

DIN EN 12766-3



ICS 75.080; 75.100

**Mineralölerzeugnisse und Gebrauchtöle –
Bestimmung von PCBs und verwandten Produkten –
Teil 3: Bestimmung und Berechnung der Gehalte von polychlorierten
Terphenylen (PCT) und polychlorierten Benzyltoluolen (PCBT) mittels
Gaschromatographie unter Verwendung eines
Elektroneneinfang-Detektors (ECD);
Deutsche Fassung EN 12766-3:2004**

Petroleum products and used oils –

Determination of PCBs and related products –

Part 3: Determination and quantification of polychlorinated terphenyls (PCT) and polychlorinated benzyl toluenes (PCBT) content by gas chromatography (GC) using an electron capture detector (ECD);

German version EN 12766-3:2004

Produits pétroliers et huiles usagées –

Détermination des PCB et produits connexes –

Partie 3: Détermination et quantification des polychloroterphényles (PCT) et des polychlorobenzyltoluènes (PCBT) par chromatographie en phase gazeuse (CPG) avec utilisation d'un détecteur à capture d'électrons (DCE);

Version allemande EN 12766-3:2004

Gesamtumfang 26 Seiten

Normenausschuss Materialprüfung (NMP) im DIN
Fachausschuss Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) des NMP

Nationales Vorwort

Diese Europäische Norm wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 19 „Mineralölerzeugnisse, Schmierstoffe und verwandte Produkte“ (Sekretariat: NEN, Niederlande) unter intensiver deutscher Mitarbeit ausgearbeitet.

Für die deutsche Mitarbeit ist der Arbeitsausschuss NMP 681, Spiegelausschuss zum CEN/TC 19 „Mineralölerzeugnisse, Schmierstoffe und verwandte Produkte“, im Fachausschuss Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) des Normenausschusses Materialprüfung (NMP) verantwortlich.

DIN EN 12766, *Mineralölerzeugnisse und Gebrauchttöle — Bestimmung von PCBs und verwandten Produkten*, besteht aus:

- *Teil 1: Trennung und Bestimmung von ausgewählten PCB-Congeneren mittels Gaschromatographie (GC) unter Verwendung eines Elektroneneinfang-Detektors (ECD)*
- *Teil 2: Berechnung des Gehaltes an polychlorierten Biphenylen (PCB)*
- *Teil 3: Bestimmung und Berechnung der Gehalte von polychlorierten Terphenylen (PCT) und polychlorierten Benzyltoluolen (PCBT) mittels Gaschromatographie unter Verwendung eines Elektroneneinfang-Detektors (ECD)*

Deutsche Fassung

Mineralölerzeugnisse und Gebrauchtöle - Bestimmung von
PCBs und verwandten Produkten - Teil 3: Bestimmung und
Berechnung der Gehalte von polychlorierten Terphenylen (PCT)
und polychlorierten Benzyltoluolen (PCBT) mittels
Gaschromatographie unter Verwendung eines
Elektroneneinfang-Detektors (ECD)

Petroleum products and used oils - Determination of PCBs
and related products - Part 3: Determination and
quantification of polychlorinated terphenyls (PCT) and
polychlorinated benzyl toluenes (PCBT) content by gas
chromatography (GC) using an electron capture detector
(ECD)

Produits pétroliers et huiles usagées - Détermination des
PCB et produits connexes - Partie 3: Détermination et
quantification des polychloroterphényles (PCT) et des
polychlorobenzyltoluènes (PCBT) par chromatographie en
phase gazeuse (CPG) avec utilisation d'un détecteur
à capture d'électrons (DCE)

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 14. Oktober 2004 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, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, den Niederlanden, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Schweden, der Schweiz, der Slowakei, Slowenien, Spanien, der Tschechischen Republik, Ungarn, dem Vereinigten Königreich und Zypern.



