender Probenahme auch flüssig-chromatographische oder photometrische Verfahren eingesetzt.

#### Experimenteller Teil

In umfangreichen Vorversuchen wurden verschiedene Stoffe unter Variation der Randbedingungen bei der Durchführung der Verbrennung, der Probenahme und der Analyse untersucht.

Mit einem Ringversuch wurde abschließend die Vergleichbarkeit von Brandgasanalysen in den beteiligten drei Laboratorien geprüft. Bei diesem Versuch waren sowohl die Parameter der Verbrennung, als auch die der Probenahme und der Analytik, einheitlich festgelegt.

Die Untersuchungen erfolgten an fünf Modellstoffen:

#### Industriechemikalien:

MCPA, Parathion, Linuron.

#### Naturstoffe:

Buchenholz, Schafwolle.

Untersucht wurden die Brandgase dieser Stoffe bei jeweils zwei Brandtemperaturen (600°C bzw. 950°C).

#### Brandgaserzeugung

Der Strom der Verbrennungsluft wurde auf 400 ml/min festgelegt.

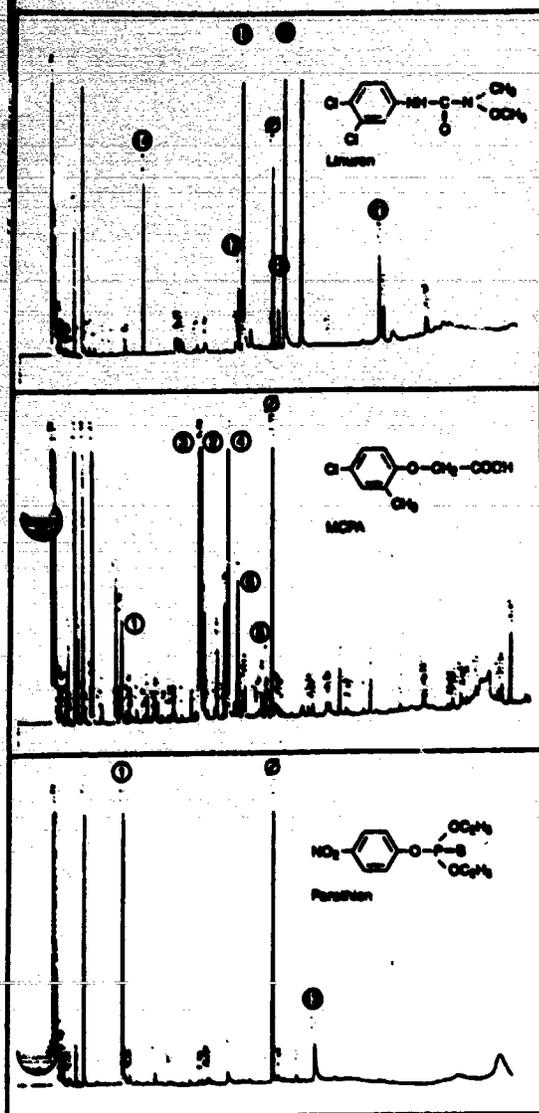


Abb. 4. Capillar-Gas-Chromatogramme der thermischen Zersetzungskomponenten aus den Brandgasen der geprüften Industriechemikalien. Temperatur: 600°C. Peaknummern: s. Tabellen 1, 3 und 5. Ø Interner Standard

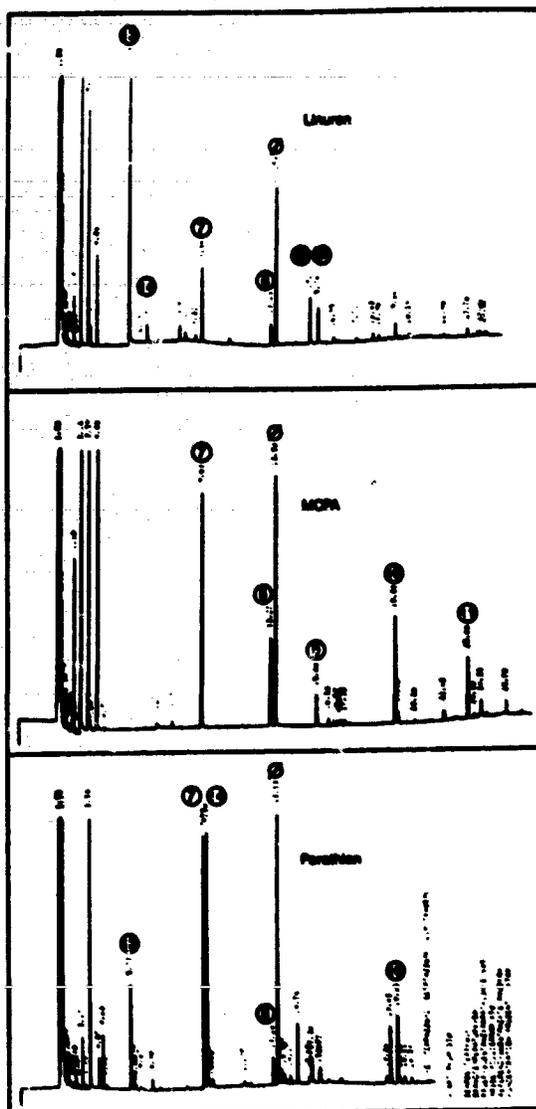


Abb. 5. Capillar-Gas-Chromatogramme der thermischen Zersetzungskomponenten aus den Brandgasen der geprüften Industriechemikalien. Temperatur: 950°C. Peaknummern: s. Tabellen 2, 4 und 6. Ø Interner Standard

Von jeder Probe wurden 2 mal 25 mg im Abstand von einer Minute verbrannt. Die Gesamtdauer der Probenahme betrug 5 min. d. h. es wurde vom Zeitpunkt des Einwurfs der ersten Probemenge ab ein Luftvolumen von 2 l gesammelt.

**Probenahme**

Die Brandgase wurden unter Verwendung des beschriebenen Adapters auf ein Adsorptionsröhrchen geleitet. Dieses besteht aus einem Glasrohr von ca. 10 cm Länge und 8 mm Innendurchmesser (Abb. 2). Ofensettig sind die ersten 5 cm leer, gefolgt von einer ca. 3 cm langen Schicht gereinigter Quarzwolle, die sowohl zur Fixierung des eigentlichen Sam-

melmediums – in diesem Fall 100 mg Kieselgel 60 (Merck, 35 – 70 mesh) – dient, als auch gleichzeitig eine Kondensationszone bildet, in der sich schwerflüchtige Komponenten und gegebenenfalls auch Ruß niederschlagen. Den Abschluß bildet ebenfalls ein Quarzwollepfropfen.

**Analyse**

Die auf dem Adsorptionsröhrchen gesammelten Stoffe wurden mit Aceton desorbiert. Bei einer Menge von 100 mg Kieselgel wurde mit einem Volumen von 3 ml Desorptionsmittel gearbeitet, in dem ein interner Standard (Te-

38

## Original papers

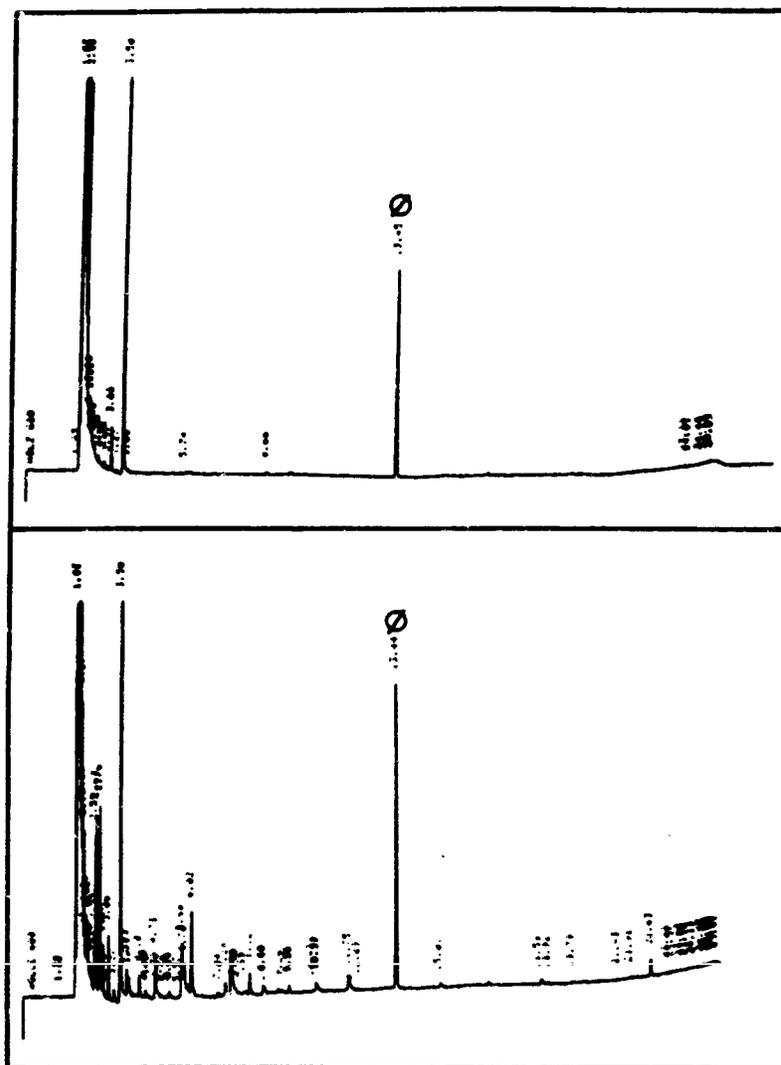


Abb. 6  
Capillar-Gas-Chromatogramme  
der thermischen Zersetzung-  
produkte aus den Brandgasen  
von Buchenholz und Schafwolle.  
Temperatur: 600°C. Peaknummern:  
s. Tabellen 7 und 9. Ø Interner  
Standard

tridecan) mit einer Konzentration von 100 mg/l enthalten war. Zur Überprüfung der Vollständigkeit der Elution wurde mit weiteren 2 ml Aceton nachgewaschen und diese Fraktion gesondert untersucht. Der gesamte Ablauf ist schematisch in Abb. 3 dargestellt.

Die Identifizierung der organischen Brandgaskomponenten erfolgte mit Hilfe der Gas-Chromatographie-Massenspektrometer-Kopplung unter Verwendung unpolarer Quarzcapillartrennsäulen (DB 1 bzw. DB 5). Für die quantitative Analyse der organischen Stoffe wurde von allen Teilnehmern die Capillar-Gas-Chromatographie mit FID eingesetzt. Zur Vereinfachung der Zuordnung der Komponenten wurden bei GC/MS und GC-FID Trenncapillaren gleichen Typs und gleiche Temperaturprogramme verwendet.

#### GC-Betriebsparameter

Trennsäule: 30 m Quarzcapillare DB 1 (DB 5), Innendurchmesser: 0,25 mm, Filmdicke 1 µm.

Trägergas: Stickstoff, 0,7 bar Vordruck, 50 ml/min Split.  
Ofen-Temperaturprogramm: 40°C (2 min) – 8°C min<sup>-1</sup> – 250°C (5 min)

Injektor: Capillarsplitter; Injektortemperatur: 250°C; Detektor: FID; Detektortemperatur: 300°C.

Zur Analyse von Mineralsäuren wurden jeweils separate Verbrennungsversuche unter gleichen Bedingungen durchgeführt, bei denen die Brandgase in alkalischer Lösung absorbiert wurden. Die Bestimmung erfolgte mit Hilfe der Ionen-Chromatographie. Permanentgase wie CO<sub>2</sub> und CO wurden nach Probenahme in kunststoffbeschichteten Aluminiumbeuteln direkt gas-chromatographisch bestimmt.

#### Auswertung

Bei dieser Untersuchung stand die Frage eines Vergleichs von Analyseergebnissen zwischen verschiedenen Laboratorien im Vordergrund. Auf die Ermittlung von Eichfaktoren für einzelne Stoffe wurde deshalb verzichtet und statt dessen



## Original papers

Tabelle 1. Thermische Zersetzungsprodukte von MCPA bei 600°C. (Quantitative Angaben in mg/g)

Nr.	Komponente	Labor 1	Labor 2	Labor 3
	Kohlendioxid	620	718	338
	Chlorid	82	64	84
1	Phenol	3	3	1
25	Kresol	1	1	2
2	Chlorphenol	27	20	28
3	Chlorbenzofuran	27	18	16
4	Chlorkresol	16	34	47
5	Dichlorkresol	2	2	4
6	Methylchlorbenzofuran	1	2	1

Tabelle 2. Thermische Zersetzungsprodukte von MCPA bei 950°C. (Quantitative Angaben in mg/g)

Nr.	Komponente	Labor 1	Labor 2	Labor 3
	Kohlendioxid	1240	1148	1257
	Chlorid	140	140	188
7	Naphthalin	7	7	11
8	Biphenyl	4	3	4
9	Diphenylenoxid	1	1	2
10	Phenanthren	4	4	4
11	Fluoren	2	1	n.n.

Tabelle 3. Thermische Zersetzungsprodukte von Parathion bei 600°C. (Quantitative Angaben in mg/g)

Nr.	Komponente	Labor 1	Labor 2	Labor 3
	Kohlendioxid	680	472	589
	Kohlenmonoxid	—	140	190
	Cyanid	26	4	6
	Sulfit	—	103	106
	Sulfat	—	—	30
1	Phenol	21	12	8
12	Nitrophenol	n.n.	2	1

Tabelle 4. Thermische Zersetzungsprodukte von Parathion bei 950°C. (Quantitative Angaben in mg/g)

Nr.	Komponente	Labor 1	Labor 2	Labor 3
	Kohlendioxid	980	935	943
	Kohlenmonoxid	—	125	230
	Cyanid	98	12	21
	Sulfit	—	43	39
	Sulfat	—	—	5
13	Benzonitril	2	2	2
7	Naphthalin	6	4	5
14	Benzothiophen	5	5	5
8	Biphenyl	1	n.n.	1
9	Diphenylenoxid	1	1	1
10	Phenanthren	2	1	1

Tabelle 5. Thermische Zersetzungsprodukte von Linuron bei 600°C. (Quantitative Angaben in mg/g)

Nr.	Komponente	Labor 1	Labor 2	Labor 3
	Kohlendioxid	440	300	456
	Kohlenmonoxid	—	323	260
	Cyanid	66	29	47
	Chlorid	94	132	77
14	o-Dichlorbenzol	3	3	3
15	Chlorbenzonnitril	27	20	16
16	Chlorisocyanobenzol	10	n.n.	7
17	Dichlorbenzonnitril	3	2	2
18	Dichlorphenylisocyanat	27	47	33
19	3,4-Dichlorphenol	1	1	n.n.
20	3,4-Dichloranilin	20	40	15
21	3,4-Dichlorphenylmethylcarbammat	23	3	6

Tabelle 6. Thermische Zersetzungsprodukte von Linuron bei 950°C. (Quantitative Angaben in mg/g)

Nr.	Komponente	Labor 1	Labor 2	Labor 3
	Kohlendioxid	960	774	864
	Kohlenmonoxid	—	323	210
	Cyanid	80	52	82
	Chlorid	200	176	247
13	Benzonitril	11	9	9
15	Chlorbenzonnitril	2	n.n.	1
22	Chlorphenylisocyanat	2	n.n.	n.n.
7	Naphthalin	4	2	3
23	Naphthonitril	6	3	4
8	Biphenyl	1	n.n.	n.n.
24	Methylfluoren	1	n.n.	1

Tabelle 7. Thermische Zersetzungsprodukte von Holz bei 600°C. (Quantitative Angaben in mg/g)

Nr.	Komponente	Labor 1	Labor 2	Labor 3
	Kohlendioxid	1220	540	1100
	Kohlenmonoxid	—	272	500
1	Phenol	1	n.n.	n.n.

Tabelle 8. Thermische Zersetzungsprodukte von Holz bei 950°C. (Quantitative Angaben in mg/g)

Nr.	Komponente	Labor 1	Labor 2	Labor 3
	Kohlendioxid	1340	1390	1414
	Kohlenmonoxid	—	112	270
7	Naphthalin	6	2	6
26	Biphenylen	2	n.n.	2
10	Phenanthren	2	n.n.	1

Originalarbeiten

Tabelle 9. Thermische Zersetzungsprodukte von Wolle bei 600 C. (Quantitative Angaben in mg/g)

Nr.	Komponente	Labor 1	Labor 2	Labor 3
	Kohlendioxid	880	380	864
	Kohlenmonoxid	-	240	500
	Cyanid	70	27	54
	Sulfit	-	7	7
	Sulfat	-	-	18
1	Phenol	2	1	2

Tabelle 10. Thermische Zersetzungsprodukte von Wolle bei 950 C. (Quantitative Angaben in mg/g)

Nr.	Komponente	Labor 1	Labor 2	Labor 3
	Kohlendioxid	1180	600	1414
	Kohlenmonoxid	-	73	160
	Cyanid	90	32	86
13	Benzonitril	5	n.n.	6
7	Naphthalin	4	n.n.	4
26	Biphenylen	1	n.n.	1
23	Naphthonitril	1	n.n.	1
10	Phenanthren	1	n.n.	1

n.n. nicht nachweisbar. < 1 mg/g  
- nicht ausgeführt

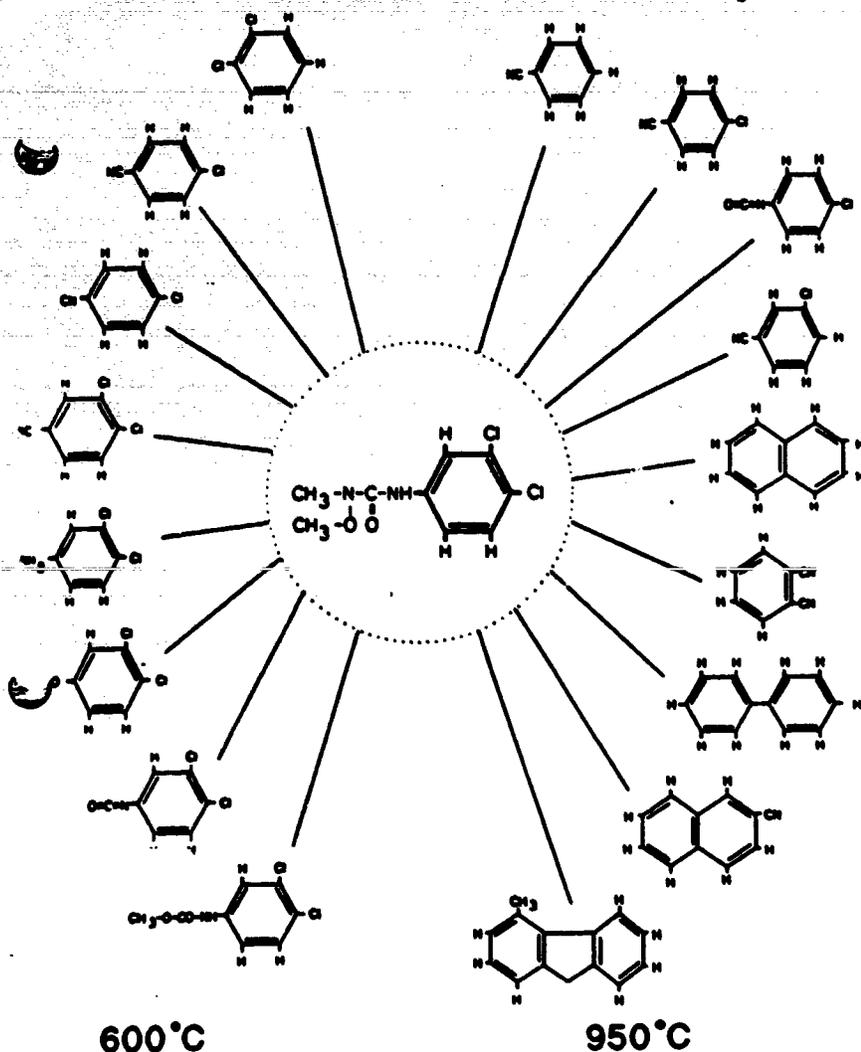


Abb. 8  
Organische Brandgaskomponenten  
bei der Verbrennung von Linuron  
bei 600 und 950°C

während bei Parathion die Hauptzersetzungsreaktionen die Spaltung der Estergruppe des Phosphorsäureesters und die Elimination der Nitrogruppe sind. Bei Linuron ist die thermische Spaltung der Harnstoff-Verbindung zu intermediär auftretenden Isocyanaten und deren Folgeprodukten der

hauptsächliche Zersetzungsweg. Mit einiger Erfahrung in der Chemie der Radikale und aufgrund thermodynamischer Überlegungen lassen sich die wesentlichen thermischen Zersetzungsprodukte vorhersagen. Zur Verdeutlichung dieser Aussage sind die strukturellen Zusammenhänge zwi-

## Original papers

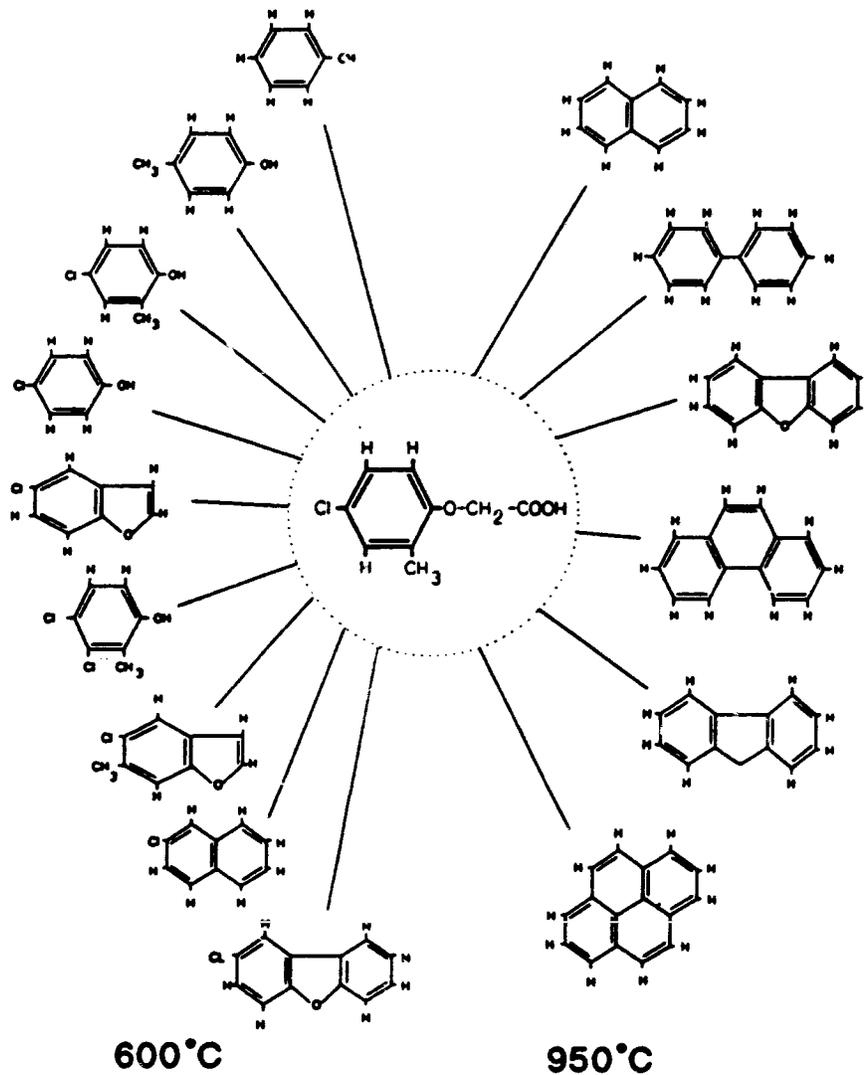


Abb. 9  
Organische Brandgaskomponenten  
bei der Verbrennung von MCPA  
bei 600 und 950°C

schen der Ausgangssubstanz und den bei der jeweiligen Temperatur gebildeten Folgeprodukten exemplarisch für die drei untersuchten Chemikalien in den Abb. 8 bis 10 graphisch dargestellt. Hierbei sind z. T. auch Produkte aufgeführt, die mittels GC/MS nachgewiesen wurden, aber nur in Mengen < 1 mg/g auftraten.

Die Gesamtmasse der erfaßten organischen Zersetzungs-komponenten liegt für die Verbrennungstemperatur von 600°C bei ca. 100 mg/g, unabhängig vom relativen Anteil der Einzelkomponenten, der in einzelnen Fällen bis zu 50 mg/g erreichen kann. Der Ausgangsstoff ist bereits bei dieser Temperatur bei allen untersuchten Stoffen nicht mehr nachweisbar. Wie zu erwarten, entstehen bei der Verbrennung von Holz bzw. Wolle im wesentlichen anorganische Produkte. Bei 950°C können, wie bei den untersuchten Chemikalien, polycyclische Aromaten nachgewiesen werden.

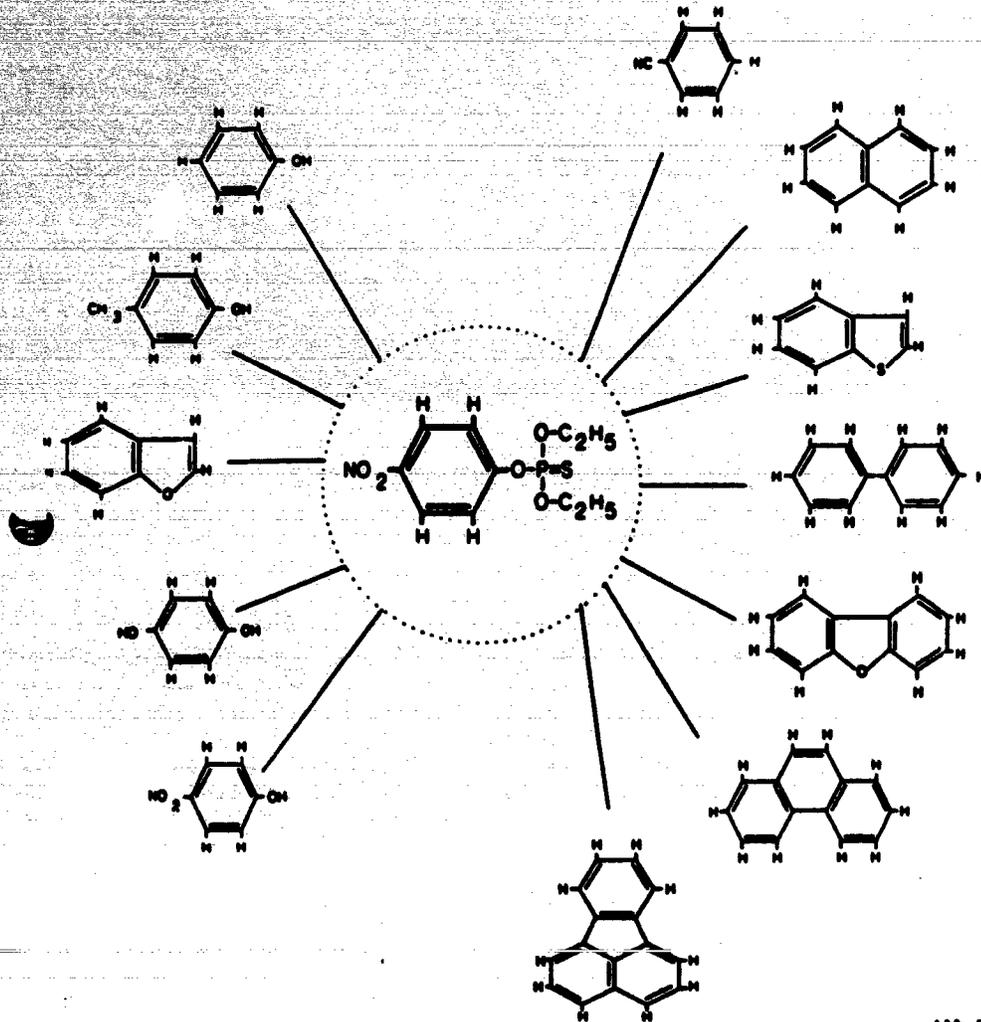
Bei dieser Verbrennungstemperatur besteht keine einfache Beziehung zwischen den thermischen Zersetzungsprodukten (Brandgaskomponenten) und der Struktur des Aus-

gangs-stoffs. Durch Rekombinationsreaktionen aus radikalischen Zwischenstufen werden hauptsächlich thermodynamisch besonders stabile Verbindungen gebildet. Die Gesamtmasse der erfaßten organischen Zersetzungsprodukte liegt bei knapp 20 mg/g des eingesetzten Ausgangsstoffs. Einzelkomponenten erreichen Anteile bis zu 10 mg/g. Der Ausgangsstoff ist nicht nachweisbar.

