



BERICHTE

Deutsche Gesellschaft für Mineralölwissenschaft und Kohlechemie e.V.

Forschungsbericht 387

Bestimmung von PCB's in Ölproben

Zb
4436

Das diesem DGMK-Forschungsbericht zugrundeliegende Vorhaben wurde aus Mitteln der Deutschen Gesellschaft für Mineralölwissenschaft und Kohlechemie e.V. finanziert.

Die DGMK und die Bearbeiter haben das Vorhaben mit der üblichen wissenschaftlichen Genauigkeit und Sorgfalt durchgeführt; sie übernehmen jedoch keine Gewähr für die Richtigkeit und Anwendbarkeit der in diesem Bericht mitgeteilten Ergebnisse.

Als Manuskript gedruckt.

Alle Rechte, auch die der Übersetzung, des auszugsweisen Nachdrucks, der Herstellung von Mikrofilmen und der fotomechanischen Wiedergabe, nur mit ausdrücklicher schriftlicher Genehmigung der DGMK.

Verbreitung und Verkauf nur durch:
Deutsche Gesellschaft für Mineralölwissenschaft und Kohlechemie e.V.
Nordkanalstraße 28, 2000 Hamburg 1, Tel.: 040 / 23 23 38

Preis: DM 20,-
(DGMK-Mitglieder: DM 10,-)
zuzüglich gesetzl. MwSt.



DEUTSCHE GESELLSCHAFT FÜR MINERALÖLWISSENSCHAFT UND KOHLECHEMIE E.V.

UB Clausthal
06 246 257

104



DGMK-Projekt 387

Bestimmung von PCB's in Ölproben

Kurzfassung:

Zur Bestimmung von Polychlorierten Biphenylen (PCB's) wurden zwei verschiedene Analysemethoden entwickelt.

Die erste Analysemethode beschreibt die Bestimmung von Polychlorierten Biphenylen über eine gaschromatographische Trennung mit anschließender Detektion (ECD bzw. MS). Sie wurde in einem Laborvergleich überprüft.

Bei der zweiten Analysemethode wird über eine Chlorbestimmung der PCB-Gehalt ermittelt, wobei vorab störende Halogenkohlenwasserstoffe entfernt werden.

Berichtsumfang:	41 Seiten mit 5 Abb., 6 Tab., 3 Lit.
Projektlaufzeit:	1984-1985
Forschungsinstitut:	Deutsche BP AG, Wedel Institut für Forschung und Entwicklung
Bearbeiter:	Dr.-Ing. Georg Albers Dr. Wolfgang Garbe
Projektbegleitung:	Frau Dipl.-Chem. E. Segeberg, Hamburg Dr. K. Bernstorff, Hamburg Dr. B. Dietzel, Bochum Dr. J. C. Frohne, Gelsenkirchen Dr. R. Galland, Salzbergen Dr. O. Janssen, Wedel Dipl.-Ing. S. H. Kögler, Hamburg (Obmann)
Projektkoordination:	Dr. B.-R. Altmann / Dr. D. Mandak
DGMK-Fachgruppe:	Analytik
DGMK-Fachbereich:	Verarbeitung und Anwendung
Veröffentlichung:	Hamburg, Mai 1985



DGMK-Project 387

Determination of Polychlorinated Biphenyls (PCB) in lubricants

Abstract:

Two different methods for the determination of polychlorinated biphenyls (PCB) have been developed.

In the first method the determination of polychlorinated Biphenyls by means of gaschromatography and electron capture detection is described. The method has been checked by means of a round robin test.

The second method uses chlorine — determination to evaluate the PCB content. Interfering organochlorine compounds have to be destroyed by this method at first.

Length of report: 41 pag., 5 fig., 6 tab., 3 ref.
Duration of project: 1984–1985
Research Institute: Deutsche BP AG, Wedel
Institut für Forschung und Entwicklung
Authors: Dr.-Ing. Georg Albers
Dr. Wolfgang Garbe
Project Advisors: Frau Dipl.-Chem. E. Segeberg, Hamburg
Dr. K. Bernstorff, Hamburg
Dr. B. Dietzel, Bochum
Dr. J. C. Frohne, Gelsenkirchen
Dr. R. Galland, Salzbergen
Dr. O. Janssen, Wedel
Dipl.-Ing. S. H. Kägler, Hamburg (Chairman)
Project Coordination: Dr. B.-R. Altmann / Dr. D. Mandak
DGMK-Committee: Analysis
DGMK-Division: Processing and Application
Published: Hamburg, May 1985

UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
CLAUSTHAL

8524 800

Inhaltsverzeichnis

	Seite
I. Zusammenfassung / Summary	1
A. Einleitung	3
Teil I <u>Anreicherung und Bestimmung von PCB's in Ölproben mit gaschromatographischer Endbestimmung</u>	5
1. <u>Analysenvorschrift</u>	7
1.1 Probenvorbereitung	7
1.2 PCB-Abtrennung (Säulenchromatographie)	7
1.2.1 Reinigung über Fertigsäulen	7
1.2.2 Reinigung über TBA	8
1.2.3 Abtrennung der PCB's	8
1.3 PCB-Bestimmung	8
1.4 Auswertung	9
1.5 Bestimmungsgrenze	9
2. <u>Laborvergleich</u>	10
2.1 Teilnehmer des Laborvergleichs	10
2.2 Laborvergleichsproben	10
2.3 Auswertung und Diskussion des Laborvergleiches	10
2.4 Anhang	14
Teil II <u>Ermittlung des PCB-Chlorgehaltes in Ölproben nach vorheriger Abtrennung aller störenden chlorhaltigen Kohlenwasserstoffe</u>	29
1. <u>Methodenentwicklung</u>	31
1.1 Proben	31
1.2 Vorbereitende Arbeiten zur Erstellung einer Analysenvorschrift	32
1.2.1 Einfluß der Kochdauer und des Lösemittels auf die Verseifung	32
1.2.2 Einfluß der Lösemittel-Temperatur auf die Verseifungsreaktion	33
1.2.3 Verseifbarkeit der PCB's	34
1.2.4 Diskussion der Ergebnisse	35
2. <u>Analysenvorschrift</u>	39
2.1 Probenvorbereitung	39
2.2 Probenaufbereitung	39
2.3 Chlor-Bestimmung	40
2.4 Bestimmungsgrenze	40
B. <u>Literatur</u>	41

I. Zusammenfassung

Seit 1929 werden Polychlorierte Biphenyle als technische Produkte für die unterschiedlichsten industriellen Zwecke eingesetzt. In diesen technischen Produkten (Handelsnamen z.B. Clophen, Arochlor) werden Chlorgehalte von 21 bis 68 % gefunden. Es können bis zu 209 Isomeren auftreten.

PCB's sind in Abhängigkeit vom Chlorierungsgrad und von der Anordnung der Chloratome mehr oder weniger chemisch inert und biologisch nur schwer abbaubar. Außerdem können unter besonderen Bedingungen (Pyrolyse, Verbrennung) in geringen Mengen Dibenzofurane (PCDF) bzw. Dibenzodioxine (PCDD) gebildet werden.

Wegen der durch PCB's verursachten Umweltgefährdung ist es notwendig, den PCB-Gehalt auch in Ölproben zu bestimmen.

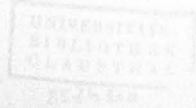
Es war das Ziel des vorliegenden DGMK-Forschungsberichtes, störungsfreie Prüfmethoden zu entwickeln, die

- a) die Identifizierung der einzelnen PCB-Isomere in Öl-Proben mittels Gaschromatographie und Elektroneneinfangdetektion (GC/ECD) und
- b) nach Abtrennung sämtlicher anderer chlorhaltiger Verbindungen aus Speziälschmierstoffen die Elementbestimmung des PCB-Chlor ermöglichen.

Zur Abtrennung störender chlorhaltiger und anderer Hetero-Verbindungen in Ölproben ist eine Vorbehandlung der Probe erforderlich. Die Quantifizierung von PCB's in Ölproben wird stark beeinflusst durch Chlorparaffine, geschwefelte Fettstoffe etc., die Spezialprodukten zugesetzt werden.

Bei der Entwicklung der Methoden beabsichtigte man nicht nur eine PCB-Gesamtbestimmung in Ölen, sondern eine Identifizierung der in der Probe vorliegenden Isomeren zu erarbeiten. Dazu wurde ein chromatographisches Verfahren mit einer ECD-Detektion entwickelt. Über 6 festgelegte Referenzsubstanzen mit unterschiedlichem Chlorierungsgrad (Ballschmitter PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-138, PCB-153, PCB-180) wird ausgewertet. Es werden die sechs Komponenten einzeln angegeben, wobei die Bestimmungsgrenze bei 0,1 mg/kg pro Referenzsubstanz liegt. Erforderlich ist dazu die Laborausstattung mit einem Gaschromatographen und ECD (Kosten: ca. 60 000 - 80 000,- DM). Hierbei ist eine Genehmigung für den Umgang mit radioaktiven Strahlern gemäß Paragraph 3 der Strahlenschutzverordnung erforderlich.

It is intended to develop the analytical methods described below as the basis of standardized test procedures (DIN 51 527 I1 and I2). The precisions will be determined by round robin tests.



Das 2. beschriebene Analysenverfahren ist weniger aufwendig (Ausbildungsstand, Geräteausstattung). Man kann eine Eingangskontrolle von Öl-Produkten mit normaler Geräteausstattung und einem vertretbaren Zeitaufwand durchführen. Die Bestimmungsgrenze für Chlor mittels Röntgenfluoreszenzspektroskopie (in Anlehnung an DIN 51 577 Teil 2 (1), jedoch mit externer Eichung) oder nach Wickbold in Anlehnung an EN 41 (2) liegt hier bei 5 mg/kg. Auf diese Weise hat man die Möglichkeit, eine Vorsortierung der Proben hinsichtlich des PCB-Gehaltes vorzunehmen, um dann zu entscheiden, ob eine Identifizierung der einzelnen PCB Isomere gemäß der 1. Methode notwendig ist.

Es wird angestrebt, die nachfolgend beschriebenen Methoden als Grundlage für Standardverfahren (DIN 51 527 T1 und T2) zu übernehmen und die Präzision über Ringversuche zu bestimmen.

SUMMARY

Since 1929, Polychlorinated Biphenyls (PCB) have been used as technical products in a great variety of different commercial uses. In these technical products (trademarks e.g. Clophen, Arochlor) the chlorine content varies between 21 % to 68 %. Up to 209 different isomers are possible.

According to their degree of chlorination and the position of the chlorine atoms in the molecule, PCB's are chemically inert and, therefore biological degradation is difficult. To some extent, under certain circumstances (pyrolysis, combustion), Dibenzofurane (PCDF) and Dibenzodioxin (PCDD) will be formed in small quantities.