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

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

Inhalt

Seite

Vorwort.....	3
1 Anwendungsbereich.....	4
2 Normative Verweisungen.....	5
3 Begriffe	5
4 Kurzbeschreibung	6
5 Chemikalien und Materialien	7
5.1 Chemikalien für die Probenvorbereitung („Clean up“).....	7
5.2 Chemikalien für die GC-Analyse	7
5.3 Kalibriersubstanzen und Standards	7
5.4 Grundöl	8
5.5 Testgemisch	8
6 Geräte.....	8
6.1 Allgemeines	8
6.2 Labor-Gaschromatograph	9
6.3 Trennsäulen.....	9
7 Probenahme und Probenvorbereitung	9
8 „Clean up“-Verfahren	9
9 Gaschromatographische Betriebsbedingungen	9
9.1 Inbetriebnahme des Gaschromatographen	9
9.2 Einspritzsysteme	10
9.3 Ofentemperaturprogramm	10
9.4 Trägergasdurchflussrate	10
9.5 Einstellung des Elektroneneinfangdetektors (ECD)	10
10 Überprüfung der instrumentellen Anforderungen und des Auflösungsvermögens	11
11 Kalibrierung.....	11
11.1 Allgemeines	11
11.2 Bestimmung der experimentellen relativen Retentionszeiten ($ERRT_i$)	11
11.3 Bestimmung der experimentellen relativen Responsefaktoren ($ERRF_{i,j}$) für PCT	12
11.4 Bestimmung der experimentellen relativen Responsefaktoren ($ERRF_i$) für PCBT	13
12 Bestimmung	13
13 Berechnung der Ergebnisse.....	14
13.1 Berechnung des PCT-Gehaltes	14
13.2 Berechnung des PCBT-Gehaltes	15
14 Berechnung des Gesamtgehaltes an PCB und der PCB-verwandten Produkte.....	15
15 Präzision	16
15.1 Allgemeine Angaben	16
15.2 Wiederholbarkeit.....	16
15.3 Vergleichbarkeit.....	16
16 Prüfbericht.....	17
Anhang A (normativ) Typische Chromatogramme.....	18
Literaturhinweise	24

Vorwort

Dieses Dokument (EN 12766-3:2004) wurde vom Technischen Komitee 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 Mai 2005, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Mai 2005 zurückgezogen werden.

EN 12766, *Mineralölerzeugnisse und Gebrauchttöle — Bestimmung von PCBs und verwandten Produkten*, besteht aus den folgenden Teilen:

- *Teil 1: Trennung und Bestimmung von ausgewählten PCB-Congeneren mittels Gaschromatographie (GC) unter Verwendung eines Elektroneneinfang-Detektors (ECD)*
- *Teil 2: Berechnung des Gehaltes an polychlorierten Biphenylen (PCB)*
- *Teil 3: Bestimmung und Berechnung der Gehalte von polychlorierten Terphenylen (PCT) und polychlorierten Benzyltoluolen (PCBT) mittels Gaschromatographie unter Verwendung eines Elektroneneinfang-Detektors (ECD).*

Entsprechend der CEN/CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen: Belgien, Dänemark, Deutschland, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Schweden, Schweiz, Slowakei, Slowenien, Spanien, Tschechische Republik, Ungarn, Vereinigtes Königreich und Zypern.

1 Anwendungsbereich

Diese Norm legt ein Verfahren zur Bestimmung von polychlorierten Terphenylen (PCT) und polychlorierten Benzyltoluolen (PCBT) in Mineralölprodukten und verwandten Stoffgemischen durch ein standardisiertes gaschromatographisches Trennverfahren fest. Im Anschluss an die gaschromatographische Trennung werden die unterschiedlichen Quantifizierungsmethoden auf der Basis von PCT Aroclor 5442 und PCT Aroclor 5460 sowie für PCBT auf der Basis von Ugilec 141 beschrieben.

Dieses Dokument 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, sowie auf Gemische aus Pflanzenölen.

ANMERKUNG 1 Dieses Dokument wurde als eine Erweiterung der Teile 1 und 2 der EN 12766 erarbeitet, um ein Verfahren zur Bestimmung des Gesamt-PCB-Gehaltes, in Übereinstimmung mit den Artikeln 2, 3 und 4 der EG-Richtlinie 96/59/EG [1], festzulegen. Der Gesamt-PCB-Gehalt wird als Summe aus dem PCB-Gehalt, bestimmt nach EN 12766-2, und den möglichen Gehalten an PCT und PCBT nach diesem Dokument ermittelt.