Durch Variation der Verbrennungsbedingungen können verschiedene Brandzustände simuliert werden. In ihrer Gesamtheit geben sie dann einen Eindruck von den im realen Brandfall möglicherweise entstehenden Stoffen.

Bei konstantem Brandgut/Luft-Verhältnis ergibt sich in Abhängigkeit von der Temperatur für praktisch alle untersuchten Stoffe folgende Charakteristik:

Bei niedriger Brandtemperatur (z. B. 400°C) entstehen erfahrungsgemäß thermische Zersetzungsprodukte, deren Struktur sich direkt aus der Struktur der eingesetzten Ausgangsstoffe durch Abspaltung einzelner Molekülgruppen herleitet. In den meisten Fällen besteht der Hauptteil der



600°C

950°C

Abb. 10  
Organische Brandgaskomponenten  
bei der Verbrennung von Parathion  
bei 600 und 950°C

organischen Komponenten aus dem verdampften Ausgangsprodukten selbst. Daher sind Brandgasuntersuchungen in diesem Temperaturbereich nur in speziellen Fällen, z. B. für thermolabile Substanzen interessant.

Bei mittlerer Brandtemperatur (z. B. 600°C) verringert sich der Anteil des Ausgangsstoffes und die oben genannten Zersetzungsprodukte treten in den Vordergrund. Daneben treten häufig Produkte auf, deren Bildung nicht direkt aus der Struktur der Ausgangsverbindung herleitbar ist.

Bei hoher Temperatur (z. B. 950°C) stellen bekanntlich [2] Rekombinationsprodukte der radikalischen Gasphasenreaktionen schließlich den Hauptanteil der organischen Brandgaskomponenten, wobei aus Gründen der thermodynamischen Stabilität in erster Linie aromatische Verbindungen entstehen, die auch als sogenannte Teerölkomponenten aus der Verschmelzung von Holz und Kohle bekannt sind. Art und relativer Anteil dieser Substanzen sind weitgehend unabhängig von der Art und Struktur der verbrannten Sub-

stanz. Bezogen auf die Menge an eingesetzter Ausgangssubstanz sind die gebildeten Mengen dieser „Teerprodukte“ kleiner als 1%.

Der Einbau von Sauerstoffatomen aus der Verbrennungsluft in ein organisches Molekül stellt nach bisherigen Erkenntnissen, zumindest bei höheren Temperaturen, eher die Ausnahme dar. Offensichtlich führt der oxidative Abbau unter diesen Bedingungen sofort über niedermolekulare Sauerstoffverbindungen wie Methanol, Formaldehyd, Ameisensäure oder Kohlenmonoxid zu den Endprodukten Wasser und Kohlendioxid.

Schwefel, Phosphor sowie Halogene werden relativ leicht mineralisiert. Substanzen, die Stickstoff enthalten, bilden bei Sauerstoffunterschub mit zunehmender Temperatur steigende Mengen Cyanwasserstoff. Die hieraus resultierenden Gefahren für eine akute Intoxikation sind jedoch zu vernachlässigen im Vergleich zu der Gefahr, die von dem in weitaus größerer Menge vorliegenden Kohlenmonoxid ge-

## Original papers

ben ist. Mit steigendem Sauerstoffangebot verringert sich der Anteil des gebildeten Cyanwasserstoffs zugunsten der Bildung von  $\text{NO}_x$ .

### Schlußfolgerung

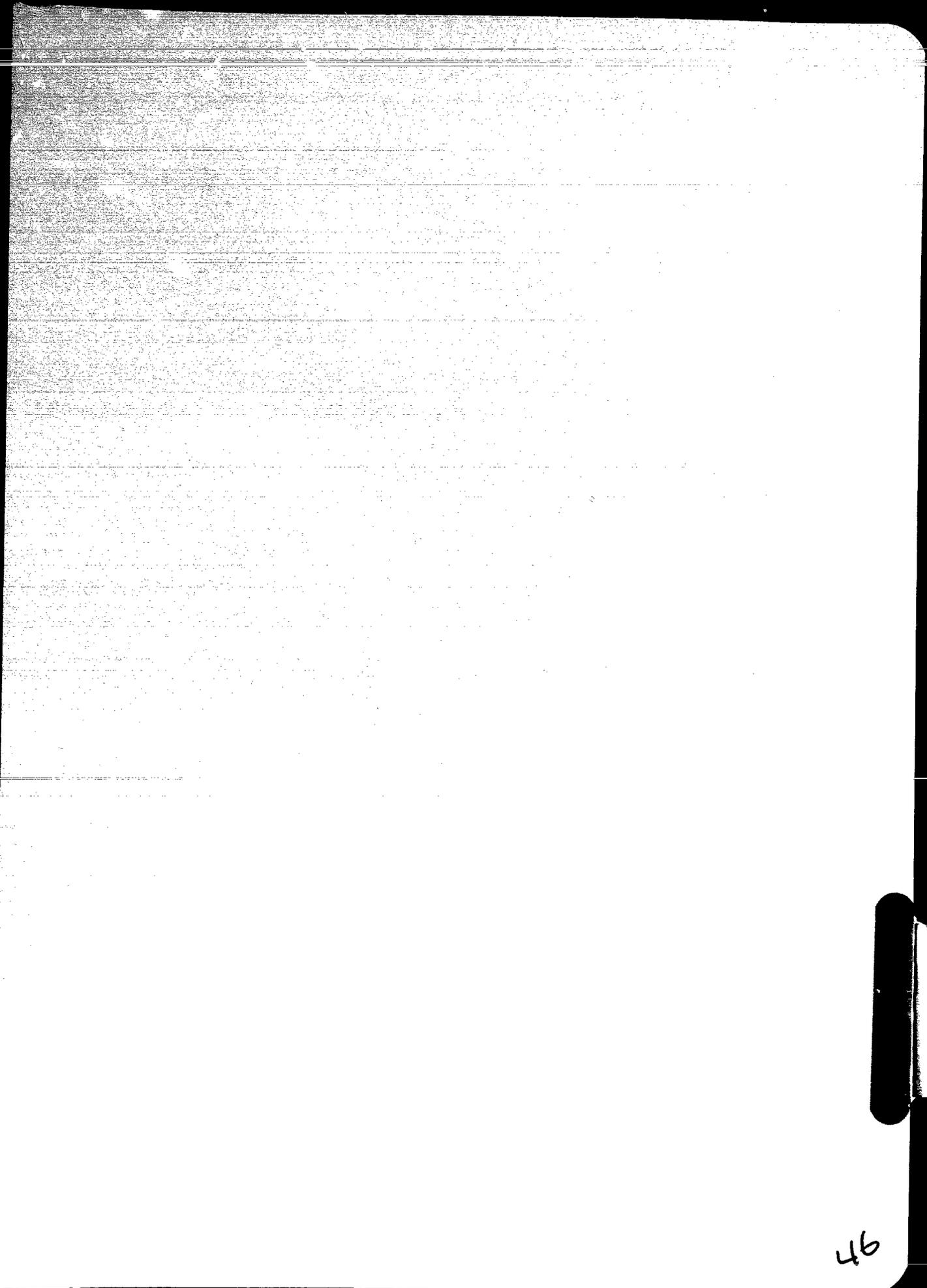
Das vorgestellte Verfahren zur Untersuchung von Brandgasen erfüllt zwei wesentliche Bedingungen: Es ermöglicht den Nachweis und die Bestimmung einzelner Brandgasbestandteile und die mit ihm erzielten Ergebnisse sind gut reproduzierbar. Die Verbrennung in der beschriebenen Apparatur kann keine realitätsgetreue Simulation für einen Freibrand sein, sondern liefert ein Modell, das, wie andere Verfahren,

z. B. die Pyrolyse-GC bei Luftzutritt, einen Beitrag zur Untersuchung von Brandgasen leisten soll. Die mit dem Verfahren erhaltenen Ergebnisse müssen sehr vorsichtig auf den konkreten Brandfall übertragen werden und bedürfen einer kritischen Interpretation.

### Literatur

1. Merz W (1968) Fresenius Z Anal Chem 237: 272
2. Ballschmiter K, Zoller W, Scholz Ch, Nottrodt A (1983) Chemosphere 12 (4/5): 585 - 594

Eingegangen am 24. Juni 1986



46

<b>VEREIN DEUTSCHER INGENIEURE</b>	<b>Messen von Emissionen — Messen von Reststoffen</b> Messen von polychlorierten Dibenzodioxinen und -furanen im Rein- und Rohgas von Feuerungsanlagen mit der Verdünnungsmethode Bestimmung in Filterstaub, Kesselasche und in Schlacken	<b>VDI 3499</b> Blatt 1 Entwurf
<p>Emission measurement — Measurement of residual materials                  Determination of polychlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans                  in flue and stack gas of incineration and firing plants — Dilution method                  Determination in filter dust, potash and slag</p>		<p><i>Einsprüche bis 31.7.1990 an                  Verein Deutscher Ingenieure                  VDI-Kommission Reinhaltung der Luft                  Graf-Recke-Straße 84                  4000 Düsseldorf 1</i></p>
<p><b>inhalt</b></p> <p>Vorbemerkung . . . . . 2</p> <p><b>1 Einsatzmöglichkeiten</b> . . . . . 2</p> <p><b>2 Grundlage des Verfahrens</b> . . . . . 3</p> <p><b>3 Geräte und Betriebsmittel</b> . . . . . 3</p> <p>    3.1 Geräte . . . . . 3</p> <p>    3.2 Betriebsmittel . . . . . 4</p> <p><b>4 Aufbau und Arbeitsweise der Probenahmeapparatur</b> . . . . . 6</p> <p><b>5 Durchführung der Probenahme und Analytik</b> 7</p> <p>    5.1 Vorbereitungen . . . . . 7</p> <p>    5.2 Probenahme . . . . . 8</p> <p>    5.3 Probenaufbereitung . . . . . 9</p> <p>    5.4 Durchführung der GC/MS-Analyse . . . 10</p> <p><b>6 Aufstellen der Analysenfunktion und Überprüfen der Meßwertanzeige</b> . . . 12</p> <p>    6.1 Aufstellen der Analysenfunktion . . . 12</p> <p>    6.2 Überprüfen der Meßwertanzeige und der         <sup>13</sup>C-markierten Standards . . . . . 14</p> <p>    6.3 Eichen des gesamten Verfahrens . . . 15</p> <p><b>7 Bestimmung der Wiederfindung des vor der Probenahme zugesetzten Standards, Quantifizierung und Berechnen der Ergebnisse</b> . . . . . 15</p>	<p style="text-align: right;">Seite</p> <p>7.1 Bestimmung der Wiederfindung des vor der Analyse zugesetzten Standards (<sup>13</sup>C<sub>12</sub>-2,3,7,8-TCDD) . . . . . 15</p> <p>7.2 Quantifizierung . . . . . 15</p> <p>7.3 Berechnen der Ergebnisse . . . . . 16</p> <p><b>8 Verfahrenskenngrößen</b> . . . . . 16</p> <p>8.1 Standardabweichungen . . . . . 16</p> <p>8.2 Nachweisgrenzen . . . . . 18</p> <p>8.3 Wiederfindungsraten . . . . . 19</p> <p>8.4 Abscheidegrad . . . . . 20</p> <p><b>9 Vergleichsmessungen</b> . . . . . 20</p> <p><b>10 Störungen</b> . . . . . 22</p> <p><b>11 Messung der PCDD/PCDF in Filterstaub, Kesselasche und Schlacke</b> . . . . . 22</p> <p>    11.1 Probenahme . . . . . 22</p> <p>    11.2 Probenaufbereitung . . . . . 22</p> <p>    11.3 Verfahrenskenngrößen . . . . . 24</p> <p><b>Anhang</b> . . . . . 25</p> <p>A1 Strukturen der PCDD und PCDF . . . . . 25</p> <p>A2 Berechnung der Toxizitätsäquivalente . . . 25</p> <p>A3 Sicherheitsvorkehrungen . . . . . 26</p> <p>A4 Transport . . . . . 27</p> <p>Schrifttum . . . . . 27</p>	<p style="text-align: right;">Seite</p>
<p>VDI-Kommission Reinhaltung der Luft                  Arbeitsgruppen Messen von Dioxinen                  in den Ausschüssen Immissionsmeßverfahren und Emissionsmeßverfahren</p>		
<p>VDI-Handbuch Reinhaltung der Luft, Band 5</p>		

Zu beziehen durch Beuth Verlag GmbH, Berlin - Alle Rechte vorbehalten © Verein Deutscher Ingenieure - Düsseldorf 1990

Vervielfältigung — auch für innerbetriebliche Zwecke — nicht gestattet

47

### Vorbemerkung

Als polychlorierte Dibenzodioxine (PCDD) und polychlorierte Dibenzofurane (PCDF) werden zwei Gruppen verwandter chlorierter aromatischer Ether bezeichnet, die aus insgesamt 210 Einzelstoffen (Kongeneren) bestehen, je 75 PCDD und 135 PCDF.

PCDD und PCDF können bei der Verbrennung von organischem Material entstehen; andererseits entstehen sie als unerwünschte Nebenprodukte bei der Herstellung oder Weiterverarbeitung von chlororganischen Chemikalien. Über diese Emissionspfade und durch die Anwendung kontaminierter Stoffe gelangen die PCDD/PCDF in die Umwelt. Sie sind in sehr geringen Konzentrationen bereits ubiquitär vorhanden. Innerhalb der toxikologisch bedeutsamen Tetra- bis Octachlorhomologen weisen alle 2,3,7,8-substituierten Kongenere eine herausragend hohe Toxizität auf. Toxikologisch von wesentlich geringerer Bedeutung als die tetra- bis octachlorierten homologen Dibenzodioxine/-furane sind die 74 chlorhomologen Mono- bis Tridibenzodioxine/-furane (Toxizitätsäquivalente siehe Anhang).

Bei den PCDD/PCDF handelt es sich um chemisch stabile Substanzen, die durch die Einbringung in eine Feuerung bei hohen Temperaturen und der entsprechenden Verweilzeit zerstörbar sind [1]. In der Abkühlzone der Feuerungsanlage besteht jedoch die Möglichkeit der Neubildung [2; 3]. Das Vorkommen und die Chemie der PCDD/PCDF sowie die toxikologischen und Umweltrisiken sind ausführlich im UBA-Bericht [4] sowie in VDI-Publikationen [5 bis 7] dargestellt.

Die Richtlinienreihe VDI 3499 beschreibt die Bestimmung der PCDD/PCDF im Abgas von Feuerungs- und Abfallverbrennungsanlagen. Die PCDD und PCDF werden als Summe verschiedener Chlorierungsgrade (z.B. Tetra- bis Heptaverbindungen) oder die Bestimmung der 2,3,7,8-substituierten Tetra- bis Oktaverbindungen als Einzelsubstanzen ermittelt (siehe Abschnitt 5.4). Die Strukturen der PCDD und PCDF sind im Anhang angegeben.

Im vorliegenden Blatt 1 wird ein vollständiges Meßverfahren vorgestellt, bei dem die Probenahme mit einer Apparatur vorgenommen wird, die das entnommene Probegas mit gereinigter Umgebungsluft verdünnt und gleichzeitig auf maximal 40 °C abkühlt (Verdünnungsmethode). Das Verfahren erfaßt alle Tetra- bis Octachlordibenzodioxine und -furane. Bei der Probenahme wurden mögliche Reaktionen der auf dem Filter gesammelten PCDD/PCDF mit Abgasbestandteilen nicht festgestellt.

Die in dieser Richtlinie für das vollständige Meßverfahren angegebenen Verfahrenskenngrößen wurden im wesentlichen durch zeitgleiche Doppelbestimmungen im Rahmen des UBA F+E-Vorhabens 104 02 163 „Voruntersuchungen zur Standardisierung der Emissionsmessungen polychlorierter Dioxine (PCDD) und Furane (PCDF)“ ermittelt [8]. Die Qualitätssicherung zur Analytik der Filterasche erfolgte in einem UBA/VDI-Ringversuch [9], bei dem 20 Teilnehmer die PCDD/PCDF isomeren- und gruppenspezifisch mit Hilfe <sup>13</sup>C-markierter Standards bestimmten.

In den weiteren Blättern dieser Richtlinienreihe [10 bis 12] werden PCDD/PCDF-Meßmethoden beschrieben, die sich in der Probenahme der Abgasemissionen und damit auch zum Teil analytisch von dem vorliegenden Verfahren unterscheiden.

### 1 Einsatzmöglichkeiten

Die in der vorliegenden Richtlinie beschriebene, standardisierte Meßmethode dient zur Ermittlung der PCDD und PCDF im Abgas stationärer industrieller und gewerblicher Anlagen. Das Verfahren hat sich bei unterschiedlichsten Abgasen bewährt, z.B. bei Abgasen aus Müllverbrennungsanlagen, Öl- und Kohlefeuerungen, Kokereien, Teertränkanlagen, Räucheranlagen sowie verschiedenen Herstellungsprozessen. Darüber hinaus sind Probenahmen an anderen Emissionsquellen durchführbar, an denen mit der Teilstrommethode gearbeitet werden kann. Die Probenahmeapparatur kann sowohl im Rohgas als auch im Reingas, hinter einem Elektro-, Gewebefilter oder Wäscher eingesetzt werden, wobei die Abgastemperatur bis 500 °C betragen kann. Bei höheren Abgastemperaturen ist eine Abkühlung der Gase vor Eintritt in die Mischstrecke (gekühlte Absaugsonde) möglich. Pyrolysegase sowie Prozeßgase, die nicht mit Sauerstoff bzw. Luft in Berührung kommen dürfen, können mit Stickstoff verdünnt werden.

Außer zur Sammlung der PCDD/PCDF ist die Probenahmeeinrichtung zur Bestimmung weiterer organischer Verbindungen geeignet, wie z.B. polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAH). Auch bromierte und gemischt bromiert-chlorierte Dibenzodioxine und -furane sowie polychlorierte Biphenyle (PCB) [13] wurden gesammelt, jedoch stehen hierzu derzeit noch keine gesicherten Verfahrenskenngrößen zur Verfügung.

In einem separaten Abschnitt ist die Probenahme und Analytik für Kesselasche, Filterstaub und Schlacke beschrieben.

## 2 Grundlage des Verfahrens

Ein Teilstrom des Abgases wird über ein auf Abgastemperatur beheiztes Absaugrohr isokinetisch gemäß Richtlinie VDI 2066 [14] entnommen. Das Abgas wird in einer Mischeinrichtung mit getrockneter, gefilterter und evtl. gekühlter Luft sehr schnell auf Temperaturen unter 40 °C abgekühlt. Die Probenahmebedingungen sind ähnlich den natürlichen Verdünnungs- und Abkühlungsprozessen der in die Atmosphäre emittierten Abgase. Durch die Verdünnung wird eine Unterschreitung des Wassertaupunktes vermieden.

Zur Abscheidung der im verdünnten Abgasstrom enthaltenen Tetra- bis Okta-CDD und -CDF wird ein mit Paraffin imprägnierter, silikongebundener Glasfaserfilter verwendet. Von den erfaßten PCDD und PCDF werden im Mittel >97% wiedergefunden (siehe Abschnitt 8.4). Zur Abscheidung von leichtflüchtigen Verbindungen sowie zur Bestimmung von Abscheidegraden kann bei entsprechender Fragestellung ein Feststoffsorbens (z.B. Florisil, Porapak PS, XAD-2) nachgeschaltet werden. Zur Ermittlung von Wiederfindungsraten wird empfohlen, das Glasfaserfilter vor der Probenahme mit <sup>13</sup>C-markierten Substanzen zu spiken (siehe Abschnitt 8.3).

Das Filter und ggf. das Feststoffsorbens wird in einem mehrstufigen Verfahren durch Extraktion, Reinigung und Abtrennen der PCDD und PCDF aufgearbeitet, wobei den Proben vor der Extraktion mindestens zehn <sup>13</sup>C-markierte Standards zugesetzt werden. Die Quantifizierung der PCDD und PCDF erfolgt mit Hilfe der GC/MS.

## 3 Geräte und Betriebsmittel

### 3.1 Geräte

#### 3.1.1 Geräte für die Probenahme

Probenahmegerät PAH 250<sup>1)</sup> bestehend aus:

- |                        |   |
|------------------------|---|
| <i>1 Entnahmesonde</i> | Durchmesser innen 8 bis 10 mm, je nach Absaugleistung; aus korrosionsbeständigem Material, z.B. Glas, Titan (unlegiert) |
| <i>1 Krümmer</i>       | aus korrosionsbeständigem Material, z.B. Glas, Titan (unlegiert)  |

#### *1 Absaugrohr*

Innenrohr aus korrosionsbeständigem Material, bewährt hat sich Titan. Heizleistung etwa 500 W pro Meter Rohrlänge, nach außen wärmeisoliert; geregelt heizbar

#### *2 Filtergehäuse*

je ein Filtergehäuse zur Aufnahme des Glasfaserfilters für die Probenahme und die Verdünnungsluft; aus korrosionsbeständigen Werkstoffen, Edelstahl 1.4571. Für die Messung leichtflüchtiger Verbindungen oder zur Bestimmung von Abscheidegraden steht zur Aufnahme eines Feststoffsorbens ein Kombigehäuse, in dem Glasfaserfilter und Feststoffsorbens direkt hintereinander angeordnet sind, als Option zur Verfügung

#### *1 Mischrohr*

mit axialer Abgaszuführung und coaxialer Verdünnungsluftzuführung

#### *2 Meßblenden<sup>2)</sup>*

zur Messung des Verdünnungsluft- und des Gesamtvolumenstromes (Abgas und Verdünnungsluft)

Zur Eichung der beiden Durchflußmeßstrecken wird zunächst der Volumenstrom durch eine Blende mit der Anzeige einer geeichten Gasuhr (Genauigkeit 2%) verglichen. In einem zweiten Schritt sind beide Durchflußmeßstrecken hintereinanderschaltbar, so daß sie mit beiden Volumenströmen beaufschlagt werden. Die Blendenkonstanten werden angeglichen.

Mit dieser Differenzvolumenstrommeßeinrichtung können, bezogen auf den

<sup>1)</sup> Die gesamte Apparatur ist bei der Fa. Ströhlein, 4044 Kaarst, zu beziehen (Verfahrenspatent DE 31 36 646 C 2).

<sup>2)</sup> Meßblenden gemäß Spezifikation DIN 1952 sind nicht geeignet, da sie den hier vorliegenden Meßbereich nicht abdecken.

- abgesaugten Abgasvolumenstrom, Genauigkeiten von  $\pm 2\%$  oder besser erreicht werden.
- 4 Thermoelemente** zur Messung  
alternativ andere geeignete Temperaturmeßgeräte  
- der Temperatur im Absaugrohr  
- der Filtertemperatur  
- der Verdünnungslufttemperatur  
- der Abgastemperatur
- 2 PT-100 Meßfühler** zur Messung der Temperatur an den Blenden  
alternativ andere geeignete Temperaturmeßgeräte
- 3 Druckmeßgeräte** zur Messung  
- des Wirkdrucks an den Blenden  
- des Drucks im Abgaskanal
- 2 Differenzdruckmeßgeräte** zur Messung des Differenzdrucks an den Blenden
- 1 Prandtl-Rohr mit Differenzdruckmeßgerät** zur Messung des Differenzdrucks im Abgaskanal (zur Berechnung des Volumenstroms)  
alternativ Mikromanometer
- 2 automatische Regelventile** mit geeigneter Regelcharakteristik und Motorantrieb  
alternativ Handventile
- 1 Absaugeinrichtung (Ejektor)** Ejektor entsprechend Richtlinie VDI 2066 Blatt 3 [15]; alternativ Vakuumpumpe, Rootsgebläse
- 1 Wärmeaustauscher** zur Kühlung der Verdünnungsluft (für 40 bis 70 m<sup>3</sup>/h Luftdurchsatz)  
erforderlich bei Lufttemperatur > 25 °C
- 1 Trockenturm** gefüllt mit Blaugel; zur Trocknung der Verdünnungsluft (für ca. 40 bis 70 m<sup>3</sup>/h Luftdurchsatz)
- 1 Steuer- und Auswertegerät** falls eine automatische Regelung der Volumenströme gewünscht wird
- 3.1.2 Geräte zur Probenaufbereitung**
- Soxhlet-Apparatur** 2-l-Heizpilz, 2-l-Rundkolben (NS 29), 1-l-Soxhlet-Extraktor mit Kühler
- Watte** mit Hexan extrahiert; Verbandswatte
- Vakuumpumpe**  
**Fraktionensammler**  
**500-ml-Rundkolben (NS 29)**  
**100-ml-Rundkolben (NS 29)**  
**Probengläschen** 3 bis 5 ml, mit Schraubkappe (teflonbeschichtete Dichtung)
- 100-µl-Spritze** bzw. entsprechende Pipette (für Standardzugabe)
- 3.1.3 Geräte zur Analyse**
- GC/MS-Gerätekombination** mit Kapillarsäulen, Multiple Ion Selection (siehe Abschnitt 5.4.1)
- 3.2 Betriebsmittel**
- 3.2.1 Betriebsmittel zur Probenahme**
- Glasfaserfilter** Mikronfilter WB 50<sup>3)</sup>; die Filter sind mit 5 g Parafinum perliquidum imprägniert. Abscheidegrad 99,97% für Partikel mit einem Durchmesser von 0,3 bis 0,5 µm, Filterfläche ca. 1 m<sup>2</sup>
- Feststoffsorbens** (für Emissionsmessungen in der Regel nicht erforderlich; z.B. zur Bestimmung von Abscheidegraden, siehe Abschnitt 8.4) Volumen der Sorbensschüttung ca. 300 cm<sup>3</sup>, Schütthöhe 1 cm
- Vor dem Einsatz ist eine Reinigung der Sorptionsmittel wie folgt vorzunehmen:
- <sup>3)</sup> Lieferant: z.B. Fa. Büchi, 7320 Göppingen  
Fa. Brand, 6980 Wertheim  
<sup>4)</sup> Bezugsquelle: Drägerwerk AG, 2400 Lübeck

Florisil<sup>9)</sup> (100 bis 200 mesh) wird unvorbehandelt eingesetzt, da es keine die Analyse störenden Komponenten enthält.

Porapak PS<sup>6)</sup> (mesh 50 bis 80) wird in einer Soxhlet-Apparatur zuerst 8 Stunden mit Acetonitril, dann 4 Stunden mit Benzol und abschließend 4 Stunden mit Methylchlorid extrahiert. Danach wird 3 Stunden bei 80 °C getrocknet. Das getrocknete Material wird in Glasflaschen mit Schliffstopfen aufbewahrt. Die zur Extraktion eingesetzten Lösungsmittel werden zuvor je zweimal destilliert.

XAD-2<sup>5)</sup> (0,3 bis 1 mm) wird zur Reinigung zunächst mehrmals nacheinander mit Wasser, Methanol und Dichlormethan gewaschen, bis die jeweiligen Filtrate nicht mehr getrübt sind. Anschließend wird das XAD-2 in einer Soxhlet-Apparatur über zumindest 48 h mit Toluol extrahiert, wobei das Extraktionsmittel mehrmals erneuert wird. Danach wird das XAD-2 mit Dichlormethan ausgewaschen und das restliche Dichlormethan unter Vakuumkontrolle (500 mbar, 40 °C Badtemperatur) im Rotationsverdampfer entfernt. Das so gereinigte XAD-2 wird in einer Glasflasche mit gasdichtem Schraubverschluß aufbewahrt.

PU-Schaum<sup>7)</sup> ist einsetzbar, jedoch liegen hierzu keine abgesicherten Kenngrößen vor. Charakterisierung: Zum Einsatz kommt ein TDI-Polyether-Weichschaum mit einer Dichte von etwa 33 g/l und einer Porosität, die einem Gegendruck von 0,20 mbar äquivalent ist [16]. Die Porosität kann man messen<sup>8)</sup>. Die PU-Schaum-Pfropfen müssen nach der Reinigung (siehe unten) lichtgeschützt in braunen Glas-Weithalsflaschen aufbewahrt werden. Dies ist notwendig, da durch die Reinigungsprozedur neben den sonstigen Hilfsstoffen auch die Stabilisatoren mit extrahiert werden. Die Schäume sollten daher nicht länger als 2 Monate im gereinigten Zustand aufbewahrt werden.

