

Mineralölerzeugnisse und Gebrauchttöle
Bestimmung von PCBs und verwandten Produkten
Teil 1: Trennung und Bestimmung von ausgewählten PCB-Congeneren mittels
Gaschromatographie (GC) unter Verwendung eines Elektroneneinfang-Detektors (ECD)
Deutsche Fassung EN 12766-1:2000

DIN
EN 12766-1

ICS 75.080; 75.100

Petroleum products and used oils – Determination of PCBs and related products –
Part 1: Separation and determination of selected PCB congeners by gas
chromatography (GC) using an electron capture detector (ECD);
German version EN 12766-1:2000

Produits pétroliers et huiles usagées – Détermination des PCBs et produits connexes –
Partie 1: Séparation et dosage d'une sélection de congénères de PCB par
chromatographie en phase gazeuse (CG) avec utilisation d'un détecteur à capture
d'électrons (ECD);
Version allemande EN 12766-1:2000

Die Europäische Norm EN 12766-1:2000 hat den Status einer Deutschen Norm.

Nationales Vorwort

Diese Europäische Norm wurde im Technischen Komitee CEN/TC 19 „Mineralölerzeugnisse, Schmierstoffe und verwandte Produkte“ (Sekretariat: NNI) unter intensiver deutscher Mitarbeit ausgearbeitet. Für die deutsche Mitarbeit ist der Arbeitsausschuss NMP 681 „Mineralölerzeugnisse, Schmierstoffe und verwandte Produkte“ im Fachausschuss Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) des Normenausschusses Materialprüfung (NMP) verantwortlich.

Für die im Abschnitt 2 zitierten Internationalen Normen wird im folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen hingewiesen:

EN ISO 3696 siehe DIN EN ISO 3696

EN ISO 3170 siehe DIN EN ISO 3170, DIN 51750-1 und DIN 51750-2

EN ISO 3171 siehe DIN EN ISO 3171

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN 51750-1, *Prüfung von Mineralölen – Probenahme – Allgemeines.*

DIN 51750-2, *Prüfung von Mineralölen – Probenahme – Flüssige Stoffe.*

DIN EN ISO 3696, *Wasser für analytische Laborzwecke – Spezifikation und Prüfverfahren (ISO 3696:1987).*

Fortsetzung 25 Seiten EN

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

– Leerseite –

Deutsche Fassung

Mineralölerzeugnisse und Gebrauchttöle

Bestimmung von PCBs und verwandten Produkten

Teil 1: Trennung und Bestimmung von ausgewählten PCB-Congeneren mittels
Gaschromatographie (GC) unter Verwendung eines Elektroneneinfang-Detektors (ECD)

Petroleum products and used oils – Determination of
PCBs and related products – Part 1: Separation and
determination of selected PCB congeners by gas
chromatography (GC) using an electron capture detector
(ECD)

Produits pétroliers et huiles usagées – Détermination des
PCBs et produits connexes – Partie 1: Séparation et
dosage d'une sélection de congénères de PCB par
chromatographie en phase gazeuse (CG) avec utilisation
d'un détecteur à capture d'électrons (ECD)

Diese Europäische Norm wurde von CEN am 20. Januar 2000 angenommen.

Die CEN-Mitglieder sind gehalten, die CEN/CENELEC-Geschäftsordnung zu erfüllen, in der die Bedingungen festgelegt sind, unter denen dieser Europäischen Norm ohne jede Änderung der Status einer nationalen Norm zu geben ist.

Auf dem letzten Stand befindliche Listen dieser nationalen Normen mit ihren bibliographischen Angaben sind beim Zentralsekretariat oder bei jedem CEN-Mitglied auf Anfrage erhältlich.

Diese Europäische Norm besteht in drei offiziellen Fassungen (Deutsch, Englisch, Französisch). Eine Fassung in einer anderen Sprache, die von einem CEN-Mitglied in eigener Verantwortung durch Übersetzung in seine Landessprache gemacht und dem Zentralsekretariat mitgeteilt worden ist, hat den gleichen Status wie die offiziellen Fassungen.

CEN-Mitglieder sind die nationalen Normungsinstitute von Belgien, Dänemark, Deutschland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Luxemburg, Niederlande, Norwegen, Österreich, Portugal, Schweden, Schweiz, Spanien, der Tschechischen Republik und dem Vereinigten Königreich.

CEN

EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG
European Committee for Standardization
Comité Européen de Normalisation

Zentralsekretariat: rue de Stassart 36, B-1050 Brüssel

Vorwort

Diese Europäische Norm wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 19 „Mineralölerzeugnisse, Schmierstoffe und verwandte Produkte“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom NNI gehalten wird.

Diese Europäische Norm muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis September 2000, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis September 2000 zurückgezogen werden.

Entsprechend der CEN/CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen:

Belgien, Dänemark, Deutschland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Luxemburg, Niederlande, Norwegen, Österreich, Portugal, Schweden, Schweiz, Spanien, die Tschechische Republik und das Vereinigte Königreich. In dieser Norm sind die Anhänge A und B normativ, die Anhänge C, D und E sind informativ.

Diese Europäische Norm besteht aus den folgenden Teilen:

EN 12766 „Mineralölerzeugnisse und Gebrauchtöle – Bestimmung von PCBs¹⁾ und verwandten Produkten“

- Teil 1: Trennung und Bestimmung von ausgewählten PCB-Congeneren mittels Gaschromatographie (GC) unter Verwendung eines Elektroneneinfang-Detektors (ECD)
- Teil 2: Berechnung des Gehalts an polychlorierten Biphenylen (PCB)²⁾
- Teil 3: Bestimmung und Berechnung von PCB verwandten Produkten³⁾

1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm legt ein Verfahren zur Bestimmung des Gehaltes von bis zu 12 PCB-Congeneren oder definierte unaufgelöste Gruppen polychlorierter Biphenyle in Mineralölerzeugnissen und verwandten Stoffgemischen durch ein standardisiertes gaschromatographisches Trennverfahren fest. Das gaschromatographische Trennverfahren ist Basis für die unterschiedlichen Quantifizierungsmethoden, die im Teil 2 dieser Norm beschrieben werden.