Die nach dieser Norm gemessenen drei unterschiedlichen Substanzklassen können nur dann quantifiziert werden, wenn die Gehalte, als Summe ihrer Einzel-Congenere, größer sind als die in der Tabelle 1 angegebenen Zahlenwerte.

Tabelle 1 — Gehaltsangaben für die Quantifizierung

Substanzklasse	Minimaler Gehalt	Angewandtes Verfahren
PCB, polychlorierte Biphenyle	8 mg/kg	(EN 12766-2 – Verfahren A)
	4 mg/kg	(EN 12766-2 – Verfahren B)
PCT	10 mg/kg	(EN 12766-3)
PCBT	5 mg/kg	(EN 12766-3)
Gesamt-Gehalt an PCBs und verwandten Produkten ^a	25 mg/kg	(EN 12766-2 und EN 12766-3)
^a Diese Angaben stellen nur eine bestmögliche Abschätzung dar. Abhängig von den in der Praxis unabhängig voneinander vorkommenden Konzentrationen in den drei verschiedenen Produktklassen können stärker eingeschränkte oder auch verbesserte Messbereiche möglich sein. Es liegt in der Verantwortung des Anwenders, den Nachweis darüber zu führen, dass die Analyse in einem ordnungsgemäß kalibrierten Messbereich durchgeführt wurde.		

ANMERKUNG 2 Im Hinblick darauf, die analytische Vorgehensweise zu vereinfachen und zu rationalisieren, die erforderlich ist, um ein System leistungsfähig, schnell und wirtschaftlich zu erfassen, das Flüssigkeiten enthält, die als PCBs einzustufen sind (wie in der Richtlinie 96/59/EG [1] definiert), wird als erstes vorgeschlagen, unter Einsatz einer geeigneten Screening-Methode den Gesamtchlor-Gehalt (in mg/kg) zu bestimmen. Als Methoden-Beispiele für analytische Verfahren zur Bestimmung des Gesamtchlor-Gehaltes in frischen, gebrauchten oder behandelten Isolierölen sind nachfolgend genannt:

- i) vordosierte colorimetrische Kits zur Messung von 25 mg/kg oder 50 mg/kg Gesamtchlor (Referenz: US EPA SW-846 Methode 9079);
- ii) elektrochemische Methoden für den Erfassungsbereich von 2 mg/kg bis 2 000 mg/kg Gesamtchlor (Referenz: DEXIL L-2000 DXC – US EPA SW-846 Methode 9079 und US EPA SW-846 Methode 9078);
- iii) wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenzanalyse;
- iv) oxidative Mikrocoulometrie oder andere wissenschaftlich validierte analytische Methoden.

Aus dem in einer spezifischen Probe gemessenen Gesamtchlor-Gehalt kann ein theoretischer Maximalgehalt an PCB berechnet werden. Wenn dieser maximale Äquivalenzgehalt an PCB deutlich geringer ist als der nach der Richtlinie 96/59/EG [1] (50 mg/kg Gesamt-PCBs) oder nach länderspezifischen Vorschriften festgelegte (z. B. 25 mg/kg Gesamt-PCBs), kann die untersuchte Probe als „PCB-frei“ eingestuft werden.

ANMERKUNG 3 Wenn der Gesamtchlor-Gehalt in der untersuchten Probe höher ausfällt als der im vorhergehenden Abschnitt festgelegte Grenzwert, ist es erforderlich, mit der gaschromatographischen Analyse nach den Festlegungen dieses Dokumentes weiter fortzufahren und dabei den Gesamtchlor-Gehalt einzusetzen als:

- i) einen wichtigen Hinweis, den Grad der Verdünnung festzulegen, um im linearen Bereich des ECD-Detektors zu arbeiten (EN 12766-1:2000, 10.3.2);
- ii) eine Berechnungsmethode, um das Verhältnis zwischen dem Gesamtchlor-Gehalt und dem Gesamt-PCB-Gehalt zum Zwecke von Qualitätskontrollen zu ermitteln;
- iii) eine Methode, um die Gefährlichkeit, die durch das Öl hervorgerufen wird, zu klassifizieren (z. B. am Ende seiner Betriebszeit, für die Wiederaufarbeitung, für das Weiterverwenden als Brennstoff oder zu anderer Verfügbarkeit unter Bezugnahme auf örtliche Bestimmungen)

ANMERKUNG 4 Für die Zwecke dieses Dokumentes werden die Einheiten % (m/m) und % (V/V) verwendet, um den Massenanteil in Prozent bzw. den Volumenanteil in Prozent darzustellen.

