

Mineralölerzeugnisse und Gebrauchttöle

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 Elektroneneinfangdetektors (ECD)
Deutsche Fassung prEN 12766-3:2001

DIN

EN 12766-3

ICS 75.080; 75.100

Einsprüche bis 2002-02-28

Entwurf

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 prEN 12766-3:2001

Produits pétroliers et huiles usagées — Détermination des PCBs 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 prEN 12766-3:2001

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfes besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise als Datei per e-Mail an nmp@din.de in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter <http://www.din.de/stellungnahme> abgerufen werden;
- oder in Papierform an den Fachausschuss Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) des NMP, Kapstadtring 2, 22297 Hamburg.

Nationales Vorwort

Dieser europäische Norm-Entwurf 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 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 3696	siehe DIN ISO 3696

Fortsetzung Seite 2
und 22 Seiten prEN

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 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 12766-2, *Mineralölerzeugnisse und Gebrauchttöle - Bestimmung von PCBs und verwandten Produkten – Teil 2: Berechnung des Gehaltes an polychlorierten Biphenylen (PCB)*; Deutsche Fassung EN 12766-2:2001.

DIN ISO 3696, *Wasser für analytische Zwecke - Anforderungen und Prüfungen*; Identisch mit ISO 3696:1987.

Mineralölerzeugnisse und Gebrauchttöle — Bestimmung von PCBs und verwandten Produkten — Teil 3: Bestimmung und Berechnung der Gehalte von polychlorierten Terphenylen (PCT) und polychlorierten Benzyltoluolen (PCBT) mittels Gaschromatographie und Verwendung eines Elektroneneinfangdetektors (ECD)

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

Petroleum products and uses 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)

ICS:

Deskriptoren

Inhalt

Vorwort.....	4
1 Anwendungsbereich.....	4
2 Normative Verweisungen	5
3 Definitionen	6
3.1 Polychlorierte Biphenyle (PCB).....	6
3.2 Polychlorierte Terphenyle (PCT)	6
3.3 Polychlorierte Benzyltoluole (PCBT)	6
3.4 Congener	6
3.5 DCB	6
4 Prinzip	7
5 Chemikalien und Materialien	7
5.1 Chemikalien für die Probenvorbereitung („Clean up“).....	7
5.1.1 Lösemittel	7
5.1.2 Natriumsulfat	7
5.1.3 Schwefelsäure	7
5.1.4 Silicagel-Trennmateriale	7
5.1.5 Trennsäulen.....	7
5.1.6 Trennsäulen-Adapter	7
5.1.7 Vakuumvorrichtung	8
5.2 Chemikalien für die GC-Analyse	8
5.2.1 Hexachlorbenzol	8
5.2.2 Trägergas.....	8
5.2.3 „Make up“-Gas	8
5.3 Kalibriersubstanzen und Standards	8
5.3.1 Lösung des Congeners 30	8
5.3.2 Lösung des Congeners 209 (DCB).....	8
5.3.3 Lösung des internen Standards	8
5.3.4 Ugilec 141 (Ugilec T).....	8
5.3.5 PCT (Aroclor 5442).....	8
5.3.6 PCT (Aroclor 5460).....	8
5.3.7 Standard-Kalibriergemische (Ugilec T)	9
5.3.8 Standard-Kalibriergemische (PCT Aroclor 5442)	9
5.3.9 Standard-Kalibriergemische (PCT Aroclor 5460)	9
5.4 Grundöl	9
5.5 Testgemisch	9
6 Geräte.....	9
6.1 Allgemeines	9
6.2 Labor-Gaschromatograph, wie in der EN 12766-1, Abschnitt 6.2 beschrieben	9
6.3 Trennsäulen.....	10
7 Probenahme und Probenvorbereitung	10
8 „Clean up“-Verfahren	10
9 Gaschromatographische Betriebsbedingungen	10
9.1 Inbetriebnahme des Gaschromatographen	10
9.2 Einspritzsysteme (Injectors).....	10
9.3 Ofentemperaturprogramm	10
9.4 Trägergasdurchflußrate	11
9.5 Einstellung des Elektroneneinfangdetektors (ECD).....	11
10 Überprüfung der instrumentellen Anforderungen.....	11
10.1 Überprüfung des Auflösungsvermögens.....	11

11	Kalibrierung	11
11.1	Bestimmung der experimentellen relativen Retentionszeiten ($ERRT_i$)	12
11.2	Bestimmung der experimentellen relativen Responsefaktoren ($ERRF_{i,j}$) für PCT	13
11.3	Bestimmung der experimentellen relativen Responsefaktoren ($ERRF_i$) für PCBT	13
12	Bestimmung	14
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	Wiederholbarkeit	16
15.2	Vergleichbarkeit	16
16	Prüfbericht	16
Anhang A (normativ)		17
Literaturhinweise		22

Vorwort

Dieses Europäische Dokument wurde vom CEN /TC 19 "Mineralölerzeugnisse und Gebrauchöle; Bestimmung von PCBs und verwandten Produkten" erarbeitet.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

In dieser Norm ist der Anhang A normativ.