According to the environmental risk potential of PCB's, it is necessary to determine the PCB content in lubricating oils.

It was the aim of this DGMK Research-Report to develop an analytical test method, free from the effect of interfering species, in order to:

- identify the single PCB-Isomeres in lubricating oils by gaschromatography and electroncapture dection (GC/ECD) and
- the elemental determination of chlorine only out of PCB's after separation of all non-PCB chlorine containing compounds out of special lubricating oils.

A pretreatment and clean-up step is necessary to separate interfering chlorinated and hetero compounds from the oil sample. The quantitative analysis of PCB's is strongly determined by chloroparaffines, sulfur containing greases etc. used in speciality products.

At the development of the analytical methods it was not only intended to determine the total amount of PCB in lubricating oils but also to identify the different isomeric species of the sample. Therefore a chromatographic method with ECD-detection has been developed. Using 6 special standards of different chlorine-substitution (Ballschmitter PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-138, PCB-153, PCB-180) the quantitative analysis can be achieved. This allows the content of the 6 isomeres in the sample to be reported separately. The detection limit for each standard was found to be 0.1 mg/kg. To do this analysis one needs expensive laboratory equipment for example a GC and ECD (investment: 60.000 to 80.000 DM). In addition in Germany a government allowance to use radioactive sources according to § 3 of the Strahlenschutzverordnung is necessary.

Besides this method, a screening test is often needed, in order to carry out a simple spot check of delivered oil products, using normal laboratory equipment. The detection limit of chlorine by means of x-ray fluorescence (according to DIN 51 577 T2 (1) but with external standards) or Wickbold burner according to EN 41 (2), was found to be 5 mg/kg. Therefore, such method also gives the possibility of separating PCB containing samples quite easily.

It is intended to adopt the analytical methods described below as the basis of standardized test procedures (DIN 51 527 T1 and T2). The precisions will be determined by round robin tests.

Since 1929, polychlorinated biphenyls (PCB) have been used as technical products in a great variety of industrial chemical uses. In these technical products, a mixture of different chlorinated biphenyls is contained. According to the chlorine content, they are divided into different groups. The possible number of isomers for a given number of chlorine atoms is given in the following table.

According to the degree of chlorination and the position of the chlorine atoms in the biphenyl, PCBs are chemically inert and therefore biologically stable. However, for some certain water-soluble biphenyls (pyrolytic PCBs), a certain degree of biodegradability has been observed. According to the degree of chlorination, PCBs will be formed in small quantities.

According to the present state of knowledge of PCBs, it is necessary to determine the PCB content in lubricating oils by means of a special method. It was the aim of this work to develop an analytical method, free from the effect of interfering species, in order to:

- 1) determine the single PCB-isomers in lubricating oils by means of gas chromatography and electroncapture detection (GC/EC) and
- 2) determine the chlorination of chlorine only out of PCB's after separation of all non-PCB chlorine containing compounds out of the oil sample.

A preliminary and clean-up step is necessary to separate interfering chlorinated and heavy compounds from the oil sample. The quantitative analysis of PCBs is carried out by means of gas chromatography, sulfur containing gases etc. used as carrier gases.

At the development of the analytical method it was not only intended to determine the total amount of PCB in lubricating oils but also to identify the different isomers of the sample. Therefore a chromatographic method with ECD-detection has been developed. Using 6 special standards of different chlorination (Bachmann's PCB-28, PCB-29, PCB-30, PCB-31, PCB-32, PCB-33, PCB-34, PCB-35, PCB-36, PCB-37, PCB-38, PCB-39, PCB-40, PCB-41, PCB-42, PCB-43, PCB-44, PCB-45, PCB-46, PCB-47, PCB-48, PCB-49, PCB-50, PCB-51, PCB-52, PCB-53, PCB-54, PCB-55, PCB-56, PCB-57, PCB-58, PCB-59, PCB-60, PCB-61, PCB-62, PCB-63, PCB-64, PCB-65, PCB-66, PCB-67, PCB-68, PCB-69, PCB-70, PCB-71, PCB-72, PCB-73, PCB-74, PCB-75, PCB-76, PCB-77, PCB-78, PCB-79, PCB-80, PCB-81, PCB-82, PCB-83, PCB-84, PCB-85, PCB-86, PCB-87, PCB-88, PCB-89, PCB-90, PCB-91, PCB-92, PCB-93, PCB-94, PCB-95, PCB-96, PCB-97, PCB-98, PCB-99, PCB-100). The quantitative analysis can be achieved. This allows the content of the 10 isomers in the sample to be reported separately. The detection limit for each standard was found to be 0.1 ng/g. To do this analysis one needs expensive laboratory equipment for example a GC and ECD (investment: 80.000 to 100.000 DM). In addition to Germany a government allowance to use radioactive sources according to 3 or 4 of the German nuclear law is necessary.

Besides this method, a screening test is often needed, in order to carry out a simple spot check of delivered oil products, using normal laboratory equipment. The detection limit of chlorine by means of x-ray fluorescence (according to DIN 51 577-1) but with external standards or Winkler's method (according to DIN 51 577-2) was found to be 2 mg/kg. Therefore, such method cannot according to DIN 51 577-1 and 577-2. The detection limit will be determined by found results.

It is intended to add the analytical methods described below as the basis of standardized test procedures (DIN 51 577-1 and 577-2). The procedures will be determined by found results.

A. Einleitung

Chemische Eigenschaften der Stoffklassen der PCB's

Polychlorierte Biphenyle sind Derivate des Biphenyls. Theoretisch sind 209 verschiedene Strukturisomere möglich.

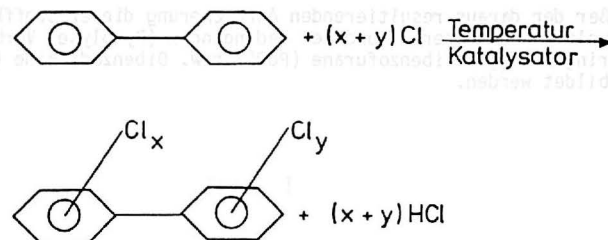


Abbildung 1 - Bildungsmechanismus der PCB's

In technischen Produkten (Handelsnamen: z.B. Clophen, Arochlor) liegen Gemische mit Chlorierungsgraden von 21 bis 68 % vor.

TABELLE 1 - Zusammensetzung von technischen PCB-Produkten

Komponente (Vol.-%)	Clophen-Typ				Anzahl mögl. Struktur- isomere
	A 30	A 40	A 50	A 60	
Mono -Chlorbiphenyl	2	1	0	0	3
Di -Chlorbiphenyl	20	2	1	1	12
Tri -Chlorbiphenyl	56	23	9	2	24
Tetra -Chlorbiphenyl	20	50	28	3	42
Penta -Chlorbiphenyl	2	19	44	20	46
Hexa -Chlorbiphenyl	1	4	16	43	42
Hepta -Chlorbiphenyl	0	1	2	25	24
Octa -Chlorbiphenyl	0	1	1	5	12
Nona -Chlorbiphenyl	0	0	0	1	3
Deca -Chlorbiphenyl	1
Chlorgehalt (Gew.-%)	42/43	48/49	54/55	59/60	209
Hauptkomponente	Tri- Tetra- Penta- Hexa- Chlorbiphenyl				

PCBs sind dünn- bis zähflüssige, farblose Flüssigkeiten. In Abhängigkeit vom Chlorierungsgrad sind sie gut in organischen Lösemitteln und Fetten, dagegen aber nicht in Wasser löslich.

PCB's sind in Abhängigkeit vom Chlorierungsgrad und von der Anordnung der Chloratome mehr oder weniger chemisch inert und biologisch nur schwer abbaubar.

Außer der daraus resultierenden Anreicherung dieser Stoffklasse in der Umwelt können unter besonderen Bedingungen (Pyrolyse, Verbrennung) in geringen Mengen Dibenzofurane (PCDF) bzw. Dibenzodioxine (PCDP) gebildet werden.



Abbildung 1 - Bildungsmechanismus der PCB's

In technischen Produkten (Handelsnamen: z.B. Clophen, Archlor) liegen Gemische mit Chlorierungsgraden von 2 bis 6 vor.

Tabelle 1 - Zusammensetzung von technischen PCB-Produkten

Anzahl mgl. Struktur- isomere	Chloren-Typ						Komponente (Vol.-%)
	A 60	A 50	A 40	A 30	A 20	A 10	
3	0	0	1	2	5	10	Mono-Chlorobiphenyl
12	1	1	2	5	10	15	Di-Chlorobiphenyl
24	2	2	3	5	10	15	Tri-Chlorobiphenyl
42	3	3	4	5	10	15	Tetra-Chlorobiphenyl
46	4	4	5	5	10	15	Penta-Chlorobiphenyl
46	4	4	5	5	10	15	Hexa-Chlorobiphenyl
24	2	2	3	5	10	15	Hepta-Chlorobiphenyl
12	1	1	2	5	10	15	Octa-Chlorobiphenyl
3	1	1	2	5	10	15	Nona-Chlorobiphenyl
1	1	1	2	5	10	15	Deca-Chlorobiphenyl
							Chlorgehalt (Gew.-%)
							Tri- Tetra- Penta- Hexa-
							Chlorobiphenyl

Analyseverfahren

Probenvorbereitung

Die zu untersuchende Öl-Probe wird homogenisiert, um eine repräsentative Probe zu erhalten. Emulsionen müssen entsprechend vorbereitet werden (zentrifugieren usw.), damit ausschließlich die organische Phase für die weitere Untersuchung eingesetzt werden kann. Ca. 1 g der Öl-Probe wird in 100 ml Hexan gelöst.

PCB-Abtrennung (Säulenchromatographie)

Zur Reinigung der Proben von insbesondere schwefelhaltigen und anderen störenden Verbindungen ist "Cl-n-up" notwendig. Zwei Methoden haben sich bewährt:

TEIL I

1.2.1 Reinigung über Fertigsäulen

ANREICHERUNG UND BESTIMMUNG VON PCB'S IN ÖLPROBEN

MIT GASCHROMATOGRAPHISCHER ENDBESTIMMUNG

Säulen zur Vortrennung: Fa. Baker Arosatic Sulfonic Acid 3 ml (Cat. No. 7090-3)
Silica Gel 3 ml (Cat. No. 7085-3)
Floresil 6 m HC (Cat. No. 7213-7)

Fa. ICT Sulfonic Acid (Cat. 6177303)
Silica (Cat. 601303)
Adapter für Säulen (Cat. 636001)

1. Analysenvorschrift

1.1 Probenvorbereitung

Die zu untersuchende Öl-Probe wird homogenisiert, um eine repräsentative Probe zu nehmen. Emulsionen müssen entsprechend vorbereitet werden (zentrifugieren usw.), damit ausschließlich die organische Phase für die weitere Untersuchung eingesetzt werden kann. Ca. 1 g der Öl-Probe wird in 100 ml Hexan gelöst.

