

	Mineralölerzeugnisse und Gebrauchtöle Bestimmung von PCBs und verwandten Produkten Teil 2: Berechnung des Gehaltes an polychlorierten Biphenylen (PCB) Deutsche Fassung EN 12766-2:2001	DIN EN 12766-2
--	---	---------------------------------

ICS 75.080; 75.100

Petroleum products and used oils —
Determination of PCBs and related products —
Part 2: Calculation of polychlorinated biphenyl (PCB) content;
German version EN 12766-2:2001

Produits pétroliers et huiles usagées —
Détermination des PCB et produits connexes —
Partie 2: Calcul de la teneur en polychloro-biphényles (PCB);
Version allemande EN 12766-2:2001

Die Europäische Norm EN 12766-2:2001 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 Spiegelausschuss zu CEN/TC 19 „Mineralölerzeugnisse, Schmierstoffe und verwandte Produkte“ im Fachausschuss Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) des Normenausschusses Materialprüfung (NMP) verantwortlich.

Für die im Inhalt zitierten Normen wird im Folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen hingewiesen:

EN 12766-1 siehe DIN EN 12766-1

EN 61619 siehe DIN EN 61619

EN ISO 4259 siehe DIN EN ISO 4259

Fortsetzung Seite 2
und 23 Seiten EN

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

Nationaler Anhang NA (informativ) **Literaturhinweise**

DIN EN 12766-1, *Mineralölerzeugnisse und Gebrauchtöle — 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 61619, *Isolierflüssigkeiten — Verunreinigungen durch polychlorierte Biphenyle (PCBs) — Verfahren zur Bestimmung mittels Kapillar-Gaschromatographie (IEC 61619:1997)*; Deutsche Fassung EN 61619:1997.

DIN EN ISO 4259, *Mineralölerzeugnisse — Bestimmung und Anwendung der Werte für die Präzision von Prüfverfahren (ISO 4259:1992 + Cor 1:1993)*; Deutsche Fassung EN ISO 4259:1995.

Deutsche Fassung

Mineralölerzeugnisse und Gebrauchtöle
Bestimmung von PCBs und verwandten Produkten
Teil 2: Berechnung des Gehaltes an polychlorierten Biphenylen (PCB)

Petroleum products and used oils —
Determination of PCBs and related products —
Part 2: Calculation of polychlorinated biphenyl (PCB)
content

Produits pétroliers et huiles usagées —
Détermination des PCB et produits connexes —
Partie 2: Calcul de la teneur en polychlorobiphényles (PCB)

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 9. Juni 2001 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 Management-Zentrum 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 Management-Zentrum 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.

+



EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG
EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION
COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION

Management-Zentrum: rue de Stassart, 36 B-1050 Brüssel

Inhalt

	Seite
Vorwort.....	2
1 Anwendungsbereich.....	3
2 Normative Verweisungen	3
3 Definitionen.....	4
4 Berechnungsverfahren.....	4
5 Berechnung der Präzisionsangaben.....	9
6 Prüfbericht	9
Anhang A (normativ) Testmischungen	10
Anhang B (normativ) Präzisionsangaben	21
Literaturhinweise.....	23

Vorwort

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

Diese Europäische Norm muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis Januar 2002, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Januar 2002 zurückgezogen werden.

In dieser Norm sind die Anhänge A und B normativ. Diese Europäische Norm besteht aus 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) und Verwendung eines Elektroneneinfang-Detektors (ECD)
- Teil 2: Berechnung des Gehaltes an polychlorierten Biphenylen (PCB)
- Teil 3: Bestimmung und Berechnung von PCB-verwandten Produkten²⁾

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.

1) PCBs wie definiert in: Richtlinie des Rates 96/59/EC vom 16. September 1996 über die Verordnung zu den polychlorierten Biphenylen und den polychlorierten Terphenylen. Die Definition schließt neben den richtigen PCBs die PCTs und auch die PCBTs (polychlorierte Benzyltoluole, Handelsname ("Ugilec") mit ein.

2) Teil 3 von EN 12766 wird erarbeitet.

1 Anwendungsbereich

Diese Norm legt zwei Berechnungsverfahren („Verfahren A“ und „Verfahren B“) für den PCB-Gehalt fest.