Diese Europäische Norm ist anwendbar auf frische, gebrauchte und behandelte (z. B. dechlorierte) Mineralölerzeugnisse, einschließlich synthetischer Schmieröle und auf Mineralölerzeugnisse und synthetische Schmieröle, die mit geeigneten Verfahren aus anderen Materialien, wie z. B. aus Abfallprodukten zurückgewonnen wurden.

ANMERKUNG 1 Der zulässige Anwendungsbereich hängt von der Präzision ab. Die untere Bestimmungsgrenze für Einzelcongener beträgt etwa 0,2 mg/kg.

ANMERKUNG 2 In dieser Europäischen Norm werden die Einheiten „% (V/V)“ und „% (m/m)“ verwendet, um Volumenanteile oder Massenanteile zu kennzeichnen.

Diese Europäische Norm ist nicht anwendbar auf Isolierflüssigkeiten, für die ein anderes Verfahren (EN 61619) ausgearbeitet worden ist. In Abhängigkeit von der derzeit gültigen Gesetzgebung kann es jedoch erforderlich sein, sowohl den Gesamt-PCB-Gehalt als auch eine Auswahl von Einzel-PCB-Congeneren zu bestimmen. EN 61619 darf als alternatives Verfahren zur Bestimmung des Gesamt-PCB-Gehaltes eingesetzt werden, wenn dabei das „Clean up“-Verfahren nach Abschnitt 8 dieser Norm (EN 12766-1) angewendet wird.

WARNUNG Die Anwendung dieser Norm kann den Einsatz gefährlicher Stoffe, Arbeitsgänge und Geräte mit sich bringen. Diese Norm gibt nicht vor, alle mit ihrer Anwendung verbundenen Sicherheitsprobleme anzusprechen. Der Anwender dieser Norm ist dafür verantwortlich, vorher angemessene Maßnahmen zu ergreifen und die Anwendbarkeit einschränkender Vorschriften zu ermitteln.

2 Normative Verweisungen

Diese Europäische Norm enthält durch datierte oder undatierte Verweisungen Festlegungen aus anderen Publikationen. Diese normativen Verweisungen sind an den jeweiligen Stellen im Text zitiert, und die Publikationen sind nachstehend aufgeführt. Bei datierten Verweisungen gehören spätere Änderungen oder Überarbeitungen dieser Publikationen nur zu dieser Europäischen Norm, falls sie durch Änderung oder Überarbeitung eingearbeitet sind. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe der in Bezug genommenen Publikation.

EN ISO 3696, *Wasser für analytische Laborzwecke – Spezifikation und Prüfverfahren (ISO 3696:1987)*.

EN ISO 3170, *Flüssige Mineralölerzeugnisse – Manuelle Probenahme (ISO 3170:1988 einschließlich Änderung 1:1998)*.

EN ISO 3171, *Flüssige Mineralölerzeugnisse – Automatische Probenahme aus Rohrleitungen (ISO 3171:1988)*.

3 Definitionen

Für die Anwendung dieser Europäischen Norm gelten die folgenden Definitionen:

3.1

Polychlorierte Biphenyle PCB

Biphenyl, das als Substituenten von einem bis zu 10 Chloratome enthält

ANMERKUNG Mit Blick auf die Gesetzgebung können Congenere mit einem, zwei oder zehn Chloratomen von dieser Definition ausgeschlossen werden.

1) PCBs wie definiert in: Richtlinie des Rates 95/59/EC vom 16. September 1996 über die Beseitigung polychlorierter Biphenyle und polychlorierter Terphenyle. Die Definition schließt neben den richtigen PCBs die PCTs und auch die PCBTs (polychlorierte Benzyltoluole, Handelsname „Ugilec“) mit ein.

2) Teil 2 von EN 12766 wird erarbeitet.

3) Teil 3 von EN 12766 wird erarbeitet.

3.2

Congener

Alle Chlorderivate des Biphenyls, unabhängig von der Anzahl der substituierten Chloratome, werden als Congenere bezeichnet

ANMERKUNG Es sind maximal 209 PCB-Congenere möglich. Diese sind im Anhang C aufgelistet worden. Die Numerierung der einzelnen Congenere (IUPAC) wurde zur leichteren Identifizierung eingeführt, sie ist nicht verbindlich für die Reihenfolge ihrer chromatographischen Trennung.

3.3

Auflösung

R

Verhältnis des Abstandes zwischen den Maxima zweier gaschromatographischer Peaks zum Durchschnitt ihrer Peakbreiten an der Basis, berechnet nach:

$$\frac{2 \cdot \Delta t}{Y_a + Y_b}$$

Dabei sind Δt , Y_a , Y_b wie in Bild 1 beschrieben.