1.2 PCB-Abtrennung (Säulenchromatographie)

Zur Reinigung der Proben von insbesondere schwefelhaltigen und anderen störenden Verbindungen ist ein "Clean-up" notwendig. Zwei Methoden haben sich bewährt:

1.2.1 Reinigung über Fertigsäulen

15 mg Öl als aliquoter Teil der Hexan-Lösung werden direkt auf die Fritte einer trockenen Benzolsulfonsäure-Trennsäule eingewogen (siehe unten). Zur Vermeidung von Kontaminationen wird diese Säule direkt (mittels eines speziellen Adapters) auf eine 3 ml Silicagel- oder Floresil-Säule gesetzt. Danach werden 0,5 ml Hexan auf die Probe gegeben. Man legt ggf. ein geringes Vakuum an und überführt so die Probe auf die Packung der ersten Säule. Nach ca. 30 sec wird die Probe zweimal mit jeweils 1 ml Hexan auf die untere Säule eluiert. Danach wird die obere Säule entfernt. Die weitere Reinigung erfolgt gem. 1.2.3.

Säulen zur Vortrennung: Fa. Baker Aromatic Sulfonic Acid 3 ml
(Cat. No. 7090-3)
Silica Gel 3 ml
(Cat. No. 7086-3)
Floresil 6 m HC
(Cat. No. 7213-7)

Fa. ICT Sulfonic Acid (Cat. 6177303)
Silica (Cat. 601303)
Adapter für Säulen (Cat. 636001)

1.3.2 GC/MS-Kopplung

In Sonderfällen, bei denen keine ausreichende Trennung der PCB-Peaks von störenden Komponenten erreicht werden kann, bietet sich die GC/MS-Kopplung an.

1.2.2 Reinigung über TBA

Schwefelhaltige Verbindungen können auch durch Behandeln mit Natriumsulfit und Tetrabutylammoniumhydrogensulfat (TBA) entfernt werden. Dazu wird ein aliquoter Teil der unter 1.1 vorbereiteten Probe (ca. 1 ml) mit 1 ml Isopropanol und 1 ml TBA-Reagenz (Zubereitung s. 1.7) ca. 1 Minute lang geschüttelt. Sollte sich der gebildete Niederschlag wieder lösen, wird mit Natriumsulfit in 0,5 g-Portionen versetzt, bis der Niederschlag verbleibt. Anschließend werden 5 ml Wasser hinzugefügt und nochmals für 2 Minuten geschüttelt. Danach wird die Hexan-Probe abgetrennt und mit Na₂SO₄ getrocknet.

Bereitung der TBA-Reagenz-Lösung

3,39 g Tetrabutylammoniumhydrogensulfat werden in 100 ml Wasser gelöst. Anschließend wird dreimal mit 20 ml Hexan zur Entfernung von Verunreinigungen extrahiert. Die wässrige Lösung wird mit Natriumsulfat (ca. 25 g) gesättigt und kann gemäß 1.2.2 eingesetzt werden. Die Lösung sollte nicht länger als 1 Monat aufbewahrt werden.

1.2.3 Abtrennung der PCB's

Die nach 1.2.1 bzw. 1.2.2 vorgereinigte Probe wird auf einer Silicagel- oder Floresil-Säule weiter aufgearbeitet. Die Silicagel-Säule wird dreimal mit jeweils 0,5 ml Hexan eluiert und in die Vorlage (ca. 5 ml Kölbchen) überführt. Die Floresil-Säule wird mit 7 ml i-Octan/Toluol (95/5) eluiert. Die Lösungsmittel-Mengen für die Elution sind anhand DGMK-Projekt 387 einer Ausbeutebestimmung mittels eines Kalibrierungsgemisches zu überprüfen. Für die Bestimmung wird die Probe, falls notwendig, z.B. durch Aufblasen von N₂ eingengt.

1.3 PCB-Bestimmung

Die Endbestimmung kann nach den folgenden Methoden durchgeführt werden:

1.3.1 GC mit ECD-Detektion

Nach DIN 51 405 oder DIN 38 407 F2 (M7/84).

GC-Säulen: Phase DB 1, DB 5, DB 17 bzw. andere Säulen, bei denen eine ausreichende Trennung der Standards von den übrigen Peaks gegeben ist. Es hat sich eine 30 m DB 5 Trennsäule der Fa. ICT Handels-GmbH, Antoniterstr. 36, 6230 Frankfurt 80, Tel. 069-303530, bewährt.

1.3.2 GC/MS-Kopplung

In Sonderfällen, bei denen keine ausreichende Trennung der PCB-Peaks von störenden Komponenten erreicht werden kann, bietet sich die GC/MS-Kopplung an.

1.4 Auswertung

Das System sollte mittels einer Dreipunktkalibrierung innerhalb des linearen Bereiches des ECD kalibriert werden. Die Kontrolle während der Analysen kann mit einer Einpunktkalibrierung durchgeführt werden.

Zur quantitativen Auswertung des Gaschromatogramms kann sowohl die Methode des externen als auch des internen Standards verwendet werden. Als geeignete interne Standards haben sich Decachlorbiphenyl und Jod-Brombenzol erwiesen. Der Blindwert wird nach 1.2 ohne Probe bestimmt. Zur Korrektur werden die auf eine angenommene Einwaage von 15 mg bezogenen Peakflächen des Blindwertes bei der Auswertung berücksichtigt. Bei Auswertung mit externem Standard ist die Wiederauffindungsrate anzugeben.

Über 6 festgelegte Referenzsubstanzen (Ballschmutter PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-138, PCB-153, PCB-180) wird ausgewertet. Es werden die sechs Komponenten einzeln angegeben.

Standards Promochem GmbH, Postfach 1246, 4230 Wesel, Tel. 0281-25257
PCB Standard solution set (DM 150,--)

1.5 Bestimmungsgrenze

0,1 mg/kg pro Referenzsubstanz.

Anmerkung:

Zur Vermeidung von Kontaminationen sollten nach Möglichkeit Glasgeräte verwendet werden.

Infolge der geringen Probenmenge ist nach der chromatographischen Trennung eine Chlor-Bestimmung zur Ermittlung des PCB-Gehaltes mittels Röntgenfluoreszenzspektroskopie oder Wickbold unwirtschaftlich.

Als Endbestimmung ist die GC-Analyse mit FID-Detektoren nicht geeignet, da eine Auftrennung der PCB-Peaks neben den Aromaten-Peaks nicht möglich ist.

2. Laborvergleich

2.1 Teilnehmer des Laborvergleiches

An dem Laborvergleich haben die Laboratorien folgender fünf Institutionen teilgenommen:

- Deutsche BP AG, Institut für Forschung und Entwicklung, Wedel
- Deutsche Shell AG, PAE-Labor, Hamburg
- Institut für naturwissenschaftliche Dienste GmbH (Natec), Hamburg
- Landesamt für Wasser und Abfall, NRW, Düsseldorf
- Technischer Überwachungsverein, Hannover.

Allen Teilnehmern sei an dieser Stelle für ihre aktive und intensive Mitarbeit gedankt.

Die Reihenfolge der Laboratorien im nachstehend angegebenen Anhang ist nicht identisch mit der obigen Aufzählung der Laboratorien.

2.2 Laborvergleichsproben

- Probe 1 Grundöl + 50 mg/kg PCB (je 25 mg/kg Clophen A 40 + A 60 1:1)
 Probe 2 Grundöl + 50 mg/kg PCB + 500 ppm Chlorparaffine
 (je 25 mg/kg Clophen A 40 + A 60 1:1)
 technisches Produkt mit 63 % Chlor).

Anmerkung: Probe 2 ist nur von vier Laboratorien vermessen worden.

2.3 Auswertung und Diskussion des Laborvergleiches

Als Analysenvorschrift wurde die unter Punkt 1 beschriebene Methode angewandt, wobei beim Reinigungsschritt hier von den fünf Laboratorien die käuflichen Fertigsäulen (s. Punkt 1.2.1) benutzt wurden.

Die Auswertung des Laborvergleiches erfolgte nach DIN 38 402 T42 (3). Dabei wurde nach den folgenden sechs Referenzsubstanzen einzeln ausgewertet:

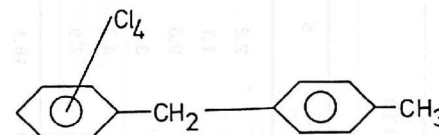
Ballschmitter	PCB- 28	PCB- 52
	PCB-101	PCB-138
	PCB-153	PCB-180.

Es ergeben sich für die Proben 1 und 2 die im Anhang einzeln dargestellten Ergebnisse.

Eine zusammenfassende Übersicht ist in den nachfolgenden Tabellen 2 und 3 wiedergegeben.

Aus den dargestellten Werten ist erkennbar, daß der Laborvergleich bei nur 5 Teilnehmern und zwei untersuchten Ölproben zu guten Ergebnissen führte, wie der Vergleichsvariationskoeffizient zeigt. So liegt der mittlere Vergleichsvariationskoeffizient für die Probe 1 bei 32,2 % und für die Probe 2 bei 25,5 %. Vor allem konnte gezeigt werden, daß durch die angegebene Arbeitsanweisung Chlorparaffine selbst in zehnfachem Überschuß nicht störte. Die Bestimmungsgrenze der einzelnen Referenzsubstanzen wurde mit je 0,1 mg/kg ermittelt.

Es wurde jedoch gefunden, daß PCB-ähnliche Moleküle, wie z.B.



Tetrachlorobenzyltoluole in dem Chromatogramm einzelne PCB-Peaks überlagern können. So wurden z.B. 10 Hauptpeaks in einem engen Bereich des Chromatogramms beobachtet, die in den Endbereich der Clophen A 40 und den Anfangsbereich der Clophen A 60 Peaks fallen können. In diesem Bereich liegt der Ballschmitter-Standard PCB 153.

Besonderes Augenmerk ist außerdem auf die Bestimmung des PCB 28 zu richten, da es hier zu einer Überlagerung zweier benachbarter Peaks (PCB 28/PCB 31) kommen kann.

