



## **Kurzbericht**

# **Validierungsstudie zur Bestimmung von ausgewählten chlorierten Biphenylen (PCB) in festem Abfall**

**Auswertung der Validierungsstudie zu  
prEN 15308**

**Organisation: CEN/TC 292 / WG 5**

H. Allmendinger

4. Mai 2007

**Inhalt**

1	ZIEL	3
2	ZUSAMMENFASSUNG	3
3	ORGANISATION	5
4	TEILNEHMENDE LABORATORIEN	5
5	PROBENMATERIALIEN	5
5.1	Bauschutt	5
5.2	Kabelschredder	5
5.3	Kontaminierter Boden	5
5.4	Elektronikschrott	6
5.5	Fugenmasse	6
5.6	Schredderleichtfraktion	6
5.7	Altholz	6
6	AUSWERTUNG	6
7	BEWERTUNG	7

## 1 Ziel

Methodenvalidierung ist notwendiger Bestandteil des Normungsprozesses bei jedem Analysenverfahren. Die Validierung im Rahmen der europäischen Normung erfordert, dass mittels typischer Materialien und unter internationaler Teilnahme ein Ringversuch durchgeführt wird, aus dem sich die Validierungsdaten schließlich ableiten lassen.

Die Bestimmung von PCB in festem Abfallmaterial ist Thema des Normentwurfs prEN 15308: 2006-09. Dort wird die Bestimmung der 7 Kongener PCB-28, 52, 101, 118, 138, 153 und 180 beschrieben. Die Extraktion kann entweder durch Schütteln, Ultraschall oder durch Soxhletextraktion erfolgen. Zur Probenaufreinigung sind mehrere Verfahren aufgeführt. Die Endbestimmung erfolgt durch Gaschromatographie entweder mit einem Elektroneneinfangdetektor oder mit einem massenselektiven Detektor.

Die vorliegende Studie beschreibt die Ergebnisse eines Validierungsringversuchs. Dadurch werden die grundlegenden Daten bezüglich Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit des oben genannten Normentwurfs erhalten. Diese Daten dienen zur Beurteilung, ob der Normentwurf in der Praxis anwendbar ist.

## 2 Zusammenfassung

In dieser Studie wurden mittels sieben typischer feste Abfallmaterialien eine Validierung der prEN 15308 durchgeführt. Bei den Materialien handelte es sich um Bauschutt, Kabelschredder, kontaminierter Boden, Elektronikschrott, Fugenmasse, Schredderleichtfraktion und Altholz. Zusätzlich wurde eine PCB-Standardlösung mit zertifiziertem Gehalt zum Zwecke der Qualitätssicherung mit analysiert. Zwanzig Laboratorien aus 8 europäischen Ländern nahmen an dieser Studie teil.

Einen Überblick über die Kennwerte von prEN 15308 gibt die untenstehende Tabelle:

Probe	Analyt	O (%)	p	N	Ausreißer	m (mg/kg)	sR (mg/kg)	SR (%)	sr (mg/kg)	Sr (%)
Bauschutt	PCB-028	5	20	40	1	1.203	0.454	37.7	0.069	5.7
	PCB-052	0	20	40	0	1.985	0.726	36.6	0.12	6.1
	PCB-101	0	20	40	0	7.992	3.306	41.4	0.366	4.6
	PCB-118	5.3	19	38	1	7.098	1.771	25.0	0.568	8.0
	PCB-138	0	20	40	0	8.84	2.741	31.0	0.513	5.8
	PCB-153	10	20	40	2	5.998	1.426	23.8	0.268	4.5
	PCB-180	5	20	40	1	3.581	0.913	25.5	0.342	9.6
	PCB SUM7	5.3	19	38	1	35.2	8.384	23.8	1.322	3.8
Kabelschredder	PCB-028	18.8	16	33	3	0.647	0.115	17.8	0.05	7.7
	PCB-052	25	16	34	4	0.498	0.147	29.5	0.035	7.0
	PCB-101	0	16	34	0	0.829	0.231	27.8	0.051	6.2
	PCB-118	6.7	15	32	1	0.601	0.172	28.6	0.043	7.1
	PCB-138	12.5	16	34	2	0.857	0.229	26.8	0.028	3.3
	PCB-153	12.5	16	34	2	0.704	0.124	17.7	0.021	2.9
	PCB-180	7.1	14	30	1	0.293	0.064	21.7	0.018	6.2
	PCB SUM7	14.3	14	30	2	4.659	1.17	25.1	0.131	2.8

Kurzbericht Validierungsstudie prEN 15308

Tabelle (Forts.)