#### Vorbereitung der PU-Schäume

Die PU-Schaum-Pfropfen werden aus Schaumplatten in der entsprechenden Größe (50 mm x 50 mm oder 100 mm x 100 mm) zylindrisch ausgestochen und wie folgt vorgereinigt:

- Der Reihe nach je 2 bis 3 h in den folgenden Lösungsmitteln auskochen:  
Methanol, Methylchlorid, Toluol, Aceton.

<sup>5)</sup> Bezugsquelle: z.B. Merck, 6100 Darmstadt; Serva, 6900 Heidelberg

<sup>6)</sup> Bezugsquelle: z.B. Millipore, 6236 Eschborn

<sup>7)</sup> Bezugsquelle: TPC, Klaus Ziemer GmbH, Techn. Produkte für die Chromatographie, 6800 Mannheim

<sup>8)</sup> Gerät: Dew Air Flow Apparatus, Amcor, Ang. Texas, USA

- Nach Abpressen des Acetons auf Alufolie ausbreiten und trocknen, am besten im Vakuum-trockenschrank bei 40 °C über Nacht.

Die vorgereinigten PU-Schaumpfropfen werden in Braunglasflaschen ohne Zusammenpressen gelagert.

**Preßluft oder Stromanschluß** zum Betreiben des Ejektors oder des Absauggebläses

**Stromanschluß** für die Beheizung des Absaugrohres und für Meßgeräte, Absicherung 2 x 220 V, 15 A

**Kühlwasser** (bei Temperatur > 25 °C) zum Kühlen der Verdünnungsluft

**Blaugel** zum Trocknen der Verdünnungsluft

**Aceton<sup>9,10)</sup>, Toluol<sup>9,10)</sup>** zum Reinigen der Probenahmeapparatur

**<sup>13</sup>C-markierte Standards<sup>9)</sup>** Außer den in Abschnitt 3.2.2 aufgeführten <sup>13</sup>C-markierten Standards für die Probenaufbereitung werden noch mindestens zwei <sup>13</sup>C-markierte Standards für die Belegung der Probenahmefilter benötigt, z.B. <sup>13</sup>C<sub>6</sub>-1,2,3,4-Cl<sub>4</sub>DD (bzw. <sup>13</sup>C<sub>12</sub>-1,2,3,4-Cl<sub>4</sub>DD) und <sup>13</sup>C<sub>12</sub>-1,2,3,7,8,9-Cl<sub>6</sub>DD).

#### 3.2.2 Betriebsmittel zur Probenaufbereitung

**Toluol<sup>9)</sup>**

**Hexan<sup>9)</sup>**

**Dichlormethan<sup>9)</sup>**

**Benzol<sup>9)</sup>**

**Natronlauge<sup>9,10)</sup>**

**Schwefelsäure<sup>9,10)</sup>**

**Natriumsulfat, wasserfrei<sup>9)</sup>**

**basisches Aluminiumoxid B Super I<sup>11)</sup>**

Mindestens ein <sup>13</sup>C-markierter PCDD/PCDF-Standard<sup>9)</sup> pro Chlorierungsgrad der Tetra- bis Octa-CDD/CDF:

z.B. <sup>13</sup>C-2,3,7,8-Cl<sub>4</sub>DD, <sup>13</sup>C-1,2,3,7,8-Cl<sub>5</sub>DD, <sup>13</sup>C-1,2,3,6,7,8-Cl<sub>6</sub>DD, <sup>13</sup>C-1,2,3,4,6,7,8-Cl<sub>7</sub>DD, <sup>13</sup>C-Cl<sub>8</sub>DD,

z.B. <sup>13</sup>C-2,3,7,8-Cl<sub>4</sub>DF, <sup>13</sup>C-1,2,3,7,8-Cl<sub>5</sub>DF, <sup>13</sup>C-1,2,3,4,7,8-Cl<sub>6</sub>DF, <sup>13</sup>C-1,2,3,4,6,7,8-Cl<sub>7</sub>DF, <sup>13</sup>C-Cl<sub>8</sub>DF.

<sup>9)</sup> Qualität nanograde, Lieferant z.B. Fa. Promochem, 4230 Wesel

<sup>10)</sup> Qualität nanograde, Lieferant z.B. Fa. Merck, 6100 Darmstadt

<sup>11)</sup> Lieferant ICN Biomedicals, 3440 Eschwege

51

### 3.2.3 Betriebsmittel

#### für die Gaschromatographie

GC-Kapillarsäulen mit Trennphasen verschiedener Polarität (siehe Abschnitt 5.4)

GC-Spritzen oder automatisches Injektionssystem

Zertifizierte  $^{13}\text{C}$ -markierte und unmarkierte PCDD/PCDF-Standards

Aufgereinigter Extrakt von MVA-Filterstaub

## 4 Aufbau und Arbeitsweise der Probenahmeapparatur

Der Aufbau der Probenahmeapparatur ist in Bild 1 schematisch dargestellt. Die Entnahmeeinheit für die Strommenge des Abgases besteht aus der Entnahmesonde (1), dem Krümmer (2) und dem Absaugrohr (3), wobei gemäß den Richtlinien VDI 2066 Blatt 1 [14] und Blatt 2 [17] entsprechend der mittleren Abgasgeschwindigkeit eine Entnahmesonde mit einem Wirkdurchmesser von 6 bis 30 mm verwendet wird. Der Innendurchmesser des Krümmers und das Absaugrohr beträgt 8 bis 10 mm, je nach Leistung des Absaugaggregates.

Das Absaugrohr (3) wird so beheizt, daß die Temperatur des abgesaugten Gasstromes der Temperatur im Abgaskanal entspricht und somit eine Veränderung der PCDD und PCDF durch Temperaturerhöhung sowie eine Änderung des Aggregatzustandes der Probegasbestandteile vermieden wird. Hierzu wird am Ende des Absaugrohres die Teilstromtemperatur (TR4) mit einem Thermoelement gemessen und über einen Regler die Beheizung des Absaugrohres entsprechend geregelt. Je nach Abmessung des Abgaskanals werden möglichst kleine Absaugrohre mit Längen von 0,5 m, 1 m, 2 m usw. verwendet. Die Heizleistung der Absaugrohre beträgt je nach Rohrlänge und Isolierung 250 bis 500 W pro Meter.

In der Mischstrecke (4) wird das Abgas mit trockener Kühlluft turbulent gemischt, wobei zunächst die senkrecht zur Strömungsrichtung eintretende Luft umgelenkt wird, in die dann etwa in der Mitte der Mischstrecke durch ein bis dorthin reichendes wärmeisoliertes Innenrohr (8 bis 10 mm) das Abgas zuströmt. Die eigentliche Mischzone hat eine Länge von 150 mm und einen Durchmesser von 50 mm.

Am Ende des Mischrohres (4) befindet sich das Probenahmefilter (5) und am Eintritt des Mischrohres das Kühlluftfilter (6). Es werden Glasfaserfilter vom

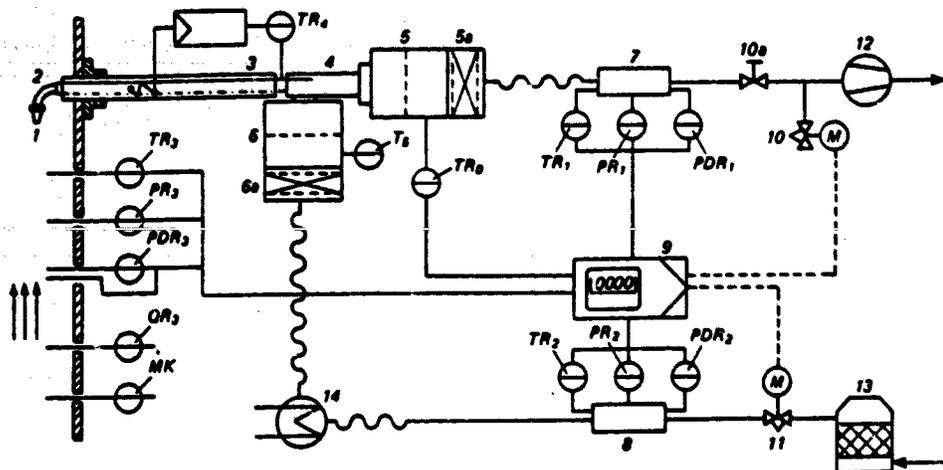


Bild 1. Aufbau der Probenahmeapparatur

- |     |  |
|-----|--|
| 1   | Entnahmesonde  |
| 2   | Krümmer  |
| 3   | Absaugrohr (geregelt beheizt)  |
| 4   | Mischstrecke   |
| 5   | Probenahmefilter (Glasfaserfilter)                                     |
| 5a  | Probenahmefilter (Glasfaserfilter + Feststoffsorbens, als Option)      |
| 6   | Verdünnungsluftfilter (Glasfaserfilter)                                |
| 6a  | Verdünnungsluftfilter (Glasfaserfilter + Feststoffsorbens, als Option) |
| 7   | Durchflußmeßstrecke Gesamtvolumenstrom (Abgas und Verdünnungsluft)     |
| 8   | Durchflußmeßstrecke Verdünnungsluft                                    |
| 9   | Auswerte- und Regleinheit  |
| 10  | Regelventil Gesamtvolumenstrom   |
| 10a | Absperrventil Gesamtvolumenstrom                                       |
| 11  | Regelventil Verdünnungsluft  |

- |     |   |
|-----|---|
| 12  | Absaugaggregat  |
| 13  | Trockenturm   |
| 14  | Wärmeaustauscher  |
| TR  | Temperaturmeßfühler   |
| PR  | Druckmeßgerät   |
| PDR | Differenzdruckmeßgerät  |
| QR  | Volumenstrommeßgerät  |
| MK  | O <sub>2</sub> - bzw. CO <sub>2</sub> -Konzentrationsmeßgerät |
| M   | Stellmotor  |

Die Indizes bei den Temperatur- und Druckmeßgeräten stehen für folgende Gasströme

- |   |  |
|---|--|
| 0 | Gesamtvolumenstrom aus Filter              |
| 1 | Gesamtvolumenstrom an der Durchflußstrecke |
| 2 | Verdünnungsluft an der Durchflußstrecke    |
| 3 | Abgasvolumenstrom                          |
| 4 | Abgasteilvolumenstrom                      |
| 5 | Verdünnungsluftvolumenstrom                |

52

Typ WB 50 verwendet, die in entsprechend zweiteilige Filtergehäuse eingelegt, mit O-Ringen abgedichtet und anschließend mit Schnellverschlüssen an die Mischstrecke befestigt werden. Je nach Aufgabenstellung kann dem Probenahme- und dem Kühlluftfilter ein Feststoffsorbens (5a) bzw. (6a) nachgeschaltet werden. In den Filtergehäusen befinden sich Meßfühler für die Temperatur des verdünnten Probenahmegasstromes (TRO) und für die Temperatur der zugemischten Kühlluft (T5).

Das Probenahmefilter (5) bzw. (5a) wird mit einem flexiblen Schlauch mit der Meßeinrichtung (7) für den Gesamtvolumenstrom (Abgas + Kühlluft) und das Kühlluftfilter mit der Meßeinrichtung (8) für den Kühlluftstrom verbunden. Die Ermittlung der Volumenströme erfolgt über Meßblenden mit Druck- und Differenzdruckaufnehmer sowie Pt-100-Temperaturmeßfühlern oder alternativ mit anderen geeigneten Meßgeräten. Das Öffnungsverhältnis der Blenden beträgt  $m = (d/D)^2 = 0.56$ . Die zu berücksichtigenden Blendenkonstanten müssen in Eichversuchen ermittelt und durch Hintereinanderschalten der beiden Meßblenden angepaßt werden.

Die Erfassung der Probenahme-Parameter sowie die Steuerung der isokinetischen PCDD- und PCDF-Probenahme erfolgt vollautomatisch über eine mikroprozessorgesteuerte Auswerte- und Regeleinheit (9); alternativ ist auch eine Handregelung möglich. Es handelt sich hierbei um ein gekoppeltes Regelsystem, bei dem einerseits wegen der isokinetischen Absaugung die abzusaugende Teilstrommenge (erste Regelgröße) vorgegeben ist und andererseits eine Filtertemperatur von z.B. 40 °C (zweite Regelgröße) nicht überschritten werden darf. Die Ausgangsgrößen des Reglers (Stellgrößen) sind der Hub des Regelventils (10), mit dem der Gesamtvolumenstrom (Abgas und Kühlluft) eingestellt wird, und der Hub des Regelventils (11), mit dem der Kühlluftstrom eingestellt wird. Einflußgrößen, von der die Regelgrößen außerdem abhängen, sind die Temperatur, der Druck, die Gasgeschwindigkeit im Abgaskanal und an den beiden Durchflußmeßstrecken (7 und 8) sowie die Abgaszusammensetzung. Aus diesen jeweils kontinuierlich gemessenen Parametern wird im Sekundentakt der Sollwert für die isokinetische Teilstromentnahme berechnet und der Istwert gegebenenfalls automatisch nachgeregelt.

Für die Durchführung der Probenahme werden zusätzlich Meßeinrichtungen für den Abgaszustand, d.h. Druck, Temperatur, Abgasgeschwindigkeit, Abgaszusammensetzung, im Abgaskanal benötigt, wobei diese Abgasdaten ebenfalls von der Auswerte- und Regeleinheit (9) erfaßt werden. Für die Absaugung kann eine Vakuumpumpe (12), ein Roots-Ge-

bläse oder ein mit Preßluft betriebener Ejektor eingesetzt werden. Die in der Mischstrecke zugeführte Luft wird in einem Trockenturm (13) getrocknet und, falls erforderlich, mit Wasser in einem Wärmeaustauscher (14) abgekühlt.

Die Versuchsdaten sowie die über die Versuchsdauer gemittelten Absaugparameter können nach Versuchsende auf einem anschließbaren Drucker ausgegeben oder auf Magnetband bzw. Diskette gespeichert werden.

## 5 Durchführung der Probenahme und Analytik

### 5.1 Vorbereitungen

Die Meßstelle sowie der Meßplatz sind so einzurichten, daß eine störungsfreie Durchführung der Probenahmen gewährleistet ist, wobei die Anordnung der Meßstelle und die Einrichtung des Meßplatzes der Richtlinie VDI 2066 Blatt 1 [14] entsprechen sollen. Vor Einbau der Absaugsonde sollen im freien Meßquerschnitt die Gasdichte, der Druck, die Temperatur, die Abgaszusammensetzung und das Geschwindigkeitsprofil ermittelt und anhand der mittleren Gasgeschwindigkeit und des vorgesehenen Teilmengenstroms (Richtwert) die entsprechende Entnahmesonde bestimmt werden. Die abgasführenden Teile der Probenahmeapparatur sind vor den Messungen auf Ablagerungen zu überprüfen und ggf. mit Aceton zu säubern (getränkter Wattebausch).

Die Probenahmeapparatur einschließlich Nebenaggregate ist gemäß dem Schema in Bild 1 komplett aufzubauen, wobei auch Absaugrohr, Mischstrecke und Filter miteinander verbunden werden, das Absaugrohr aber noch nicht in den Meßstutzen des Abgaskanals eingebaut wird. Zur Kontrolle der Dichtigkeit des Systems werden die Öffnung der Entnahmesonde (1) und der Luft-Eintrittsstutzen des Trockenturms (13) mit Stopfen verschlossen. Mit dem Absaugaggregat sollte in der Apparatur ein Absolutdruck von ca. 500 mbar erzeugt und anschließend das Absperrventil (10a) geschlossen werden. Das Probenahmesystem ist dicht, wenn der Druck im System nicht ansteigt. Andernfalls muß die Undichtigkeit beseitigt werden, wobei erfahrungsgemäß als häufigste Ursachen fehlende oder fehlerhafte O-Ring-Dichtungen und lose Schraubverbindungen auftreten.

Vor Beginn der Probenahme sollten die in der Auswerte- und Regeleinheit (9) abgespeicherten Versuchsparameter und Konstanten kontrolliert und ggf. die für die nächste Probenahme geltenden Parameter eingegeben werden.

53

Anschließend kann das Absaugrohr in den Abgaskanal eingebaut werden, wobei das Absperrventil (10a) zunächst geschlossen bleibt. Das Absaugrohr wird außerdem auf die Temperatur des Abgases vorgeheizt.

Sollte aufgrund besonderer Fragestellungen ein Gasphasenfilter (Feststoffsorbens, siehe Abschnitt 8.4) verwendet werden, so ist dies entsprechend Bild 1 einzubauen.

**6.2 Probenahme**

Die Probenahme der PCDD und der PCDF durch isokinetische Teilstromentnahme wird von der Auswert- und Regelung (9) gesteuert, alternativ ist auch eine Handregelung möglich. Beim Start der automatisch arbeitenden Probenahme öffnen sich zunächst die Regelventile (10) und (11). Anschließend wird das Absperrventil (10a) geöffnet und die Probenahme beginnt (siehe Bedienungsanleitung der Hersteller).

Zu Beginn der Probenahme strömt also im Bypass Umgebungsluft über das Ventil (10) und ein Maximum an Kühlluft über das Ventil (11). Die beiden Ventile (10 und 11) schließen nun sehr schnell, wobei das Ventil (10) zunächst stärker betätigt wird, bis der abzusaugende Abgasvolumenstrom erreicht ist. Mit dem Ventil (11) wird der Kühlluftstrom so geregelt, daß sich am Probenahmefilter eine vorgegebene Solltemperatur, z.B. 40 °C, einstellt.

Während der Probenahme werden im Sekundentakt die Temperatur am Probenahmefilter, das bereits abgasaugte Probevolumen, der abgasaugte Teilvolumenstrom sowie jeweils die Temperatur, der Druck, der Differenzdruck, die Volumenströme des Abgases und der Kühlluft sowie der Gesamtvolumenstrom (Abgas + Kühlluft) auf einem Bildschirm angezeigt.

Die Probenahme kann jederzeit unterbrochen werden, z.B. bei Netzmessungen zum Einbau der Entnahmesonde in eine andere Meßachse, und anschließend mit unveränderter Einstellung fortgesetzt werden. Durch Schließen des Absperrventils (10a) und Betätigen der „STOP“ Taste wird die Probenahme beendet. Auf dem Bildschirm erfolgt eine Anzeige der über den Zeitraum der Probenahme gebildeten Mittelwerte der Volumenströme und Temperaturen sowie der gemessenen Abgasdaten. Die Ergebnisse können außerdem ausgedruckt oder gespeichert werden. Zwischenergebnisse können auch während der Probenahme jederzeit auf dem Bildschirm angezeigt werden bzw. über eine Interface gespeichert oder ausgedruckt werden.

Das Probenahmefilter wird zum Schutz gegen UV-Strahlung mit Aluminiumfolie umwickelt, in Polyethylen-Beuteln luftdicht eingeschweißt und bis zur Probenaufbereitung kühl und dunkel gelagert.

Vor der Probenahme wird eine definierte Menge (z.B. je 10 ng) der in Abschnitt 3.2.1 beschriebenen <sup>13</sup>C-markierten PCDD/PCDF, gelöst in 1 ml Toluol,

**Tabelle 1. Untersuchung zur Lagerstabilität von PCDD/PCDF auf dem Glasfaserfilter WB-50 (Wiederfindung in Prozent)**

Lagerzeit	1 Tag	3 Tage	1 Woche	2 Wochen	3 Wochen	4 Wochen	6 Wochen	8 Wochen	Mittel
<b>DD</b>									
-2.3.7.8-Cl <sub>4</sub> DD	93.8	95.1	101.9	110.0	91.9	87.9	91.2	79.7	93.9
<b>Cl<sub>2</sub>DD</b>									
-1.2.3.7.8-Cl <sub>2</sub> DD	95.9	91.5	85.2	87.8	90.9	93.9	91.8	89.7	90.8
<b>Cl<sub>4</sub>DD</b>									
-1.2.3.4.7.8-Cl <sub>4</sub> DD	102.3	91.0	93.6	97.1	88.6	85.9	84.5	83.0	90.8
-1.2.3.6.7.8-Cl <sub>4</sub> DD	102.3	91.0	95.9	106.9	87.5	85.8	88.4	79.8	92.2
-1.2.3.7.8.9-Cl <sub>4</sub> DD	106.7	95.0	111.7	121.6	103.7	100.5	98.6	88.5	103.3
<b>Cl<sub>2</sub>DD</b>									
-1.2.3.4.6.7.8-Cl <sub>2</sub> DD	111.0	87.5	86.3	92.7	96.9	94.2	105.6	93.7	96.0
<b>Cl<sub>4</sub>DF</b>									
-2.3.7.8-Cl <sub>4</sub> DF	93.4	98.4	92.3	110.6	98.7	95.9	100.3	99.2	98.5
<b>Cl<sub>2</sub>DF</b>									
-1.2.3.7.8-Cl <sub>2</sub> DF	103.6	98.8	101.1	110.6	93.6	72.2	81.2	101.6	95.4
-2.3.4.7.8-Cl <sub>2</sub> DF	89.2	96.9	83.5	87.9	83.4	58.6	69.6	91.4	82.6
<b>Cl<sub>4</sub>DF</b>									
-1.2.3.4.7.8-Cl <sub>4</sub> DF	93.1	88.5	103.3	98.1	88.6	98.6	90.6	100.2	95.1
-1.2.3.6.7.8-Cl <sub>4</sub> DF	99.7	96.3	107.5	111.6	96.4	114.7	105.5	109.8	105.2
-1.2.3.7.8.9-Cl <sub>4</sub> DF	122.5	102.4	135.9	132.3	116.6	145.5	133.8	112.4	125.2
-2.3.4.6.7.8-Cl <sub>4</sub> DF	102.0	95.9	107.3	111.2	106.8	119.3	109.6	113.9	108.3
<b>Cl<sub>2</sub>DF</b>									
-1.2.3.4.6.7.8-Cl <sub>2</sub> DF	113.1	112.8	112.1	122.0	94.4	116.6	94.5	87.0	106.6
-1.2.3.4.7.8.9-Cl <sub>2</sub> DF	118.3	127.5	122.9	116.9	118.4	155.2	137.9	132.8	128.7

54

gleichmäßig über die Filteroberfläche verteilt. Frühestens zwei Stunden nach dem Auftragen der markierten PCDD/PCDF werden die Filter zur Probenahme eingesetzt. Eine Lagerung der mit  $^{13}\text{C}$ -markierten PCDD/PCDF beaufschlagten Filter für mehrere Tage ist zulässig, Tabelle 1.

### 5.3 Probenaufbereitung

Die PCDD- und PCDF-beladenen Probenahmefilter werden bis zur Extraktion luftgeschützt, lichtgeschützt und kühl aufbewahrt. Die Filter werden hierzu in Aluminiumfolie eingeschlagen (und in einem Polyethylenbeutel eingeschweißt), die Sorbentien in eine Braunglasflasche mit Schraubdeckel (aluminiumkaschierte Einlage) überführt.

#### 5.3.1 Extraktion der Filter

Deckel und Boden aus Kunststoff werden vorsichtig vom Glasfaserfilter abgetrennt, wobei darauf zu achten ist, daß alle anhaftenden Klebematerialien vom Filter entfernt werden. Der gesamte Glasfaserfilter einschließlich loser Staubpartikel wird in einen 1-l-Soxhlet-Extraktor überführt, dessen Boden etwa 2 cm hoch mit Watte (mit Hexan extrahiert) belegt ist. Zur Quantifizierung nach dem Verfahren der Isotopenverdünnungsmassenspektrometrie werden vor Beginn der Extraktion von Filter der PCDD/PCDF-Gruppen  $^{13}\text{C}$ -markierte Substanzen, gelöst in 100  $\mu\text{l}$  Toluol, auf das Filtermaterial aufgetragen:

z.B. je 5 ng

$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8- $T_4$ CDD,  $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-P<sub>3</sub>CDD,  
 $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8- $H_6$ CDD,  $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8- $T_4$ CDF,  
 $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-P<sub>3</sub>CDF,  $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8- $H_6$ CDF

z.B. je 10 ng

$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8- $H_7$ CDD,  $^{13}\text{C}_{12}$ -OctaCDD,  
 $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8- $H_7$ CDF,  $^{13}\text{C}_{12}$ -OctaCDF.

Anschließend wird 20 h in der Soxhlet-Apparatur mit Toluol extrahiert (schneller Rückfluß). Der Toluolextrakt wird in einem Rotationsverdampfer bei ca. 70 mbar und einer Badtemperatur von ca. 45 °C auf ca. 10 ml eingengt (Vakuum-Controller).

#### 5.3.2 Extraktion der Feststoffsorbentien

Sofern Feststoffsorbentien eingesetzt werden, erfolgt die Extraktion der Sorbentien getrennt vom Filter. Soll der PCDD/PCDF-Gehalt der Adsorbentien gemeinsam mit dem PCDD/PCDF-Gehalt des Filters ermittelt werden, wird die Extraktion der Sorbentien ohne Zusatz von  $^{13}\text{C}$ -markierten Standards durchgeführt. Anderenfalls werden die in Abschnitt 5.3.1 aufgeführten  $^{13}\text{C}$ -markierten Standardsubstanzen in der angegebenen Menge den Adsorbentien vor der Extraktion zugesetzt.

Die Extraktion der Sorbentien XAD-2 und Poropak PS wird jeweils in Soxlet-Apparaturen mit Toluol durchgeführt. Die Extraktionszeit beträgt wenigstens 20 Stunden (schneller Rückfluß). Florisil wird mit Dichlormethan in einer Glassäule extrahiert. Es ist mit soviel Dichlormethan zu spülen, daß 500 ml Eluat anfallen. Für die Weiterbehandlung der Extrakte bzw. Eluate werden diese unter Vakuumkontrolle auf ca. 5 ml eingengt und entweder mit dem Extrakt des Filters vereinigt oder der in Abschnitt 5.3.3 beschriebenen Weiterbehandlung unterzogen. Bei dem Dichlormethan-Extrakt (Florisil) wird zuvor noch ein Lösungsmittelwechsel in Toluol vorgenommen.

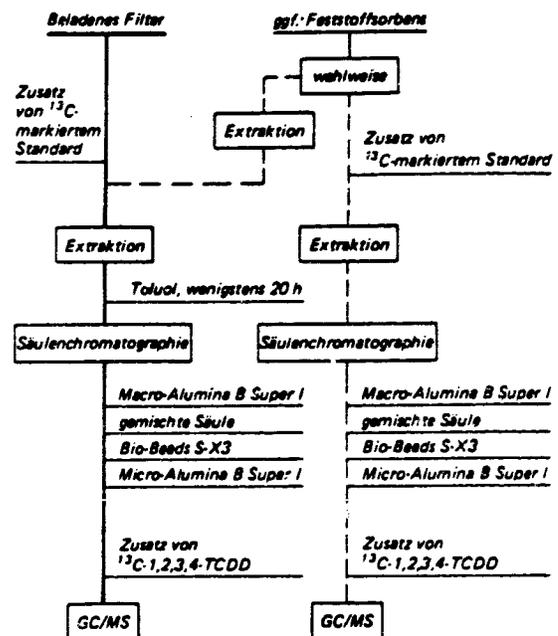


Bild 2. Schema der Probenaufbereitung

#### 5.3.3 Weiterbehandlung der Extrakte

Die Extrakte können zur summativen Erfassung der PCDD und PCDF vereinigt oder zur Ermittlung von Abscheidegraden getrennt aufgearbeitet und analysiert werden.

Die Extrakte werden auf eine Säule (ca. 2,5 cm x 60 cm), gefüllt mit 50 g Aluminiumoxid (Woelm B Super I<sup>11</sup>) und 10 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, aufgetragen. Zunächst wird mit 150 ml Benzol, dann mit 300 ml Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (98:2) eluiert. Dieses Eluat wird gesammelt und aufbewahrt bis sichergestellt ist, daß für das  $^{13}\text{C}$ -2,3,7,8-TCDD eine Wiederfindung von mindestens 60% erhalten wurde. Die 2%ige Fraktion Dichlormethan in n-Hexan enthält den größten Teil des Filter-Paraffins. Die PCDD/PCDF werden anschließend mit 200 ml Hexan/Dichlormethan (1:1) eluiert. Das Eluat wird unter Vakuumkontrolle auf

55

ca. 2 ml eingengt und auf eine gemische Säule aufgetragen, die von unten nach oben aus folgenden Schichten besteht:

2 g Kieselgel (Silica Woelm 63)<sup>11)</sup>, 5 g Kieselgel/33% Natronlauge (NaOH) = 1 mol/l

2 g Kieselgel, 10 g Kieselgel/44% konz. Schwefelsäure, 2 g Kieselgel.