TABELLE 2 - Zusammenstellung der Laborvergleichsergebnisse für die Probe 1 in (mg/kg)

Probe 1

PCB / Labor-Nr.	1	2	3	4	5	Vergleichsvariationskoeffizient
28	1.09	1.3	0.1	1.8 / 1.5	2.2	61.2
52	2.38	1.1	1.4	2.0 / 1.8	1.1	35.3
101	2.02	1.5	1.6	2.0 / 1.5	2.8	27.0
138	2.48	2.5	1.5	2.9 / 2.8	3.4	27.2
153	2.25	1.8	2.6	3.0 / 2.7	4.7	19.2
180	0.94	1.5	1.6	1.5 / 1.4	1.9	23.5
Summe	11.16	9.70	8.80	13.20 / 11.70	16.1	24.5

- 12 -

TABELLE 3 - Zusammenstellung der Laborvergleichsergebnisse für die Probe 2 in (mg/kg)

Probe 2

PCB / Labor-Nr.	1	2	3	4	Vergleichsvariationskoeffizient
28	1.04	1.4	0.1	1.6 / 1.5	63.7
52	2.19	1.2	1.4	1.9 / 1.7	26.7
101	1.99	1.4	1.6	1.8 / 1.6	14.7
138	2.27	2.5	1.5	2.6 / 2.7	22.9
153	2.20	1.7	2.5	2.8 / 2.8	20.4
180	1.01	1.6	1.7	1.6 / 1.5	4.7
Summe	10.7	9.8	8.7	12.30 / 11.80	13.7

- 13 -

2.4 Anhang

Auswertung des Laborvergleichs

Bemerkung:

KI Anzahl der Meßwerte

XQI Mittelwert der einzelnen Meßwerte

SI Standardabweichung für die Berechnung von XQI

PG Prüfgröße für Ausreißertest nach Grubbs (DIN 38 402 T2)

XQ Mittelwert über die Laboratorien

XQ* Mittelwert über die Laboratorien nach der Ausreißereliminierung

SSI bzw. SSI* Standardabweichung für die Berechnung XQ bzw. XQ*

Auswertung nach DIN 38 402 T42

04-Jan-84

Labor	Einzelwerte [mg/kg]				Laborkenndaten				Grubbs	XQI	XQI*
	I	II	III	IV	SI	PG	Grubbs	XQI			
1	1,090				1,090	0,2292	1,671	1,090	1,090		
2	1,300				1,300	0,0412	1,671	1,300	1,300		
3	0,100				0,100	1,5643	1,671	0,100	0,100		
4	1,800	1,500			1,650	0,2121	1,671	1,650	1,650		
5	2,200				2,200	1,2903	1,671	2,200	2,200		

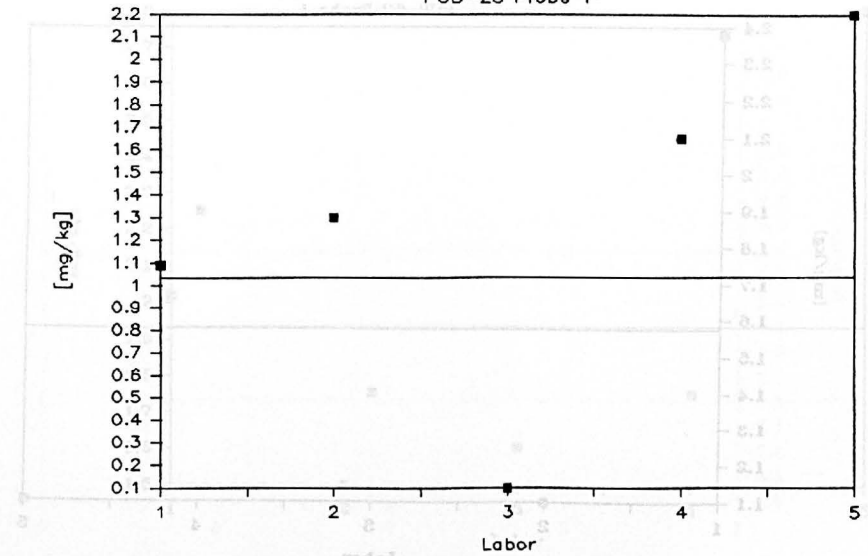
Anzahl der Labors	5	Mit Ausreisser		Ohne Ausreisser	
Ausreisser	0	XQ = 1,268		XQ* = 1,268	
		SSI = 0,776447		SSI* = 0,776447	

Endkenndaten:

Thema	: PCB 28 Probe 1
Anzahl der Labors	: 5
Anzahl der Ausreisser	: 0
Prozent relativ d. Ausreisser	: 0,0%
Sollwert	: ****
Besamtmittelwert	: 1,268
Wiederfindungsrate	: NA
Vergleichsstandardabweichung	: 0,776447
Vergleichsvariationskoeffizient	: 61,2%
Freiheitsg.d.Vergleichsstdabw.	: 4

Auswertung

PCB-28 Probe 1



Auswertung nach DIN 38 402 T42

04-Jan-84

Labor	Einzelwerte (mg/kg) Laborkenndaten									
	I	II	III	IV	VI	SI	PG	Grubbs	XQI	XQI*
1	2.380					1	1.4466	1.671	2.380	2.380
2	1.100					1	0.8565	1.671	1.100	1.100
3	1.400					1	0.3167	1.671	1.400	1.400
4	2.000	1.800			2	1.900	0.1414	0.5830	1.671	1.900
5	1.100				1	1.100		0.8565	1.671	1.100

Anzahl der Labors 5
Ausreisser 0

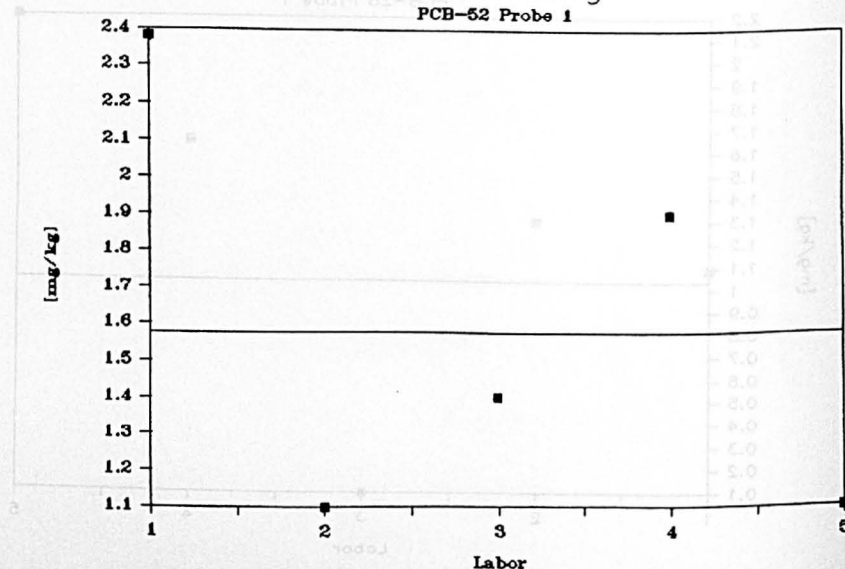
Mit Ausreisser
XQ = 1.576
SSI = 0.555769

Ohne Ausreisser
XQ* = 1.576
SSI* = 0.555769

Endkenndaten:

Thema : PCB 52 Probe 1
Anzahl der Labors : 5
Anzahl der Ausreisser : 0
Prozent relativ d. Ausreisser : 0.0%
Sollwert : ****
Gesamtmittelwert : 1.576
Wiederfindungsrate : NA
Vergleichsstandardabweichung : 0.555769
Vergleichsvariationskoeffizient : 35.3%
Freiheitsg.d.Vergleichsstdabw. : 4

Auswertung PCB-52 Probe 1



Auswertung nach DIN 38 402 T42

04-Jan-84

Labor	Einzelwerte (mg/kg) Laborkenndaten									
	I	II	III	IV	VI	SI	PG	Grubbs	XQI	XQI*
1	2.020					1	0.1647	1.671	2.020	2.020
2	1.500					1	0.8310	1.671	1.500	1.500
3	1.600					1	0.8395	1.671	1.600	1.600
4	2.000	1.500			2	1.750	0.3536	0.3523	1.671	1.750
5	2.300				1	2.300		1.5581	1.671	2.300

Anzahl der Labors 5
Ausreisser 0

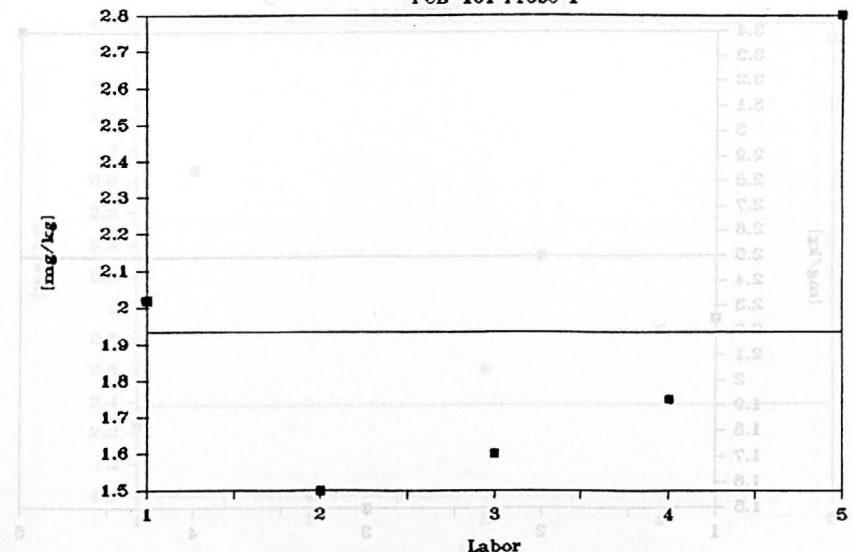
Mit Ausreisser
XQ = 1.934
SSI = 0.522283

Ohne Ausreisser
XQ* = 1.934
SSI* = 0.522283

Endkenndaten:

Thema : PCB 101 Probe 1
Anzahl der Labors : 5
Anzahl der Ausreisser : 0
Prozent relativ d. Ausreisser : 0.0%
Sollwert : ****
Gesamtmittelwert : 1.934
Wiederfindungsrate : NA
Vergleichsstandardabweichung : 0.522283
Vergleichsvariationskoeffizient : 27.0%
Freiheitsg.d.Vergleichsstdabw. : 4