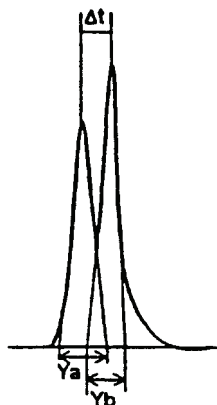


Bild 1 – Bestimmung der Auflösung R

4 Prinzip

Es wird ein Probenvorbereitungsverfahren (clean up) eingesetzt, um den Hauptanteil der Störkomponenten zu entfernen, die die Bestimmung beeinflussen können. Das geeignete „Clean up“-Verfahren ist unter Berücksichtigung des Probentyps auszuwählen. Die Bestimmung der PCB-Congenere erfolgt mittels Gaschromatographie auf einer Hochleistungs-Kapillarsäule mit engem Querschnitt, unter Verwendung eines Elektroneneinfang-Detektors (ECD) und Einsatz eines internen Standards.

Die PCB-Congenere werden in Einzel-Congenere oder in definierte kleine Gruppen von sich überlappenden Einzel-Congeneren aufgetrennt. Die Einzel-Congenere und unauflösbare Gruppen werden durch ein Standard-Testgemisch identifiziert, das aus Arocloren⁴⁾ hergestellt wird und dessen Gaschromatogramm zur Kontrolle in A.1 wiedergegeben wurde. Die experimentellen relativen Retentionszeiten des Versuchslaufs (ERRTs: Experimental Relative Retention Times (siehe Abschnitt 11)) werden berechnet. Kalibrierung und Quantifizierung der identifizierten Peaks werden mittels ausgewählter Einzel-Congenere unter Verwendung eines internen Standards durchgeführt.

ANMERKUNG 1 Das PCB-Congener 138 kann auf der festgelegten GC-Trennsäule (siehe 6.3) nicht vom Congener 163 getrennt werden. Überlappungen von 25 % bis 35 % können in technischen Gemischen analysiert werden. Der Gehalt des Congeners 138, der nach diesem Verfahren bestimmt wird, schließt den Gehalt des Congeners 163 mit ein, wobei anhand des Responsefaktors von Congener 138 ausgewertet wird.

ANMERKUNG 2 Es sollte sichergestellt sein, dass das Congener 101 bei Verwendung der in diesem Verfahren vorgeschriebenen Säule (siehe 6.3) vollständig vom Congener 84 getrennt ist.

5 Chemikalien und Materialien

Es dürfen nur Reagenzien bekannter Reinheit („analytical grade“) und Wasser der Qualität 3 nach EN ISO 3696 verwendet werden.

5.1 Allgemeines

Alle Chemikalien und Materialien, einschließlich der für das „Clean up“ (siehe Abschnitt 8 und Anhang B), müssen frei von PCB-Verunreinigungen und frei von Verbindungen sein, die den ECD beeinflussen.

Wo die Herstellung von Lösungen usw. auf volumetrischem Weg beschrieben wird, dürfen solche Aufmischungen alternativ auch gravimetrisch durchgeführt werden.

5.2 Chemikalien, für die Probenvorbereitung („Clean up“)

5.2.1 Lösemittel hoher Reinheit (p.a.), frei von PCB-Verunreinigungen und niedrig im Gehalt an Verbindungen, die die ECD-Anzeige beeinflussen. Heptan wird bevorzugt, aber Hexan, Cyclohexan oder 2,2,4-Trimethylpentan darf ebenfalls verwendet werden.

5.2.2 Natriumsulfat, granuliert, wasserfrei.

5.2.3 Schwefelsäure, 96 % bis 98 % (m/m).

5.2.4 Silicagel-Trennmateriale (aktiv, Korngröße 100 µm bis 200 µm).

5.2.5 Trennsäulen für die Festphasen-Extraktion, von der Art, die in a) und b) beschrieben werden:

- 3 ml Silicagel-Säule (Füllvolumen), mit 500 mg an Adsorbents, Korngröße 40 µm;
- 3 ml Benzolsulfonsäure-Trennsäule (Füllvolumen), mit 500 mg an Adsorbents, Korngröße 40 µm.

5.2.6 Trennsäulen-Adapter, um zwei Säulen miteinander zu verbinden.

5.2.7 Vakuumvorrichtung zur Aufnahme mehrerer Trennsäulen und Durchführung des „Clean up“ (freigestellt).

5.3 Chemikalien, zur GC-Analyse

5.3.1 Hexachlorbenzol hoher Reinheit, > 99 % (V/V).

5.3.2 Trägergas, entweder Helium oder Wasserstoff.

5.3.3 „Make up“-Gas, entweder Stickstoff oder ein Gemisch aus Argon : Methan im Verhältnis 95 % : 5 % (V/V). ANMERKUNG Die Reinheit aller Gase sollte mindestens 99,99 % (V/V) betragen. Die Gasleitung sollte mit einem Feuchtigkeitsfilter und einer Sauerstoff-Adsorberpatrone ausgerüstet sein.

5.4 Kalibriersubstanzen (Standards)

ANMERKUNG Die Kalibriersubstanzen, die in diesem Abschnitt festgelegt wurden, können als Lösungen mit bekanntem Gehalt (Präzision ± 5 %) im Kohlenwasserstoff-Lösemittel (siehe 5.2.1), hergestellt aus reinen Chemikalien (Reinheit > 99 % (m/m)) gekauft, oder aber vom Anwender aus reinen Chemikalien selbst aufgemischt werden.

4) Der industrielle Gebrauch von PCB enthaltenden Produkten ist inzwischen allgemein verboten. Aroclore sind die einzigen PCB enthaltenden Produkte, die noch erhältlich sind, und dies auch nur für den Gebrauch als Referenzmaterial in Prüfungen. Diese Information dient lediglich zur Information des Anwenders dieser Europäischen Norm und bedeutet keine Anerkennung des genannten Produktes durch CEN.