Diese Europäische Norm besteht aus den folgenden Teilen:

EN 12766 "Mineralölerzeugnisse und Gebrauchöle – 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)
- Teil 3: Bestimmung und Berechnung der Gehalte von polychlorierten Terphenylen (PCT) und polychlorierten Benzyltoluolen (PCBT) mittels Gaschromatographie und Verwendung eines Elektroneneinfangdetektors (ECD).

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. Unter Einhaltung der vorgeschriebenen gaschromatographischen 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.

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, sowie auf Gemische aus Pflanzenölen.

ANMERKUNG 1 Diese Europäische Norm 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/ EC, festzulegen. Der Gesamt-PCB-Gehalt wird als Summe aus dem PCB Gehalt, bestimmt nach EN 12766, Teil 2 und den möglichen Gehalten an PCT und PCBT nach dieser Europäischen Norm ermittelt.

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

¹⁾ PCBs wie definiert in:

Richtlinie des Rates 95/59/EC vom 16. Sept. 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.

Tabelle 1

PCB, polychlorierte Biphenyle	10 mg/kg	(EN 12766-2)
PCT	10 mg/kg	(EN 12766-3)
PCBT	5 mg/kg	(EN 12766-3)
Gesamt-PCB-Gehalt und verwandte Produkte	25 mg/kg	(EN 12766-2 und EN 12766-3)

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/ EC definiert), wird als erstes vorgeschlagen, unter Einsatz einer geeigneten Screening Methode, den Gesamtchlor-Gehalt (in mg/ kg) zu bestimmen. Als Methoden-Beispiele der analytischen Verfahren zur Bestimmung des Gesamtchlor-Gehaltes in frischen, gebrauchten oder behandelten Isolierölen sind nachfolgend genannt :

- a) Vordosierte colorimetrische Kits zur Messung von 25 mg/kg oder 50 mg/kg Gesamtchlor (Referenz: US EPA SW-846 Methode 9079).
- b) Elektrochemische Methoden für den Erfassungsbereich von 2 mg/kg bis 2000 mg/kg Gesamtchlor (Referenz: DEXIL R L-2000 DXC - US EPA SW-846 Methode 9079 und US EPA SW-846 Methode 9078).
- c) Wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenz.
- d) Andere wissenschaftlich validierte analytische Methoden.

Aus dem in einer definierten Probe bestimmten 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/ EC (50 mg/kg Gesamt-PCBs) festgelegte oder nach ländermässig festgelegten Standards (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 dieser Europäischen Norm weiter fortzufahren und dabei den Gesamtchlor-Gehalt einzusetzen als :

- a) einen wichtigen Hinweis, den Grad der Verdünnung festzulegen, um im linearen Bereich des ECD Detektors zu arbeiten (EN 12766-1, Abschnitt 10.3.2);
- b) eine Berechnungsmethode, um das Verhältnis zwischen dem Gesamtchlor-Gehalt und dem Gesamt-PCB-Gehalt zum Zwecke von Qualitätskontrollen zu ermitteln;
- c) 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 und /oder zu anderer Verfügbarkeit unter Bezugnahme auf örtliche Bestimmungen)

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 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, *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)*.

EN 12766-2, *Mineralerzeugnisse und Gebrauchtöle — 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 Definitionen

Wie in verschiedenen Verordnungen, Richtlinien und in der Gesetzgebung 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 Teil 1 und Teil 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 95/59/EC entsprechen, muss die Gesamtsumme an PCB, bestimmt nach EN 12766 Teil 2, und der Gehalt an PCT plus PCBT, erhalten nach EN 12766 Teil 3, miteinander 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

Polychlorierte Terphenyle (PCT)

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

ANMERKUNG 8557 Congenere von polychlorierten Terphenylen sind möglich.

3.3

Polychlorierte Benzyltoluole (PCBT)

Verbindungsgruppe der Monomethyl-Polychlorbiphenyl Methane

3.4

Congener

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

3.5

DCB

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