Auswertung PCB-101 Probe 1



Auswertung nach DIN 38 402 T42

04-Jan-84

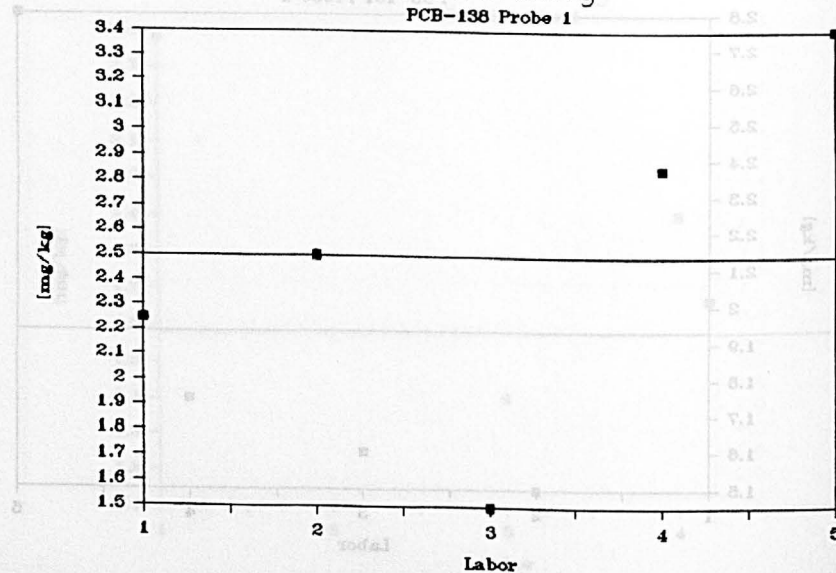
Labor	Einzelwerte [mg/kg] Laborkenndaten									
	I	II	KI	XQI	SI	PG	Grubbs	XQI	XQI*	
1	2.248			2.248		0.3562	1.671	2.248	2.248	
2	2.500			2.500		0.0006	1.671	2.500	2.500	
3	1.500			1.500		1.415	1.671	1.500	1.500	
4	2.900	2.800		2	2.850	0.0707	1.671	2.850	2.850	
5	3.400			3.400		1.2746	1.671	3.400	3.400	

Anzahl der Labors	5	Mit Ausreisser		Ohne Ausreisser	
Ausreisser	0	XQ = 2.4996		XQ* = 2.4996	
		SSI = 0.706399		SSI* = 0.706399	

Endkenndaten:

Thema	: PCB 138 Probe 1
Anzahl der Labors	: 5
Anzahl der Ausreisser	: 0
Prozent relativ d. Ausreisser	: 0.0%
Sollwert	: ****
Gesamtmittelwert	: 2.4996
Wiederfindungsrate	: NA
Vergleichsstandardabweichung	: 0.706399
Vergleichsvariationskoeffizient	: 28.3%
Freiheitsg.d.Vergleichsstdabw.	: 4

Auswertung PCB-138 Probe 1



Auswertung nach DIN 38 402 T42

04-Jan-84

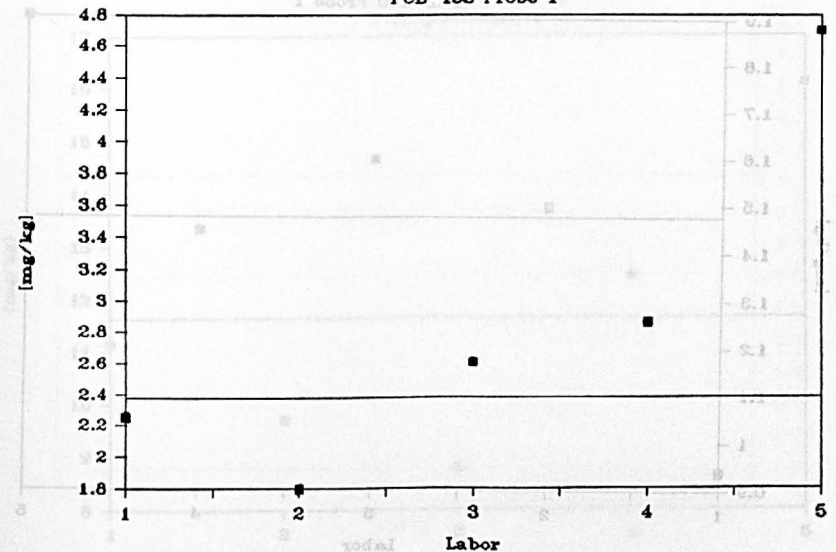
Labor	Einzelwerte [mg/kg] Laborkenndaten									
	I	II	KI	XQI	SI	PG	Grubbs	XQI	XQI*	
1	2.250			2.250		0.5305	1.671	2.250	2.250	
2	1.800			1.800		0.9352	1.671	1.800	1.800	
3	2.600			2.600		0.2158	1.671	2.600	2.600	
4	3.000	2.700		2	2.850	0.2121	1.671	2.850	2.850	
5	4.700			4.700		1.6725	1.671	NA	NA	

Anzahl der Labors	5	Mit Ausreisser		Ohne Ausreisser	
Ausreisser	1	XQ = 2.84		XQ* = 2.375	
		SSI = 1.112092		SSI* = 0.455521	

Endkenndaten:

Thema	: PCB 153 Probe 1
Anzahl der Labors	: 5
Anzahl der Ausreisser	: 1
Prozent relativ d. Ausreisser	: 20.0%
Sollwert	: ****
Gesamtmittelwert	: 2.375
Wiederfindungsrate	: NA
Vergleichsstandardabweichung	: 0.455521
Vergleichsvariationskoeffizient	: 19.2%
Freiheitsg.d.Vergleichsstdabw.	: 4

Auswertung PCB-153 Probe 1



Auswertung nach DIN 38 402 T42

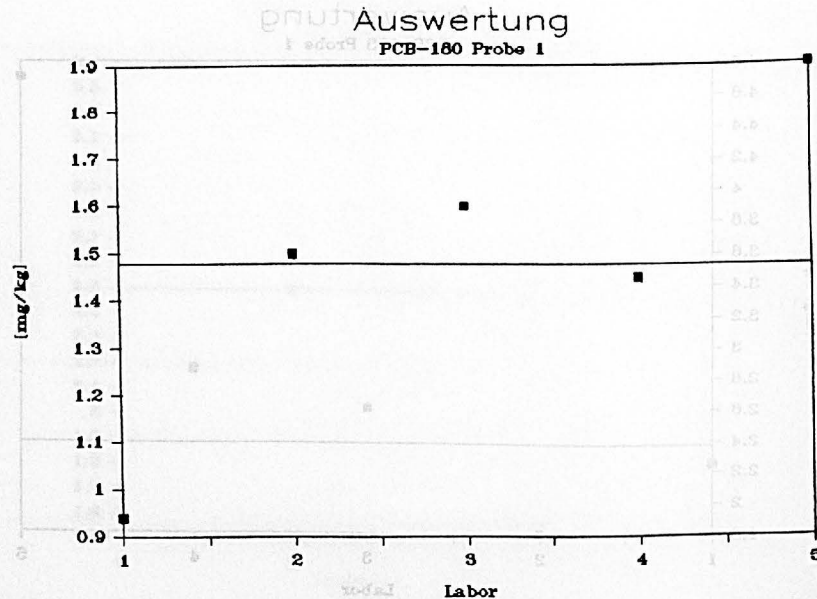
04-Jan-84

Labor	Einzelwerte [mg/kg] Laborkennndaten									
	I	II	KI	XQI	SI	PG	Grubbs	XQI	XQI*	
001.1	0.940			1	0.940		1.5472	1.671	0.940	
002.1	1.500			1	1.500		0.0633	1.571	1.500	
003.1	1.600			1	1.600		0.3508	1.671	1.600	
004.1	1.500	1.400		2	1.450	0.0707	0.0805	1.671	1.450	
005.1	1.900			1	1.900		1.2136	1.571	1.900	

Anzahl der Labors	5	Mit Ausreisser	Ohne Ausreisser
Ausreisser	0	XQ = 1.478	XQ* = 1.478
		SSI = 0.347735	SSI* = 0.347735

Endkenndaten:

Thema	: PCB 180 Probe 1
Anzahl der Labors	: 5
Anzahl der Ausreisser	: 0
Prozent relativ d. Ausreisser	: 0.0%
Soilwert	: ****
Gesamtmittelwert	: 1.478
Wiederfindungsrate	: NA
Vergleichsstandardabweichung	: 0.347735
Vergleichsvariationskoeffizient	: 23.52
Freiheitstg.d.Vergleichsstdabw.	: 4



Auswertung nach DIN 38 402 T42

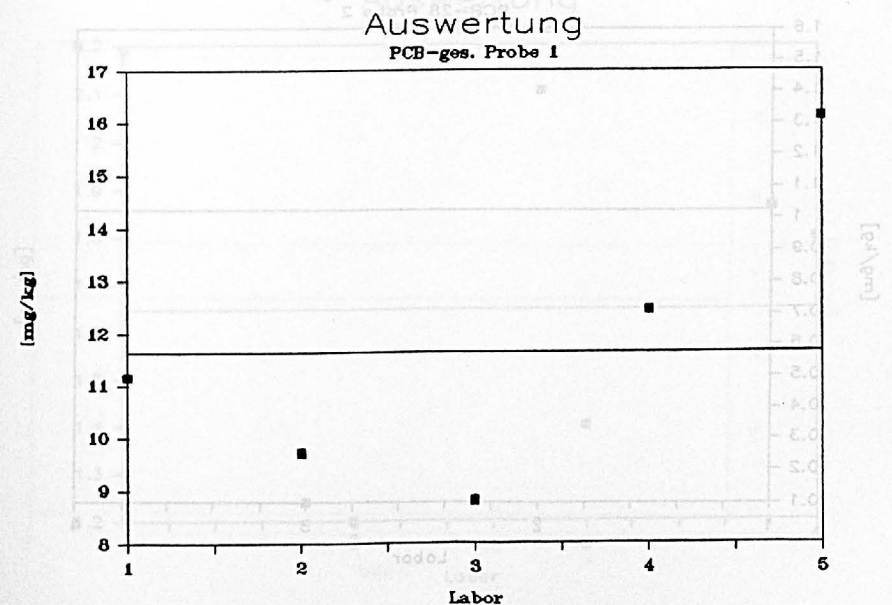
04-Jan-84

Labor	Einzelwerte [mg/kg] Laborkennzahlen									
	I	II	KI	XQI	SI	PG	Grubbs	XQI	XQI*	
001.0	11.160			1	11.160		0.1688	1.671	11.160	
002.1	9.700			1	9.700		0.6802	1.671	9.700	
003.1	8.800			1	8.800		0.9954	1.671	8.800	
004.1	13.200	11.700		2	12.450	1.0607	0.2830	1.671	12.450	
005.1	16.100			1	16.100		1.5614	1.671	16.100	

Anzahl der Labors	5	Mit Ausreisser	Ohne Ausreisser
Ausreisser	0	XQ = 11.642	XQ* = 11.642
		SSI = 2.855139	SSI* = 2.855139

Endkenndaten:

Thema	: PCB ges. Probe 1
Anzahl der Labors	: 5
Anzahl der Ausreisser	: 0
Prozent relativ d. Ausreisser	: 0.0%
Soilwert	: ****
Gesamtmittelwert	: 11.642
Wiederfindungsrate	: NA
Vergleichsstandardabweichung	: 2.855139
Vergleichsvariationskoeffizient	: 24.5%
Freiheitstg.d.Vergleichsstdabw.	: 4