Die Basis für diese Gehaltsbestimmung ist den chromatographischen Ergebnissen aus EN 12766-1 entnommen. In EN 12766-1 sind alle notwendigen experimentellen Schritte für die spezifische Analyse von ungebrauchten, gebrauchten und behandelten (z. B. entchlörten) Mineralölerzeugnissen, einschließlich synthetischer Schmieröle und Mischungen von Pflanzenölen, beschrieben.

Das Verfahren ist ebenfalls anwendbar auf Mineralölerzeugnisse und synthetische Schmierstoffe, die in geeigneter Weise aus anderen Materialien, z. B. aus Abfallstoffen, gewonnen werden.

Beide Berechnungsverfahren haben unterschiedliche Stärken und Schwächen, welche in den folgenden Abschnitten beschrieben sind, und die vor Anwendung in einem bestimmten Fall zu berücksichtigen sind. Die richtige Anwendung entweder des Verfahrens A oder des Verfahrens B muss sorgfältig ausgewählt werden, bevor man es in einer bestimmten Situation einsetzt.

Bei Anwendung des Verfahrens A muss besondere Aufmerksamkeit der Vermeidung von Störungen durch Nicht-PCB-Stoffe, die im Chromatogramm auftreten können, gewidmet werden.

Deshalb kann Verfahren A vorwiegend für die Analyse von gebrauchten und ungebrauchten Isolierölen eingesetzt werden. Es wird empfohlen, das Berechnungsverfahren ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen nicht für andere als die oben erwähnten Produkte einzusetzen.

Die Berechnung nach Verfahren A kann zwei verschiedene Ergebnisse („Alle Wahrscheinlichen“ bzw. „Alle Möglichen“) ergeben. Deshalb muss bei der Ergebnisbeurteilung besondere Vorsicht aufgewendet werden, um die Ergebnisse richtig zu interpretieren.

Die Berechnung nach Verfahren B verwendet als Zwischenergebnis die Summe von sechs Congeneren, die in fast allen technischen PCB-Materialien zu den am häufigsten vorkommenden gehören, wodurch potentielle Störungen durch andere (miteluierte) Nicht-PCB-Stoffe minimiert werden.

Um den PCB-Gehalt zu erhalten, muss diese Zwischensumme der sechs Congenere mit einem Faktor multipliziert werden.

Die Berechnung nach Verfahren B kann vorwiegend für die Analyse von Flüssigkeiten aus gebrauchten Mineralölprodukten und Abfall-Stoffen mit unbekannter Herkunft und für Proben mit niedrigen PCB-Gehalten eingesetzt werden.

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 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 (einschließlich Änderungen).

EN 12766-1, *Mineralöle und Gebrauchtöle — Bestimmung von PCBs und verwandten Produkten — Teil 1: Trennung und Bestimmung von ausgewählten PCB-Congeneren mittels Gaschromatographie (GC) unter Verwendung eines Elektroneneinfang-Detektors (ECD)*.

EN 61619, *Isolierflüssigkeiten — Verunreinigung durch polychlorierte Biphenyle (PCBs) — Verfahren zur Bestimmung mittels Kapillar-Gaschromatographie (IEC 61619:1997)*.

EN ISO 4259, *Mineralölerzeugnisse — Bestimmung und Anwendung der Werte für die Präzision von Prüfverfahren (ISO 4259:1992 + Cor 1:1993)*.

3 Definitionen

Wie in verschiedenen Verordnungen, Richtlinien und in der Gesetzgebung, z. B. EU-Richtlinie 96/59/EC festgelegt, beinhaltet der Ausdruck „PCB“ sowohl „PCT“ als auch „PCBT“. Für den Anwendungsbereich dieser Europäischen Norm wird jedoch der Begriff „PCB“ auf molekularer, chemischer Basis definiert, dessen Messung und Berechnung in EN 12766-1 und EN 12766-2 beschrieben sind.

In gleicher Weise werden die Begriffe „PCT“ und „PCBT“ auf chemischer Basis definiert. Die Messung und Berechnung der „PCT“ und „PCBT“ sind in prEN 12766-3 beschrieben.

Damit die analytischen Ergebnisse der vorgenannten Gesetzgebung entsprechen, müssen die Ergebnisse aus EN 12766-2 (PCB) und aus prEN 12766-3 (PCT plus PCBT) addiert werden.

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.