Probe	Analyt	O (%)	p	N	Ausreißer	m (mg/kg)	sR (mg/kg)	SR (%)	sr (mg/kg)	Sr (%)
kontaminierter Boden	PCB-028	10	20	40	2	0.565	0.178	31.5	0.028	5.0
	PCB-052	10	20	40	2	0.886	0.316	35.7	0.093	10.5
	PCB-101	10	20	40	2	3.69	1.259	34.1	0.155	4.2
	PCB-118	0	19	38	0	4.125	1.751	42.4	0.277	6.7
	PCB-138	0	20	40	0	4.843	2.044	42.2	0.344	7.1
	PCB-153	0	20	40	0	3.53	1.562	44.3	0.219	6.2
	PCB-180	10	20	40	2	1.942	0.45	23.2	0.198	10.2
	PCB SUM7	0	19	38	0	19.818	8.488	42.8	0.966	4.9
Elektronikschrott	PCB-028	11.8	17	35	2	0.008	0.003	33.6	0.002	21.0
	PCB-052	26.3	19	39	5	0.209	0.045	21.4	0.009	4.1
	PCB-101	0	19	39	0	0.815	0.366	44.9	0.071	8.7
	PCB-118	5.6	18	37	1	0.751	0.213	28.3	0.091	12.1
	PCB-138	0.0	19	39	0	0.879	0.322	36.6	0.118	13.5
	PCB-153	5.3	19	39	1	0.597	0.237	39.6	0.105	17.6
	PCB-180	5.6	18	37	1	0.133	0.051	38.3	0.025	19.1
	PCB SUM7	0.0	19	39	0	3.653	1.548	42.4	0.341	9.3
Fugenmasse	PCB-028	11.1	18	36	2	2.13	1.21	56.9	0.081	3.8
	PCB-052	5.3	19	38	1	311.9	84.4	27.1	9.002	2.9
	PCB-101	5.3	19	38	1	923.8	246.7	26.7	37.31	4.0
	PCB-118	0.0	18	36	0	783.8	192.5	24.6	34.64	4.4
	PCB-138	0.0	19	38	0	892.5	320.4	35.9	39.05	4.4
	PCB-153	5.3	19	38	1	554.4	130.3	23.5	27.36	4.9
	PCB-180	5.3	19	38	1	107.3	26.8	25.0	6.526	6.1
	PCB SUM7	0.0	18	36	0	3534.8	891.5	25.2	128.5	3.6
Schredderleichtfraktion	PCB-028	10	20	40	2	0.538	0.238	44.2	0.029	5.3
	PCB-052	15	20	40	3	0.393	0.104	26.5	0.015	3.9
	PCB-101	5	20	40	1	0.513	0.199	38.8	0.028	5.4
	PCB-118	5.3	19	38	1	0.399	0.141	35.4	0.022	5.4
	PCB-138	0	19	38	0	0.82	0.344	41.9	0.068	8.3
	PCB-153	5	20	40	1	0.669	0.277	41.4	0.06	9.0
	PCB-180	0	19	38	0	0.421	0.197	46.9	0.027	6.4
	PCB SUM7	5.3	19	38	1	3.769	1.403	37.2	0.132	3.5
Altholz	PCB-028	10	20	40	2	0.256	0.11	42.8	0.013	5.0
	PCB-052	10	20	40	2	0.335	0.107	31.9	0.011	3.4
	PCB-101	10.5	19	38	2	0.524	0.174	33.3	0.025	4.8
	PCB-118	5.3	19	38	1	0.511	0.12	23.5	0.036	7.0
	PCB-138	10.0	20	40	2	0.642	0.246	38.3	0.032	5.0
	PCB-153	5.3	19	38	1	0.483	0.125	25.8	0.035	7.3
	PCB-180	10.5	19	38	2	0.281	0.045	16.2	0.008	2.7
	PCB SUM7	5.3	19	38	1	3.081	0.76	24.7	0.172	5.6

- p Anzahl von Laboratorien vor Ausreißereliminierung  
 N Anzahl berichteter Werte  
 O Prozentsatz an Ausreißern  
 m Mittelwert über alle Werte  
 sR Schätzung der Wiederholstandardabweichung  
 SR Schätzung der relativen Wiederholstandardabweichung  
 sr Schätzung der Vergleichsstandardabweichung  
 Sr Schätzung der relativen Vergleichsstandardabweichung

### **3 Organisation**

- Auftraggeber:  
Länderfinanzierungsprogramm "Wasser, Boden Abfall"
- Projektkoordinator:  
Dr. Klaus Furtmann, Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Düsseldorf/Germany
- Auftragsinstitut:  
Bayer Industry Services GmbH, Leverkusen/Germany
- Probenmaterialien:  
Mitglieder von CEN/TC 292 WG 5

### **4 Teilnehmende Laboratorien**

Insgesamt waren 26 Laboratorien an dieser Studie beteiligt. Von 20 Laboratorien wurden Ergebnisse erhalten. Die Laboratorien kamen aus 8 europäischen Ländern: Belgien, Deutschland, Finnland, Frankreich, Italien, Österreich, Serbien, Tschechien.

### **5 Probenmaterialien**

Die Probenmaterialien wurden von Mitgliedern von CEN TC 292/WG 5 zur Verfügung gestellt.