Eluiert wird mit 250 ml Hexan. Das Eluat wird auf ca. 5 ml eingengt und anschließend an einer Säule (2,5 cm x 30 cm) mit Bio-Beads S-X3<sup>12)</sup>, äquilibriert mit 50% Cyclohexan in Ethylacetat, womit auch die Eluation durchgeführt wird, chromatographiert (PCDD/PCDF-Fraktion 110 bis 180 ml). Von dieser Fraktion wird das Lösungsmittel unter Vakuumkontrolle entfernt. Der Rückstand wird in einer Lösung von 5 ng <sup>13</sup>C<sub>6</sub>-1,2,3,4-TCDD in 100 µl Benzol aufgenommen und, wenn nötig, in Stickstoffstrom auf 30 bis 50 µl eingengt sowie mittels GC/MS analysiert. Die quantitative Auswertung erfolgt über die zugesetzten <sup>13</sup>C-markierten Standards, wobei für jeden Chlorierungsgrad identische Responsefaktoren für alle PCDD/PCDF-Isomeren angenommen werden.

#### 5.4 Durchführung der GC/MS Analyse

Nach den Aufarbeitungsschritten erfolgt die eigentliche quantitative Analyse der PCDD/PCDF mittels Gaschromatographie/Massenspektrometrie. Die Analyse wird so durchgeführt, daß die Summenwerte der verschiedenen Chlorierungsgrade (im allgemeinen werden allerdings nur die Tetra- bis OctaCDD/CDF angegeben) und gleichzeitig möglichst viele der 2,3,7,8-substituierten PCDD/PCDF als Einzelkomponenten bestimmt werden können. Dies ist gegenwärtig am besten unter Verwendung von GC-Kapillarsäulen mit stark polaren Phasen realisierbar (Silar 10 C, Sil 88, SP 2330, SP, 2331). Diese Säulen sind als Quarzkapillaren in 50 bzw. 60 m Länge kommerziell erhältlich.

Da polychlorierte Dibenzodioxine und polychlorierte Dibenzofurane vom gleichen Chlorierungsgrad, an den polaren Säulen aber auch PCDD bzw. PCDF verschiedener Chlorierungsgrade, gleiche bzw. sehr ähnliche Retentionszeiten aufweisen können, läßt sich eine Auftrennung nur unter Anwendung der Massenchromatographie [18] oder Massenfragmentographie durchführen. Da die zu bestimmenden Konzentrationen im allgemeinen für die Aufnahme ganzer Massenspektren zu gering sind, muß das Verfahren der Massenfragmentographie angewandt werden, d.h. nur die Intensität einzelner im Massenspektrometer erzeugter Ionen definierter

Masse werden kontinuierlich registriert (single ion monitoring bzw. multiple ion monitoring). Bei der Analyse von PCDD/PCDF sind dies im allgemeinen die zwei intensivsten Ionen in dem durch die Chlorisotopen <sup>35</sup>Cl und <sup>37</sup>Cl erzeugten Molekülionencluster, wobei die Ionenintensitäten in einem berechenbaren Verhältnis zueinander stehen. Zusätzlich zu der gaschromatographisch definierten Retentionszeit erhält man damit für eine bestimmte Verbindung eine weitere Identifizierungsmöglichkeit.

Durch die Registrierung weiterer Ionen im Molekülionenbereich bzw. von charakteristischen Fragmentationen (PCDD/PCDF zeigen eine charakteristische Eliminierung von COCl) läßt sich die Sicherheit im positiven Nachweis von PCDD/PCDF weiter erhöhen. Bei der Analyse von PCDD/PCDF aus Abfallverbrennungsanlagen erleichtert im allgemeinen das Auftreten eines typischen Isomerenverteilungsmusters die Identifizierung. Die <sup>13</sup>C-markierten inneren Standards werden bei entsprechend höheren Massen registriert.

Für die Analyse von PCDD/PCDF in Abgasen von Verbrennungsanlagen reicht im allgemeinen die Selektivität von Quadrupolmassenspektrometern aus. In bestimmten Fällen treten jedoch Interferenzen auf, die mittels chromatographischer Verfahren allein nicht oder nur schwierig zu eliminieren sind. So treten die <sup>13</sup>C-Standards der Tetra- bis Hexachlordibenzofurane mit den Masseneinheiten  $M+4^+$  bzw.  $M+6^+$  im gleichen Retentionsbereich auf, wie die Masseneinheiten  $M^+$  bzw.  $M+2^+$  der Tetra- bis Hexachlordibenzodioxine auf.

Auch Monobrompolychlordibenzodioxine und -dibenzofurane können in seltenen Fällen die <sup>13</sup>C-markierten Standards überlagern. Hier erweist sich die höhere Selektivität der hochauflösenden (doppelfokussierenden) Massenspektrometrie (Auflösung 10000) von Vorteil. Sektorfeldgeräte weisen im allgemeinen gegenüber Quadrupolmassenspektrometern außerdem noch eine höhere Empfindlichkeit (Faktor 10 bis 100) auf.

**5.4.1 GC/MS-Bedingungen (Ausführungsbeispiel)**  
im folgenden werden GC/MS-Bedingungen für die Analysen von PCDD/PCDF mittels folgender Gerätekombination beschrieben:

GC: HP 5890 mit split/splitlosem Injektor

MS: HP 5970 MSD

GC-Säule: Sil 88 (CHROMPAK), 50 m x 0,25 mm, 0,2 µm; direkt gekoppelt mit MSD

Injektortemperatur: 300 °C

Injektionsvolumen: 1 bis 3 µl in Toluol

<sup>12)</sup> Lieferant: Bio-Rad, 8000 München

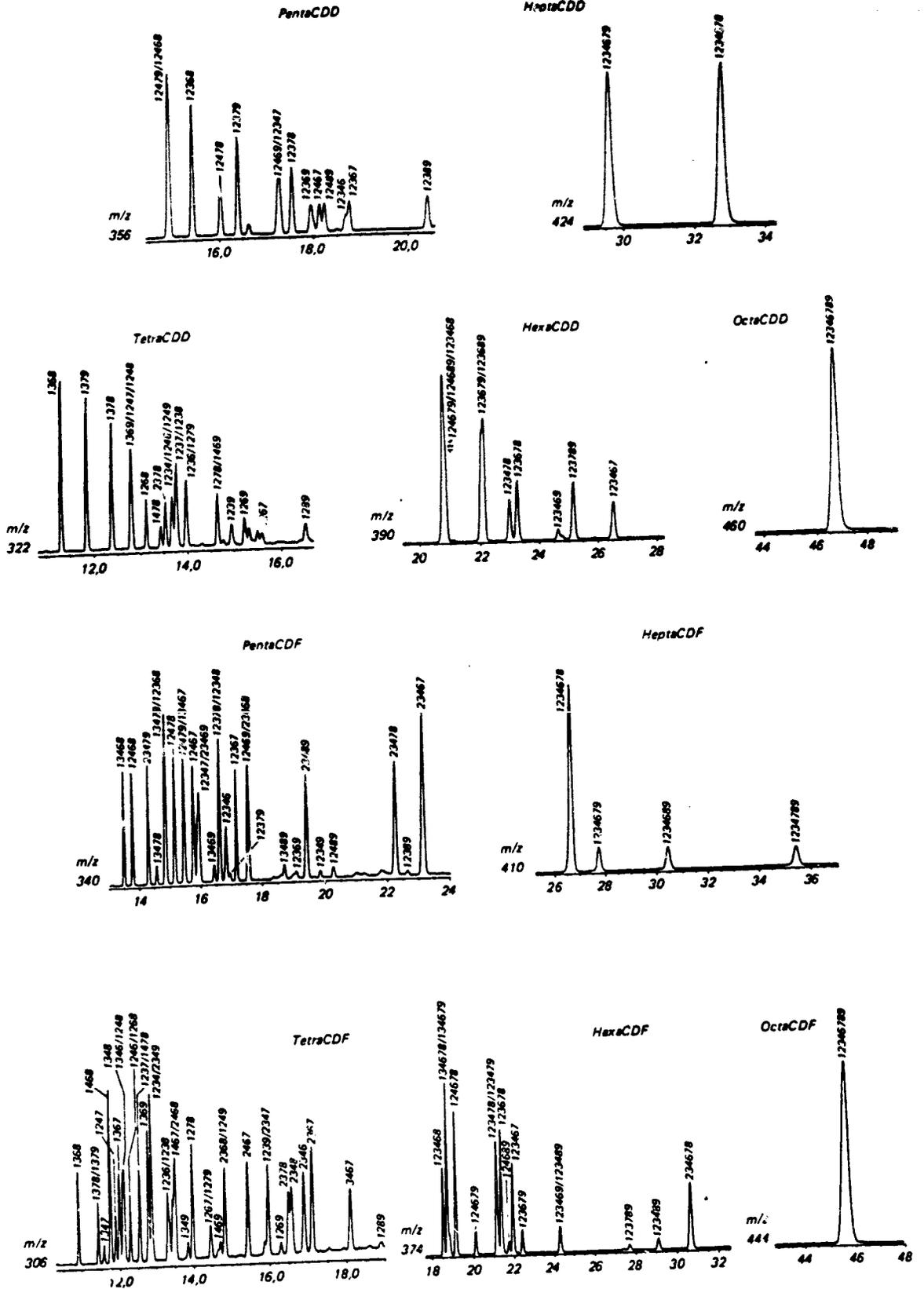


Bild 3. Massenfragmentogramme einer Abgasprobe aus einer Müllverbrennungsanlage

Temperaturprogramm: 130 °C 1 min (split geschlossen)  
20 °C/min auf 240 °C.  
240 °C 50 min isotherm

Transferline: 245 °C

Elektronenstoßionisierung mit 70 eV

Aufnahmeverfahren: SIM

Da nicht alle Ionen für die Tetra- bis OctaCDD/CDF und die entsprechenden Standards, bei Registrierung von jeweils mindestens zwei Ionen, gleichzeitig registriert werden können, müssen für die verschiedenen Chlorierungsgrade entsprechende Retentionszeitfenster ausgewählt werden. Deren Lage wird durch die Analyse eines Filterstaubextraktes unter Registrierung von jeweils nur einem Ion pro Chlorierungsgrad und ohne Registrierung von Ionen der Standards in einem einzigen Zeitfenster bestimmt.

In Bild 3 sind die nach diesem Verfahren erhaltenen Massenfragmentogramme einer Abgasprobe aus einer Müllverbrennungsanlage dargestellt.

Für die GC-Trennung können äquivalente Phasen wie SP 2330, SP 2331, Quadrex 10 C eingesetzt werden. Die Kopplung mit dem GC kann auch offen durchgeführt werden, sofern hierdurch keine zu großen Empfindlichkeitsverluste auftreten. Außer der split/splitlosen Injektion kommen auch andere Injektionsarten zum Einsatz (z.B. On-column, PTV).

#### 5.4.2 Analyse von OctaCDD und OctaCDF sowie gruppenspezifische Screening-Analyse

An der polaren GC-Säule treten häufig extreme Empfindlichkeitsverluste für OctaCDD und insbesondere OctaCDF auf. Für eine empfindliche Analyse dieser Einzelkomponenten empfiehlt sich die Verwendung einer unpolaren Kapillarsäule vom Typ SE 54 oder SE 30 (z.B. Sil 5, Sil 8, DB 5, DB 1, Ultra 1, Ultra 2). Hierdurch lassen sich für Hepta- und OctaCDD/CDF Nachweisempfindlichkeiten erreichen, die denen der TetraCDD/CDF an der polaren Säule entsprechen.

An der unpolaren Säule erhält man eine geringere Auflösung für die Einzelkomponenten, andererseits tritt keine Überlappung in der Elution der Chlorierungsgrade auf. Aufgrund der hohen Temperaturstabilität dieser Phasen lassen sich an diesen Säulen relativ schnelle Screening-Analysen durchführen, die jedoch im Bereich dieser Richtlinie für die Tetra- bis HexaCDD/CDF nicht zur quantitativen Bestimmung herangezogen werden sollten. Validierte Daten

wurden mit unpolaren Säulen im Rahmen dieser Untersuchungen nicht erhalten.

Im folgenden werden GC/MS-Bedingungen für die Analyse von PCDD/PCDF an der unpolaren Säule beschrieben:

GC: HP 5890 mit split/splitlosem Injektor

MS: HP 5970B MSD

GC Säule: DB-5 (J & W), 25 m x 0,25 mm,  
0,1 µm; direkt gekoppelt mit MSD

Injektortemperatur: 300 °C

Injektionsvolumen: 1 bis 3 µl in Toluol

Temperaturprogramm: 130 °C, 1 min (split geschlossen) 25 °C/min auf  
220 °C, 6 °C/min auf  
300 °C, 10 min isotherm

Transferline: 270 °C

Elektronenstoßionisierung mit 70 eV

Aufnahmeverfahren: SIM

Im folgenden sind die nach diesem Verfahren erhaltenen Massenfragmentogramme einer Abgasprobe aus einer Müllverbrennungsanlage dargestellt, Bild 4. Für diese Trennung können äquivalente Phasen wie SE 54 und ähnliche eingesetzt werden.

## 6 Aufstellen der Analysenfunktion und Überprüfen der Meßwertanzeige

### 6.1 Aufstellen der Analysenfunktion

Die Massenfragmentogramme liefern qualitative und quantitative Informationen. Charakteristisch für ein Kongener ist die Molmasse, das Isotopenverhältnis und die Retentionszeit. Die qualitative Zuordnung der Meßsignale (Peaks) erfolgt durch Vergleich der Retentionszeiten mit denen der internen Vergleichssubstanzen und dem korrekten Isotopenverhältnis bei gegebener Molmasse bzw. Isotopenmasse  $M^+$ ,  $M+2^+$ ,  $M+4^+$  (siehe Abschnitt 3.2.3 und 5.4). Die Peakfläche ist proportional der injizierten Substanzmasse.

Erfahrungsgemäß ist die Anzeige des GC/MS-Systems im Bereich der hier auftretenden Konzentrationen linear. Bei höheren Konzentrationen ist die Linearität zu gewährleisten.

Die Symmetrie der Meßsignale ist ein nützliches Kriterium für die Qualität der verwendeten Trennsäule; verformte Peaks („tailing“) weisen auf das Auftreten irreversibler Adsorption hin.

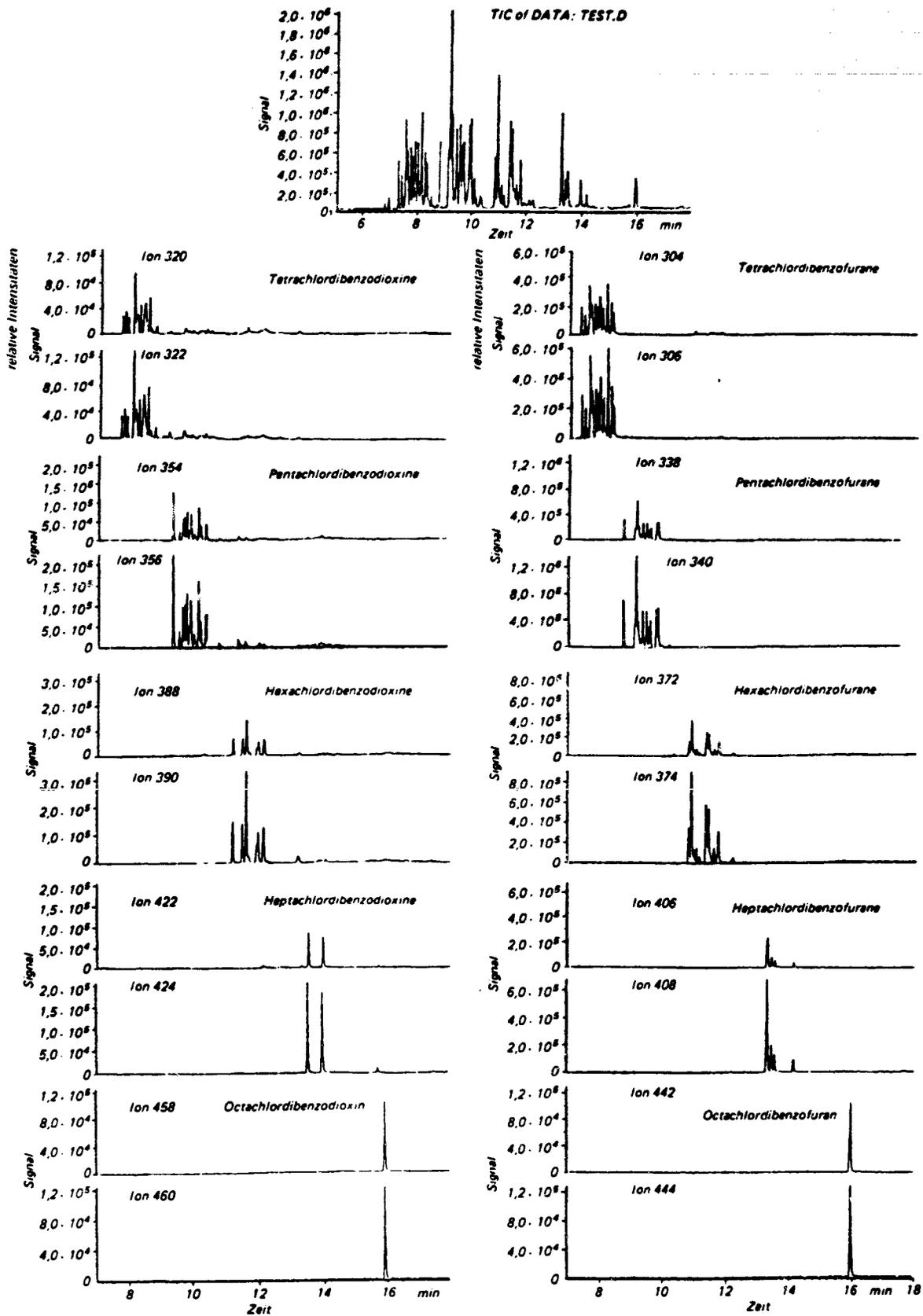


Bild 4. Massenfragmentogramme an unpolarer Säule

59

Die quantitative Bestimmung erfolgt nach der Methode des inneren Standards. Hierbei wird der Probe vor der Probenaufbereitung eine bekannte Masse der inneren Standards zugesetzt (siehe Abschnitt 5.3). Im Massenfragmentogramm werden die Flächen der Meßsignale von dem  $^{13}\text{C}$ -markierten inneren Standard mit den zu bestimmenden entsprechenden Komponenten in Beziehung gesetzt:

$$m_i = \frac{f_i \cdot F_i \cdot m_{is}}{F_{is}} \quad (1)$$

Hierin bedeuten:

- $m_i$  Masse der  $i$ -ten PCDD/PCDF-Komponente
- $F_i$  Fläche der  $i$ -ten PCDD/PCDF-Komponente
- $m_{is}$  Masse des zugegebenen  $i$ -ten PCDD/PCDF-Standards
- $F_{is}$  Fläche des zugegebenen  $i$ -ten PCDD/PCDF-Standards
- $f_i$  Korrekturfaktor der  $i$ -ten PCDD/PCDF-Komponente (gleich 1 zu setzen)

Durch Bestimmung von Blindwerten ist regelmäßig der gesamte Analysengang zu prüfen. Der Blindwert ist nur bei der Ergebnisdarstellung zu berücksichtigen.

Die Empfindlichkeit des einzelnen PCDD/PCDF-Kongeneren ist im Prinzip gleich der Empfindlichkeit des entsprechenden isotopen  $^{13}\text{C}$ -markierten Standards, d.h. der Korrekturfaktor beträgt eins ( $f_i = 1$ ). Dies gilt nicht für die anderen Isomere der jeweiligen chlorhomologen Gruppe, da der Response hier um über  $\pm 100\%$  abweichen kann. Der Einfachheit halber wird aber auch für die übrigen Isomere der Korrekturfaktor auf eins festgelegt. Für die Summenbestimmung innerhalb einer chlorhomologen Gruppe kann damit für jedes Isomere der interne Standard ohne Korrekturfaktor angewendet werden.

Bedingt durch die natürliche Häufigkeit des Kohlenstoffisotops  $^{13}\text{C}$  von 1,119% resultiert bei den PCDD/PCDF eine Häufigkeit für das  $^{13}\text{C}$ -Isotop von 13,45%. Das bedeutet, daß bei der Flächen- oder Höhenauswertung ( $^{12}\text{C}_{12} F_i$ ) des Basepeaks ( $M_{ib}$ ) nur der Kongenerenanteil erhalten wird, der kein  $^{13}\text{C}$ -Isotop enthält ( $^{12}\text{C}_{12}$ ). Der Kongenerenanteil mit dem  $^{13}\text{C}$ -Anteil ( $^{12}\text{C}_1 + ^{12}\text{C}_{11}$ ) liegt um eine Masseneinheit höher ( $M_{ib} + 1$ ) und beträgt 13,45% vom Flächen- oder Höhenanteil des Basepeaks. Die Gesamtfläche beträgt somit:

$$F_i = ^{12}\text{C}_{12} F_i + ^{12}\text{C}_1 + ^{12}\text{C}_{11} F_i = 1,1345 \cdot ^{12}\text{C}_{12} F_i \quad (2)$$

Die verwendeten  $^{13}\text{C}$ -markierten Standards sind in der Regel nicht isotopenrein, d.h. sie enthalten bis über 1%  $^{13}\text{C}$ -Anteile. Daher ist es notwendig die

Isotopenreinheit zu bestimmen. Der Kongenerenanteil mit dem  $^{13}\text{C}$ -Anteil ( $^{12}\text{C}_1 + ^{12}\text{C}_{11}$ ) liegt um eine Masseneinheit niedriger als der Basepeak ( $M_{ib} - 1$ ) mit dem reinen Isotop ( $^{13}\text{C}_{12}$ ). Die Gesamtfläche beträgt somit

$$F_{is} = ^{13}\text{C}_{12} F_{is} + ^{12}\text{C}_1 + ^{12}\text{C}_{11} F_{is} \quad (3)$$

Die Isotopenreinheit kann wie folgt bestimmt werden:

Beispiel

Die Abundance ( $A$ ) für ( $M_{ib} - 1$ ) beträgt 9,9%:

$$A = \frac{^{12}\text{C}_1 + ^{12}\text{C}_{11} F_{is}}{^{13}\text{C}_{12} F_{is}} \cdot 100\% = 9,9\%$$

$$\frac{^{12}\text{C}_1 + ^{12}\text{C}_{11} F_{is}}{^{13}\text{C}_{12} F_{is}} = 0,099$$

$$F_{is} = ^{13}\text{C}_{12} F_{is} + 0,099 \cdot ^{13}\text{C}_{12} F_{is} = 1,099 \cdot ^{13}\text{C}_{12} F_{is}$$

$$m_i = \frac{1,1345 \cdot ^{12}\text{C}_{12} F_i \cdot m_{is}}{1,099 \cdot ^{13}\text{C}_{12} F_{is}} = 1,032 \cdot \frac{^{12}\text{C}_{12} F_i \cdot m_{is}}{^{13}\text{C}_{12} F_{is}}$$

Bei exakter Angabe der Isotopenreinheit vom Hersteller kann direkt der Quotient ( $^{12}\text{C}_1 + ^{12}\text{C}_{11} F_{is}) / ^{13}\text{C}_{12} F_{is}$  berechnet werden:

$$\frac{\text{Isotopenreinheit [\%]} \cdot \text{Anzahl der } ^{13}\text{C-Atome}}{100\%} = \frac{^{12}\text{C}_1 + ^{12}\text{C}_{11} F_{is}}{^{13}\text{C}_{12} F_{is}} \quad (4)$$

Bei einem  $^{12}\text{C}_{12}$ -Anteil von 1,1% kompensieren sich die Fehler, so daß sich eine Korrektur erübrigt.

## 6.2 Überprüfen der Meßwertanzeige und der $^{13}\text{C}$ -markierten Standards

### 6.2.1 Fokussierung des Massenspektrometers

Die Fokussierung des Massenspektrometers ist vor Beginn einer Analysenserie zu optimieren. Beim HP MSD 5970 ist z.B. täglich eine Autofokus unter Bedingungen durchzuführen, die denen der Analyse entsprechen. Die relativen Ionenintensitäten der für die Standardisierung benutzten Ionen sind in eine Kontrollkarte einzutragen.

### 6.2.2 Test der GC-Trennleistung

Die Trennleistung der GC-Säule für eine isomeren-spezifische Trennung kann am besten und einfachsten mit einem aufgereinigten Flugascheextrakt durchgeführt werden. Es können auch entsprechende Säulentest-Mischungen von PCDD und PCDF verwendet werden. Dabei ist insbesondere auf die Tren-

nung von 2,3,7,8-TCDD gegenüber 1,4,7,8 bzw. 1,2,3,7/1,2,3,8/1,2,3,4-TCDD sowie auf die Trennung von 2,3,7,8-TCDF gegenüber 2,3,4,8-TCDF und 1,2,6,9-TCDF zu achten. Der Test ist vor jeder Probenserie durchzuführen.

### 6.2.3 Test der Sensitivität und Linearität der MS-Detektion

Mit einer Mischung von  $^{13}\text{C}$ -markierten und/oder unmarkierten Einzelkomponenten, die alle Chlorierungsgrade von Tetra- bis OctaCDD/F umfassen sollte, kann die absolute Nachweisempfindlichkeit der GC/MS-Gerätekombination sowie durch Injektion verschiedener Substanzmengen die Linearität des Systems überprüft werden. Der Test ist in regelmäßigen Abständen vorzunehmen.

### 6.2.4 Test der $^{13}\text{C}$ -Standardkonzentrationen

Da die  $^{13}\text{C}$ -markierten Standards kommerziell nur in Lösung angeboten werden, ist eine Überprüfung der tatsächlichen Konzentrationen unerlässlich. Dies geschieht durch Konzentrationsvergleich mit Lösungen der entsprechenden nicht markierten Verbindungen. Diese Lösungen werden entweder durch eigene Herstellung über Einwaage der Festsubstanzen oder durch Kauf von Lösungen, deren Konzentrationen auf der Basis von Laborvergleichsanalysen zertifiziert ist<sup>9,13)</sup>, erhalten. Weicht die Konzentration der  $^{13}\text{C}$ -markierten Verbindungen um mehr als 10% von derjenigen der zertifizierten Standards ab, muß die Konzentration korrigiert werden. Bei Laborvergleichsanalysen sollte stets die Überprüfung der  $^{13}\text{C}$ -Standardkonzentrationen mit einbezogen werden.

### 6.3 Eichung des gesamten Verfahrens

Die Eichung des gesamten Verfahrens unter Einbeziehung der Probenahmeapparatur ist nicht möglich, da Prüfgase für PCDD/PCDF nicht zur Verfügung stehen. Die Eichung wird mit zertifizierter Flugasche<sup>9)</sup> oder – sofern der Gehalt mit ausreichender Genauigkeit bekannt ist – mit Extrakten von Flugaschestäuben durchgeführt. Der Filter und die Flugaschen werden in gleicher Weise wie die Proben (siehe Abschnitt 5.3 und 5.4) behandelt und aufgearbeitet. Die Meßergebnisse dürfen um nicht mehr als 20% von den zertifizierten Werten abweichen, anderenfalls sind die Ursachen zu suchen.

Die Eichung ist in regelmäßigen Abständen vorzunehmen.

<sup>13)</sup> Lieferant: Cambridge Isotope Laboratories, Woburn, M.A., USA

## 7 Bestimmung der Wiederfindung des vor der Probenahme zugesetzten Standards, Quantifizierung und Berechnen der Ergebnisse

Vor der eigentlichen Probenahme zugesetzte markierte Standards dienen der Eigenkontrolle, ob möglicherweise Apparate- oder Handlungsfehler vorliegen. Eine Wiederfindungsrate dieser Standards von wenigstens 50% (bezogen auf 100% Clean-up) sollte angestrebt werden. Bei geringeren Recoveries besteht der Verdacht auf systematische Fehler oder das Vorliegen von Undichtigkeiten.

Die Meßergebnisse sind *nicht* anhand der Verluste der Standards, die vor der Probenahme zugesetzt werden, umzurechnen.