5.4.1 Lösung des Congeners 30 mit einer vorgeschlagenen Konzentration von 10 mg/l.

5.4.2 Lösung des Congeners 209 (DCB) mit einer vorgeschlagenen Konzentration von 10 mg/l.

5.4.3 Lösung des internen Standards, die 2 mg/l des Congeners 30 und 2 mg/l des Congeners 209 enthält und wie folgt herzustellen ist:

5 ml der Lösung (siehe 5.4.1) und 5 ml der Lösung (siehe 5.4.2) werden in einen 25 ml Messkolben pipettiert und mit dem Lösemittel (siehe 5.2.1) bis zur Marke aufgefüllt.

5.4.4 Lösung des zertifizierten Kalibrier-Gemisches im Lösemittel (siehe 5.2.1), die die ausgewählten 14 PCB-Congeneren enthält, und zwar Congener 18, 28, 31, 44, 52, 101, 118, 138, 149, 153, 170, 180, 194 und 209, jedes Congener mit einer Konzentration von 10 mg/l, wie in diesem Verfahren vorgeschrieben (siehe D.3).

ANMERKUNG 1 In Abhängigkeit von der Art der durchzuführenden Quantifizierung kann auf einige dieser Congeneren verzichtet werden.

ANMERKUNG 2 Congener 170 wird nur benutzt, wenn der PCB-Gehalt nach Teil 2 dieser Norm, Verfahren A, ermittelt wird.

5.4.5 Handelsübliche Aroclore im Lösemittel (siehe 5.2.1):

- a) Lösung von Aroclor 1242, Konzentration 1 g/l;
- b) Lösung von Aroclor 1254, Konzentration 1 g/l;
- c) Lösung von Aroclor 1260, Konzentration 1 g/l.

5.4.6 Lösung eines Testgemisches

Es wird eine Lösung hergestellt, die 0,5 mg/l Aroclor 1242 sowie je 0,25 mg/l Aroclor 1254 und Aroclor 1260 und außerdem je 0,02 mg/l des Congeners 30 und des Congeners 209 im Lösemittel (siehe 5.2.1) enthält.

5.5 Frisches, PCB-freies Grundöl

ANMERKUNG Das nachfolgend aufgeführte Öl hat sich als geeignet erwiesen: Technisches Weißöl RL 110, Siedebereich 370 °C bis 570 °C (CEC L-33-T-82 RL 110).

6 Geräte

6.1 Allgemeines

Alle Teile der verwendeten Geräte, die mit der Probe in Berührung kommen, insbesondere die gepackten Trennsäulen des flüssigchromatographischen „Clean up“-Verfahrens, müssen frei von PCB und frei von anderen Störkomponenten sein. Die Glasgeräte müssen vor ihrer Verwendung mit dem Lösemittel (siehe 5.2.1) gereinigt werden.

Handelsübliche Laborgeräte und Glasgeräte sowie die im folgenden aufgeführten.

6.2 Ein Laborgaschromatograph hoher Auflösung, mit genau reproduzierbarer Ofentemperatur-Kontrolle, mit dem, wenn die vorgeschriebene Trennsäule unter den festgelegten Bedingungen betrieben wird, das vorgeschlagene Testgemisch (siehe 5.4.6) mit mindestens der Auflösung erhalten wird, wie es in Bild A.1 dokumentiert wurde (es müssen mindestens 90 Peaks erkennbar sein) und unter Einhaltung der experimentellen relativen Retentionszeiten (*ERRTs*) mit einer Präzision von $\pm 0,0015$.

Als Einspritzsystem muss entweder direkt auf die Säule eingespritzt werden (on column injector) oder ein Split/Splitlos-Injektor verwendet werden.

ANMERKUNG 1 Wenn ein Split/Splitlos-Injektor verwendet wird, ist es erforderlich, ihn in der „Splitlos“-Betriebsart zu betreiben (siehe 9.2).

Der Gaschromatograph muss mit einem ECD ausgerüstet sein und mit Gasversorgungssystemen, wie sie laut Bedienungsanleitung zum Gerät vorgeschrieben sind.

ANMERKUNG 2 Der ECD muss eine Gebäuchsmusterzulassung erfüllen, die in Übereinstimmung mit den nationalen gesetzlichen Regelungen zum Strahlenschutz Gültigkeit hat.

6.3 Trennsäulen, von denen jede 5 % Phenyl-Methylsilikon als schwach polare stationäre Phase enthält, die auf eine Quarz-Kapillarsäule (fused silica capillary column) aufgetragen wurde oder eine Trennsäule mit gleichwertiger chemisch gebundener Phase. Ihre Abmessungen müssen wie folgt eingehalten werden:

Länge	50 m bis 60 m
innerer Durchmesser	0,2 mm bis 0,25 mm
Filmdicke	0,1 µm bis 0,25 µm

ANMERKUNG Geeignete Trennsäulen und Hersteller sind in D.2 aufgeführt.

7 Probenahme und Probenvorbereitung

Falls die Produktspezifikation nichts anderes vorschreibt, muss die Probenahme entweder nach ISO 3170 oder nach ISO 3171 vorgenommen werden und/oder entsprechend den nationalen Normen oder Vorschriften für die Probenahme des zu prüfenden Produktes.

Zur Probenahme für die Probenlagerung und für die Bestimmung sind ausschließlich Glas- oder Metallgefäße zu verwenden.

ANMERKUNG 1 Einweg-Pipettenspitzen und Säulen für die Flüssigchromatographie aus Kunststoff sind zulässig.

Das nachfolgend beschriebene Verfahren zur Probenvorbereitung ist ausschließlich auf Proben anzuwenden, die keine erkennbare freie Wasserphase enthalten.