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 von EN 12766-1:2000 aufgelistet. Die Nummerierung der einzelnen Congenere (IUPAC) wurde zur leichteren Identifizierung eingeführt, sie ist nicht verbindlich für die Reihenfolge ihrer chromatographischen Trennung.

3.3

DCB

Abkürzung für das PCB-Congener 209, Dekachlorbiphenyl. Dieses Congener wird als Referenz und als interner Standard eingesetzt

4 Berechnungsverfahren

Die Ergebnisse aus Verfahren A und Verfahren B dürfen nicht miteinander verwechselt werden.

4.1 Verfahren A

Dieses Berechnungsverfahren basiert auf EN 61619.

Der in dem Verfahren A eingesetzte Chromatographie-Teil entspricht EN 61619 und EN 12766-1:2000. Auch die Kalibrier-Lösungen und Test-Mischungen sind die gleichen.

Verfahren A verwendet die Summe der Beiträge aller registrierten Congenere, um eine Messung des PCB-Gehalts zu erhalten. In diesem Zusammenhang bedeutet ungenügende chromatographische Auflösung, dass es nicht möglich ist, die Signale für alle Congenere vollständig aufzulösen, sodass Signalüberlagerungen auftreten können.

Zur Berechnung des PCB-Gehalts werden zwei Tabellen aus EN 61619 benötigt, in denen Response-Faktoren aufgelistet sind. Diese Werte sind der Literatur entnommen (siehe Literaturverzeichnis). Mit Hilfe dieser Werte sind die relativen Verhältnisse von gemeinsam eluierenden Congeneren für jeden Peak zu berücksichtigen.

Es werden nicht alle Congenere kalibriert, sondern es werden 9 Congenere über den Gesamtbereich der Elutionszeit benutzt, der in neun Fenster eingeteilt ist. Innerhalb eines jeden Fensters muss für jedes Congener der Kalibrierfaktor zur Anpassung an den Responsefaktor aus der Literatur extrapoliert werden.

4.1.1 Datenverarbeitungssystem

Das Datenverarbeitungssystem muss nach den Anweisungen des Herstellers eingerichtet werden. Die meisten Systeme erfordern die Festlegung von mindestens zwei Referenz-Punkten, die den internen Standard Dekachlorbiphenyl (DCB) einbeziehen.

4.1.2 Datensätze

Das Verfahren benötigt Datensätze, die experimentelle Daten (*ERRT*) und Daten aus der Literatur enthalten. Für jeden Peak, bestehend aus einzelnen oder zusammen eluierenden Congeneren, sind die folgenden Daten in der Reihenfolge ansteigender *ERRT* zu speichern (siehe Tabelle A.1).

Experimentelle relative Retentionszeiten (*ERRT*);

Congener-Nummern;

Relative Responsefaktoren (*RRF*).

Zwei Aufstellungen von *RRF*, die auf Angaben aus [1] beruhen, sind in Tabelle A.1 aufgeführt. Für jeden Peak, bestehend aus zusammen eluierenden Congeneren, wurde unter Verwendung der relativen Proportionen der in im Handel erhältlichen Gemischen gefundenen Congeneren unter Verwendung der Angaben aus [2], [3] und [4] ein gewichteter durchschnittlicher Ansprechfaktor ermittelt.

„Alle Wahrscheinlichen“

Einige Congenere sind nie in den im Handel erhältlichen PCB-Gemischen beobachtet worden. Deshalb ist in diesen Fällen, in denen mehr als ein Congener unter einem Peak eluiert, der *RRF* der Gruppe von Congeneren zu werten, unter Ausschluss der Congenere, die nicht in den im Handel erhältlichen Gemischen gefunden werden. Dieser Datensatz ist bei unbekannten und Gemischen von im Handel erhältlichen Produkten zu verwenden.

„Alle Möglichen“

beinhalten alle 209 Congenere. Dieser Datensatz schließt auch die Anwendung auf entchlorierte Produkte ein. Beachte in Tabelle A.1, dass immer dann, wenn keine Peaküberlappung vorliegt (z. B. Peak Nr. 48), der *RRF* beider Datensätze den gleichen Wert aufweist, während die beiden Datensätze im Falle einer Peaküberlappung (z. B. Peak Nr. 49) unterschiedliche Werte zeigen.