### 7.1 Bestimmung der Wiederfindung des vor der Analyse zugesetzten Standards ( $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TCDD)

Die Wiederfindung des inneren Standards geht bei der Quantifizierung nach dem Verfahren der Isotopenverdünnungs-Massenspektrometrie nicht in die Auswertung ein. Dieses Quantifizierungsverfahren gilt streng nur für das Isomere, für das ein  $^{13}\text{C}$ -markiertes Surrogat zur Verfügung steht. Selektive Verluste an anderen Isomeren werden nicht automatisch kompensiert. Mit einer hohen Wiederfindungsrate der  $^{13}\text{C}$ -markierten Standards hat man eine gewisse Sicherheit, daß während des Clean-up keine selektiven Verluste an Einzeisisomeren aufgetreten sind. Man geht deshalb davon aus, daß die Wiederfindung des  $^{13}\text{C}$ -markierten Standards über 60% betragen muß.

Zur Bestimmung der Wiederfindung werden nach dem Clean-up vor der Injektion weitere  $^{13}\text{C}$ -markierte Standards in definierter Menge zugegeben, z.B.  $^{13}\text{C}$ -1,2,3,4-TCDD,  $^{13}\text{C}$ -2,3,4,7,8-PentaCDF,  $^{13}\text{C}$ -1,2,3,7,8,9-HexaCDD,  $^{13}\text{C}$ -1,2,3,6,7,8-HexaCDF,  $^{13}\text{C}$ -1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF. Die Wiederfindung der übrigen Standards ( $^{13}\text{C}$ -1,2,3,7,8-PentaCDD,  $^{13}\text{C}$ -1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD sowie  $^{13}\text{C}$ -OCDD und  $^{13}\text{C}$ -OCDF) kann über externe Standards ermittelt werden.

### 7.2 Quantifizierung

Eine Höhenauswertung ist dann angebracht, wenn die automatische Flächenauswertung kein zufriedenstellendes Ergebnis liefert. Dies ist bei kleinen Signal/Rausch-Verhältnissen ( $S/N$ -Verhältnisse  $\leq 20$ ), also im Bereich der Nachweisgrenze der Fall.

Die Höhenauswertung ist bei kleinen  $S/N$ -Verhältnissen genauer als die Flächenauswertung, da die

61

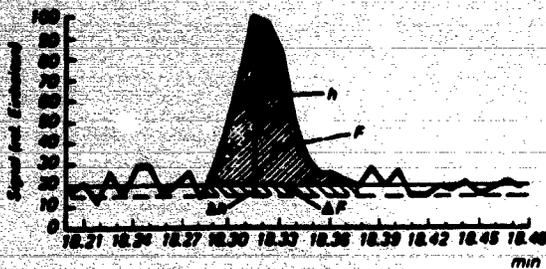


Bild 5. Zur Höhen- und Flächenauswertung von Signal/Rausch-Verhältnissen

Lage der Basislinie eine relativ große Streubreite bekommt und der daraus resultierende Fehler bei der Flächenberechnung wesentlich stärker eingeht als bei der Höhenberechnung, siehe Bild 5.

Durch eine Unsicherheit der Basislinie erhält man für die Höhenauswertung den relativen Fehler  $\Delta h/h$ ; für die Flächenauswertung dagegen den relativen Fehler

$$\frac{\Delta F}{F} = \frac{\Delta h \cdot W}{\frac{1}{2} h \cdot W} = 2 \frac{\Delta h}{h} \quad (5)$$

Das heißt, daß bei der Flächenauswertung der Fehler mindestens doppelt so groß ist wie bei der Höhenauswertung, sofern kein Tailing vorliegt und die Peakbreite von gesuchter Substanz und Standard gleich ist.

### 7.3 Berechnen der Ergebnisse

Die PCDD- und PCDF-Emissionen sind als Massenkonzentrationen anzugeben, in der Regel als Masse des emittierten Stoffes bezogen auf das Volumen von Abgas im Normzustand (1013,25 hPa; 273,15 K) nach Abzug des Feuchtegehaltes an Wasserdampf (trocken)

$$C_i = \frac{m_i}{V_0} \quad (6)$$

$$V_0 = V \frac{T_0(p - p_{H_2O})}{p_0(T_0 + t)} \quad (7)$$

oder vor Abzug des Feuchtegehaltes an Wasserdampf (feucht)

$$C_{if} = \frac{m_i}{V_{of}} \quad (8)$$

Hierin bedeuten:

$C_i$  Masse der emittierten Komponente  $i$ , bezogen auf das Abgasvolumen im Normzustand trocken (in  $\text{ng}/\text{m}^3$ )

$C_{if}$  Masse der emittierten Komponente  $i$ , bezogen auf das Abgasvolumen im Normzustand feucht (in  $\text{ng}/\text{m}^3$ )

$m_i$  Masse der PCDD- oder PCDF-Einzelisomere

oder der Summe eines Chlorierungsgrades, bezogen auf die Probe (z.B. in  $\text{ng}$ )

$V_0$  Abgasvolumen der Probenahme im Normzustand trocken (in  $\text{m}^3$ )

$V_{of}$  Abgasvolumen der Probenahme im Normzustand feucht (in  $\text{m}^3$ )

$t$  Temperatur des Probegases im Gasvolumenmeßgerät

$T_0$  Normtemperatur;  $T_0 = 273,15 \text{ K}$

$p$  gemessener Atmosphärenluftdruck

$p_0$  Normdruck;  $p_0 = 1013,25 \text{ mbar} \pm 1013,25 \text{ hPa}$

$p_{H_2O}$  Wasserdampfpartialdruck des Probegases (in mbar)

Gemäß TA Luft [19] können die Emissionen außerdem wie folgt angegeben werden:

- Masse der emittierten PCDD- und PCDF-Einzelisomere, bezogen auf die Zeit als Massenstrom (z.B. in  $\text{ng}/\text{h}$ )
- Verhältnis der Masse der emittierten PCDD- und PCDF-Einzelisomere zu den Massen der erzeugten oder verarbeiteten Produkte (Emissionsfaktoren) als Massenverhältnis (z.B. in  $\text{ng}/\text{t}$ )

## 8 Verfahrenskenngrößen [20]

### 8.1 Standardabweichungen

#### 8.1.1 Standardabweichungen der GC/MS-Analyse

Bei der quantitativen Bestimmung der PCDD und PCDF werden zwei Annahmen getroffen:

- Der Verlust aller Isomere eines Chlorierungsgrades während der Probenvorbereitung ist identisch.
- Der Verlust entspricht dem zugesetzten  $^{13}\text{C}$ -markierten Standard des jeweiligen Chlorierungsgrades, d.h. selektive Verluste einzelner Isomere werden ausgeschlossen.

Ferner geht man davon aus, daß bei gleicher Konzentration die Ionenintensitäten in den Massenfragmentogrammen für alle Isomere eines Chlorierungsgrades identisch sind. Bei ständiger Kontrolle der Probenvorbereitung und konsequenter Anwendung der  $^{13}\text{C}$ -markierten Verbindungen als innere quantitative Standards sind Standardabweichungen für den GC/MS-Schritt  $<10\%$  erreichbar. In Tabelle 2 sind die Standardabweichungen einer Vierfachbestimmung eines Flugascheextraktes aufgelistet.

#### 8.1.2 Standardabweichungen des

##### Gesamtverfahrens

##### (Probenahme, Aufbereitung und Analytik)

Die in Tabelle 3 wiedergegebenen Standardabweichungen für das Gesamtverfahren wurden durch

**Tabelle 2. Bestimmung der Standardabweichung der PCDD/PCDF-Analyse eines Flugscheextraktes für den GC/MS-Schritt**

Probenbezeichnung	Probe 1 ng/g	Probe 2 ng/g	Probe 3 ng/g	Probe 4 ng/g	MW ng/g	S %
Summe TetraCDD	43,4	49,3	48,6	46,8	47,0	5,6
Summe PentaCDD	45,5	47,8	48,8	39,5	45,4	9,2
Summe HexaCDD	94,8	91,7	93,1	89,0	92,0	2,6
Summe HeptaCDD	159,3	170,8	165,4	162,9	164,6	2,9
OctaCDD	127,0	128,8	133,0	123,1	128,0	3,2
Summe PCDD	470,0	488,4	488,9	461,3	477,2	2,9
Summe TetraCDF	50,8	58,1	50,1	51,3	52,6	7,1
Summe PentaCDF	60,6	65,4	58,5	61,5	61,5	4,7
Summe HexaCDF	103,0	108,5	101,7	106,6	105,0	3,0
Summe HeptaCDF	173,1	178,2	180,8	174,8	176,7	1,9
OctaCDF	85,1	88,8	85,5	81,7	85,2	3,4
Summe PCDF	472,6	499,0	476,6	475,9	480,9	2,5
2,3,7,8-TetraCDD	2,2	2,5	2,6	2,2	2,4	8,7
1,2,3,7,8-PentaCDD	4,2	3,6	4,4	3,2	3,9	14,3
1,2,3,4,7,8-HexaCDD	5,1	5,2	5,1	4,5	5,0	5,4
1,2,3,6,7,8-HexaCDD	7,1	7,1	7,2	6,4	7,0	5,3
1,2,3,7,8,9-HexaCDD	7,7	7,5	7,2	6,4	7,2	7,9
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD	79,4	85,4	81,8	73,6	80,0	6,2
2,3,7,8-TetraCDF	2,0	2,2	1,9	1,8	2,0	8,6
1,2,3,7,8-PentaCDF	5,2	5,7	5,1	4,8	5,2	7,0
2,3,4,7,8-PentaCDF	4,0	4,1	4,0	3,6	3,9	5,6
1,2,3,4,7,8-HexaCDF	13,1	13,5	12,7	12,3	12,9	3,9
(→ 1,2,3,4,7,9-HexaCDF)						
1,2,3,6,7,8-HexaCDF	16,5	16,7	15,8	15,2	16,1	4,3
1,2,3,7,8,9-HexaCDF	1,9	1,8	1,6	1,6	1,7	2,7
2,3,4,6,7,8-HexaCDF	5,4	5,5	5,2	4,9	5,3	5,0
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF	129,3	133,0	136,3	119,5	129,5	5,6
1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF	12,4	12,7	11,8	10,6	11,7	6,6

**Tabelle 3. Standardabweichungen des Gesamtverfahrens (Probenahme, Aufbereitung und Analytik) für die 2,3,7,8-substituierten PCDD/PCDF-Isomeren, für die Homologen-Gruppen und die Summe Tetra- bis Hepta- und OctaCDD/CDF**

2,3,7,8-substituierte PCDD/PCDF-Isomere	$\bar{x}$ (n=6) ng/m <sup>3</sup>	S <sub>rel.</sub> %	Summen Tetra- bis OctaCDD/CDF	$\bar{x}$ (n=6) ng/m <sup>3</sup>	S <sub>rel.</sub> %
2,3,7,8-TetraCDD	0,5	34	Summe TetraCDD	9	62
1,2,3,7,8-PentaCDD	2,3	30	Summe PentaCDD	25	51
1,2,3,4,7,8-HexaCDD	3,1	49	Summe HexaCDD	44	62
1,2,3,6,7,8-HexaCDD	4,5	52	Summe HeptaCDD	73	47
1,2,3,7,8,9-HexaCDD	3,9	52	OctaCDD	167	33
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD	37,2	47	Summe PCDD	318	32
2,3,7,8-TetraCDF	2,1	33	Summe TetraCDF	74	26
1,2,3,7,8-PentaCDF	9,7	15	Summe PentaCDF	136	19
2,3,4,7,8-PentaCDF	8,3	14	Summe HexaCDF	129	14
1,2,3,4,7,8-HexaCDF	13,8	15	Summe HeptaCDF	153	22
1,2,3,6,7,8-HexaCDF	16,1	9	OctaCDF	102	38
1,2,3,7,8,9-HexaCDF	1,5	49	Summe PCDF	594	14
2,3,4,6,7,8-HexaCDF	18,7	9			
1,2,3,4,6,7-HeptaCDF	101,3	19			
1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF	10,5	31			

$\bar{x}$  Mittelwert der PCDD- und PCDF-Konzentrationen (bezogen auf das Abgasvolumen im Normzustand)  
 S<sub>rel.</sub> relative Standardabweichung  
 n Anzahl der Doppelbestimmungen

sechs Doppelbestimmungen mit zwei baugleichen Probenahmeapparaturen an einer Emissionsquelle ermittelt. Es ist jedoch nicht völlig ausgeschlossen, daß trotz unmittelbar nebeneinander angeordneter Probenahmeonden die ermittelten PCDD- und PCDF-Konzentrationen aufgrund zeitlicher und örtlicher (Strahlen-) Strömungsschwankungen voneinander abweichen. Die Standardabweichungen einiger Einzelisomere sind gegenüber den Summen größer

und vermutlich auf katalytische Effekte sowie Umbildungsreaktionen (Profilverschiebungen) zurückzuführen.

8.2 Nachweisgrenzen

Die Nachweisgrenzen für die PCDD/PCDF-Kongeneren für das Gesamtverfahren der PCDD/PCDF-Bestimmung in Abgasen industrieller Anlagen sind von einer Reihe von Faktoren abhängig:

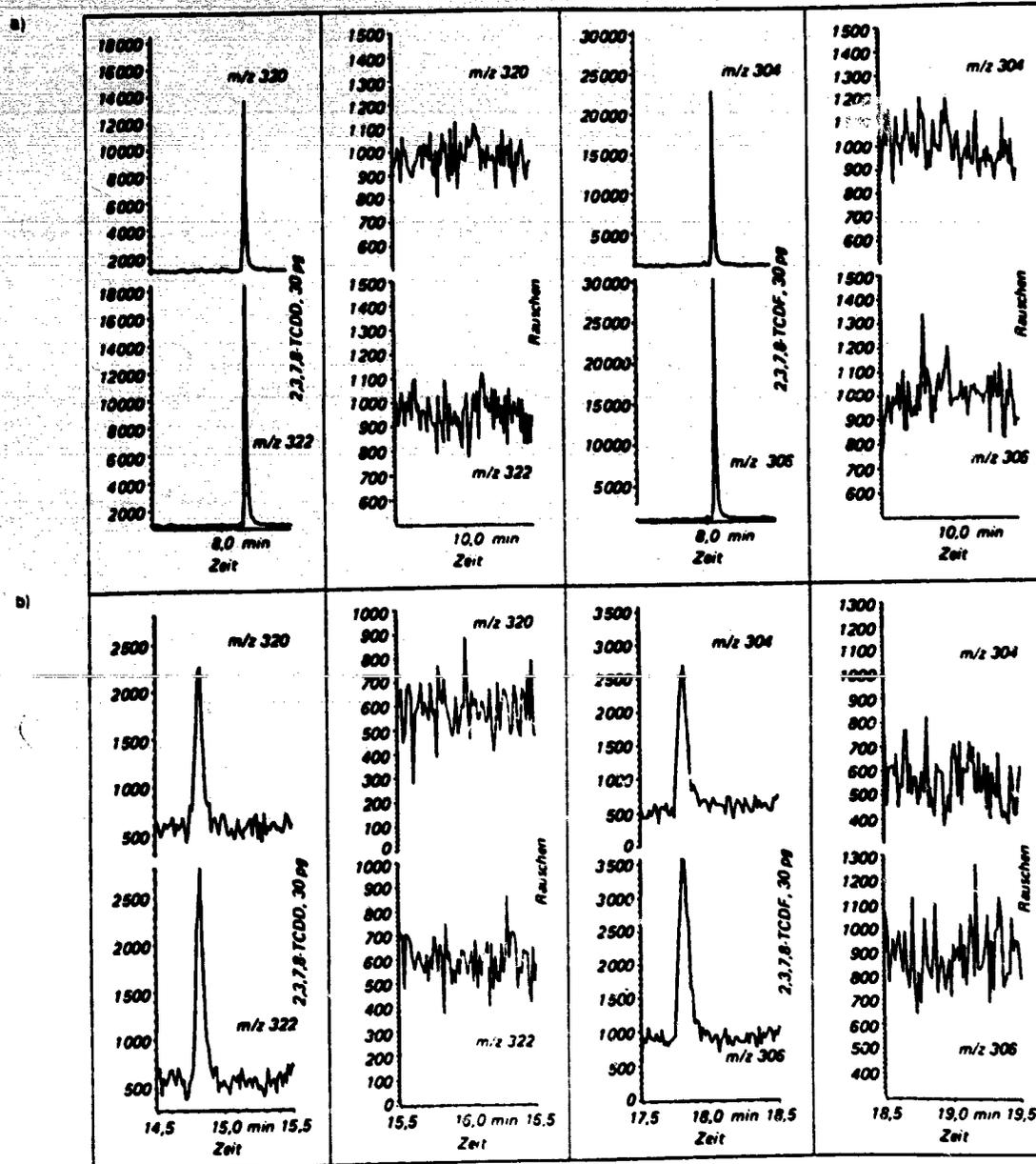


Bild 6a. Unpolare Säule (DB5), 0.1 µm Belegung

TCDD:  
Rauschen: 1140 - 780 = 360  
Signal für 30 pg: 18000  
Signal/Rauschen für 30 pg: 50

TCDF:  
Rauschen: 1200 - 850 = 350  
Signal für 30 pg = 30000  
Signal/Rauschen für 30 pg: 85

Bild 6b. Polare Säule (Sil88), 0.2 µm Belegung

TCDD:  
Rauschen: 300  
Signal für 30 pg: 2300  
Signal/Rauschen für 30 pg: 7.5

TCDF:  
Rauschen: 400  
Signal für 30 pg: 2400  
Signal/Rauschen für 30 pg: 6

64

- Endvolumen der Analysenlösung (5 bis 100 µl)
- Injektionsvolumen (0,5 bis 3 µl)
- Wiederfindung der <sup>13</sup>C-markierten Standards
- Matrixeinfluß auf das Signal/Rausch-Verhältnis
- Absolutempfindlichkeit des GC/MS-Systems
- Probenahmevolumen (1 bis 50 m<sup>3</sup>)

Die ersten drei Faktoren können in bestimmten Grenzen variiert werden (z.B. wie angegeben). Die optimale Absolutempfindlichkeit des GC/MS-Systems ist gerätespezifisch und legt zusammen mit den anderen Parametern entscheidend die erreichbaren Nachweisgrenzen fest.

In den nebenstehenden Massenfragmentogrammen (Bild 6) soll die gerätespezifische Nachweisgrenze für das zuvor beschriebene GC/MS-System demonstriert werden. Aus den absoluten Nachweisgrenzen lassen sich unter Berücksichtigung des Probenahmevolumens die erzielbaren relativen Nachweisgrenzen für das Gesamtverfahren errechnen.

Die absoluten Nachweisgrenzen resultieren allein aus der GC/MS-Quantifizierung und der Aliquotierung. In den vielen bisher durchgeführten Untersuchungen zeigte sich, daß weder Filter noch Lösemittel bzw. die Handhabungen einen Einfluß ausüben. Die PCDD/PCDF-Blindwertfreiheit ist im Einzelfall zu ermitteln.

#### Nachweisgrenzen

- a) GC/MS-Bedingungen unpolare Säule  
 GC-Säule: DB 5 (J & W), 25 m × 0,25 mm, Belegung: 0,1 µm  
 MS: HP MSD 5970B  
 Temperaturprogramm wie in Abschnitt 5.4.2 beschrieben  
 Injektion: 10% der Meßlösung  
 Nachweisgrenze: 0,05 ng je Isomer und Probe  
 Relative Nachweisgrenze: 5 pg/m<sup>3</sup> je Isomer und Probe (bei Zugrundelegung von 10 m<sup>3</sup> Probeluft)

#### b) GC/MS-Bedingungen polare Säule

GC-Säule: Sil 88 (Chrompak), 50 m × 0,25 mm, Belegung: 0,2 µm

MS: HP MSD 5970B,

Temperaturprogramm wie in Abschnitt 5.4.1 beschrieben

Injektion: 10% der Meßlösung

Nachweisgrenze: 0,1 ng je Isomer und Probe

Die Nachweisgrenze gilt nicht für das OctaCDD/F.

Die beiden Substanzen sollten mit Hilfe der unpolaren Säule quantifiziert werden.

Relative Nachweisgrenze: 10 pg/m<sup>3</sup> je Isomer und Probe (bei Zugrundelegung von 10 m<sup>3</sup> Probeluft)

#### 8.3 Wiederfindungsraten

Zur Ermittlung von Wiederfindungsraten der Probenahmeepikes, berechnet auf 100% Wiederfindung der zur Quantifizierung verwendeten Clean-up-spikes, wurden auf die Probenahmefilter Standardlösungen mit <sup>13</sup>C-markierten Substanzen aufgebracht. In Tabelle 4 sind zum Beispiel die an verschiedenen Anlagen ermittelten mittleren Wiederfindungsraten angegeben. Bei der Bewertung dieser Wiederfindungsraten ist zu berücksichtigen, daß die in eine Lösung aufbrachten Standards und die auf den Filtern als Partikel bzw. an Partikeln sorbiert abgeschiedenen Komponenten ein unterschiedliches Reaktionsverhalten gegenüber aggressiven Abgasbestandteilen sowie unterschiedliche Dampfdrücke aufweisen. Selbst die niedrigen Wiederfindungsraten in Tabelle 4 sind sehr gute Ergebnisse, da die nativen PCDD/PCDF an den Partikeln adsorbiert und damit weniger reaktiv sind als die dotierten PCDD/PCDF, die zudem eine höhere Flüchtigkeit aufweisen, also schneller vom Filter abgeblasen werden. In Vergleichsuntersuchungen mit anderen Verfahren ergaben sich auch

Tabelle 4. Wiederfindungsraten der Probenahmeepikes bei PCDD- und PCDF-Messungen an industriellen Anlagen

PCDD/PCDF-Komponente	Anzahl der untersuchten Anlagen	Anzahl der Proben	Bandbreite der Wiederfindungsraten (Minimal-/Maximalwert) in %	Mittlere Wiederfindungsrate in %
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1.2.3.4-TetraCDD	9	45	44/112	83
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2.3.7.8-TetraCDD	1	2	54/64	59
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1.2.3.7.8-PentaCDD	1	2	73/104	85
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1.2.3.4.7.8-HexaCDD	2	6	67/80	76
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1.2.3.6.7.8-HexaCDD	1	2	46/96	71
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1.2.3.7.8.9-HexaCDD	4	16	67/92	81
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2.3.7.8-TetraCDF	1	2	64/67	65
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1.2.3.4.7.8-HexaCDF	2	6	51/91	72
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1.2.3.4.6.7.8-HeptaCDF	1	2	54/68	61

bei sehr niedrigen Wiederfindungsraten vergleichbare Ergebnisse, wenn die Wiederfindungsraten nicht in die Berechnung einbezogen wurden [21 bis 24].

**6.4 Abscheidegrad**

Die im verdünnten Abgas enthaltenen PCDD/PCDF werden auf dem mit Paraffin imprägnierten silikongebundenen Glasfaserfilter abgeschieden.

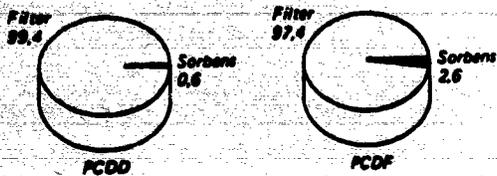


Bild 7. Abscheidegrade der Verdünnungsmethode in % für D und PCDF auf dem Glasfaserfilter

Wie in Bild 7 dokumentiert, werden die PCDD zu >99% und die PCDF zu >97% auf dem Glasfaserfilter erfaßt, so daß für Emissionsmessungen das Nachschalten eines Sorbens nicht erforderlich wird. Außerdem entfallen durch die Art der Filterbeaufschlagung aufwendige Reinigungs- und Spülschritte. In Tabelle 5 ist die prozentuale Abscheidung der Einzelkomponenten auf dem Filter und dem Feststoffsorbens wiedergegeben.

Tabelle 5. Gehalte an 2,3,7,8-substituierten Tetra- bis Heptachlordibenzodioxinen und -dibenzofuranen im Abgas einer kommunalen Müllverbrennungsanlage

Werte	Anteile auf dem Filter und dem Sorbens (Florasil) in %
2,3,7,8-TetraCDD	94,5/5,5
1,2,3,7,8-PentaCDD	98,8/1,4
1,2,3,4,7,8-HexaCDD	98,2/0,8
1,2,3,6,7,8-HexaCDD	99,3/0,7
1,2,3,7,8,9-HexaCDD	99,5/0,5
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD	99,7/0,3
OctaCDD	99,9/0,1
2,3,7,8-TetraCDF	90,2/9,8
1,2,3,7,8-PentaCDF	97,2/2,8
(+ 1,2,3,4,8-PentaCDF)	
2,3,4,7,8-PentaCDF	98,0/2,0
1,2,3,4,7,8-HexaCDF	99,2/0,8
(+ 1,2,3,4,7,9-HexaCDF)	
1,2,3,6,7,8-HexaCDF	99,3/0,7
1,2,3,7,8,9-HexaCDF	99,4/0,6
2,3,4,6,7,8-HexaCDF	99,5/0,5
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF	99,7/0,3
1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF	99,6/0,4
OctaCDF	99,9/0,1

Mittlere Verteilung der Einzel-PCDD- und -PCDF-Gehalte auf ein Filter und ein Sorbens in Prozent Verdünnungsmethode (40 °C). 8 Probenahmen

**9 Vergleichsmessungen**

Die im vorliegenden Blatt 1 beschriebene Probenahmetechnik wurde im Rahmen einiger FE-Vorhaben [21 bis 24] des Umweltbundesamtes mit mehreren anderen Probenahmetechniken verglichen (LAGA 84, EPA MM5, LAGA 87, wassergekühlte Sonde, SNV-Methode, PUFPP). Hier sollen nur neuere Vergleichsmessungen angeführt werden. Im April 1987 wurden an einer Müllverbrennungsanlage (MVA) in Deutschland folgende Probenahmetechniken verglichen:

- Verdünnungsmethode
- LAGA-Methode 1987 [25]
- wassergekühlte Sonde
- SNV-Methode (Rappe 1987)

Im November 1987 wurden an einer Müllverbrennungsanlage in Schweden folgende Probenahmetechniken verglichen:

- Verdünnungsmethode
- LAGA-Methode 1987
- wassergekühlte Sonde
- PUFPP-Methode mit gekühlter Sonde
- SNV-Methode (Rappe) 1987)

Die an der deutschen Müllverbrennungsanlage gezogenen Proben wurden extrahiert. Der Extrakt wurde geteilt und jeweils von Hagenmaier und Rappe analysiert. Die in Schweden gezogenen Proben wurden von Hagenmaier extrahiert und ebenfalls von Rappe und Hagenmaier jeweils analysiert.

In Bild 8 bis 15 sind die wesentlichen Ergebnisse graphisch dargestellt. Die vergleichenden Probenahmen einschließlich vergleichender Analysen in den zwei Labors ergaben für alle Probenahmetechniken eine zufriedenstellende Übereinstimmung. Es zeigte sich allerdings, daß sich die verschiedenen Abscheidervorrichtungen in ihrer Effizienz stark unterscheiden. Die beste Abscheideeffizienz für eine einzelne Abscheidervorrichtung zeigte reproduzierbar das Filter der Verdünnungsapparatur.

