

Prüfung von Mineralölserzeugnissen
Bestimmung polychlorierter Biphenyle (PCB)
 Flüssigchromatographische Vortrennung und Bestimmung 6 ausgewählter PCB
 mittels eines Gaschromatographen mit Elektronen-Einfang-Detektor (ECD)

DIN
51 527
 Teil 1

Testing of petroleum products; determination of polychlorinated biphenyls (PCB); pre-separation by liquid chromatography and determination of 6 selected PCB by gas chromatography with electron capture detector

1 Anwendungsbereich

Diese Norm gilt für ungebrauchte und gebrauchte Mineralöl-erzeugnisse, einschließlich synthetischer Schmieröle, sowie für in geeigneter Weise aus anderen Materialien, z. B. Abfallstoffen, gewonnene Mineralölserzeugnisse und synthetische Schmieröle.

Zur Bestimmung des Gehaltes an PCB in Elektroisierflüssigkeiten auf Mineralölbasis wird auf DIN VDE 0371 Teil 7 (z. Z. Entwurf) hingewiesen.

Anmerkung: Auf Einschränkungen wird in den Erläuterungen hingewiesen.

2 Zweck

Das Verfahren nach dieser Norm dient zur Bestimmung 6 ausgewählter polychlorierter Biphenyle (PCB) in Mineralölserzeugnissen, ermittelt als Massenanteil in mg/kg. Hierbei sind die Festlegungen in Abschnitt 10 genau zu beachten.

3 Kurzbeschreibung des Verfahrens

Die in einer Probe gegebenenfalls enthaltenen 6 PCB werden durch flüssigchromatographische Vortrennung von störenden Begleitstoffen befreit und dann durch gaschromatographische Bestimmung mit Elektronen-Einfang-Detektor (ECD) unter Verwendung eines externen oder internen Standards ermittelt.

4 Bezeichnung

Bezeichnung des Verfahrens nach dieser Norm (01) zur Bestimmung von polychlorierten Biphenylen (PCB) mittels Gaschromatographen (GC) mit Elektronen-Einfang-Detektor (ECD):

Prüfung DIN 51 527 – 01 – PCB – GC – ECD

5 Geräte¹⁾

Alle mit der Probe in Berührung kommenden Geräteteile, insbesondere die Fertigsäulen, müssen im Rahmen der Nachweisgrenze dieser Norm frei von PCB sein. Gegebenenfalls kann und bei Schiedsuntersuchungen muß eine Reinigung mit n-Hexan durchgeführt werden.

5.1 Übliche Laborgeräte

5.2 Gaschromatograph nach DIN 51 405 mit ECD²⁾ und Gasversorgung für Träger- und Spülgas.

5.3 Gaschromatographische Trennsäule

Kapillarsäule, belegt mit einer schwach polaren Trennphase sowie mit ausreichender Auflösung zur Abtrennung der 6 Referenzsubstanzen voneinander und von den übrigen PCB-Einzelverbindungen. Nach Optimierung des gaschromatographischen Trennsystems nach DIN 51 405 oder [1] müssen von einem Gemisch, bestehend aus gleichen Volumenteilen Clophen A 40[®] und Clophen A 60[®] Gaschromatogramme, ähnlich dem in Bild 1 gezeigten Gaschromatogramm, erhalten werden. Geeignete Phasen und Säulen siehe Erläuterungen.

5.4 Trennsäulen zur flüssigchromatographischen Vortrennung

5.4.1 Fertigsäulen

5.4.1.1 Benzolsulfonsäure-Fertigsäule, Volumen: 3 ml

5.4.1.2 Silicagel-Fertigsäule, Volumen: 3 ml
oder

Florisil-Fertigsäule[®], Volumen: 6 ml

5.4.2 Entsprechende selbstgepackte Säulen.

6 Chemikalien¹⁾

Alle Chemikalien müssen einen Reinheitsgrad aufweisen, der die gaschromatographische Bestimmung von PCB im Rahmen der Nachweisgrenze dieser Norm gestattet.