ANMERKUNG 2 Wenn emulgiertes Wasser in der Probe vorhanden ist, das durch Opaleszenz der Probe erkannt werden kann, kann dieses durch portionsweises Zugabe von wasserfreiem Natriumsulfat adsorbiert werden; dabei ist so lange zu schütteln, bis eine klare Lösung erhalten wird.

Wenn in den Proben eine freie Wasserphase zu erkennen ist, muss diese vor der sich anschließenden Analyse von der Ölphase abgetrennt werden, z. B. durch Zentrifugieren und mit Hilfe eines Scheidetrichters. Mineralölerzeugnisse, die mit festen Materialien verunreinigt sind, müssen vorher in geeigneter Weise voneinander getrennt werden, z. B. durch Zentrifugieren oder durch Extraktion der festen Partikel mit dem Lösemittel (siehe 5.2.1). Die Probe wird durch Verwenden eines Hochgeschwindigkeitsrührers oder im Ultraschallbad homogenisiert; oder die Probe wird von Hand etwa 3 min geschüttelt.

ANMERKUNG 3 Die Probe darf, wenn gewünscht, vorher leicht erwärmt werden.

Die Probenlösung wird hergestellt, indem in einen 10-ml-Messkolben etwa 1,0 g der homogenisierten, wasserfreien Ölprobe auf 1 mg eingewogen und anschließend mit angenähert 8 ml des Lösemittels (siehe 5.2.1) gemischt wird. 1 ml der internen Standardlösung (siehe 5.4.3) wird zur Probenlösung hinzugefügt und anschließend bis zur Marke des Messkolbens mit dem Lösemittel (siehe 5.2.1) aufgefüllt.

8 „Clean up“-Verfahren (PCB-Abtrennung/ Flüssigkeitschromatographie)

8.1 Das relativ einfach zu handhabende Verfahren, das in 8.2 bis 8.4 beschrieben und in Bild 2 dargestellt wird, muss vor der GC-Analyse der Probenlösung durchgeführt werden. Wenn das in 8.2 bis 8.4 beschriebene Verfahren zu unbefriedigenden Ergebnissen führt, kann das in B.1 beschriebene alternative „Clean up“-Verfahren angewendet werden.

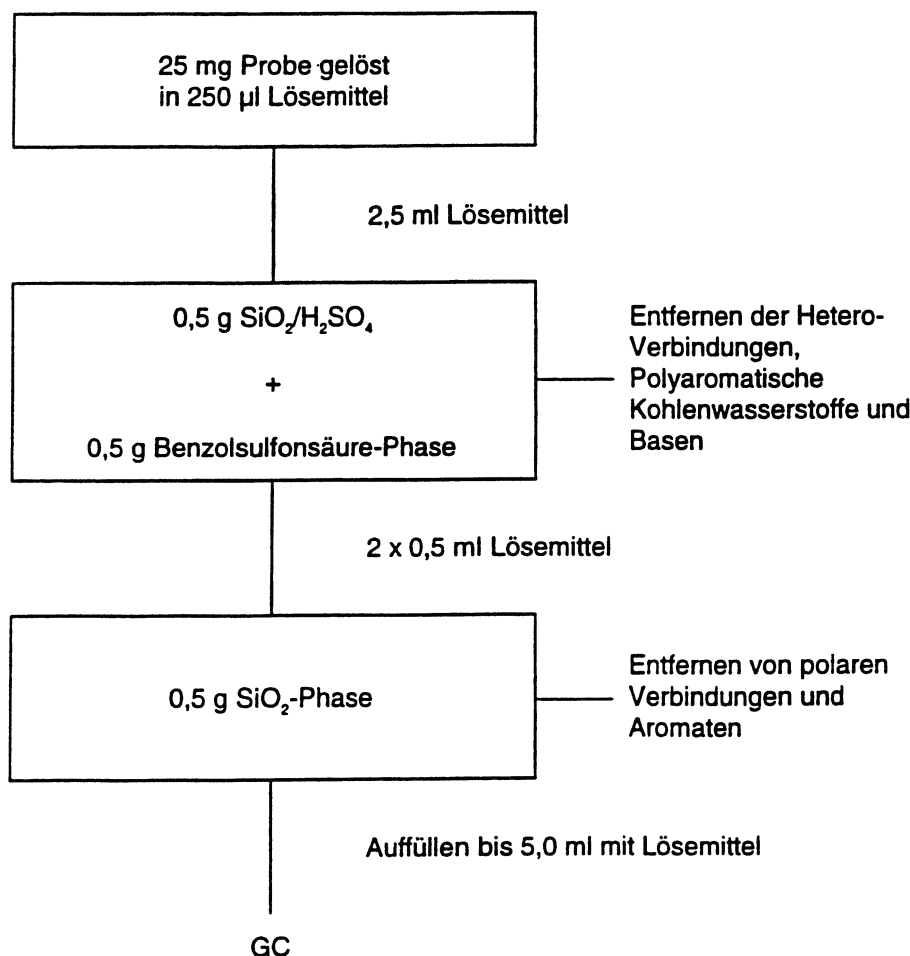


Bild 2 – „Clean up“-Verfahren

Weitere „Clean up“-Verfahren werden in B.2 bis B.5 beschrieben.

ANMERKUNG 1 Ein „Clean up“ der hergestellten Probenlösung ist erforderlich, um eine Verunreinigung des GC-Systems zu vermeiden und Verbindungen zu entfernen, die die Bestimmung der PCB-Congener störend beeinflussen. Bei komplex zusammengesetzten Proben, wie Altöle (Abfallöle), kann kein allgemeingültiges „Clean up“-Verfahren vorgeschlagen werden, durch das alle möglichen Störkomponenten erfasst und entfernt werden können.