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

2 Normative Verweisungen

Die folgenden zitierten Dokumente sind für die Anwendung dieses Dokumentes erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokumentes (einschließlich aller Änderungen).

EN 12766-1:2000, *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)*.

EN 12766-2, *Mineralölerzeugnisse und Gebrauchttöle — Bestimmung von PCBs und verwandten Produkten — Teil 2: Berechnung des Gehaltes an polychlorierten Biphenylen (PCB)*.

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

3 Begriffe

Wie in verschiedenen Verordnungen, Richtlinien und in der Gesetzgebung festgelegt, beinhaltet der Ausdruck „PCB“ sowohl „PCT“ als auch „PCBT“. Für den Anwendungsbereich dieses Dokumentes 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 EN 12766-3 beschrieben.

Damit die analytischen Ergebnisse der Richtlinie 96/59/EG entsprechen, müssen die Gesamtsumme an PCB, bestimmt nach EN 12766-2, und der Gehalt an PCT plus PCBT, erhalten nach EN 12766-3, miteinander addiert werden.

Für die Anwendung dieses Dokumentes gelten die folgenden Begriffe.

3.1

polychloriertes Biphenyl

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

polychloriertes Terphenyl

PCT

Terphenyl, das als Substituenten von einem bis zu 14 Chloratome enthält

ANMERKUNG 8557 Congenere von polychlorierten Terphenylen sind möglich.

3.3

polychloriertes Benzyltoluol

PCBT

Verbindungsgruppe der Monomethyl-Polychlorbiphenyl-Methane

3.4

Congener

alle Chlorderivate von Biphenylen oder Terphenylen, unabhängig von der Anzahl der substituierten Chloratome, werden als Congenere bezeichnet

3.5

Dekachlorbiphenyl

DCB

PCB-Congener 209

ANMERKUNG Dieses Congener wird als Referenz und als ein interner Standard eingesetzt.

4 Kurzbeschreibung

Es wird ein Probenaufbereitungsverfahren (clean up) eingesetzt, um den Hauptteil der Störkomponenten zu entfernen, die die Bestimmung beeinflussen können. Das geeignete „Clean up“-Verfahren ist unter Berücksichtigung des Probenotyps auszuwählen. Eine Reihe von „Clean up“-Verfahren wird in EN 12766-1:2000, Abschnitt 8 und B.1 bis B.5, beschrieben.

Die Bestimmung der Gruppen von PCT- und PCBT-Congeneren erfolgt mittels Gaschromatographie auf einer Hochleistungs-Kapillarsäule mit engem Querschnitt, unter Verwendung eines Elektroneneinfang-Detektors und Einsatz eines internen Standards.

Die PCBT- und PCT-Congenere werden in Gruppen sich überlappenden Einzel-Congenere aufgetrennt. Die Gaschromatogramme, die von den PCBTs und den Aroclor-Gemischen der PCTs erhalten werden, sind zur Kontrolle im Anhang A dieser Norm wiedergegeben. Die experimentellen relativen Retentionszeiten des Versuchslaufs (*ERRTs*) werden berechnet. Kalibrierung und Quantifizierung der nach den Vorgaben dieser Norm identifizierten Peaks werden mittels ausgewählter Standard-Mischungen unter Verwendung eines internen Standards durchgeführt. Für jedes technische Gemisch werden die Gehalte von drei vorgegebenen, nach ihrer relativen Häufigkeit ausgesuchten Congeneren bestimmt. Anhand dieser Ergebnisse werden dann aus der Kalibrierung die Gehalte an PCT und PCBT berechnet.