6.1 n-Hexan

6.2 Entmineralisiertes Wasser

6.3 iso-Octan (2.2.4-Trimethylpentan)

6.4 Toluol (Toluen)

6.5 Natriumsulfat, wasserfrei

6.6 Gase

6.6.1 Stickstoff, Helium oder Wasserstoff mit Volumenanteilen $\varphi(\text{N}_2)$, $\varphi(\text{He})$ oder $\varphi(\text{H}_2) \geq 99,99\%$

6.6.2 Gasgemisch, bestehend aus 95 Volumenteilen Argon und 5 Volumenteilen Methan mit Volumenanteilen $\geq 99,99\%$ für beide Komponenten

6.7 Stationäre Phase zum Selbstpacken

Benzolsulfonsäure-Trennmateriale, Korngröße: 40 μm

¹⁾ Über die Bezugsquellen gibt Auskunft: DIN-Bezugsquellen für normgerechte Erzeugnisse im DIN Deutsches Institut für Normung e. V., Burggrafenstraße 6, 1000 Berlin 30

²⁾ Betriebserlaubnis nach Strahlenschutzverordnung ist notwendig.

Fortsetzung Seite 2 bis 5

Normenausschuß Materialprüfung (NMP) im DIN Deutsches Institut für Normung e. V.
 Fachauschuß Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) des NMP im DIN

Jede Art der Vervielfältigung, auch auszugsweise, nur mit Genehmigung des DIN Deutsches Institut für Normung e. V., Berlin, gestattet.

6.8 Stationäre Phase zum Selbstpacken

Silicagel-Trennmateriel, Korngröße: 40 µm

6.9 Stationäre Phase zum Selbstpacken

Florisil-Trennmateriel®, Korngröße: 73 bis 140 µm

6.10 Natriumsulfit (nur bei Trennung über Fällungsreaktion nach Abschnitt 9.1.2)**6.11 Tetrabutylammoniumhydrogensulfat**

(nur bei Trennung über Fällungsreaktion nach Abschnitt 9.1.2)

6.12 Isopropanol (Propanol-2) (nur bei Trennung über Fällungsreaktion nach Abschnitt 9.1.2)**6.13 Decachlorbiphenyl** (interner Standard)**6.14 Referenzsubstanzen** (externer Standard), siehe Abschnitt 10**6.15 Clophen A 30®****6.16 Clophen A 40®****6.17 Clophen A 60®****7 Probenahme**

Nach DIN 51 750 Teil 1 und Teil 2.

Zur Probenahme und zum Aufbewahren der Probe sind ausschließlich Glas- oder Metallgefäße zu verwenden.

8 Probenvorbereitung

Zur Durchführung der Bestimmung müssen Glas- und Metallgefäße benutzt werden. Pipettenspitzen und Trennsäulen aus Kunststoff sind zulässig. Sollte die Probe aus ölkontaminierten Feststoffen (z. B. Abfallstoffe) bestehen, so ist eine Extraktion der PCB mit n-Hexan erforderlich.

Der eingedampfte n-Hexan-Extrakt kann ebenfalls wie folgt aufgearbeitet werden:

Die zu untersuchende flüssige Probe wird auf etwa vorhandenes Absetzwasser hin geprüft. Falls eine Wasserphase erkennbar ist, wird diese mittels eines Scheidetrichters abgetrennt. Bei Bezug des PCB-Gehaltes auf die Gesamtprobe werden Ölphase und Wasserphase auf 0,5% der Gesamtmasse gewogen und die prozentualen Anteile errechnet.

Die erhaltene Ölphase sowie Proben mit geringen Anteilen freien Wassers oder Emulsionen werden homogenisiert. Dazu ist ein Hochgeschwindigkeitsrührwerk oder ein Ultraschallbad zweckmäßig, notfalls wird die Probe 3 min von Hand geschüttelt. Gegebenenfalls wird die Probe vorher leicht erwärmt. Die sich anschließende Probenvorbereitung ist abhängig von der Berechnungsgrundlage des PCB-Gehaltes.