Auswertung nach DIN 38 402 T42

04-Jan-84

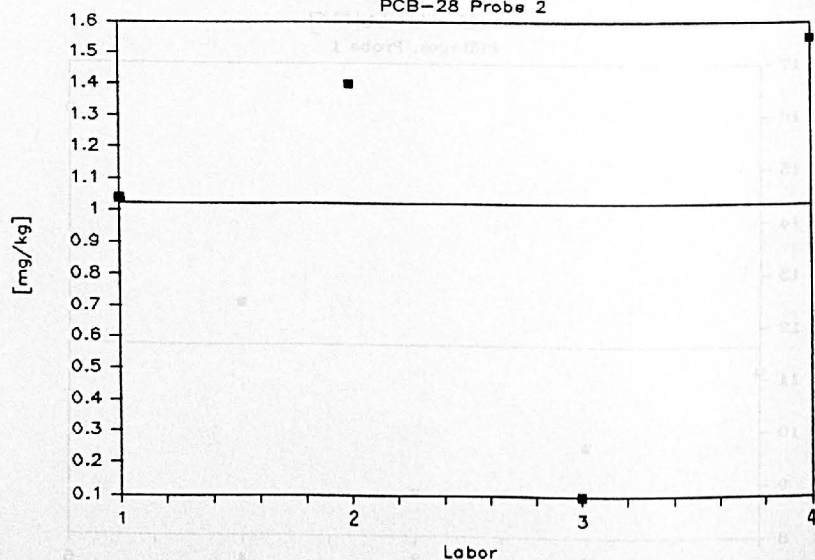
Labor	Einzelwerte [mg/kg] Laborkennndaten									
	I	II	KI	XQI	SI	PG	Grubbs	XQI	XQI*	
1	1.040			1.040		0.0269	1.463	1.040	1.040	
2	1.400			1.400		0.5797	1.463	1.400	1.400	
3	0.100			0.100		1.4167	1.463	0.100	0.100	
4	1.600	1.500		2.150	0.0707	0.8101	1.463	1.550	1.550	

Anzahl der Labors	4	Mit Ausreisser	Ohne Ausreisser
Ausreisser	0	XQ = 1.0225	XQ* = 1.0225
		SSI = 0.651172	SSI* = 0.551172

Endkenndaten:

Thema	: PCB 28 Probe 2
Anzahl der Labors	: 4
Anzahl der Ausreisser	: 0
Prozent relativ d. Ausreisser	: 0.0%
Sollwert	: ****
Gesamtmittelwert	: 1.0225
Wiederfindungsrate	: NA
Vergleichsstandardabweichung	: 0.651172
Vergleichsvariationskoeffizient	: 63.7%
Freiheitsg.d. Vergleichsstdabw.	: 3

Auswertung
PCB-28 Probe 2



Auswertung nach DIN 38 402 T42

04-Jan-84

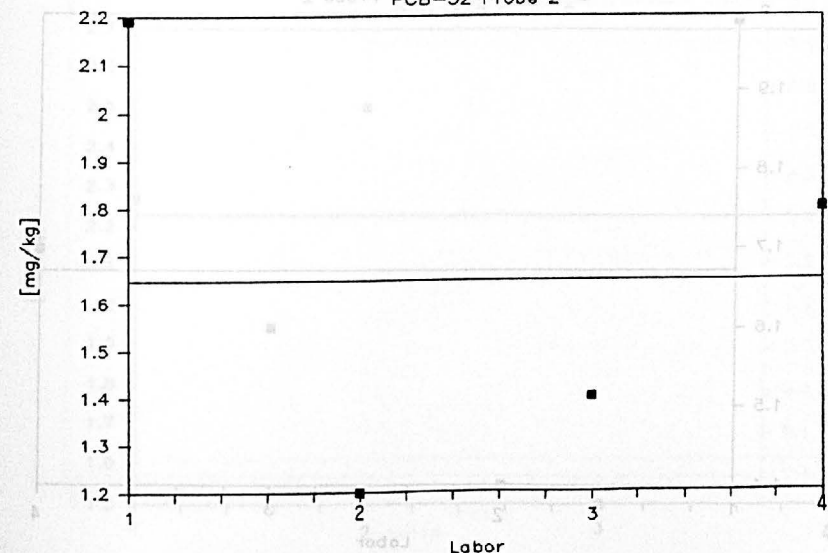
Labor	Einzelwerte [mg/kg] Laborkenndaten								
	I	II	KI	XQI	SI	PG	Grubbs	XQI	XQI*
1	2.190			2.190		1.2748	1.463	2.190	2.190
2	1.200			1.200		1.0180	1.463	1.200	1.200
3	1.400			1.400		0.5633	1.463	1.400	1.400
4	1.900	1.700		2.180	0.1414	0.3471	1.463	1.800	1.900

Anzahl der Labors	4	Mit Ausreisser	Ohne Ausreisser
Ausreisser	0	XQ = 1.6475	XQ* = 1.6475
		SSI = 0.439346	SSI* = 0.439346

Endkenndaten:

Thema	: PCB 52 Probe 2
Anzahl der Labors	: 4
Anzahl der Ausreisser	: 0
Prozent relativ d. Ausreisser	: 0.0%
Sollwert	: ****
Gesamtmittelwert	: 1.6475
Wiederfindungsrate	: NA
Vergleichsstandardabweichung	: 0.439346
Vergleichsvariationskoeffizient	: 26.7%
Freiheitsg.d. Vergleichsstdabw.	: 3

Auswertung
PCB-52 Probe 2



Auswertung nach DIN 38 402 T42

04-Jan-84

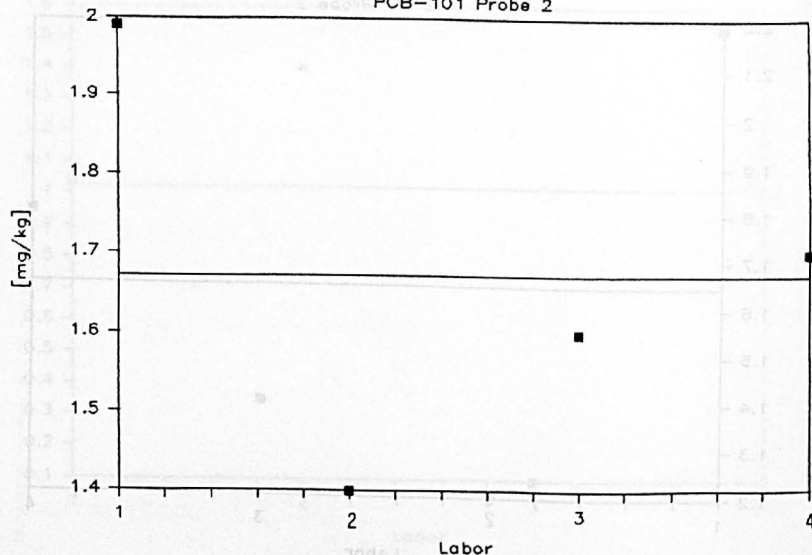
Labor	Einzelwerte [mg/kg] Laborkennzahlen								
	I	II	KI	XQI	SI	PG	Grubbs	XQI	XQI*
1	1.990			1.990		1.2923	1.463	1.990	1.990
2	1.400			1.400		1.1092	1.463	1.400	1.400
3	1.600			1.600		0.2951	1.463	1.600	1.600
4	1.800	1.600		2.700	0.1414	0.1119	1.463	1.700	1.700

Anzahl der Labors	4	Mit Ausreisser	Ohne Ausreisser
Ausreisser	0	XQ = 1.6725	XQ* = 1.6725
		SSI = 0.245679	SSI* = 0.245679

Endkennzahlen:

Thema	: PCB 101 Probe 2
Anzahl der Labors	: 4
Anzahl der Ausreisser	: 0
Prozent relativ d. Ausreisser	: 0.0%
Sollwert	: ****
Gesamtmittelwert	: 1.6725
Wiederfindungsrate	: NA
Vergleichsstandardabweichung	: 0.245679
Vergleichsvariationskoeffizient	: 14.7%
Freiheitsg.d.Vergleichsstdabw.	: 3

Auswertung
PCB-101 Probe 2



Auswertung nach DIN 38 402 T42

04-Jan-84

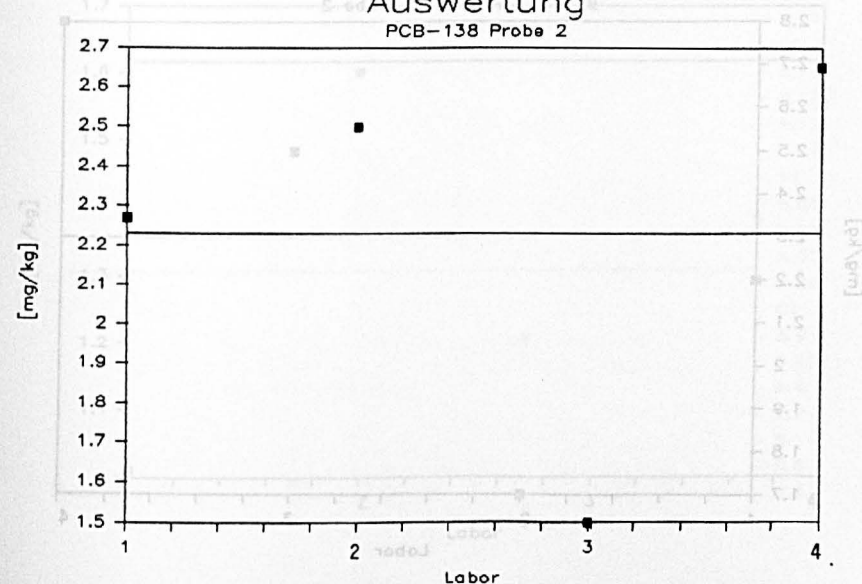
Labor	Einzelwerte [mg/kg] Laborkennzahlen									
	I	II	KI	XQI	SI	PG	Grubbs	XQI	XQI*	
1	2.270			2.270		0.0783	1.463	2.270	2.270	
2	2.500			2.500		0.5282	1.463	2.500	2.500	
3	1.500			1.500		1.4282	1.463	1.500	1.500	
4	2.600	2.700		2.650	0.0707	0.8217	1.463	2.650	2.650	

Anzahl der Labors	4	Mit Ausreisser	Ohne Ausreisser
Ausreisser	0	XQ = 2.23	XQ* = 2.23
		SSI = 0.511142	SSI* = 0.511142

Endkennzahlen:

Thema	: PCB 138 Probe 2
Anzahl der Labors	: 4
Anzahl der Ausreisser	: 0
Prozent relativ d. Ausreisser	: 0.0%
Sollwert	: ****
Gesamtmittelwert	: 2.23
Wiederfindungsrate	: NA
Vergleichsstandardabweichung	: 0.511142
Vergleichsvariationskoeffizient	: 22.9%
Freiheitsg.d.Vergleichsstdabw.	: 3