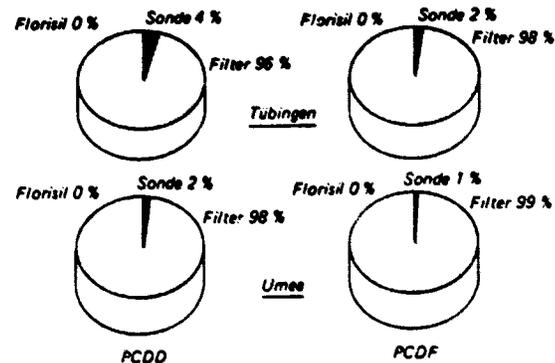


Bild 8. Verteilung der PCDD/PCDF in den verschiedenen Teilen der Probenahmeapparatur Verdünnungsmethode

66

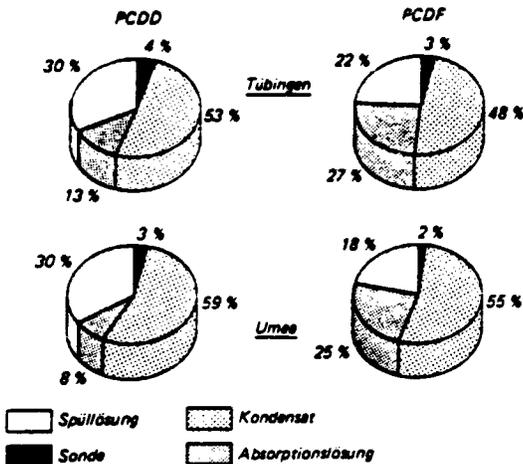


Bild 9. Verteilung der PCDD/PCDF in den verschiedenen Teilen der Probenahmeapparatur Wassergekühlte-Sonde (Düvel)-Methode

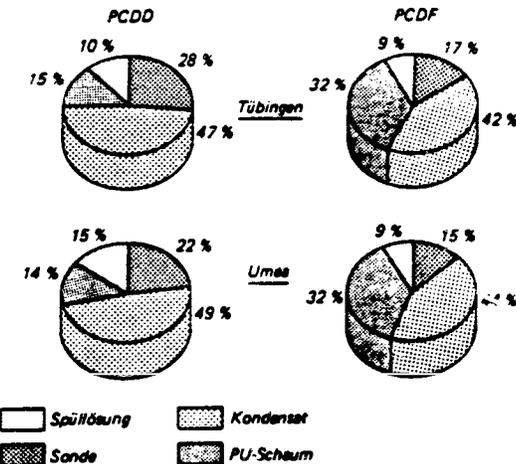


Bild 10. Verteilung der PCDD/PCDF in den verschiedenen Teilen der Probenahmeapparatur Gekühlte Sonde, PUF-P-Methode

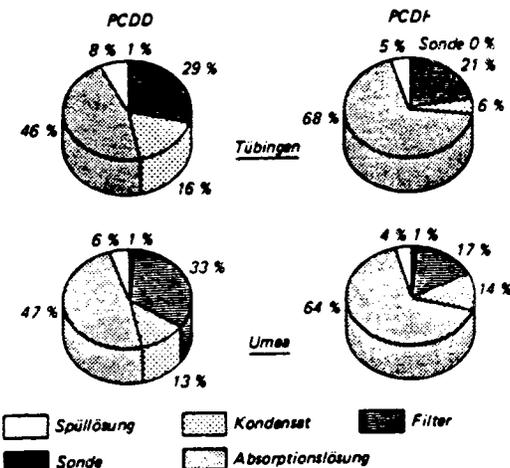


Bild 11. Verteilung der PCDD/PCDF in den verschiedenen Teilen der Probenahmeapparatur LAGA „87“

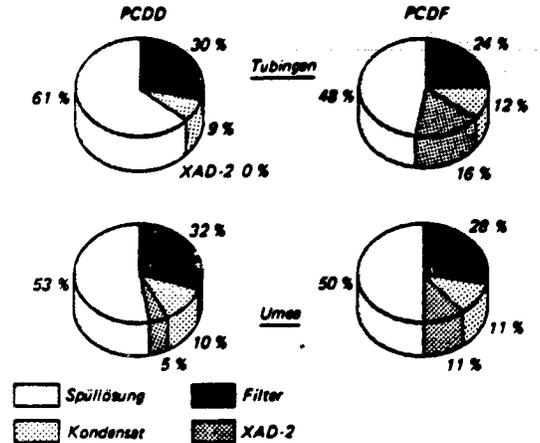


Bild 12. Verteilung der PCDD/PCDF in den verschiedenen Teilen der Probenahmeapparatur SNV-Methode

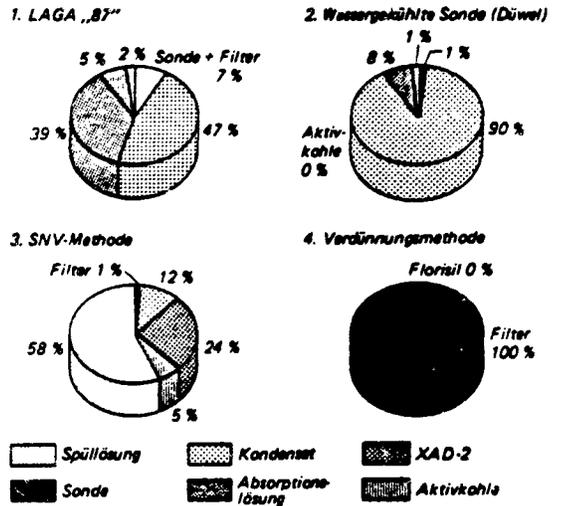


Bild 13. Verteilung der PCDD in den verschiedenen Teilen der Probenahmeapparaturen (MVA in Deutschland), April 1987

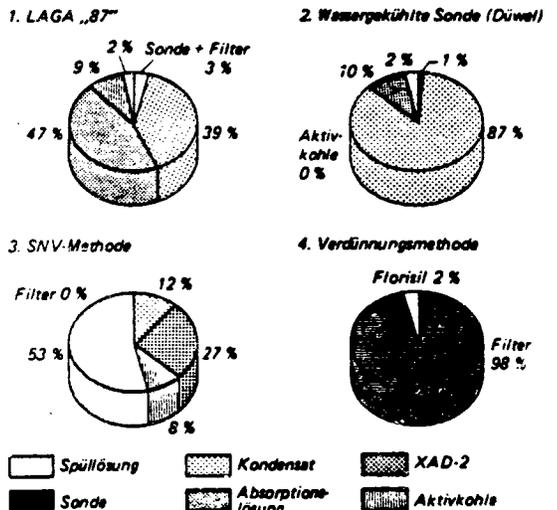


Bild 14. Verteilung der PCDF in den verschiedenen Teilen der Probenahmeapparaturen (MVA in Deutschland), April 1987

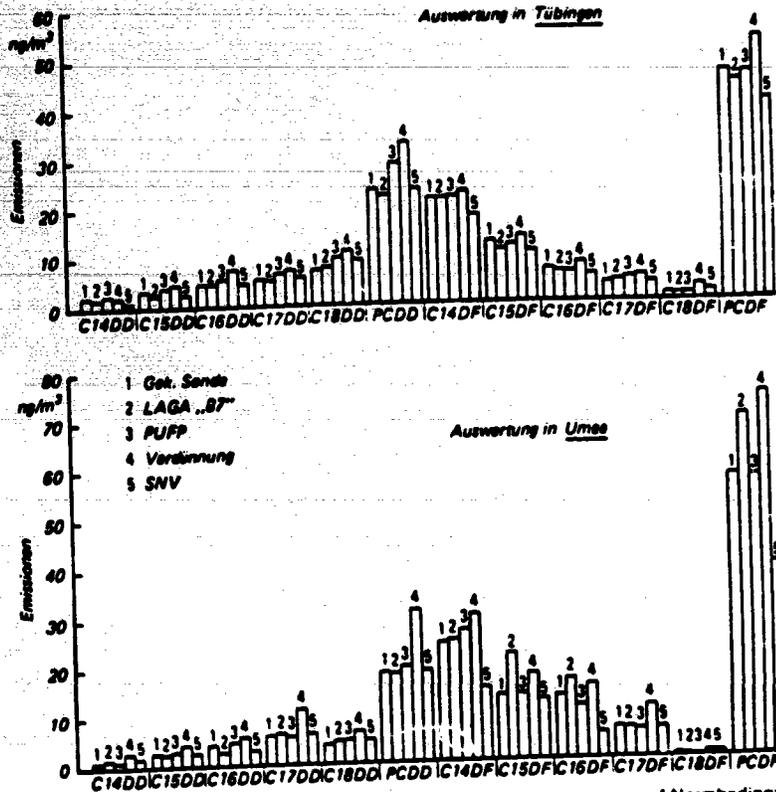


Bild 15. Vergleichende Emissionsmessungen an der MVA in Schweden (5.11.1987): bezogen auf Normbedingungen

### 10 Störungen

Die Quantifizierung über die <sup>13</sup>C<sub>12</sub>-markierten PCDD/PCDF-Standards kann in Anwesenheit von Monobrompolychlordibenzodioxinen/furanen in Mengen, die der zugesetzten Menge an Standard entspricht oder übersteigt, gestört werden [5]. Anderweitige Störungen wurden bisher nicht festgestellt.

### 11 Messung von PCDD/PCDF in Filterstaub, Kesselasche und Schlacke

#### 11.1 Probenahme

Die Probenahme erfolgt jeweils nach der LAGA-Richtlinie PN 2/78 [25]. Schlackeneinzelproben werden am Ende des Entschlackerbandes entnommen, wobei darauf zu achten ist, daß in der Regel Korngrößen größer als 50 mm, insbesondere nicht brennbare Materialien wie „Metalle, keramische Teile, Glas u.ä.“ keine Verwendung finden. Besteht die Notwendigkeit, auch diesen grobstückigen Anteil zu untersuchen, so ist dieser nach einer geeigneten Verkleinerung anteilmäßig zu berücksichtigen. Die Einzelproben – jeweils ca. 1 Liter – werden über

den regelmäßigen Abstand von einem Arbeitstag entnommen.

Bei der Untersuchung der Kesselasche und des Filterstaubes sind diese getrennt zu sammeln. Die Entnahmestelle richtet sich nach den technischen Gegebenheiten der Anlage. Die Einzelproben (ca. 100 g Filterstaub und 1000 g Kesselasche) sollten in regelmäßigen Abständen an einem Arbeitstag genommen werden.

Mindestens 10 Einzelproben pro Tag sind zu vereinen und die Sammelproben auf <0,1 bis 0,2 mm zu mahlen, wobei die Temperaturen während des Mahlvorganges 150 °C nicht überschreiten dürfen. Nach dem derzeitigen Stand der Analytik reichen 25 bis 50 g Probengut für die Bestimmung.

#### 11.2 Probenaufbereitung

##### 11.2.1 Extraktion

25 g der Flugasche werden in einen 500-ml-Rundkolben eingefüllt. Auf die Flugasche wird eine definierte Menge (z.B. je 5 ng) von <sup>13</sup>C-markierten Standards gegeben, wobei die Zugabe von einem 2,3,7,8-substituierten Standard für jeden Chlorierungsgrad obligatorisch ist (z.B. 2,3,7,8-TetraCDD, 1,2,3,7,8-PentaCDD, 1,2,3,6,7,8-HexaCDD, 1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD).

68

taCDD und Oc<sub>2</sub>CDD). Der Kolben wird am Rotationsverdampfer (ohne Anlegen von Vakuum) 30 Minuten gedreht, um die Standards mit der Matrix möglichst gleichmäßig zu vermischen. Danach wird die Flugasche mit 300 ml Schwefelsäure (C<sub>H2</sub>SO<sub>4</sub> = 0,5 mol/l) versetzt und im Ultraschallbad (oder unter Rühren) 10 Minuten behandelt. Der pH-Wert der Flüssigkeit sollte danach < 3,5 sein. Ist er höher, wird Schwefelsäure (C<sub>H2</sub>SO<sub>4</sub> = 6 mol/l) in Portionen von 1 ml zugegeben, bis nach weiterer Ultraschallbehandlung pH-Wert < 3,5 ist. (Bei Stäuben mit extremen Kalzium-Gehalten sollte die Säurebehandlung mit Salzsäure (C<sub>HCl</sub> = 1 mol/l) erfolgen.)

Danach wird abfiltriert (Porzellannutsche mit Filterpapier) und mit Wasser nachgespült. Das Filtrat wird zweimal mit je 150 ml Toluol extrahiert. (Der Toluol-extrakt wird für die Soxhlet-Extraktion verwendet.) Der Rückstand wird in eine Petrischale überführt. Die Nutsche wird sorgfältig mit Watte, die vorher

mit Hexan gewaschen wurde, gereinigt. Die Watte wird zum Rückstand gegeben. Anschließend wird der Rückstand luftgetrocknet. Der getrocknete, staubfeine Rückstand (Verkrustungen werden mit einem Spatel zerdrückt) wird in eine Glasfaserhülle (vor-extrahiert mit Hexan) eingebracht und mit 20 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> überschichtet. Die Extraktion erfolgt in einer Soxhlet-Apparatur (Volumen 100 ml) mit 300 ml Toluol. Der vorher gewonnene Toluolextrakt wird hierfür eingesetzt. Die Extraktionszeit beträgt mindestens 30 Stunden, bei einer Zykluszeit von ca. 10 Minuten. Der Extrakt wird am Rotationsverdampfer bei ca. 70 mbar (Vakuumkontrolle) und einer Badtemperatur von ca. 45 °C auf ca. 10 ml eingengt.

### 11.2.2 Clean-up

Der Extrakt wird auf eine Säule (ca. 2,5 cm x 50 cm), gefüllt mit 25 g Aluminiumoxid (Woelm B Super I; Aktivität geprüft) und 10 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, aufgetragen.

Tabelle 6. Ermittlung der Verfahrensstandardabweichungen bei der PCDD/PCDF-Bestimmung in E-Filterstaub einer MVA durch 5fach-Bestimmung, beginnend mit der Einwaage des Filterstaubs

Probenbezeichnung	Probe I-1 ng/g	Probe I-2 ng/g	Probe I-3 ng/g	Probe I-4 ng/g	Probe I-5 ng/g	Mittelwert ng/g	Standard- abweichung ng/g	Standard- abweichung %
Summe TetraCDD -2.3.7.8-TetraCDD	38,29 2,94	40,61 3,22	38,37 3,24	37,08 3,05	35,82 2,80	38,03 3,05	1,78 0,19	4,60 6,20
Summe PentaCDD -1.2.3.7.8-PentaCDD	113,56 5,39	97,10 4,75	96,14 5,18	86,69 4,78	93,12 5,27	97,32 5,07	9,95 0,29	10,20 5,70
Summe HexaCDD -1.2.3.4.7.8-HexaCDD -1.2.3.6.7.8-HexaCDD -1.2.3.7.8.9-HexaCDD	122,42 7,56 9,06 6,95	118,35 7,37 9,36 6,57	124,78 7,70 10,40 7,48	101,83 6,52 8,16 7,83	109,58 6,11 9,27 6,49	115,39 7,06 9,25 7,06	9,54 0,70 0,80 0,58	8,30 9,90 9,80 8,90
Summe HeptaCDD -2.3.4.6.7.8-HeptaCDD	117,36 58,86	129,99 66,00	115,95 60,12	110,01 58,70	118,00 60,74	118,26 60,88	7,28 2,99	6,20 4,90
OctaCDD	71,08	74,03	64,99	62,26	66,93	67,86	4,71	7,00
Summe PCDD	482,71	480,08	440,23	397,87	423,45	436,87	27,01	6,40
Summe TetraCDF -2.3.7.8-TetraCDF	87,03 2,78	105,48 4,39	91,97 3,09	89,53 3,10	95,75 2,85	93,95 3,24	7,20 0,66	7,50 23,20
Summe PentaCDF -1.2.3.7.8-PentaCDF -2.3.4.7.8-PentaCDF	107,85 5,64 8,09	117,70 5,73 9,11	102,63 5,26 8,78	101,47 5,05 7,77	110,00 5,47 8,21	107,93 5,43 8,35	6,51 0,28 0,54	5,90 5,10 6,50
Summe HexaCDF -1.2.3.4.7.8-HexaCDF -1.2.3.6.7.8-HexaCDF -1.2.3.7.8.9-HexaCDF -2.3.4.6.7.8-HexaCDF	55,61 6,04 8,62 0,10 9,15	50,74 5,76 8,03 0,12 8,36	58,80 6,24 9,55 0,14 9,31	51,26 5,40 7,94 0,09 8,09	53,03 5,68 8,31 0,09 7,92	53,89 5,82 8,49 0,11 8,63	3,34 0,33 0,65 0,02 0,58	6,30 5,80 7,80 22,20 7,30
Summe HeptaCDF -1.2.3.4.6.7.8-HeptaCDF -1.2.3.4.7.8.9-HeptaCDF	36,75 23,63 2,05	41,01 30,06 2,07	38,18 25,48 1,85	34,50 23,58 1,88	40,49 28,06 1,78	38,19 26,16 1,93	2,69 2,84 0,13	6,60 10,10 7,30
OctaCDF	10,80	9,69	10,08	9,60	8,23	9,68	0,94	11,40
Summe PCDF	298,04	324,62	301,66	286,36	307,50	303,84	14,04	4,60

Der Kolben wird zweimal mit je 5 ml Benzol nachgespült. Zunächst wird mit 80 ml Benzol und 200 ml Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (98:2) eluiert. Dieses Eluat wird gesammelt und aufbewahrt, bis sichergestellt ist, daß für das  $^{13}\text{C}$ -2,3,7,8-TCDD eine Wiederfindung von mindestens 60% erhalten wurde. Die PCDD/PCDF werden anschließend mit 200 ml Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1:1) eluiert. Diese Fraktion wird am Rotationsverdampfer unter Vakuumkontrolle auf ca. 2 ml eingengt, in ein 4-ml-Probengläschen überführt, wobei der Kolben zweimal mit je 1 ml Benzol nachgespült wird, und das Lösungsmittel im Stickstoffstrom abgeblasen. Der Rückstand wird in einer Lösung von 5 ng  $^{13}\text{C}_5$ -1,2,3,4-TCDD in 100  $\mu\text{l}$  Benzol aufgenom-

men und, wenn nötig, im Stickstoffstrom auf 30 bis 50  $\mu\text{l}$  eingengt. Diese Lösung wird direkt mittels GC/MS analysiert.

### 11.3 Verfahrenskenngrößen

#### 11.3.1 Standardabweichungen

In Tabelle 6 sind die Standardabweichungen für die einzelnen Isomere einer Vierfach-Bestimmung wiedergegeben. Die Standardabweichungen wurden insgesamt in vielen Untersuchungen getestet.

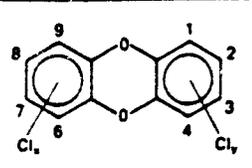
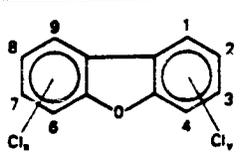
#### 11.3.2 Nachweisgrenzen

Die Nachweisgrenzen entsprechen den in Abschnitt 8.2 dargelegten Werten.

**Anhang**

**A1 Strukturen der PCDD und PCDF**

Tabelle 7. Strukturen der PCDD und PCDF und Anzahl der möglichen Isomeren

	
PCDD Polychlorierte Dibenzodioxine	PCDF Polychlorierte Dibenzofurane

Anzahl der Chloratome	Anzahl der CDD-Isomeren	Anzahl der CDF-Isomeren
1	2	4
2	10	16
3	14	28
4	22	38
5	14	28
6	10	16
7	2	4
8	1	1
<b>Summe</b>	<b>75</b>	<b>135</b>

**A2 Berechnung der Toxizitätsäquivalente**

Außer der Berechnung der Toxizitätsäquivalente nach BGA/UBA gibt es eine Reihe weiterer Berechnungsverfahren von TCDD-Äquivalenten, z.B. nach EPA, Eadon, Nordische Methode (siehe Tabelle 8).

Tabelle 8. Toxizitätsäquivalente nach unterschiedlichen Berechnungsmethoden

	Eadon 86	EPA	BGA/UBA	LMS	BUS	Nordische Methode
2,3,7,8-TCDD	1	1	1	1	1	1
ohne 2,3,7,8	-	0,01	0,01	-	0,01	-
2,3,7,8-PeCDD	1	0,5	0,1	0,1	0,1	0,5
ohne 2,3,7,8	-	0,005	0,01	-	0,1	-
2,3,7,8-HxCDD	0,033	0,04	0,1	0,1-0,01	0,1	0,1
ohne 2,3,7,8	-	0,0004	0,0	-	0,1	-
2,3,7,8-HpCDD	-	0,001	0,01	0,01	0,01	0,01
ohne 2,3,7,8	-	0,00001	0,001	-	0,01	-
OCDD	-	-	0,001	-	-	0,001
2,3,7,8-TCDF	0,33	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
ohne 2,3,7,8	-	0,001	0,01	-	0,1	-
2,3,7,8-PeCDF	0,33	0,1	0,1	0,2-0,1	0,1	0,5-0,01 *)
ohne 2,3,7,8	-	0,001	0,01	-	0,1	-
2,3,7,8-HxCDF	0,021	0,01	0,1	0,2-0,05	0,1	0,1
ohne 2,3,7,8	-	0,0001	0,01	-	0,1	-
2,3,7,8-HpCDF	-	0,01	0,01	0,01	0,1	0,01
ohne 2,3,7,8	-	0,00001	0,001	-	0,1	-
OCDF	-	-	0,001	-	-	0,001
Σ TetraCDD **)	-	-	0,01	-	-	-
Σ PentaCDD **)	-	-	0,01	-	-	-
Σ HexaCDD **)	-	-	0,01	-	-	-
Σ HeptaCDD **)	-	-	0,001	-	-	-
Σ TetraCDF **)	-	-	0,01	-	-	-
Σ PentaCDF **)	-	-	0,01	-	-	-
Σ HexaCDF **)	-	-	0,01	-	-	-
Σ HeptaCDF **)	-	-	0,001	-	-	-

\*) 23478-PCDF=0,3; 12376 PCDF=0,01

\*\*) Die verwendeten Summenwerte enthalten nicht die jeweiligen 2,3,7,8-substituierten Isomeren

**A3 Sicherheitsvorkehrungen**

für Arbeiten mit 2,3,7,8-Tetrachloridbenzo-p-dioxin, anderen chlorierten Dibenzodioxinen (PCDD), Dibenzofuranen (PCDF) und ähnlichen hochtoxischen Stoffen

1. 2,3,7,8-Tetrachloridbenzo-p-dioxin (TCDD) gehört zu den Chemikalien mit der höchsten Toxizität. Die LD<sub>50</sub> beim männlichen Meerschweinchen beträgt 600 ng/kg. Teratogene Wirkungen wurden ab 125 ng/kg und Hautreizungen bei 20 ng/cm<sup>2</sup> gefunden. Aus Canzerogenitätsstudien bei Ratten wurde ein NOEL von 1 ng/kg abgeleitet. Nach gegenwärtigem Wissensstand ist bei einer lebenslangen täglichen Aufnahme von 1 bis 10 µg/kg Körpergewicht eine Gefährdung der menschlichen Gesundheit auszuschließen. Alle Arbeiten mit diesem und den übrigen o.g. Stoffen sowie mit Proben, die mit o.g. Stoffen kontaminiert sind, erfordern daher größte Sorgfalt und die *genaue Einhaltung der Sicherheitsmaßnahmen, die etwa denen von stark canzerogenen Stoffen wie z.B. Aflatoxinen entsprechen.*
2. Arbeiten mit o.g. Stoffen sind in *abgegrenzten und besonders gekennzeichneten Räumen* auszuführen, die *nur von befugten Personen* benutzt werden dürfen. Alle Personen, denen diese Räume zugänglich sind (einschließlich Reinigungspersonal), müssen über die Gefährdungsmöglichkeiten und die Sicherheitsmaßnahmen unterrichtet sein (siehe Merkblatt der BG Chemie) [26].
3. Für analytische Untersuchungen sollten möglichst nur *stark verdünnte Lösungen* von o.g. Stoffen benutzt werden. Das Arbeiten mit o.g. Stoffen in fester Form und größeren Mengen erfordert die schärfste Einhaltung aller Sicherheitsmaßnahmen; der Verbleib der Stoffe sollte durch Bilanzaufstellungen überwacht werden (siehe Gef Stoff V).
4. *Alle Arbeiten mit o.g. Stoffen sollten unbedingt in einem Abzug unter Verwendung „doppelter“ Gefäße* erfolgen. Dabei sind stets wegwerfbare Schutzhandschuhe, Kittel, Schutzbrille und möglichst feste Schuhe zu tragen, auch bei der Injektion in den Gaschromatographen. (*Vorsicht!* Einige Sorten der Schutzhandschuhe sind nicht beständig gegen Lösemittel.)
5. Um eine Kontamination des Arbeitsplatzes durch Verschütten von Lösungen mit o.g. Stoffen zu vermeiden, ist – soweit möglich – mit „*doppelten Gefäßen*“ zu arbeiten: Verwendung von Wannen, Auslegen mit Papier o.ä., Aufbewahren von Meßkolben mit Lösungen in Bechergläsern oder dergleichen.
6. An die *Ausgänge des Gaschromatographen bzw. Massenspektrometers (Split-Vent, Septum-Vent, Pumpenausgang sind Adsorptionsröhrchen mit A-Kohle* zu schalten, die über eine Schlauchverbindung mit der Raumlüftung verbunden sind. Die A-Kohle ist *regelmäßig* auszutauschen. Über dem *Injektor und Detektor* muß eine *Raumluftabsaugung* installiert sein.
7. *Alle Gefäße* sind nach Gebrauch sofort *gründlich mit Aceton* zu spülen und nach der üblichen Reinigungsprozedur möglichst bei 300 °C einige Stunden zu erhitzen. *Alle anfallenden organischen Lösungen* sind in *besonderen Behältern* zu sammeln. Nach dem Konzentrieren dieser Lösungen kann der Rückstand in Methanol aufgenommen und die o.g. Stoffe durch Bestrahlung mit UV-Licht (Wellenlänge über 290 nm) zerstört werden. Nach erneutem Konzentrieren ist der Rückstand von einer ausreichenden Menge Zellstoff aufzusaugen und dann als *„fester Abfall“* (siehe 8.) der *ordnungsgemäßen Verbrennung* zuzuführen. Gegebenenfalls kann die Stufe der Methanol/UV-Behandlung umgangen werden, indem der Rückstand durch andere Methoden behandelt oder direkt in Zellstoff aufgenommen wird.
8. *Alle festen Abfälle* werden in *dafür bereitgestellten, bruchsicheren Behältern* gesammelt, in einem besonders gekennzeichneten Raum gelagert und der *ordnungsgemäßen Verbrennung* zugeführt. Mit dem verantwortlichen Leiter dieser Verbrennungsanlage sollte darüber vorher eine Absprache getroffen werden.
9. Die *Verbrennung* von Abfällen, die o.g. Stoffe enthalten, muß bei geeigneten Temperaturen erfolgen, wobei eine ausreichende Verweildauer der Substanz in der heißen Zone gewährleistet sein muß. *Kontaminierte Arbeitsflächen, Böden und dergleichen* sind mit *Ethanol* zu bestäuben und *einen Tag mit UV-Licht* zu bestrahlen oder durch andere geeignete Methoden zu dekontaminieren. Durch einen Wischtest mit anschließender GC-Bestimmung kann die Wirksamkeit der Dekontamination überprüft werden.
10. Der *Transport* von o.g. Stoffen innerhalb eines Gebäudes zwischen verschiedenen Räumen außerhalb des Sicherheitsbereiches darf *nur in einem verschlossenen, bruchsicheren „doppelten“ Gefäß* erfolgen, d.h. Spritze oder Glasgefäße mit Lösung o.g. Stoffe muß z.B. in Styropor verankert, mit einer ausreichenden Menge Zellstoff o.ä. abgedeckt, in einem verschlossenen Metallbehälter transportiert werden!
11. Beim Reinigen, Reparieren, Wechseln von *kontaminierten „Flächen“* wie Injektor, Septa, Säulen, Dichtungen, Gasleitungen, Kohlefilter, Ionen-

quelle, Detektor, Pumpenöl usw. muß mit größter Vorsicht vorgegangen werden. Kohlefilter, Pumpenöl u.a. sind als kontaminierter Abfall zu betrachten und entsprechend zu behandeln.

12. Im Fall einer Kontamination der Schutzkleidung ist diese zu verbrennen. Kontaminierte Hautflächen müssen sofort mit Polyethylenglykol und dann intensiv mit Wasser und Seife gereinigt werden. Der Sicherheitsbereich sollte ohne Schutzkleidung verlassen werden.
13. Jährlich sind medizinische Routineuntersuchungen obligatorisch.

#### A4 Transport

Für den Versand von Dioxin-Standards sind Regelungen der GGVS/VE (Gefahrgutverordnung

Straße/Eisenbahn) anzuwenden. Für das 2,3,7,8-TCDD gibt es in der Straßen/Eisenbahn-Gefahrgutausnahmereverordnung die Ausnahme E 43, die einen Versand dieses Stoffes in höheren Konzentrationen bei begrenzter Menge zuläßt. Für vier bzw. drei weitere Dioxine bzw. Furane sind die Beschränkungen in den Bemerkungen der Ziffer 17 der Randnummer 2601/601 der GGVS/VE maßgeblich. Eine Erweiterung in der Ausnahme der E 43 auf fünf Dioxine und drei Furane ist für Anfang 1990 vorgesehen.