#### **5.1 Bauschutt**

Die Probe wurde von einem Gebäude auf einer Industriefläche entnommen. Sie enthielt Anteile von Beton, Ziegel und Gips. Das Material wurde in einem Backenbrecher in Teile < 10 mm gebrochen. Nach dem Mahlen in einer Kugelmühle wurde das Material gesiebt (1 mm) und schließlich durch Schütteln in einer Plastiktrommel homogenisiert.

#### **5.2 Kabelschredder**

Das Probenmaterial wurde mit einer Zentrifugalmühle (Ringsieb 0,50 mm) mit Hilfe von flüssigem Stickstoff zerkleinert. Das Mahlgut wurde luftgetrocknet und schließlich gesiebt. Die Fraktion < 2 mm wurde in einer Plastiktrommel homogenisiert.

#### **5.3 Kontaminierter Boden**

Die Probe stammt aus einer kontaminierten Industriefläche. Um die gewünschte Konzentration zu erreichen, wurde sie mit nicht-kontaminiertem Boden gemischt. Das homogenisierte Material wurde luftgetrocknet und gesiebt (5 mm). Nach dem Mahlen in einer Kugelmühle wurde das Material wieder gesiebt (1 mm) und schließlich durch Schütteln in einer Plastiktrommel homogenisiert.

#### **5.4 Elektronikschrott**

Leiterplatten aus verschiedenen Elektronik-Geräten wurden von Hand in kleinere Stücke gebrochen und mit einer Schneidmühle gemahlen. Zwei aufeinander folgende Mahlprozessen über Sieben von 5 und 2 mm wurden durchgeführt. Nach dem Sieben (1 mm) wurde das Material nochmals mit einer Zentrifugalmühle (Ringsieb 0,75 mm) gemahlen und schließlich in einer Plastiktrommel homogenisiert.

#### **5.5 Fugenmasse**

Die Probe stammt aus Fenstern einer öffentlichen Schule. Um die gewünschte Konzentration zu erhalten, wurde das Material mit nicht kontaminiertem Material gemischt. Die Mischung bestand aus Fugenmasse auf Basis Silikon- und Polyacrylpolymer. Die Probe wurde in einer Schneidmühle mit Hilfe von flüssigem Stickstoff zerkleinert. Drei aufeinander folgende Mahlprozesse mit Sieben von 5, 2 und 1 mm wurden durchgeführt. Das Material wurde schließlich durch Schütteln in einer Plastiktrommel homogenisiert.

#### **5.6 Schredderleichtfraktion**

Dieses Material ist eine Abfallfraktion aus Altgeräten und Altautos. Typische Bestandteile sind Plastik (25 - 35%), Elastomere (20 - 30%), Glas (10 - 16%) 3 - 5% Lack, Textilien (3 - 6%), Holz/Faserstoffe (3 - 6%), Aluminium (0,5 - 4%), Kupfer (1 - 3%), Eisen (3 - 13%) sowie Boden und Kehrlicht (10 - 20%). Das Material wurde mit Hilfe einer Schneidmühle zerkleinert, anschließend gesiebt. Die Fraktion < 1 mm wurde in einer Plastiktrommel homogenisiert.

#### **5.7 Altholz**

Nach dem Vorzerkleinern wurde das Material mit einer Schneidmühle in 2 aufeinander folgenden Mahlprozessen über Sieben von 2 und 1 mm gemahlen, um visuell homogenes Mahlgut zu erhalten. Um die gewünschte Konzentration zu erhalten, wurde das Material mit einem Extrakt aus dem kontaminierten Boden in Aceton versetzt. Nach dem Lufttrocknen wurde die Probe in einer Plastiktrommel homogenisiert.

### **6 Auswertung**

Die erhaltenen Laborergebnisse wurden entsprechend DIN ISO 5725-2:2002-12 bewertet und berechnet. Hierzu wurde eine kommerziell erhältliche (ProLab; QuoData Gesellschaft für Qualitätsmanagement und Statistik mbH) verwendet. Ergebnisse kleiner als Bestimmungsgrenze wurden nicht für die Berechnung eingesetzt.

## 7 Bewertung

Die Validierungsstudie zeigt, dass der Normentwurf prEN 15308 zur Bestimmung von 7 PCB-Kongoneren ausreichend validiert und für die Praxis tauglich ist. Hierzu sind 3 Gründe ausschlaggebend:

- Die Anzahl der Laboratorien, die an der Studie teilgenommen hat, liegt bei 20. Eine Auswertung benötigt mindestens 8 valide Ergebnisse.
- Der Prozentsatz an statistischen Ausreißern ist ausreichend niedrig. Er liegt zwischen 0 und 26%, im Mittel bei 6,5%.
- Die Wiederholstandardabweichung SR als Mass für die Streuung der Werte über alle Labore liegt zwischen 16 und 46%, im Mittel bei 32,4%.

Diese Bewertung gilt vorbehaltlich der Zustimmung der zuständigen Gremien von CEN TC 292 und des DIN-Normenausschusses.