Auswertung
PCB-138 Probe 2



Auswertung nach DIN 38 402 T42

04-Jan-84

Labor	Einzelwerte [mg/kg] Laborkennndaten								
	I	II	KI	XQI	SI	PG	Grubbs	XQI	XQI*
1	2.200			2.200		0.2132	1.463	2.200	2.200
2	1.700			1.700		1.2792	1.463	1.700	1.700
3	2.500			2.500		0.4264	1.463	2.500	2.500
4	2.800	2.800		2.800	ERR	1.0660	1.463	2.800	2.800

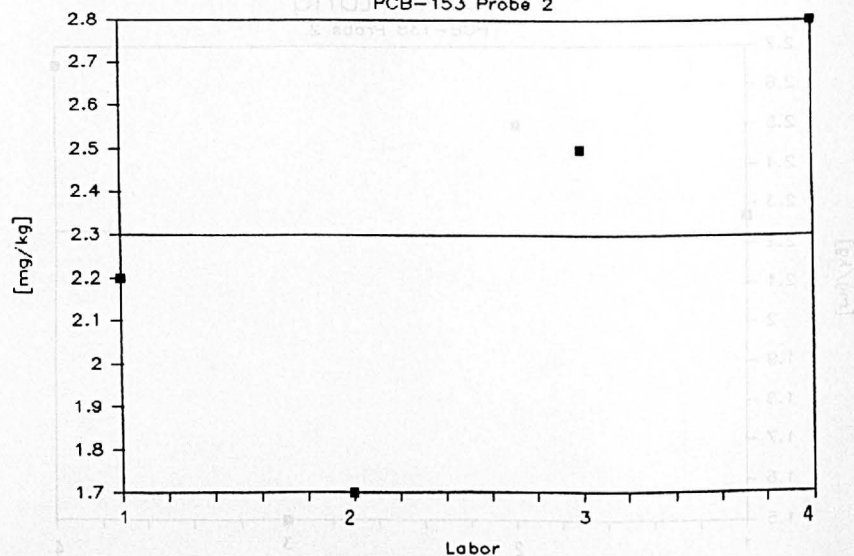
Anzahl der Labors	4	Mit Ausreisser	Ohne Ausreisser
Ausreisser	0	XQ = 2.3 SSI = 0.469041	XQ* = 2.3 SSI* = 0.469041

Endkennndaten:

Thema	: PCB 153 Probe 2
Anzahl der Labors	: 4
Anzahl der Ausreisser	: 0
Prozent relativ d. Ausreisser	: 0.0%
Sollwert	: ****
Gesamtmittelwert	: 2.3
Wiederfindungsrate	: NA
Vergleichsstandardabweichung	: 0.469041
Vergleichsvariationskoeffizient	: 20.4%
Freiheitstg.d.Vergleichsstdabw.	: 3

Auswertung

PCB-153 Probe 2



Auswertung nach DIN 38 402 T42

04-Jan-84

Labor		Einzelwerte [mg/kg] Laborkennndaten							
I	II	KI	XQI	SI	PG	Grubbs	XQI	XQI*	
1	1.010		1	1.010		1.4693	1.463	NA	
2	1.600		1	1.600		0.4359	1.463	1.600	
3	1.700		1	1.700		0.7589	1.463	1.700	
4	1.600	1.500	2	1.550	0.0707	0.2745	1.463	1.550	

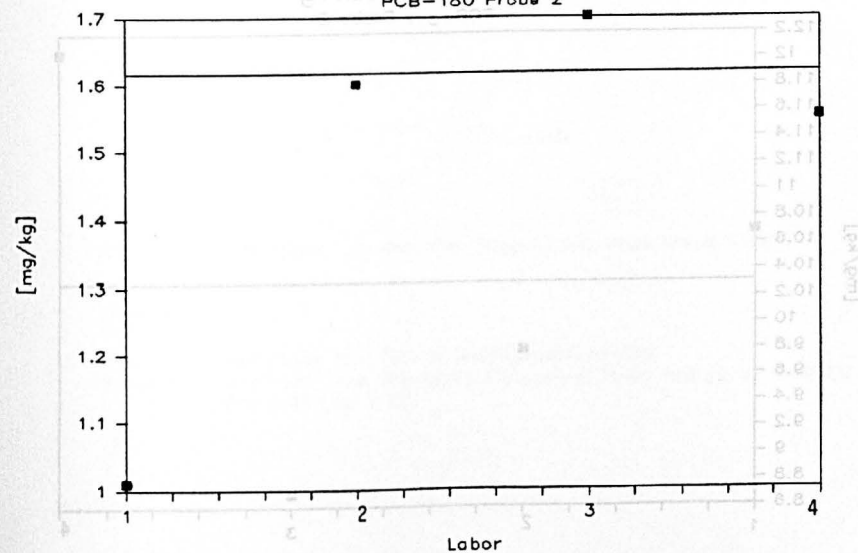
Anzahl der Labors	4	Mit Ausreisser	Ohne Ausreisser
Ausreisser	1	XQ = 1.465 SSI = 0.309677	XQ* = 1.616566 SSI* = 0.075376

Endkennndaten:

Thema	: PCB 180 Probe 2
Anzahl der Labors	: 4
Anzahl der Ausreisser	: 1
Prozent relativ d. Ausreisser	: 25.0%
Sollwert	: ****
Gesamtmittelwert	: 1.616566
Wiederfindungsrate	: NA
Vergleichsstandardabweichung	: 0.076376
Vergleichsvariationskoeffizient	: 4.7%
Freiheitstg.d.Vergleichsstdabw.	: 3

Auswertung

PCB-180 Probe 2



Auswertung nach DIN 38 402 T42

04-Jan-84

Labor	Einzelwerte [mg/kg] Laborkenndaten									
	I	II	KI	XQ1	SI	PG	Grubbs	XQ1	XQ1*	
1	10.700			10.700		0.2733	1.463	10.700	10.700	
2	9.800			9.800		0.3614	1.463	9.800	9.800	
3	8.700			8.700		1.1372	1.463	8.700	8.700	
4	12.300	11.800		12.050	0.3536	1.2253	1.463	12.050	12.050	

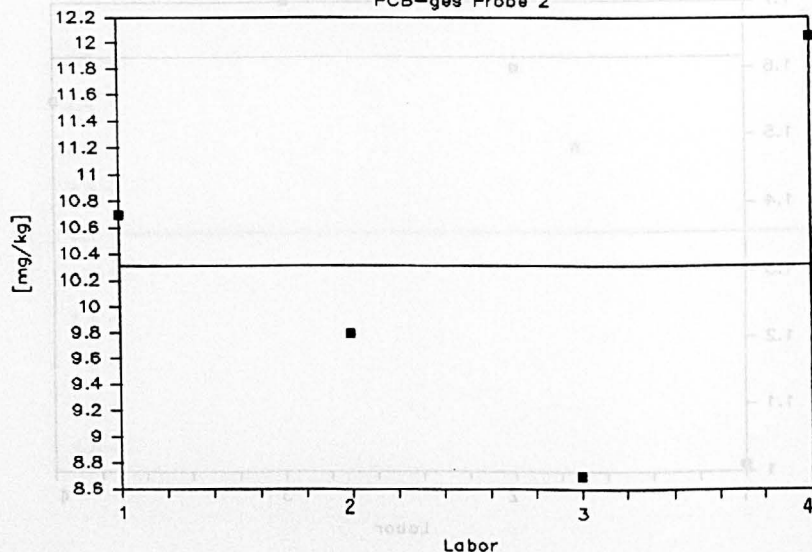
Anzahl der Labors	4	Mit Ausreisser	XQ = 10.3125	Ohne Ausreisser	XQ* = 10.3125
Ausreisser	0	SSI = 1.417965		SSI* = 1.417965	

Endkenndaten:

Thema	: PCB ges. Probe 2
Anzahl der Labors	: 4
Anzahl der Ausreisser	: 0
Prozent relativ d. Ausreisser	: 0.0%
Sollwert	: ****
Gesamtwert	: 10.3125
Wiederfindungsrate	: NA
Vergleichsstandardabweichung	: 1.417965
Vergleichsvariationskoeffizient	: 13.7%
Freiheitsg.d.Vergleichsstdabw.	: 3

Auswertung

PCB-ges Probe 2



Methodenentwicklung

Als Analysenvorschrift wurde die unter Punkt 2 beschriebene Methode entwickelt. Diese Methode dient dazu, über eine PCB-Chlorbestimmung einen Anhaltspunkt für den tatsächlichen PCB-Gehalt zu bekommen. Für eine grobe Abschätzung wird ein mittlerer Chlorierungsgrad von 50 % zugrundegelegt, so daß die nach dieser Methode ermittelten Chlorgehalte mit einem Faktor von ca. 2 multipliziert werden müssen, um einen Anhaltspunkt für den tatsächlichen PCB-Gehalt zu erhalten. Die störenden Halogenkohlenwasserstoffe abzutrennen, wurde eine Versäufungsreaktion mit Kalilauge (KOH) ausgewählt. Es war zu beachten, daß dabei keine Reaktion zwischen der PCB's und der Kalilauge unter Bildung von Kaliumphenolat (KOP) zu erwarten ist (Abb. 2).

ENTWICKLUNG EINER ANALYSENMETHODE ZUR ERMITTLUNG

DES PCB-GEHALTES IN ÖLPROBEN DURCH EINE ELEMENT-

BESTIMMUNG BEI VORHERIGER ABTRENNUNG ALLER

STÖRENDE CHLORHALTIGEN VERBINDUNGEN

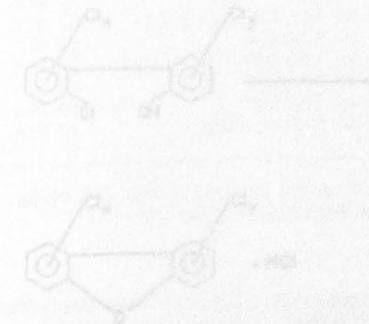


Abb. 2 : Bildungsmechanismus der Polychlorbiphenyle (PCBP)

3.1 Proben

- Probe 3 Neutralöl mit 459 mg Chlorparaffinen/kg
- Probe 4 Neutralöl mit 649 mg/kg Chlorparaffinen und je 30,8 mg/kg PCB A 40 und A 50.