Für den Transport von 2,3,7,8-TCDD/F-Standards steht derzeit ein Transportgefäß<sup>9)</sup>, für das eine Ausnahmegenehmigung (GGVE) vorliegt, zur Verfügung.

#### Schrifttum

- [1] 5. Internationales Symposium über chlorierte Dioxine und verwandte Verbindungen, Bayreuth, September 1985. Chemosphere 15 (1986)
- [2] Hagenmaier, H., H. Brunner, R. Haag, M. Kraft u. K. Lütze: Problems associated with the measurement of PCDD and PCDF emissions from waste incineration plants. Waste Management & Research 5 (1987) pp. 239-250
- [3] Vogt, H. u. L. Stieglitz: Thermal behavior of PCDD/PCDF in fly ash from municipal incinerators. Chemosphere 15 (1986) p. 1373
- [4] Sachstand Dioxine - November 1984. UBA-Bericht 5/85. Erich Schmidt Verlag, Berlin
- [5] Dioxin, eine technische, analytische, ökologische und toxikologische Herausforderung. VDI-Berichte 634. Düsseldorf: VDI-Verlag 1987
- [6] Dioxine, Vorkommen, Bestimmung, Bewertung, Entsorgung. Schriftenreihe der VDI-Kommission Reinhaltung der Luft, Düsseldorf 1986
- [7] Halogenierte organische Verbindungen in der Umwelt. VDI-Berichte 745. Düsseldorf: VDI-Verlag 1989
- [8] Lütze, K., G. Kiesel, S. Rentel u. K.-H. Wehde: Voruntersuchungen zur Standardisierung der Emissionsmessungen polychlorierter Dioxine (PCDD) und Furane (PCDF). Abschlußbericht in Verbindung mit den FE-Vorhaben 104 02 163, Mai 1988
- [9] UBA/VDI-Ringversuch (Hagenmaier, H., H. Brunner, R. Haag, H.-J. Kunzendorf, M. Kraft, K. Tichaczek und U. Weherruß: Stand der Dioxin-Analytik. VDI-Berichte 634. Düsseldorf: VDI-Verlag 1987)
- [10] VDI 3499 Bl. 2 Messen von polychlorierten Dibenz-p-dioxinen (PCDD) und polychlorierten Dibenzofuranen (PCDF) in Emissionen industrieller Anlagen; Kondensationsmethode
- [11] VDI 3499 Bl. 3 Messen von polychlorierten Dibenz-p-dioxinen und Dibenzofuranen in Emissionen industrieller Anlagen; Kondensationsmethode; Gekühlte Sonde
- [12] VDI 3499 Bl. 4 Messen von polychlorierten Dibenzodioxinen (PCDD) und polychlorierten Dibenzofuranen (PCDF) in Emissionen von Verbrennungsanlagen und bei anderen Verbrennungsprozessen
- [13] Hagenmaier, H. (unveröffentlichte Untersuchungen)
- [14] VDI 2066 Bl. 1 Messen von Partikeln; Staubmessungen in strömenden Gasen; Gravimetrische Bestimmung der Staubbelastung; Übersicht (Oktober 1975)
- [15] VDI 2066 Bl. 3 Messen von Partikeln; Manuelle Staubmessung in strömenden Gasen; Gravimetrische Bestimmung geringer Staubgehalte
- [16] Brenner, K.S.: Chemosphere 15 (1986) pp. 1917/1922
- [17] VDI 2066 Bl. 2 Messen von Partikeln; Manuelle Staubmessung in strömenden Gasen; Gravimetrische Bestimmung der Staubbelastung; Filterkopfgeräte (4 m<sup>3</sup>/h, 12 m<sup>3</sup>/h)
- [18] Bufzikiewicz, H.: Massenspektrometrie - Eine Einführung. Weinheim: Verlag Chemie 1980
- [19] Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft) vom 27.2.1986. Gemeinsames Ministerialblatt Ausgabe A, 7, S. 93ff. (1986)
- [20] VDI 2449 Bl. 1 Prüfkriterien von Meßverfahren; Datenblatt zur Kennzeichnung von Analyseverfahren für Gas-Immissionsmessungen
- [21] Hagenmaier, H., M. Kraft, S. Marklund u. C. Rappe: Studies towards validated sampling of PCDDs and PCDFs in stack gas. Proceedings Municipal Waste Incineration, October 1-2 (1987) Montreal Environment, Canada
- [22] Hagenmaier, H., M. Kraft, S. Marklund, G. Sonderstrom, K. Ljung and C. Rappe: Comparative study for validated sampling of PCDDs and PCDFs in stack gas. 4C-15 Proceedings International Waste Combustion, Hollywood, Florida, USA, 11-14 April 1989
- [23] Erprobung von Probenahmeverfahren für die Emissionsmessung von PCDD/F. FE-Vorhaben Nr. 104 02 168 des Umweltbundes, Berlin
- [24] Vergleichende Untersuchungen von Probenahmetechniken für polychlorierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane im Abgas von Müllverbrennungsanlagen. FE-Vorhaben 379 Nr. 14303 79 des Umweltbundesamtes, Berlin
- [25] Richtlinien für das Vorgehen bei physikalischen und chemischen Untersuchungen im Zusammenhang mit der Beseitigung von Abfällen. 2/78 Entnahme und Vorbereitung von Proben aus festen, schlammigen und flüssigen Abfällen. Herausgegeben von der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA). Handbuch Müll- und Abfallbeseitigung Lfg. 3/87, Kennzahl 1865. Berlin: Erich Schmidt Verlag
- [26] Merkblatt M 006: Besondere Schutzmaßnahmen in Laboratorien der Berufsgenossenschaft der Chemischen Industrie. Heidelberg. Heidelberg: Jedermann-Verlag oHG



Page 4 to Annex C  
 July 27, 1992

C11. The following BGA/UBA-TEF and I-TEF have been used:

	Toxicity Equivalent Factor	
	BGA/UBA (1984)	I-TEF (1988)
2,3,7,8-Tetra-CDD	1	1
Summe Tetra-CDD	0,01	0
1,2,3,7,8-Penta-CDD	0,1	0,5
Summe Penta-CDD	0,01	0
1,2,3,4,7,8-Hexa-CDD	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-Hexa-CDD	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-Hexa-CDD	0,1	0,1
Summe Hexa-CDD	0,01	0
1,2,3,4,6,7,8-Hepta-CDD	0,01	0,01
Summe Hepta-CDD	0,001	0
Octa-CDD	0,001	0,001
2,3,7,8-Tetra-CDF	0,1	0,1
Summe Tetra-CDF	0,01	0
1,2,3,7,8-Penta-CDF	0,01	0,05
2,3,4,7,8-Penta-CDF	0,1	0,5
Summe Penta-CDF	0,01	0
1,2,3,4,7,8-Hexa-CDF	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-Hexa-CDF	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-Hexa-CDF	0,1	0,1
2,3,4,6,7,8-Hexa-CDF	0,1	0,1
Summe Hexa-CDF	0,01	0
1,2,3,4,6,7,8-Hepta-CDF	0,01	0,01
1,2,3,4,7,8,9-Hepta-CDF	0,01	0,01
Summe Hepta-CDF	0,001	0
Octa-CDF	0,001	0,001



0065

B.A.1



**CHEMSYN SCIENCE LABORATORIES**

13605 W. 96th Terr. • LENEXA, KANSAS 66215-1297 • 913-541-0525 800-233-6643 • Fax (913) 888-3582  
A Member of the Specialty Materials Division, Eagle-Picher Industries, Inc.

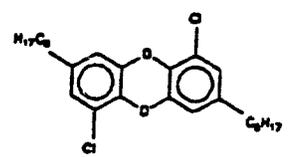
**ANALYTICAL DATA SUMMARY  
PROJECT NO. 5805**

**COMPOUND:** 1,6-Dichloro-3,8-tertiaryoctyldibenzodioxin and  
1,9-Dichloro-3,7-tertiaryoctyldibenzodioxin

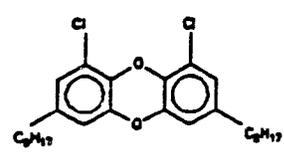
**MOLECULAR FORMULA:** C<sub>23</sub>H<sub>33</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

**MOLECULAR WEIGHT:** 477.52

**STRUCTURE:**



1,6-Dichloro-3,8-tertiaryoctyldibenzodioxin



1,9-Dichloro-3,7-tertiaryoctyldibenzodioxin

**LOT NO.:** CSL-89-235-29-30

**DATE OF ANALYSIS:** July 18, 1991

**CONCENTRATION:** 2.7 µg/mL

**PACKAGING:** 2 x 500 mL; 2 x 1.35 mg

**PHYSICAL DESCRIPTION:** solution in toluene

**RECOMMENDED STORAGE AND HANDLING CONDITIONS:**  
store at room temperature

**SPECTROSCOPIC DATA:**

<sup>1</sup>H - Nuclear Magnetic Resonance: (Figure 1)  
Mass Spectrum (Figure 2)

**APPROVED:**

*[Signature]*  
\_\_\_\_\_  
-Group Leader

*[Signature]*  
\_\_\_\_\_  
Group Leader

PULSE PROGRAM:   
 PULSE WIDTH: 10.00   
 PULSE RATE: 10.00   
 PULSE HEIGHT: 10.00   
 PULSE TYPE: 10.00   
 PULSE PHASE: 10.00   
 PULSE POLARITY: 10.00   
 PULSE SLOPE: 10.00   
 PULSE SMOOTH: 10.00   
 PULSE STORAGE: 10.00   
 PULSE TRIGGER: 10.00   
 PULSE ZONE: 10.00

NO OF ACQ: 10   
 NO OF SCAN: 10   
 LINE WIDTH: 1.00   
 LINE HEIGHT: 1.00   
 LINE SLOPE: 1.00   
 LINE STORAGE: 1.00   
 LINE TRIGGER: 1.00   
 LINE ZONE: 1.00

PLOT SCALE:   
 X: 10.00   
 Y: 10.00   
 Z: 10.00

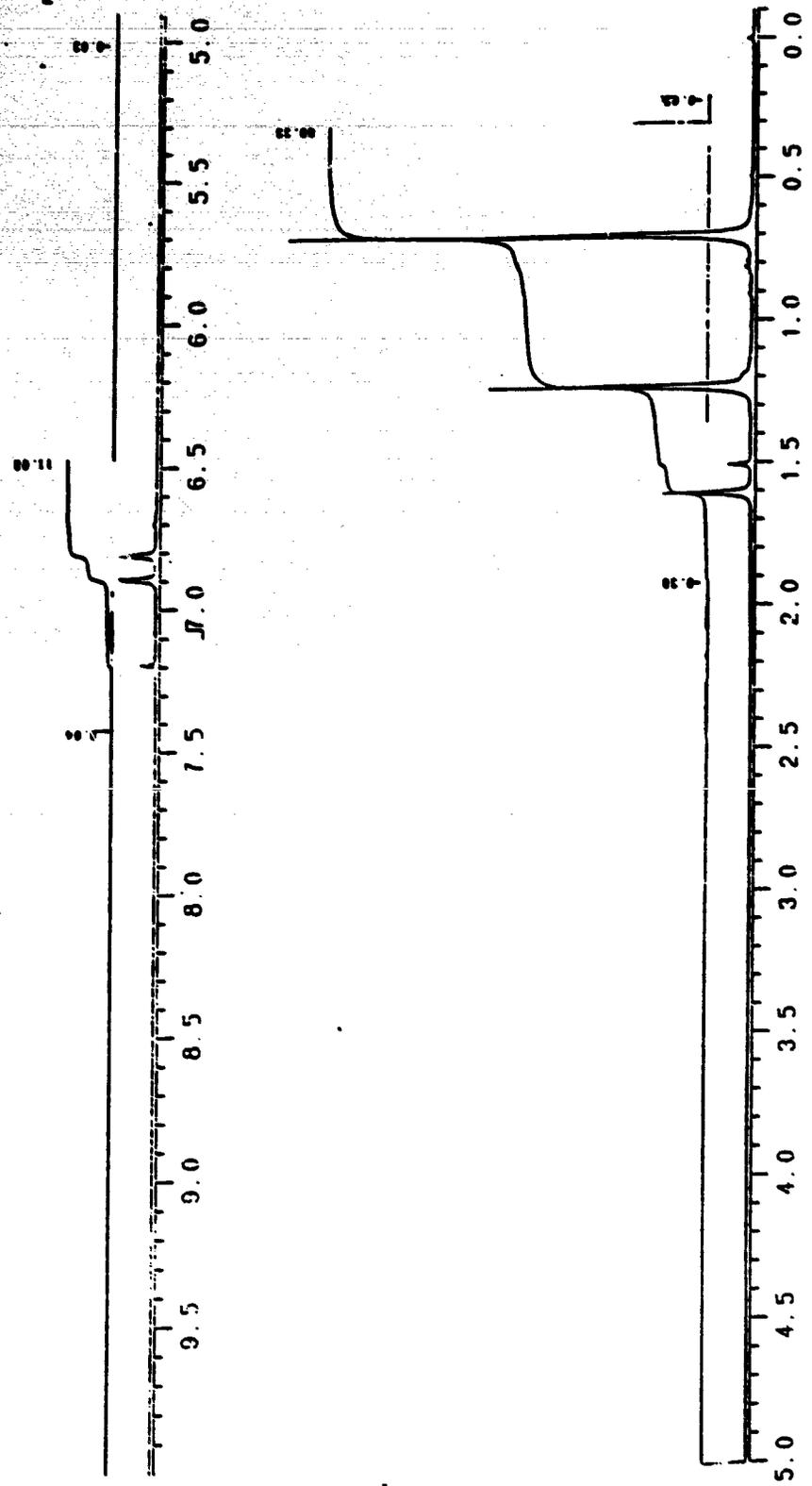
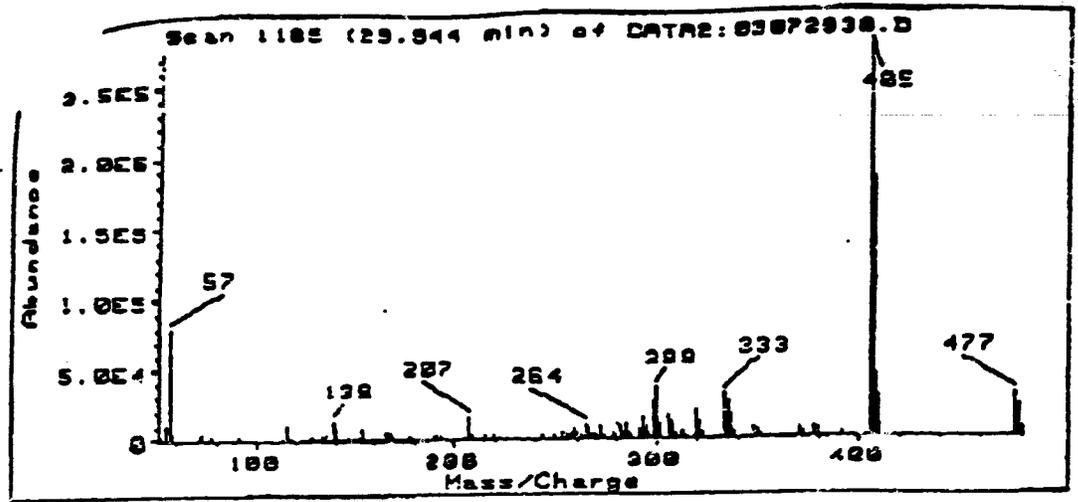


Figure 1 - <sup>1</sup>H-NMR Spectrum of 1,6-Dichloro-3,8-tertiaryoctylidibenzodioxin and 1,9-Dichloro-3,7-tertiaryoctylidibenzodioxin, Lot No: CSL-89-235-29-30.



Scan 1185 (29.944 min) of DATA: 03072930.D

2ul OF SOLN OF LOT # 89-235-29-30 CMCMSYN

m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.	m/z	abund.
53.10	2202	193.20	1385	279.20	1772	320.25	5040
55.10	11270	191.10	7352	281.20	9402	322.25	12494
57.20	80808	193.10	1650	282.10	3654	323.25	3822
58.20	4281	205.08	2722	283.20	3768	325.25	3815
71.15	2382	207.15	16222	284.20	10207	333.20	31028
73.05	4095	208.15	2988	285.20	4210	334.20	24144
77.15	1552	209.15	2408	286.20	4175	335.20	24405
91.10	2361	215.25	1762	287.20	1650	336.20	16680
113.15	1860	219.15	1564	291.20	7511	337.20	6628
115.15	10279	222.25	2164	292.20	6062	338.20	2772
116.15	2437	242.20	1607	293.20	15667	347.25	5690
127.25	1436	243.20	1664	294.20	6062	348.25	1387
128.15	2295	249.20	1650	295.20	8451	349.25	1729
129.15	1571	253.15	4061	296.20	2555	350.25	1367
133.10	2584	255.15	3048	297.20	2973	351.25	1625
134.10	1324	256.15	1612	298.20	24818	370.25	5822
135.00	3455	257.15	2672	299.25	26104	371.40	2695
139.10	13871	258.15	7720	300.15	14359	372.40	2498
140.10	7720	259.15	2956	302.25	10722	377.20	7449
142.00	2408	260.15	2512	302.25	1925	379.20	5040
146.20	1344	262.25	2512	305.15	16222	391.20	1664
147.10	1612	263.15	1549	306.15	11079	403.25	1164
149.20	1457	264.25	10634	307.15	12124	405.25	275712
152.20	1947	265.15	5996	308.15	8405	406.25	71720
153.10	6493	266.15	2237	309.25	4141	407.25	182656
154.10	4745	267.15	3170	310.15	1787	408.25	42488
154.90	1249	268.15	2144	311.25	1453	409.25	27440
165.15	3524	269.25	2595	312.25	4039	410.25	7848
167.15	5240	270.25	1529	313.25	5166	476.50	29528
168.15	4210	271.25	20014	314.25	1871	477.50	13263
169.05	1224	272.25	2657	315.25	2309	478.50	21248
177.15	1580	273.25	2381	318.25	1762	479.50	3849
178.15	2361	277.20	1504	319.25	19320	480.50	3852
189.10	2321	278.20	2634				

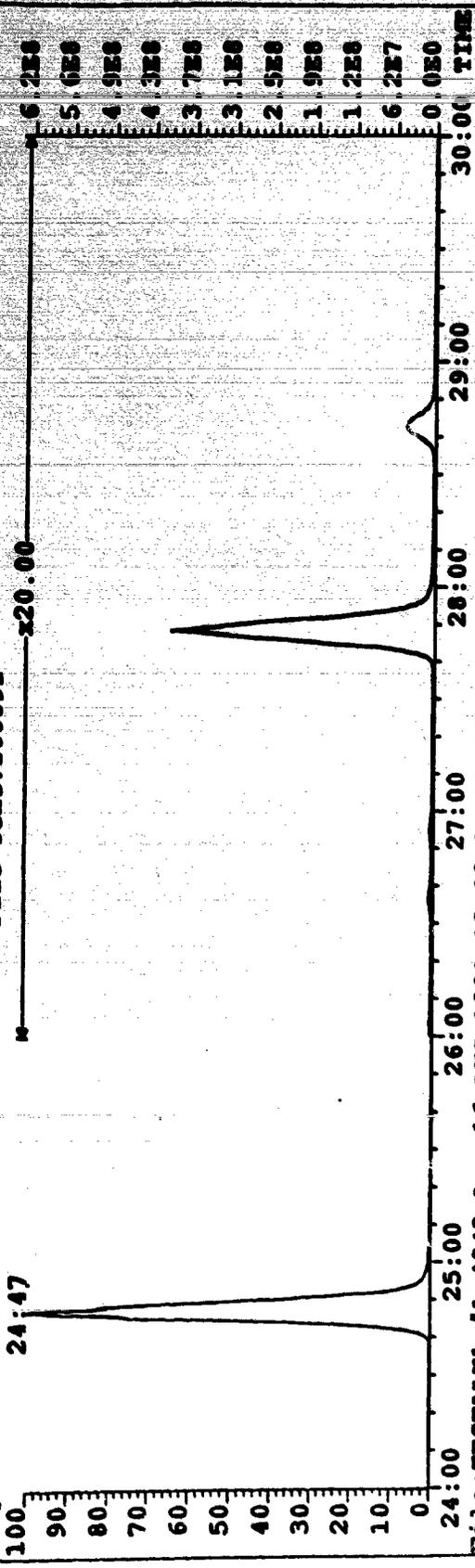
605.1386 100  
407.1364 67

Figure 2 - Mass Spectrum of 1,6-Dichloro-3,8-tertiaryoctyldibenzodioxin and 1,9-Dichloro-3,7-tertiaryoctyldibenzodioxin, Lot No.: CSL-89-235-29-30.

File:TESTALK1 #1-4843 Acq:16-AUG-1991 12:09:24 GC E1+ Voltage SIR Autospec  
405.1388 Exp:ISO  
Sample#1 Text:std

File Text:160891

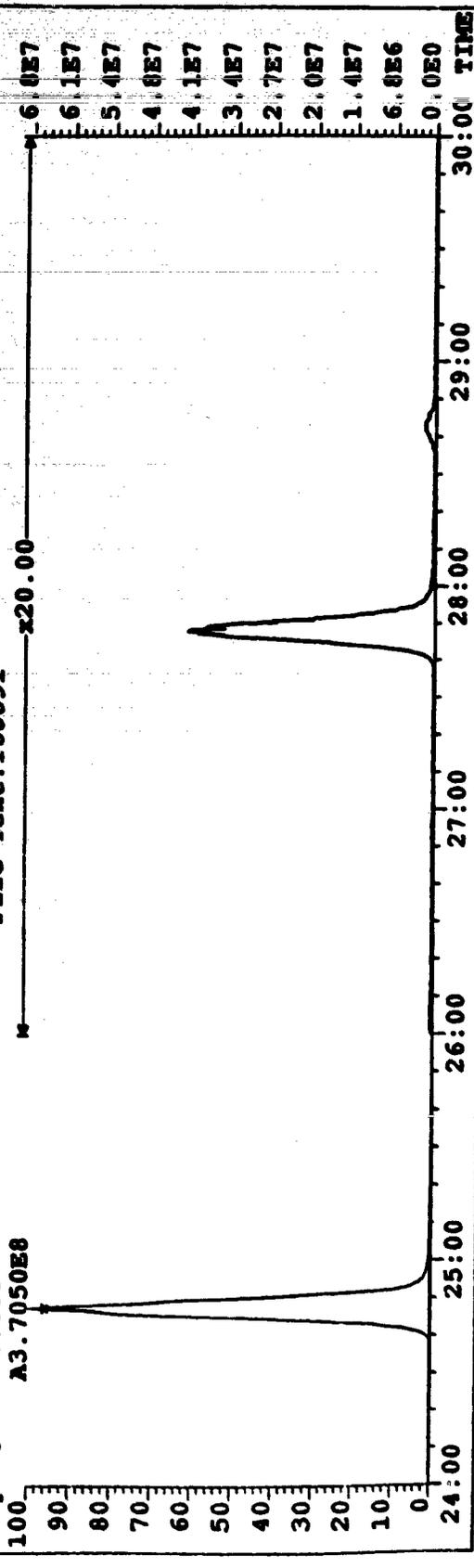
x20.00



File:TESTALK1 #1-4843 Acq:16-AUG-1991 12:09:24 GC E1+ Voltage SIR Autospec  
476.2249 Exp:ISO  
Sample#1 Text:std

File Text:160891

x20.00







HERCULES INCORPORATED  
RECEIVED

JUL 27 1992

MEDICAL DEPARTMENT

2. B E R I C H T

zur Bestimmung von

alkyl-substituierten polychlorierten Dibenzodioxinen  
in Kunststoff

Dezember 1991

2

83

HERCULES INCORPORATED  
RECEIVED

JUL 27 1992

MEDICAL DEPARTMENT

Untersuchung auf polychlorierte Dibenzodioxine und polychlorierte  
Dibenzofurane

- Ihr Auftrag vom 17.05.91; Zeichen: FCM/1 99062 MM -

Sehr geehrter

*R. Gu 1/24/93  
See attachment I-IV  
600 °C*

entsprechend Ihrem Auftrag vom 17.05.91 haben wir die erhaltene Probe auf polychlorierte Dibenzodioxine und polychlorierte Dibenzofurane nach Verbrennung bei 400 °C, 600 °C und 800 °C untersucht. Die Asche und die Verbrennungsgase wurden vereint und die Dioxine daraus bestimmt. Gleichzeitig erhalten Sie die Gehalte von Dioxinen im Hausmüll nach Verbrennung bei 800 °C. Bei anderen Kunststoffen lagen die Konzentrationen an Dioxinen nach Verbrennung bei 600 °C als I-TEF z. B. bei

In der Anlage finden Sie die Analysenergebnisse Ihrer Proben.

Probeneingang: 18.06.91

Für Rückfragen stehen wir Ihnen gerne zur Verfügung.

Wir bedanken uns für Ihren Auftrag.

Mit freundlichen Grüßen

Anlage

84

Blatt 2 zum 2. Bericht vom 30.12.91  
an:

zur Bestimmung von alkyl-substituierten polychlorierten Dibenzodioxinen in Kunststoff

Das Kunststoffmaterial wurde bei 400 °C, 600 °C und 800 °C in einer VCI-Apparatur verbrannt. Die Verbrennungsgase wurden auf diverse alkylierte, chlorierte Dibenzodioxine untersucht.

Das Standardgemisch aus 1,6-Dichloro-3,8-tertiäroctyldibenzodioxin und 1,9-Dichloro-3,7-tertiäroctyldibenzodioxin in Toluol als Vergleichssubstanz zur Verfügung gestellt. Diese Substanzen wurden auf ihr Elutionsverhalten bei den in der Dioxinanalytik routinemäßig eingesetzten Clean-up-Systemen getestet.

Die bei obigen Verbrennungstemperaturen erhaltenen Brandgase wurden im Soxhlet mit Toluol über Nacht extrahiert und aufgrund der erhaltenen Ergebnisse einem auf die alkylierten Dibenzodioxine abgestimmten modifizierten Clean-up unterworfen. Die Bestimmung der alkylierten Dibenzodioxine erfolgte anhand HRGC/HRMS bei einer Auflösung von 10.000. Als Kapillarsäule wurde eine polare Cyanopropylphase SP-2331 eingesetzt. Es wurden die Massenfragmentogramme der zwei intensivsten Ionen des Isotopenclusters aufgenommen.

Über die Untersuchungsergebnisse der tri- bis pentachlorierten Dibenzodioxine wird berichtet:

...

Blatt 3 zum 2. Bericht vom 30.12.91

an:

zur Bestimmung von alkyl-substituierten polychlorierten Dibenzodioxinen in Kunststoff

Es wurde auf folgende alkylierte, polychlorierte Dibenzodioxine untersucht:

Trichlorierte, dialkylierte Dibenzodioxine

	Alkylreste	Summenformel	Verbindungs-Nr.
1.	$R_1 = C_8H_{17}$ $R_2 = C_8H_{17}$	$C_{28}H_{38}Cl_3O_2$	3
2.	$R_1 = C_7H_{15}$ $R_2 = C_7H_{15}$	$C_{26}H_{33}Cl_3O_2$	2
3.	$R_1 = C_6H_{13}$ $R_2 = C_6H_{13}$	$C_{24}H_{29}Cl_3O_2$	17
4.	$R_1 = C_5H_{11}$ $R_2 = C_5H_{11}$	$C_{22}H_{25}Cl_3O_2$	18
5.	$R_1 = C_4H_9$ $R_2 = C_4H_9$	$C_{20}H_{21}Cl_3O_2$	23
6.	$R_1 = C_3H_7$ $R_2 = C_3H_7$	$C_{18}H_{17}Cl_3O_2$	24
7.	$R_1 = C_2H_5$ $R_2 = C_2H_5$	$C_{16}H_{13}Cl_3O_2$	25
8.	$R_1 = CH_3$ $R_2 = CH_3$	$C_{14}H_9Cl_3O_2$	26
9.	$R_1 = CH_3$ $R_2 = C_2H_5$	$C_{15}H_{11}Cl_3O_2$	27

...