ANMERKUNG 2 Halogenierte aromatische Verbindungen wie Tetrachlorbenzyltoluole (Methyldiphenylmethane/Ugilec) werden durch das in dieser Norm beschriebene „Clean up“-Verfahren nicht abgetrennt. Überlappungen wie im Anhang E (siehe Bild E.1) gezeigt, können die Folge sein.

Um die Wiederfindungsrate der festgelegten PCB-Congener zu bestimmen, werden die im Lösemittel (siehe 5.2.1) gelösten PCB-Congener dem „Clean up“-Verfahren unterworfen und die anschließend mittels GC erhaltenen Ergebnisse mit den Ergebnissen verglichen, die mit vergleichbaren Lösungen erhalten wurden, die jedoch vorher nicht dem „Clean up“-Verfahren unterworfen wurden. Die berechneten Wiederfindungsraten der festgelegten PCB-Congener müssen für jedes einzelne Congener > 95 % betragen, bei einem Massenanteil von 1 µg/g für jedes Congener.

Das beschriebene Verfahren berücksichtigt nicht das Vorhandensein von Öl in der Probe und die dadurch möglicherweise auftretende Beeinflussung der Wiederfindungsrate durch die „Clean up“-Säulen. Wenn dies zu erwarten ist, muss die Wiederfindungsrate mit Standardlösungen (Kalibrierlösungen) bestimmt werden, die zusätzlich entweder frisches Grundöl (siehe 5.5) oder eine

PCB-freie Probe desselben Öls enthalten, das auch in der zu untersuchenden Probe vorliegt, und zwar in einer Konzentration von angenähert 10 % Öl zum Lösemittel.

Die vorgegebenen Lösemittelmengen für die Elution der PCBs von den Trennsäulen (siehe 8.4 oder Anhang B) müssen überprüft und falls erforderlich dadurch optimiert werden, dass die Wiederfindungsrate neu bestimmt wird, wenn ein neues Batch der Flüssigchromatographie-Materialien eingesetzt wird.

ANMERKUNG 3 Bei der Angabe der Ergebnisse bleibt die Wiederfindungsrate unberücksichtigt.

Wenn als Lösemittel nicht Heptan verwendet wird, können andere Elutions-Volumina vorliegen.

8.2 Herstellen des Silicagel/Schwefelsäure-Trennmaterials

Vor seiner Verwendung ist das Silicagel-Trennmateriale (siehe 5.2.4) bei 180 °C 3 h zu aktivieren.

(28 ± 1) g des Silicagel-Trennmateriale (siehe 5.2.4) und (22 ± 1) g Schwefelsäure (siehe 5.2.3) werden in einen 200 ml Erlenmeyerkolben mit Schliffstopfen eingewogen und solange geschüttelt, bis keine Klumpen mehr vorhanden sind.

WARNUNG Weil das Gemisch sich erwärmt, sind Gesichtsschutz (Schutzbrille) und Schutzhandschuhe zu tragen.

Das Gemisch ist in einem geschlossenen Exsikkator aufzubewahren. Das Gemisch ist innerhalb einer Woche zu verwenden.

8.3 Herstellen der kombinierten Benzolsulfonsäure/Schwefelsäure-Trennsäule

Unmittelbar vor der Probenaufbereitung werden $(0,5 \pm 0,05)$ g des nach 8.2 hergestellten Silicagel/Schwefelsäure-Trennmateriale auf die obere Fritte der 3 ml Benzolsulfonsäure/Schwefelsäure-Trennsäule gegeben.

8.4 Herstellen der Analysenlösung (für die GC)

Die kombinierte Benzolsulfonsäure/Schwefelsäure-Trennsäule wird mit Hilfe eines Adapters auf eine 3 ml Silicagel-Trennsäule aufgesetzt. Zur Reinigung der stationären Phasen werden die beiden Trennsäulen dreimal mit jeweils 2 ml Lösemittel (siehe 5.2.1) eluiert und anschließend durch Anlegen eines geringen Vakuums trocken gesaugt.

250 µl der nach Abschnitt 6 vorbereiteten Probenlösung werden auf die Silicagel/Schwefelsäure-Trennphase der oberen Säule überführt und mit 0,5 ml Lösemittel (siehe 5.2.1) eingespült.

Die Probe muss möglichst homogen auf die Packung der oberen Trennsäule aufgegeben werden, z. B. durch Anlegen eines geringen Unterdruckes. Die Probe muss dabei gleichmäßig über die Packung der oberen Trennsäule verteilt werden.

Die obere Trennsäule muss zweimal mit je 1 ml Lösemittel (siehe 5.2.1) nach frühestens 30 s Wartezeit eluiert werden. Anschließend wird die obere Trennsäule entfernt. Die Silicagel-Trennsäule wird zweimal mit etwa 0,5 ml Lösemittel (siehe 5.2.1) eluiert und das Eluat in einen 5-ml-Messkolben überführt. Anschließend wird bis zur Marke mit Lösemittel (siehe 5.2.1) aufgefüllt.

Falls erforderlich, muss die PCB-Bestimmung bei unterschiedlichen Verdünnungen der Probe mit Öl (siehe 5.5) wiederholt werden, um die Messungen im linearen Bereich des ECD durchzuführen.

9 Gaschromatographische Betriebsbedingungen

9.1 Inbetriebnahme des Gaschromatographen

Die aufgeführten Betriebsbedingungen nach 9.2 bis 9.5 haben sich bewährt; trotzdem sollten sie für jedes gaschromatographische System so optimiert werden, dass die mit den Lösungen des Testgemisches nach 5.4.6 erhaltenen Gaschromatogramme denen des in A.1 dargestellten Gaschromatogramms entsprechen. In dem dargestellten Beispiel wurde Wasserstoff als Trägergas verwendet. Mit anderen Trägergasen werden andere Retentionszeiten erhalten.