Die *RRF* in Tabelle A.1 werden für das verwendete Gerät mittels des in 4.1.5 angegebenen Kalibrierungsverfahrens korrigiert.

4.1.3 Zusammen eluierende Congenere

Es ist möglich, dass unter einem Peak mehr als ein Congener eluiert; das Programm muss Peaks zusammenfassen, falls sie innerhalb eines Fensters von $\pm 0,0015$ des *RRT* fallen.

ANMERKUNG In Tabelle A.2 sind die *RRTs* einzelner Congenere und ihre Elutions-Reihenfolge aufgeführt.

4.1.4 Bestimmung der experimentellen relativen Retentionszeiten (*ERRT*)

4.1.4.1 Das nach 8.4 in EN 12766-1:2000 vorbereitete Prüfgemisch (5.4.6 in EN 12766-1:2000) ist unter Anwendung der GC-Einstellungen zu analysieren, wie sie auch für die Probenanalysen verwendet werden. Alle Peaks sind durch Vergleich mit dem Beispiel in Bild A.1 zu identifizieren und die *ERRT* für jeden Peak wie folgt zu berechnen:

$$ERRT_x = \frac{t_x - t_{30}}{t_{209} - t_{30}} \quad (1)$$

Dabei ist:

- t_x der gewählte Peak;
- t_{30} Congener 30 (Referenz);
- t_{209} Congener 209 (Referenz und innerer Standard).

Die Ergebnisse sind in der gleichen Weise in Tabellenform anzuordnen wie in Tabelle 1 gezeigt und in die Datensätze (siehe 4.1.2) einzutragen.

Die *ERRT* müssen für jedes einzelne GC-System bestimmt und in die Datensätze eingetragen werden. Das System muss nach jeder Änderung der GC-Einstellwerte (z. B. Temperaturprogramm usw.) rekali­briert werden.

Die Peaks der Congeneren 30 und 209 werden als Referenz-Peaks für die Bestimmung der *ERRT* gewählt, da sie sich an den beiden Enden des Chromatogrammes (Prüfgemisch) befinden, isoliert von den Congeneren, die in den im Handel erhältlichen Gemischen vorkommen. Sie ermöglichen es, genaue und wiederholbare Werte der *ERRT* zu erlangen.

4.1.4.2 Referenz-Peaks für das Datenverarbeitungssystem

Es sind die *ERRT*-Werte der in Tabelle 1 (bestimmt in 4.1.4.1) aufgelisteten Congenere zu verwenden, um die Referenz-Peaks für das Datenverarbeitungssystem zu kennzeichnen

Tabelle 1 — Referenz-Peaks/Congenere

Peak-Nummer	Referenz-Peak-Congener-Nummer	<i>ERRT</i> (Beispiel)
9	30	0,000
33	44	0,225
46	56/60	0,342
57	77/110	0,427
74	138/160/163	0,574
90	180	0,703
105	209	1,000
ANMERKUNG Die Referenz-Peaks wurden deshalb ausgewählt, weil sie — ausgenommen Congener 30 und Congener 209 — die Hauptkomponenten der im Handel erhältlichen Gemische sind. Sie finden sich nicht in allen Proben; die Anzahl der gefundenen Referenzpeaks hängt vom PCB-Gemisch ab.		

4.1.5 Berechnung der korrigierten relativen Responsefaktoren (*CRRF*)

ANMERKUNG Die experimentellen relativen Responsefaktoren (*ERRF*) der Congeneren können von Gerät zu Gerät schwanken, abhängig von der Einspritztechnik und vom Zustand des Elektroneneinfangdetektors. Sie können sich auch von den in [1] gemachten Angaben unterscheiden.

4.1.5.1 Das Chromatogramm ist in neun Abschnitte (siehe Bild A.1 in Anhang A) unterteilt, wobei jeder von einem der in Tabelle 2 aufgelisteten Congeneren repräsentiert wird. Diese Congenere sind üblicherweise in den im Handel erhältlichen Gemischen als Hauptkomponenten enthalten (siehe Tabelle A.1).

4.1.5.2 Ein geeignetes Aliquot der Congenerenmischung-Kalibrierlösung (Abschnitt 11 von EN 12766-1:2000) ist unter Verwendung der in Abschnitt 8 der EN 12766-1:2000 genannten chromatographischen Bedingungen („Clean-up“-Verfahren) zu injizieren.