Soll als Bezugsgröße die Gesamtprobe dienen, so wird die Probe nach Abschnitt 8.1 vorbereitet. Falls der PCB-Gehalt auf die getrocknete Ölphase bezogen werden soll, wird nach Abschnitt 8.2 verfahren.

8.1 Bezug auf Gesamtprobe

Eine Probelösung wird durch Auflösen von 1,5 bis 2,0 g der homogenisierten Ölprobe, auf 1 mg eingewogen, in etwa 40 ml n-Hexan und anschließendem Auffüllen bis zur Meßmarke des 50-ml-Meßkolbens mit n-Hexan hergestellt.

Falls mit internem Standard gearbeitet wird, wird dieser zuvor in die Probelösung eingebracht.

Sofern in der Probelösung emulgierte Wasseranteile als Trübung erkennbar sind, werden diese durch portionsweise Zugabe von wasserfreiem Natriumsulfat gebunden, bis eine klare Lösung entstanden ist.

8.2 Bezug auf wasserfreie Ölphase

Die Wasseranteile der homogenisierten Proben werden mit wasserfreiem Natriumsulfat entfernt, das in eine Probemenge von 5 bis 30 g portionsweise eingerührt wird, bis das überstehende Öl klar ist.

Sofern erforderlich, werden das Natriumsulfat sowie andere Feststoffe vom Öl abzentrifugiert.

9 Durchführung**9.1 PCB-Abtrennung (Flüssigchromatographie)**

Zur notwendigen Abtrennung von schwefelhaltigen und anderen störenden Verbindungen ist eines der folgenden unter Abschnitt 9.1.1 oder Abschnitt 9.1.2 beschriebenen Verfahren zu verwenden.

9.1.1 Abtrennung über Trennsäulen

Ein aliquotes Volumen der nach Abschnitt 8.1 vorbereiteten Probelösung, z. B. 500 µl auf 5 µl abgemessen oder etwa 15 mg, auf 0,1 mg gewogen, der nach Abschnitt 8.2 aufgearbeiteten Probe, werden auf die Fritte einer trockenen Benzolsulfonsäure-Trennsäule, die mittels eines Adapters auf einer 3-ml-Silicagel- oder Florisil-Trennsäule® sitzt, aufgebracht.

Bei Verwendung der unverdünnten Probe nach Abschnitt 8.2 wird mit 0,5 ml n-Hexan eingespült. Sodann wird die Probe durch Anlegen eines geringen Unterdrucks auf die Packung der oberen Säule gebracht. Dabei ist die Probe gleichmäßig über die Packung der oberen Säule zu verteilen. Nach frühestens 30 s wird zweimal mit jeweils 1 ml n-Hexan auf die untere Säule eluiert. Danach wird die obere Säule entfernt. Die weitere Abtrennung erfolgt nach Abschnitt 9.1.3.

9.1.2 Abtrennung durch Fällungsreaktion**9.1.2.1 Abtrennung durch Natriumsulfit und Tetrabutylammoniumhydrogensulfat**

Hierzu wird ein aliquotes Volumen der nach Abschnitt 8.1 vorbereiteten Probelösung, z. B. 500 µl auf 5 µl abgemessen oder etwa 15 mg, auf 0,1 mg gewogen, der nach Abschnitt 8.2 aufgearbeiteten Probe mit 1 ml Isopropanol und 1 ml Reagenz (Zubereitung nach Abschnitt 9.1.2.2) etwa 1 min geschüttelt. Hierbei bildet sich ein Niederschlag. Sollte sich der gebildete Niederschlag wieder lösen, werden jeweils 0,5 g Natriumsulfit so oft zugesetzt, bis der Niederschlag sich nicht wieder löst. Anschließend werden 5 ml entmineralisiertes Wasser hinzugefügt und nochmals für 2 min geschüttelt. Danach wird die Hexan-Phase abgetrennt und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet.

9.1.2.2 Herstellung des Reagenz

3,39 g Tetrabutylammoniumhydrogensulfat, auf 0,01 g eingewogen, werden in einem 100-ml-Meßkolben in entmineralisiertem Wasser gelöst. Anschließend wird dreimal mit je 20 ml n-Hexan extrahiert. Die wäßrige Lösung wird mit etwa 25 g Natriumsulfit gesättigt. Die Lösung sollte nicht länger als einen Monat aufbewahrt werden.