Blatt 4 zum 2. Bericht vom 30.12.91  
an:

zur Bestimmung von alkyl-substituierten polychlorierten  
Dibenzodioxinen in Kunststoff

Tetrachlorierte, dialkylierte Dibenzodioxine

	Alkylreste	Summenformel	Verbindungs-Nr.
1.	$R_1 = C_8H_{17}$ $R_2 = C_8H_{17}$	$C_{28}H_{36}Cl_4O_2$	6
2.	$R_1 = C_7H_{15}$ $R_2 = C_7H_{15}$	$C_{26}H_{32}Cl_4O_2$	5
3.	$R_1 = C_6H_{13}$ $R_2 = C_6H_{13}$	$C_{24}H_{28}Cl_4O_2$	4
4.	$R_1 = C_5H_{11}$ $R_2 = C_5H_{11}$	$C_{28}H_{24}Cl_4O_2$	14
5.	$R_1 = C_4H_9$ $R_2 = C_4H_9$	$C_{20}H_{20}Cl_4O_2$	15
6.	$R_1 = C_3H_7$ $R_2 = C_3H_7$	$C_{18}H_{16}Cl_4O_2$	16
7.	$R_1 = C_2H_5$ $R_2 = C_2H_5$	$C_{16}H_{12}Cl_4O_2$	20
8.	$R_1 = CH_3$ $R_2 = CH_3$	$C_{14}H_8Cl_4O_2$	21
9.	$R_1 = CH_3$ $R_2 = C_2H_5$	$C_{15}H_{10}Cl_4O_2$	22

...

Blatt 5 zum 2. Bericht vom 30.12.91  
an:

zur Bestimmung von alkyl-substituierten polychlorierten Dibenzodioxinen in Kunststoff

Pentachlorierte, dialkylierte Dibenzodioxine

	Alkylreste	Summenformel	Verbindungs-Nr.
1.	$R_1 = C_8H_{17}$ $R_2 = C_8C_{17}$	$C_{28}H_{35}Cl_5O_2$	1
2.	$R_1 = C_7H_{15}$ $R_2 = C_7H_{15}$	$C_{26}H_{31}Cl_5O_2$	9
3.	$R_1 = C_6H_{13}$ $R_2 = C_6H_{13}$	$C_{24}H_{27}Cl_5O_2$	8
4.	$R_1 = C_5H_{11}$ $R_2 = C_5H_{11}$	$C_{22}H_{23}Cl_5O_2$	7
5.	$R_1 = C_4H_9$ $R_2 = C_4H_9$	$C_{20}H_{19}Cl_5O_2$	10
6.	$R_1 = C_3H_7$ $R_2 = C_3H_7$	$C_{18}H_{15}Cl_5O_2$	11
7.	$R_1 = C_2H_5$ $R_2 = C_2H_5$	$C_{16}H_{11}Cl_5O_2$	12
8.	$R_1 = CH_3$ $R_2 = CH_3$	$C_{14}H_7Cl_5O_2$	13
9.	$R_1 = CH_3$ $R_2 = C_2H_5$	$C_{15}H_9Cl_5O_2$	19

Die entsprechenden Massenfragmentogramme der drei Verbrennungsproben liegen bei. Die Proben sind wie folgt gekennzeichnet:

Sample 1: Verbrennung bei 800 °C

Sample 2: Verbrennung bei 600 °C

Sample 3: Verbrennung bei 400 °C

...

88

Blatt 6 zum 2. Bericht vom 30.12.91  
an:

zur Bestimmung von alkyl-substituierten polychlorierten  
Dibenzodioxinen in Kunststoff

**E r g e b n i s**

Bei keiner der drei Verbrennungsproben konnten die oben aufgeführten  
dialkylierten, tri- bis pentachlorierten Dibenzodioxine nachgewiesen  
werden.

Für Rückfragen steht Ihnen

gerne zur Verfügung.

Mit freundlichen Grüßen

89

# UNTERSUCHUNGSBERICHT

Anlage 1 zum Schreiben vom 27. August 1991  
an:

Probenbeschreibung: Composite  
Verbrennung bei 400 °C

Polychlorierte Dibenzodioxine		ng/kg
TCDD:	2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin	136
	Summe Tetrachlordibenzodioxine (Cl <sub>4</sub> -PCDD)	3050
PcCDD:	1,2,3,7,8-Pentachlordibenzodioxin	72
	Summe Pentachlordibenzodioxine (Cl <sub>5</sub> -PCDD)	1700
HxCDD:	1,2,3,4,7,8-Hexachlordibenzodioxin	27
	1,2,3,6,7,8-Hexachlordibenzodioxin	10
	1,2,3,7,8,9-Hexachlordibenzodioxin	28
	Summe Hexachlordibenzodioxine (Cl <sub>6</sub> -PCDD)	627
HpCDD:	1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzodioxin	294
	Summe Heptachlordibenzodioxine (Cl <sub>7</sub> -PCDD)	449
OCDD:	Octachlordibenzodioxin	944

Polychlorierte Dibenzofurane		
TCDF:	2,3,7,8-Tetrachlordibenzofuran	203
	Summe Tetrachlordibenzofurane (Cl <sub>4</sub> -PCDF)	3040
PcCDF:	Summe 1,2,3,7,8-Pentachlordibenzofuran u. 1,2,3,4,9-Pentachlordibenzofuran	46
	2,3,4,7,8-Pentachlordibenzofuran	14
	Summe Pentachlordibenzofurane (Cl <sub>5</sub> -PCDF)	255
HxCDF:	Summe 1,2,3,4,7,8-Hexachlordibenzofuran u. 1,2,3,4,7,9-Hexachlordibenzofuran	13
	1,2,3,6,7,8-Hexachlordibenzofuran	< 10
	1,2,3,7,8,9-Hexachlordibenzofuran	< 10
	2,3,4,6,7,8-Hexachlordibenzofuran	< 10
	Summe Hexachlordibenzofurane (Cl <sub>6</sub> -PCDF)	34
HpCDF:	1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzofuran	< 10
	1,2,3,4,7,8,9-Heptachlordibenzofuran	< 10
	Summe Heptachlordibenzofurane (Cl <sub>7</sub> -PCDF)	< 10
OCDF:	Octachlordibenzofuran	5780

Toxizitätsäquivalente nach BGA/UBA:	
Polychlorierte Dibenzodioxine	205
Polychlorierte Dibenzofurane	64
Summe	<u>269</u>

Toxizitätsäquivalente (nach I-TEF) 219

# UNTERSUCHUNGSBERICHT

Anlage 2 zum Schreiben vom 27. August 1991  
an:

Probenbeschreibung: Composite  
Verbrennung bei 600 °C

Polychlorierte Dibenzodioxine		ng/kg
TCDD:	2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin	151
	Summe Tetrachlordibenzodioxine (Cl <sub>4</sub> -PCDD)	3260
PeCDD:	1,2,3,7,8-Pentachlordibenzodioxin	63
	Summe Pentachlordibenzodioxine (Cl <sub>5</sub> -PCDD)	1860
HxCDD:	1,2,3,4,7,8-Hexachlordibenzodioxin	36
	1,2,3,6,7,8-Hexachlordibenzodioxin	28
	1,2,3,7,8,9-Hexachlordibenzodioxin	10
	Summe Hexachlordibenzodioxine (Cl <sub>6</sub> -PCDD)	835
HpCDD:	1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzodioxin	674
	Summe Heptachlordibenzodioxine (Cl <sub>7</sub> -PCDD)	1100
OCDD:	Octachlordibenzodioxin	2630
Polychlorierte Dibenzofurane		
TCDF:	2,3,7,8-Tetrachlordibenzofuran	140
	Summe Tetrachlordibenzofurane (Cl <sub>4</sub> -PCDF)	5280
PeCDF:	Summe 1,2,3,7,8-Pentachlordibenzofuran u. 1,2,3,4,8-Pentachlordibenzofuran	47
	2,3,4,7,8-Pentachlordibenzofuran	< 10
	Summe Pentachlordibenzofurane (Cl <sub>5</sub> -PCDF)	246
HxCDF:	Summe 1,2,3,4,7,8-Hexachlordibenzofuran u. 1,2,3,4,7,9-Hexachlordibenzofuran	14
	1,2,3,6,7,8-Hexachlordibenzofuran	< 10
	1,2,3,7,8,9-Hexachlordibenzofuran	< 10
	2,3,4,6,7,8-Hexachlordibenzofuran	< 10
	Summe Hexachlordibenzofurane (Cl <sub>6</sub> -PCDF)	132
HpCDF:	1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzofuran	60
	1,2,3,4,7,8,9-Heptachlordibenzofuran	< 10
	Summe Heptachlordibenzofurane (Cl <sub>7</sub> -PCDF)	99
OCDF:	Octachlordibenzofuran	3060
Toxizitätsäquivalente nach BGA/UBA:		
	Polychlorierte Dibenzodioxine	231
	Polychlorierte Dibenzofurane	78
	Summe	310
Toxizitätsäquivalente (nach I-TEF)		221

# UNTERSUCHUNGSBERICHT

Anlage 3 zum Schreiben vom 27. August 1991  
an:

Probenbeschreibung: Composite  
Verbrennung bei 800 °C

Polychlorierte Dibenzodioxine		ng/kg
TCDD:	2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin	48
	Summe Tetrachlordibenzodioxine (Cl <sub>4</sub> -PCDD)	817
PeCDD:	1,2,3,7,8-Pentachlordibenzodioxin	135
	Summe Pentachlordibenzodioxine (Cl <sub>5</sub> -PCDD)	1610
HxCDD:	1,2,3,4,7,8-Hexachlordibenzodioxin	23
	1,2,3,6,7,8-Hexachlordibenzodioxin	< 10
	1,2,3,7,8,9-Hexachlordibenzodioxin	< 10
	Summe Hexachlordibenzodioxine (Cl <sub>6</sub> -PCDD)	514
HpCDD:	1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzodioxin	180
	Summe Heptachlordibenzodioxine (Cl <sub>7</sub> -PCDD)	349
OCDD:	Octachlordibenzodioxin	152
Polychlorierte Dibenzofurane		ng/kg
TCDF:	2,3,7,8-Tetrachlordibenzofuran	25
	Summe Tetrachlordibenzofurane (Cl <sub>4</sub> -PCDF)	1300
PeCDF:	Summe 1,2,3,7,8-Pentachlordibenzofuran u. 1,2,3,4,8-Pentachlordibenzofuran	12
	2,3,4,7,8-Pentachlordibenzofuran	< 10
	Summe Pentachlordibenzofurane (Cl <sub>5</sub> -PCDF)	108
HxCDF:	Summe 1,2,3,4,7,8-Hexachlordibenzofuran u. 1,2,3,4,7,9-Hexachlordibenzofuran	< 10
	1,2,3,6,7,8-Hexachlordibenzofuran	< 10
	1,2,3,7,8,9-Hexachlordibenzofuran	< 10
	2,3,4,6,7,8-Hexachlordibenzofuran	< 10
	Summe Hexachlordibenzofurane (Cl <sub>6</sub> -PCDF)	92
HpCDF:	1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzofuran	< 10
	1,2,3,4,7,8,9-Heptachlordibenzofuran	< 10
	Summe Heptachlordibenzofurane (Cl <sub>7</sub> -PCDF)	< 10
OCDF:	Octachlordibenzofuran	< 10
Toxizitätsäquivalente nach BGA/UBA:		
	Polychlorierte Dibenzodioxine	93
	Polychlorierte Dibenzofurane	16
	Summe	110
Toxizitätsäquivalente (nach I-TEF)		121



# UNTERSUCHUNGSBERICHT

Repräsentativer Hausmüll

Verbrennungstemperatur: 800 °C

600  
See ATTACHMENTS  
I & VI

## Polychlorierte Dibenzodioxine

	ng/kg
TCDD: 2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin	54,1
Summe Tetrachlordibenzodioxine (Cl <sub>4</sub> -PCDD)	1480
PeCDD: 1,2,3,7,8-Pentachlordibenzodioxin	136
Summe Pentachlordibenzodioxine (Cl <sub>5</sub> -PCDD)	1630
HxCDD: 1,2,3,4,7,8-Hexachlordibenzodioxin	84,4
1,2,3,6,7,8-Hexachlordibenzodioxin	159
1,2,3,7,8,9-Hexachlordibenzodioxin	103
Summe Hexachlordibenzodioxine (Cl <sub>6</sub> -PCDD)	1150
HpCDD: 1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzodioxin	364
Summe Heptachlordibenzodioxine (Cl <sub>7</sub> -PCDD)	437
OCDD: Octachlordibenzodioxin	653

## Polychlorierte Dibenzofurane

TCDF: 2,3,7,8-Tetrachlordibenzofuran	711
Summe Tetrachlordibenzofurane (Cl <sub>4</sub> -PCDF)	7030
PeCDF: Summe 1,2,3,7,8-Pentachlordibenzofuran u. 1,2,3,4,8-Pentachlordibenzofuran	305
2,3,4,7,8-Pentachlordibenzofuran	468
Summe Pentachlordibenzofurane (Cl <sub>5</sub> -PCDF)	4770
HxCDF: Summe 1,2,3,4,7,8-Hexachlordibenzofuran u. 1,2,3,4,7,9-Hexachlordibenzofuran	73,0
1,2,3,6,7,8-Hexachlordibenzofuran	75,7
1,2,3,7,8,9-Hexachlordibenzofuran	52,2
2,3,4,6,7,8-Hexachlordibenzofuran	66,3
Summe Hexachlordibenzofurane (Cl <sub>6</sub> -PCDF)	1280
HpCDF: 1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzofuran	189
1,2,3,4,7,8,9-Heptachlordibenzofuran	136
Summe Heptachlordibenzofurane (Cl <sub>7</sub> -PCDF)	538
OCDF: Octachlordibenzofuran	622

## Toxizitätsäquivalente nach BGA/USA:

Polychlorierte Dibenzodioxine	144
Polychlorierte Dibenzofurane	292
Summe	436



HERCULES INCORPORATED  
RECEIVED

JUL 27 1992

MEDICAL DEPARTMENT

**3. BERICHT**

zur Bestimmung von

**alkyl-substituierten polychlorierten Dibenzodioxinen**

in DCOP

Dezember 1991

2

Blatt 2 zum 3. Bericht vom 30.12.91

an:

zur Bestimmung von alkyl-substituierten polychlorierten Dibenzodioxinen in DCOP

Folgende Proben wurden untersucht:

Probennummer	Probenbezeichnung	Identifikation GC/MS
	DCOP	
91TG082165	RG 161091 A DCOP	Sample 1, Sample 3
91TG082166	RG 161091 B DCOP	Sample 2, Sample 4

Die PCDD- und PCDF-Ergebnisse der beiden Proben sind durch sehr hohe Tetra-  
- HexaCDF-Summenwerte auffallend, die wiederum aus nicht 2,3,7,8-substituierten Einzelkongeneren geprägt sind. Wie aus den beiliegenden Chromatogrammen ersichtlich ist, können diese als folgende PCDF/Kongeneren identifiziert werden:

1,4,6,9-/2,4,6,8-	TCDF
2,3,6,8-	TCDF
1,2,4,6,8-	PCDF
1,3,4,7,9-/1,2,3,6,8-	PCDF
1,2,3,6,8-/2,3,4,8,9-	PCDF
1,2,3,4,6,8-	HCDF
2,3,4,6,7,8-	HCDF

Die alkylierten, polychlorierten Dibenzodioxine wurden, wie bereits in den früheren Berichten aufgelistet, auf dialkylierte, di- bis pentachlorierte Dibenzodioxine hin untersucht. Die Zuordnung Verbindungsklasse und Verbindungs-Nr. ist identisch wie im früheren Bericht.

Blatt 3 zum 3. Bericht vom 30.12.91

an:

zur Bestimmung von alkyl- substituierten polychlorier-  
ten Dibenzodioxinen in D.

Bei den jetzt untersuchten Proben ergab sich für folgende Verbindungen eine  
Übereinstimmung der Isotopenverhältnisse  $< \pm 5\%$  der theoretischen Werte:

Verbindungs-Nr.:	Summenformel	Alkylreste	
1	$C_{28}H_{35}Cl_5O_2$	$R_1 = C_8H_{17}$ $R_2 = C_8H_{17}$	395
2	$C_{28}H_{37}Cl_3O_2$	$R_1 = C_8H_{17}$ $R_2 = C_8H_{17}$	310
6	$C_{28}H_{36}Cl_4O_2$	$R_1 = C_8H_{17}$ $R_2 = C_8H_{17}$	392
17	$C_{24}H_{29}Cl_3O_2$	$R_1 = C_6H_{13}$ $R_2 = C_6H_{13}$	460
31	$C_{22}H_{26}Cl_2O_2$	$R_1 = C_5H_{11}$ $R_2 = C_5H_{11}$	316

Für folgende Verbindungen ergab sich eine Übereinstimmung der Isotopen-  
verhältnisse  $< \pm 15\%$  der theoretischen Werte:

4	$C_{24}H_{28}Cl_4O_2$	$R_1 = C_6H_{13}$ $R_2 = C_6H_{13}$	496
12	$C_{16}H_{11}Cl_5O_2$	$R_1 = C_2H_5$ $R_2 = C_2H_5$	620
15	$C_{20}H_{20}Cl_4O_2$	$R_1 = C_4H_9$ $R_2 = C_4H_9$	440
22	$C_{15}H_{10}Cl_4O_2$	$R_1 = CH_3$ $R_2 = C_2H_5$	370

Bei allen anderen Massenspuren lag das Isotopenverhältnis  $> \pm 15\%$  oder es  
konnten keine Substanzpeaks identifiziert werden.

Mit freundlichen Grüßen

# UNTERSUCHUNGSBERICHT

Anlage 1 zum 3. Bericht vom 30.12.91  
an:

Probenbeschreibung: 10 ml Glasflasche, RG 16 1091 A DCOP

Polychlorierte Dibenzodioxine		ng/kg
TCDD:	2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin	34,3
	Summe Tetrachlordibenzodioxine (Cl <sub>4</sub> -PCDD)	136
PeCDD:	1,2,3,7,8-Pentachlordibenzodioxin	2,2
	Summe Pentachlordibenzodioxine (Cl <sub>5</sub> -PCDD)	21,8
HxCDD:	1,2,3,4,7,8-Hexachlordibenzodioxin	3,8
	1,2,3,6,7,8-Hexachlordibenzodioxin	24,3
	1,2,3,7,8,9-Hexachlordibenzodioxin	10,3
	Summe Hexachlordibenzodioxine (Cl <sub>6</sub> -PCDD)	73,1
HpCDD:	1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzodioxin	75,4
	Summe Heptachlordibenzodioxine (Cl <sub>7</sub> -PCDD)	85,0
OCDD:	Octachlordibenzodioxin	55,1
Polychlorierte Dibenzofurane		
TCDF:	2,3,7,8-Tetrachlordibenzofuran	11,6
	Summe Tetrachlordibenzofurane (Cl <sub>4</sub> -PCDF)	4480
PeCDF:	Summe 1,2,3,7,8-Pentachlordibenzofuran u. 1,2,3,4,8-Pentachlordibenzofuran	60,0
	2,3,4,7,8-Pentachlordibenzofuran	7,5
	Summe Pentachlordibenzofurane (Cl <sub>5</sub> -PCDF)	47800
HxCDF:	Summe 1,2,3,4,7,8-Hexachlordibenzofuran u. 1,2,3,4,7,9-Hexachlordibenzofuran	8,3
	1,2,3,6,7,8-Hexachlordibenzofuran	5,7
	1,2,3,7,8,9-Hexachlordibenzofuran	5,2
	2,3,4,6,7,8-Hexachlordibenzofuran	97,6
	Summe Hexachlordibenzofurane (Cl <sub>6</sub> -PCDF)	2620
HpCDF:	1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzofuran	60,2
	1,2,3,4,7,8,9-Heptachlordibenzofuran	5,8
	Summe Heptachlordibenzofurane (Cl <sub>7</sub> -PCDF)	89,4
OCDF:	Octachlordibenzofuran	80,7
Toxizitätsäquivalente nach BGA/UBA:		
	Polychlorierte Dibenzodioxine	40,7
	Polychlorierte Dibenzofurane	567
	Summe	608
Toxizitätsäquivalente (nach I-TEF)		60,4

# UNTERSUCHUNGSBERICHT

Anlage 2 zum 3. Bericht vom 30.12.91  
an:

Probenbeschreibung: 10 ml Glasflasche, RG 16 1091 B DCOP

## Polychlorierte Dibenzodioxine

	ng/kg
TCDD: 2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin	73,0
Summe Tetrachlordibenzodioxine (Cl <sub>4</sub> -PCDD)	1460
PeCDD: 1,2,3,7,8-Pentachlordibenzodioxin	40,2
Summe Pentachlordibenzodioxine (Cl <sub>5</sub> -PCDD)	282
HxCDD: 1,2,3,4,7,8-Hexachlordibenzodioxin	16,4
1,2,3,6,7,8-Hexachlordibenzodioxin	133
1,2,3,7,8,9-Hexachlordibenzodioxin	118
Summe Hexachlordibenzodioxine (Cl <sub>6</sub> -PCDD)	451
HpCDD: 1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzodioxin	47,2
Summe Heptachlordibenzodioxine (Cl <sub>7</sub> -PCDD)	57,2
OCDD: Octachlordibenzodioxin	56,3

## Polychlorierte Dibenzofurane

TCDF: 2,3,7,8-Tetrachlordibenzofuran	17,0
Summe Tetrachlordibenzofurane (Cl <sub>4</sub> -PCDF)	23300
PeCDF: Summe 1,2,3,7,8-Pentachlordibenzofuran u. 1,2,3,4,8-Pentachlordibenzofuran	215
2,3,4,7,8-Pentachlordibenzofuran	38,8
Summe Pentachlordibenzofurane (Cl <sub>5</sub> -PCDF)	924000
HxCDF: Summe 1,2,3,4,7,8-Hexachlordibenzofuran u. 1,2,3,4,7,9-Hexachlordibenzofuran	13,5
1,2,3,6,7,8-Hexachlordibenzofuran	11,4
1,2,3,7,8,9-Hexachlordibenzofuran	9,1
2,3,4,6,7,8-Hexachlordibenzofuran	248
Summe Hexachlordibenzofurane (Cl <sub>6</sub> -PCDF)	19500
HpCDF: 1,2,3,4,6,7,8-Heptachlordibenzofuran	52,7
1,2,3,4,7,8,9-Heptachlordibenzofuran	3,8
Summe Heptachlordibenzofurane (Cl <sub>7</sub> -PCDF)	70,8
OCDF: Octachlordibenzofuran	32,9

## Toxizitätsäquivalente nach BGA/UBA:

Polychlorierte Dibenzodioxine	123
Polychlorierte Dibenzofurane	9718
Summe	9841

## Toxizitätsäquivalente (nach I-TEF)

181



21.07.92

Your Fax from 21/07/92

Dear

The report we discussed during your visit will be send to you at the beginning of next week.

The incineration temperature for the municipal waste was 600 °C, so the information to Dr. Waritz was correct. Sorry, for the mistake in the letter to

Best regards

HERCULES INCORPORATED  
RECEIVED

JUL 23 1992

102



## DIOXIN ANALYTICAL RESULTS

DIOXIN or DIBENZO-FURAN ISOMER	ANALYTICAL VALUES(1)					
	DCOP 1(2)	DCOP 2(3)	HEATED COMPOSITE			HEATED HOUSEHLD REFUSE
			400 C(4)	500 C(4)	600 C(4)	600 C(5)
<b>TCDD</b>						
2,3,7,8	34.3	73	136	181	48	84
TOTAL tetra Cl(6)	136	1480	3050	3280	817	1480
<b>PeCDD</b>						
1,2,3,7,8	2.2	40.2	72	63	135	136
TOTAL penta Cl	21.8	282	1700	1880	1610	1630
<b>HxCDD</b>						
1,2,3,4,7,8	3.8	16.4	27	36	23	84
1,2,3,6,7,8	24.3	133	10	28	<10	158
1,2,3,7,8,9	10.3	118	28	10	<10	103
TOTAL hexa Cl	73.1	451	627	635	514	1150
<b>HpCDD</b>						
1,2,3,4,6,7,8	75.4	47.2	294	674	180	364
TOTAL hepta Cl	85	57.2	448	1100	348	437
<b>OCDD</b>	55.1	55.3	944	2630	152	653
<b>TCDF</b>						
2,3,7,8	11.6	17	203	140	25	711
TOTAL tetra Cl	4480	23300	3040	5280	1300	7030
<b>PeCDF</b>						
1,2,3,7,8+1,2,3,4,9	60	215	46	47	12	305
2,3,4,7,8	7.5	38.8	14	<10	<10	468
TOTAL penta Cl	47800	924000	255	246	108	4770
<b>HxCDF</b>						
1,2,3,4,7,8 + 1,2,3,4,7,9	8.3	13.5	13	14	<10	73
1,2,3,6,7,8	5.7	11.4	<10	<10	<10	78
1,2,3,7,8,9	5.2	9.1	<10	<10	<10	52
2,3,4,6,7,8	97.6	248	<10	<10	<10	68
TOTAL hexa Cl	2020	19500	34	132	92	1280
<b>HpCDF</b>						
1,2,3,4,6,7,8	60.2	52.7	<10	60	<10	189
1,2,3,4,7,8,9	5.8	3.8	<10	<10	<10	136
TOTAL hepta Cl	89.4	70.8	<10	99	<10	538
<b>OCDF</b>	90.7	32.9	5780	3080	<10	622
<b>ITEQ</b>	60.4	181	219	221	121	512

print-to-fit

R.S.WARITZ  
Revised 1/20/93

104

**FOOTNOTES - ATTACHMENT VII**

- 1) Chlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran analyses. All values are in ng/kg (ppt;  $10^{-12}$ ).
- 2) Made under usual conditions.
- 3) Heated for 90 minutes at 120-135°C in the presence of a 20 percent excess of sulfur chloride.
- 4) Composite containing ~ 0.14 percent DCOP. Heated in air at the given temperature. Value given is total of ash and volatiles.
- 5) Simulated European household refuse. Its composition is:

Raw organic material	15%
Raw compost	20%
Paper	10%
Other material (undefined)	50%
"Plastic"	5%

Conditions are the same as in Footnote 4.

- 6) Total concentration of all isomers with this number of chlorines.

RSW/elm  
Footnotes

[Faint, illegible text covering the majority of the page, likely bleed-through from the reverse side.]

106

APPENDIX VIII

40 CFR 766 LIMITS OF QUANTITATION(LOQ) COMPARED WITH LEVELS OF  
 CHLORINATED DIOXINS AND DIBENZOFURANS FOUND IN COMPOSITE MOLDINGS  
 AND DCOP(ppt, ng/kg)

CHLORINATED DIOXIN OR DIBENZO- FURAN ISOMER	LOQ	AMOUNT FOUND @ 800 C	
		DCOP(1)	COMPOSITE
<u>DIOXIN</u>			
2,3,7,8	100	73	48
1,2,3,7,8	500	40	135
1,2,3,4,7,8,	2500	16	23
1,2,3,6,7,8	2500	133	< 10
1,2,3,7,8,9	2500	118	< 10
1,2,3,4,6,7,8	100000	47	180
<u>FURAN</u>			
2,3,7,8	1000	17	25
1,2,3,7,8	5000	215	12
2,3,4,7,8	5000	39	< 10
1,2,3,4,7,8	25000	14	< 10
1,2,3,6,7,8	25000	11	< 10
1,2,3,7,8,9	25000	9	< 10
2,3,4,6,7,8	25000	248	< 10
1,2,3,4,6,7,8	1000000	53	< 10
1,2,3,4,7,8,9	1000000	53	< 10

1. TREATED WITH EXCESS OF SULFURYL CHLORIDE AT ELEVATED TEMP.



**ACTIVITY OF DCDTD IN A BATTERY OF TCDD TESTS**

TOXICITY TEST	MULTIPLE OF TCDD EFFECT DOSE	RESULTS
1. Ah Receptor Binding	10X	NO EFFECT
2. Cytochrome p450 Induction	10X	NO EFFECT
3. Effect on Mouse Immune System		
a. Effect on Antibody Forming Cells	1000X	NO EFFECT
b. Spleen Weight	330X	NO EFFECT
c. Total Spleen Cells/g of Spleen	330X	NO EFFECT
d. Thymus Weight	330X	NO EFFECT
e. Liver Weight	330X	NO EFFECT
4. Estradiol Metabolism	500X	NO EFFECT
5. Focal Proliferation of MCF-7 Breast Cancer Cells in vitro	5000X	NO EFFECT
6. Guinea Pig Wasting	1000X	NO EFFECT
7. Guinea Pig Liver Weight Increase	1000X	NO EFFECT

R.S. WARITZ 1/19/93 PRU91-23.WIG