9.2 Einspritzsysteme (Injectors)

Das Einspritzsystem wird in Übereinstimmung mit der Bedienungsanleitung des Herstellers gestartet.

ANMERKUNG Für diese Analyse haben sich die nachfolgend aufgeführten Einstellungen bewährt:

- für den Split/Splitlos-Injektor:
Betriebsart Splitlos: $T = 240\text{ °C}$ bis 280 °C
Splitventil geschlossen
für den Zeitraum von: 0,5 min bis 1,5 min
Betriebsart Split: $T = 250\text{ °C}$ bis 280 °C
Splitverhältnis: 5 : 1
- für den on-column-Injektor: $T = 50\text{ °C}$ bis 110 °C in Abhängigkeit vom verwendeten Lösemittel.

9.3 Ofentemperaturprogramm

Das Ofentemperaturprogramm muss danach ausgewählt werden, ein der Norm entsprechendes Gaschromatogramm zu erhalten.

ANMERKUNG Bewährt haben sich die nachfolgend aufgeführten Einstellungen:

isotherme Startperiode	1 min	oder	0,5 min
Starttemperatur	50 °C		70 °C
Temperaturprogramm	50 °C bis 168 °C mit 50 °C/min		70 °C bis 130 °C mit 40 °C/min
	168 °C bis 310 °C mit 4,0 °C/min		130 °C bis 290 °C mit 2,5 °C/min
isotherme Endperiode	10 min		5 min
herunterkühlen auf	50 °C		70 °C

Diese Einstellungen können verändert werden, um das geforderte Gaschromatogramm zu erhalten.

Es ist erforderlich, die Starttemperatur und die isotherme Startperiode in Abhängigkeit vom verwendeten Lösemittel und von der Einspritz-Technik zu verändern.

9.4 Trägergasdurchflussrate

Der Vordruck muss so eingestellt werden, dass eine Trägergasdurchflussrate durch die Trennsäule von 1 ml/min bei 130 °C erhalten wird, z. B. für Helium 270 kPa.

ANMERKUNG Wasserstoff als Trägergas ist geeignet, den Säulenvordruck herabzusetzen und die Analysenzeit zu verkürzen.

9.5 Einstellung des Elektroneneinfangdetektors (ECD)

Die Betriebstemperatur muss zwischen 300 °C bis 350 °C liegen.

Die vom Hersteller geforderten Einstellungen müssen, um die günstigsten Bedingungen für die Linearität des Detektors zu erhalten, verwendet werden. Die Durchflussrate des „Make up“-Gases ist zwischen 20 ml/min und 40 ml/min einzustellen und muss so ausgewählt werden, dass die beste Empfindlichkeit für die Anzeige der PCBs erreicht wird.

10 Überprüfung der instrumentellen Anforderungen

10.1 Allgemeines

Bei der Einführung dieser Analysenmethode sowie nach wesentlichen Reparatur- und Wartungsarbeiten, bzw. nach Austausch von maßgeblichen Komponenten des Gaschromatographen (insbesondere Elektroneneinfang-Detektor und GC-Trennsäule), muss jedes Labor, das nach diesem Verfahren arbeitet, die Leistungsfähigkeit des Verfahrens überprüfen. Diese Überprüfung sollte die Kontrolle der Empfindlichkeit und Linearität des Detektors sowie die Auflösung der GC-Trennsäule umfassen. Die Leistungsfähigkeit des Verfahrens sollte in angemessenen Zeitintervallen regelmäßig überprüft werden und dies protokolliert werden.

10.2 Überprüfung der Empfindlichkeit

Der ECD muss eine ausreichende Empfindlichkeit besitzen, um ein Signal zu Rauschverhältnis (S/N) von > 20 zu erhalten, wenn ein Pikogramm Hexachlorbenzol (siehe 5.3.1), unter Einhaltung der festgelegten Betriebsbedingungen (siehe Abschnitt 9), auf die Trennsäule gegeben wird.

10.3 Überprüfung der Linearität

Die Anzeige des Elektroneneinfang-Detektors (ECD) ist der Menge der eingespritzten PCBs nur in einem begrenzten Massenkonzentrationsbereich proportional; wenn die Mengen der PCBs, die durch den Detektor hindurchtreten,