9.1.3 Herstellen der Analysenlösung

Die nach Abschnitt 9.1.1 oder Abschnitt 9.1.2 vorgetrennte Phase oder Probelösung wird auf einer Silicagel- oder Florisil®-Trennsäule weiter aufgearbeitet.

Bei Verwendung einer Silicagel-Trennsäule wird dreimal mit jeweils etwa 0,5 ml n-Hexan eluiert und das Eluat in die Vorlage, z. B. 5-ml-Meßkolben, überführt.

Bei Verwendung einer Florisil® Trennsäule wird mit etwa 7 ml eines Gemisches, bestehend aus 95 Volumenteilen iso-Octan und 5 Volumenteilen Toluol, eluiert und das Eluat in die Vorlage, z. B. 10-ml-Meßkolben, überführt.

Durch Einengen, z. B. durch Aufblasen von Stickstoff auf die Probelösung, bzw. durch Verdünnen mit n-Hexan wird der PCB-Gehalt der Analysenlösung so eingestellt, daß die 6 Referenzsubstanzen und ein eventuell zugefügter interner

Standard im linearen und kalibrierten Bereich des ECD angezeigt werden. Gegebenenfalls ist die PCB-Bestimmung mit veränderten Gehalten der Probelösung zu wiederholen.

Bei Verwendung einer neuen Charge von Trennsäulen bzw. mindestens einmal wöchentlich sind die angegebenen Lösemittelmengen für die Elution der PCB von den Trennsäulen anhand einer Bestimmung der Wiederfindungsrate zu überprüfen und gegebenenfalls zu optimieren. Es sind grundsätzlich nur Wiederfindungsraten von > 90 % zulässig. Bei der Angabe der Ergebnisse bleibt die Wiederfindungsrate unberücksichtigt.

Anmerkung: Beim Einengen der Probelösungen ist das vollständige Verdampfen von Lösemitteln zu vermeiden, da es gegebenenfalls zu Verlusten von PCB und damit zu unzureichenden Wiederfindungsraten kommen kann.

9.2 Kalibrierung

Das gaschromatographische Trennsystem wird im linearen Meßbereich des ECD kalibriert.

Dabei ist von einer Stammlösung auszugehen, die etwa 500 ng/ml, auf 1 ng gewogen, der einzelnen 6 Referenzsubstanzen sowie eine vergleichbare Menge eines eventuell zu verwendenden internen Standards in n-Hexan enthält.

Diese Stammlösung wird in Stufen soweit verdünnt, bis unter den gegebenen gaschromatographischen Bedingungen eine lineare Anzeige des ECD für die 6 Referenzsubstanzen und den internen Standard erhalten wird.

Die Kalibrierfaktoren f_i , die nach der Beziehung

$$f_i = \frac{\beta_i}{A_i} \quad (1)$$

aus den Massenkonzentrationen β_i in ng/ml und den zugehörigen Peakflächen A_i errechnet werden, werden gegen die Massenkonzentration β_i aufgetragen.

Der lineare Bereich des Detektors ist definiert als der Gehaltsbereich, in dem die Veränderung der Kalibrierfaktoren der 6 Referenzsubstanzen und des internen Standards mit dem Gehalt in der Kalibrierlösung kleiner 5 % ist.

Die Kalibrierfaktoren sind mindestens einmal täglich bzw. nach jeder 15. Analyse anhand eines Meßpunktes im linearen Bereich des Detektors zu überprüfen.

9.3 PCB-Bestimmung

Die Durchführung erfolgt nach DIN 51 405 oder [1].

Die eingesetzte Trennsäule muß ein Auflösungsvermögen R von mindestens 0,5 zur Trennung des PCB-28-Peaks vom benachbarten PCB-31-Peak aufweisen (siehe Erläuterungen).

Sollte die im Bild dargestellte Abtrennung der 6 Referenzsubstanzen von den übrigen PCB-Einzelverbindungen mit der vorhandenen Säule nicht erreichbar sein, so muß gegebenenfalls die Bestimmung auf einer weiteren Säule unterschiedlicher Polarität durchgeführt werden, um die erforderliche Auftrennung der PCB-Peaks sicherzustellen.

10 Auswertung

Die Auswertung erfolgt nach DIN 51 405 oder [1].

Eine quantitative Auswertung ist nur dann zulässig, wenn das gaschromatographische Muster der PCB-Verteilung eindeutig erkennbar ist, wobei die 6 ausgewählten PCB nicht gestört werden dürfen. Außerdem müssen die Peakflächen A_i der 6 Referenzsubstanzen und eines eventuell vorhandenen internen Standards im linearen Bereich des ECD liegen.

Zur quantitativen Auswertung des Gaschromatogramms kann sowohl das Verfahren des externen als auch das des internen Standards verwendet werden. Als geeigneter interner Standard hat sich Decachlorbiphenyl erwiesen.

Bei Anwendung des Verfahrens mit externem Standard werden die jeweiligen Massenanteile der 6 PCB $w_E(\text{PCB})$ in mg/kg nach folgender Gleichung (2) berechnet:

$$w_E(\text{PCB}) = \frac{A_i \cdot f_i \cdot V}{m_p} \quad (2)$$

Bei Anwendung des Verfahrens mit internem Standard werden die jeweiligen Massenanteile der 6 PCB $w_I(\text{PCB})$ in mg/kg nach folgender Gleichung (3) berechnet:

$$w_I(\text{PCB}) = \frac{A_i \cdot m_{st} \cdot f_i \cdot V}{A_{st} \cdot m_p \cdot f_{st}} \quad (3)$$

In den Gleichungen (2) und (3) bedeuten:

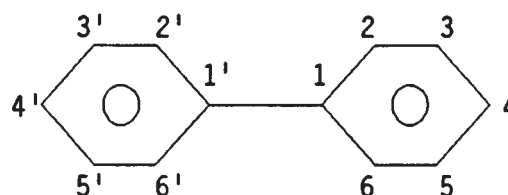
- A_i Peakfläche des jeweiligen PCB
- A_{st} Peakfläche des internen Standards
- f_i Kalibrierfaktor des jeweiligen PCB in ng/ml
- f_{st} Kalibrierfaktor des internen Standards
- m_{st} Masse des internen Standards in mg
- m_p Masse der Probe (Einwaage) in mg
- V Volumen der Probelösung in ml

Der Blindwert wird nach Abschnitt 9 ohne Probe bestimmt. Zur Korrektur werden die auf die Einwaage bezogenen Peakflächen des Blindwertes für jeden einzelnen Peak der Referenzsubstanzen bei der Auswertung berücksichtigt.

Es werden festgelegte Referenzsubstanzen¹⁾ des Beck-Standards (Ballschmitter (BS) Nomenklatur: PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-138, PCB-153, PCB-180) ausgewertet.

Chlorsubstitution des Biphenylsystems der 6 festgelegten Referenzsubstanzen:

BS-Nr	Chlor(Cl)-Substitution im Biphenyl
PCB- 28	2,4,4'
PCB- 52	2,2',5,5'
PCB-101	2,2',4,5,5'
PCB-153	2,2',4,4',5,5'
PCB-138	2,2',3,4,4',5'
PCB-180	2,2',3,4,4',5,5'



Die Gehalte der 6 Referenzsubstanzen in den Proben werden einzeln bestimmt.

Falls bei der Probenvorbereitung nach Abschnitt 8.1 eine wäßrige Phase von der Probe abgetrennt wurde, besteht die Gesamtmasse der Probe aus der Ölphase und der wäßrigen Phase.

Anmerkung: Als Hilfe zur Erkennung einer PCB-Verteilung kann gegebenenfalls ein Gemisch aus Clophen A 30®, Clophen A 40®, Clophen A 60® hergestellt werden, das in Menge und Zusammensetzung der PCB-Verteilung in der Analysenlösung angenähert ist.

¹⁾ Siehe Seite 1