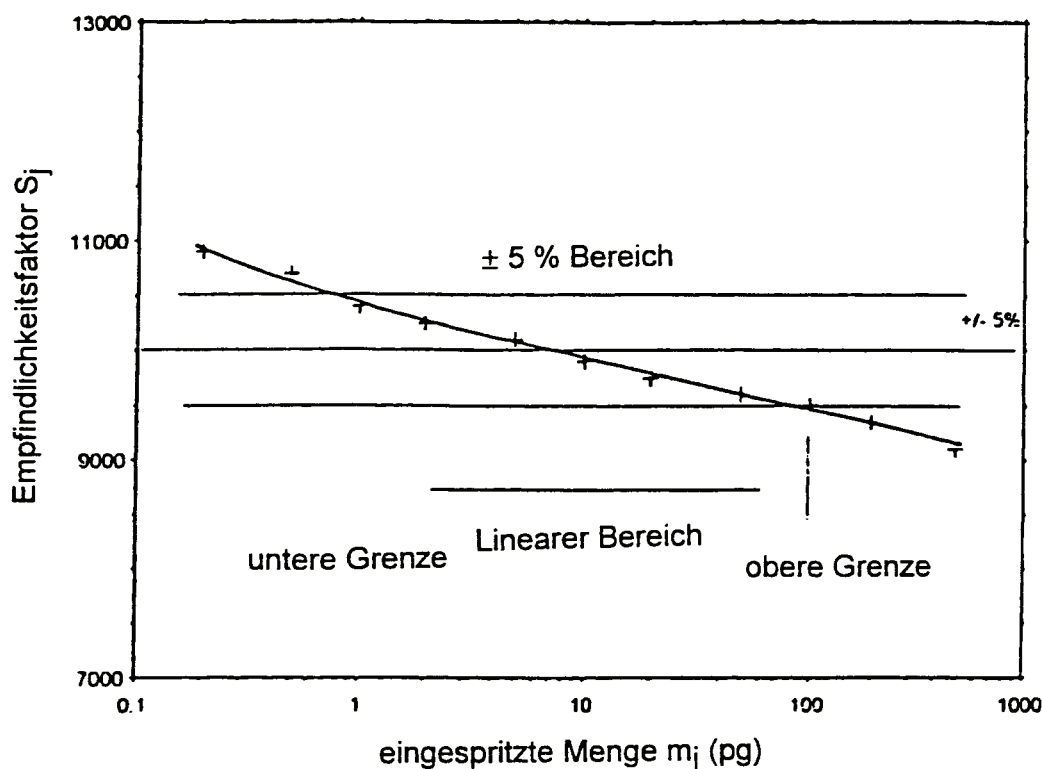


Bild 3 – Überprüfung der Linearität

sich stark erhöhen, wird die Anzeige aufhören, linear zu sein. Der Linearitätsbereich wird nach 10.3.1 und 10.3.3 bestimmt:

10.3.1 Der Standard (siehe 5.4.4) wird in geeigneten Stufen mit dem Lösemittel (siehe 5.2.1) verdünnt, bis eine lineare Anzeige in der Weise erhalten wird, wie sie im Bild 3 dargestellt wurde, z. B. mit 20-, 50-, 200-, 1000-, 5000- und 10 000-facher Verdünnung.

Das Congener 30 (siehe 5.4.1) als interner Standard wird zu den Lösungen hinzugefügt, um eine Endkonzentration von 10 ng/ml zu erhalten. Eine geeignete Menge (jedesmal dieselbe Menge) wird über die festgelegten Einspritzsysteme unter Beachtung der im Abschnitt 9 aufgestellten chromatographischen Bedingungen in den Gaschromatographen eingespritzt.

10.3.2 Die Peakfläche oder Peakhöhe (R_i) der festgelegten 12 Congenere und des Congeners 209 wird bestimmt und die eingespritzte Menge (m_i) für jedes Congener in Pikogramm für jede angesetzte Verdünnung berechnet. Die Fläche oder Höhe des Congeners 30 wird benutzt, um zu überprüfen, dass das richtige Volumen eingespritzt worden ist. Die Fläche/Höhe des Congener 30 Peaks sollte für die Serie der Einzelspritzungen um nicht mehr schwanken als 5 % vom Mittelwert, der für diese Serie durchgeführten Einzelspritzungen. Versuchsläufe, die außerhalb dieses Bereiches liegen, sind zu wiederholen. Der Empfindlichkeitsfaktor/Kalibrierfaktor (S_j) für jedes Congener und für jede Verdünnung wird nach der folgenden Gleichung berechnet:

$$S_j = \frac{R_j}{m_j} \quad (1)$$

Die Bedeutungen von S_j , R_j und m_j sind in 10.3.2 definiert. S_j wird gegen m_j aufgetragen (siehe Bild 3).

10.3.3 Die Grafik der Linearität ist eine Verbindungslinie durch die eingetragenen Datenpunkte (siehe Bild 3). Die obere Grenze des Linearitätsbereiches ist der Punkt, an dem dieser Kurvenverlauf den -5 %-Bereich schneidet und die untere Grenze des Linearitätsbereiches ist der Punkt, an dem dieser Kurvenverlauf den +5 %-Bereich schneidet.

Der Linearitätsbereich des Detektors ist anhand des Bildes 3 eindeutig festgelegt.

ANMERKUNG Eine nichtlineare Kalibrierung kann ebenfalls genutzt werden, wenn die gleichen Kriterien eines ± 5 %-Bereiches, wie im Bild 3 dargestellt, angewandt werden.

10.4 Überprüfung des Auflösungsvermögens

Bei Einhaltung der festgelegten chromatographischen Parameter ist von dem Testgemisch nach 5.4.6 bei geeigneter Verdünnung im linearen Bereich des Detektors ein Gaschromatogramm aufzunehmen. Die Peaks werden durch Vergleich mit dem Chromatogramm in A.1 zugeordnet.

Die Auflösung R des Peakpaares von Congener 28 und Congener 31 muss 0,5 (50 %) betragen oder größer sein; für das Paar der Congenere 141/179 beträgt die Auflösung $R = 0,8$ (d. h. 80 %) oder größer und für das Paar der Congenere 118/149 beträgt die Auflösung $R = 0,5$ (d. h. 50 %) oder größer.

10.5 Überprüfung der Blindwerte

Von jedem neuen Batch des Lösemittels und der Analysenlösung aus dem „Clean up“-Verfahren, durchgeführt mit dem frischen Grundöl (siehe 5.5), wird ein Gaschromatogramm als Blindversuch aufgenommen, um sicher zu sein, dass keine undefinierten Peaks aus dem Lösemittel oder durch die gaschromatographische Analyse auftreten. Bei jeder neuen Probenserie wird ein Blindversuch durchgeführt; die Blindwerte werden mindestens nach jeder 20. Probe überprüft.