1.2 Methodenentwicklung

- 2) Als Analysenvorschrift wurde die unter Punkt 2 beschriebene Methode entwickelt. Diese Methode dient dazu, über eine PCB-Chlorbestimmung einen Anhaltspunkt für den tatsächlichen PCB-Gehalt zu bekommen. Für eine grobe Abschätzung wird ein mittlerer Chlorierungsgrad von 50 % zugrundegelegt, so daß die nach dieser Methode ermittelten Chlorgehalte mit einem Faktor von ca. 2 multipliziert werden müssen, um einen Anhaltspunkt für den PCB-Gehalt der Ölprobe zu erhalten. Um die störenden Halogenkohlenwasserstoffe abzutrennen, wurde eine Verseifungsreaktion mit Kalilauge (KOH) ausgewählt. Es war zu beachten, daß dabei keine Reaktion zwischen den PCB's und der Kalilauge unter Bildung von polychlorierten Dibenzofuranen (PCDF) erfolgte (s. Abb. 2).

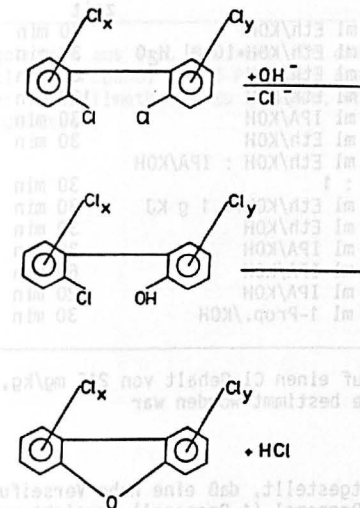


Abb. 2 : Bildungsmechanismus der Polychlordibenzofurane (PCDF)

1.1 Proben

- Probe 3 Neutralöl mit 459 mg Chlorparaffinen/kg
 Probe 4 Neutralöl mit 649 mg/kg Chlorparaffinen und je 30,8 mg/kg PCB A 40 und A 60.

1.2 Vorbereitende Arbeiten zur Erstellung einer Analysenvorschrift

Zur Erstellung der Analysenvorschrift mußten einzelne Faktoren (s. Punkt 1.2.1 bis 1.2.3) ermittelt werden.

1.2.1 Einfluß der Kochdauer und des Lösemittels auf die Verseifung

In der nachfolgenden Tabelle 4 sind alle Ergebnisse für die Probe 6 zusammengestellt. (Cl-Bestimmung mittels Wickbold EN 41).

TABELLE 4 - Einfluß der Kochdauer auf die Verseifungsreaktion

Probe 3	Reaktions- zeit	Cl (mg/kg)	Ausbeute*
5 g Öl + 75 ml Eth/KOH	30 min	46	81,3 %
5 g Öl + 75 ml Eth/KOH+10 ml H ₂ O	30 min	44	82,2 %
5 g Öl + 75 ml Eth/KOH	60 min	32	87,0 %
5 g Öl + 75 ml Eth/KOH	120 min	29	88,2 %
5 g Öl + 75 ml IPA/KOH	30 min	25	89,9 %
5 g Öl + 75 ml Eth/KOH	30 min	37	85,0 %
5 g Öl + 75 ml Eth/KOH : IPA/KOH 1 : 1	30 min	31	87,4 %
5 g Öl + 75 ml Eth/KOH+0,1 g KJ	30 min	38	84,6 %
5 g Öl + 150 ml Eth/KOH	30 min	34	86,2 %
5 g Öl + 75 ml IPA/KOH	30 min	18	92,7 %
5 g Öl + 75 ml IPA/KOH	60 min	16	93,5 %
5 g Öl + 75 ml IPA/KOH	120 min	10	95,4 %
5 g Öl + 75 ml 1-Prop./KOH	30 min	9	96,3 %

* bezogen auf einen Cl-Gehalt von 245 mg/kg, der nach Wickbold in der Ausgangsprobe bestimmt worden war

Es wurde festgestellt, daß eine hohe Verseifung durch iso-Propanol (IPA) und n-Propanol (1-Propanol) erreicht wurde. Außerdem zeigte sich, daß die Reaktionstemperatur maßgeblich die Verseifungsreaktion beeinflusst.

1.2.2 Einfluß der Lösemittel-Temperatur auf die Verseifungsreaktion

In der folgenden Tab. 5 sind Ausbeuten nach 30 min Reaktionsdauer für verschiedene Lösungsmittel zusammengestellt worden.

TABELLE 5 - Lösemittel-Einfluß auf die Verseifungsreaktion

Lösungsmittel	Reaktions-Temp.	Ausbeute
Methanol	65 °C	70 %
Ethanol	78 °C	81 %
iso-Propanol	82 °C	92 %
1-Propanol	97 °C	96 %

Aufgrund der Ergebnisse aus Tab. 5 wurden für die Verseifungsreaktion als Lösungsmittel iso-Propanol und 1-Propanol ausgewählt. Um aber den Bedingungen einer "Schnellmethode" zu genügen, wurden maximal 30 min Reaktionszeit zugelassen.

1.2.3 Verseifbarkeit der PCB's

An der Probe 4 wurde die Verseifungsreaktion mit den Lösemitteln IPA und 1-Propanol hinsichtlich der PCB-Umwandlung untersucht. Dazu wurden die Proben nach der Verseifung mittels GC/ECD analysiert. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 6 zusammengestellt worden.

TABELLE 6 - GC/ECD-Messung

Ballschmitter Standard	Original Signal	%	1 - Propanol Peak %			I P A 30 min Verseifung			\bar{x} IPA 1-3	I P A 2 h-Verseifung
			A =	B =	C =	1	2	3		
28	84	100	105	93	114	110	120	113	114	105
52	52	100	112	111	110	99	116	104	106	98
101	101	100	79	94	94	115	116	107	113	101
138	265	100	20	87	55	93	98	100	97	88
153	235	100	27	81	40	90	91	95	92	82
180	143	100	5	13	7	84	76	84	81	63
Gesamt Ausbeute	880	100	40	76.2	56	93	97	98	96	85

- A Bei der Extraktion wurden 3 Phasen gebildet
- B Modifizierung (Zugabe Methanol/Wasser) bei der Extraktion
- C Bedingung wie B, jedoch Kochdauer 2 Stunden
- 1 x arithmetischer Mittelwert der 30 min. Verseifung mit IPA

1.2.4 Diskussion der Ergebnisse

An der Probe 4 wurde folgende Ergebnisse ermittelt:

Cl-Gehalt theoretisch: 441,8 - 442,6 mg/kg

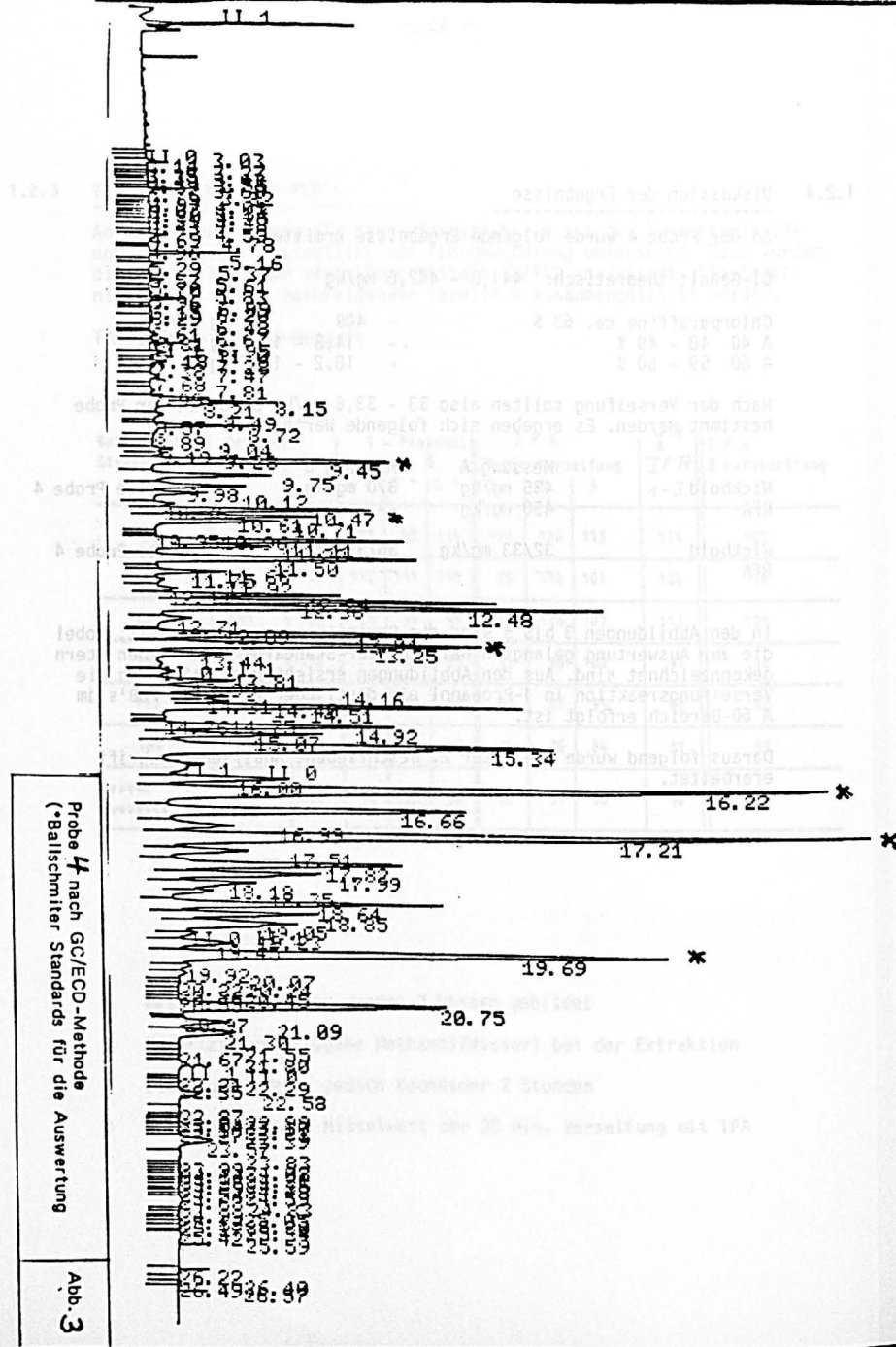
Chlorparaffine ca. 63 % - 409 mg Cl/kg
 A 40 48 - 49 % - 14,8 - 15,1 mg Cl/kg
 A 60 59 - 60 % - 18,2 - 18,5 mg Cl/kg.

Nach der Verseifung sollten also 33 - 33,6 mg/kg Chlor in der Probe bestimmt werden. Es ergeben sich folgende Werte:

	Messung A	Messung B	
Wickbold	435 mg/kg	370 mg/kg	unbehandelte Probe 4
RFA	450 mg/kg	--	
Wickbold	32/33 mg/kg	36/39 mg/kg	behandelte Probe 4
RFA	--	--	

In den Abbildungen 3 bis 5 sind die Chromatogramme dargestellt, wobei die zur Auswertung gelangten Ballschmitter-Standards durch einen Stern gekennzeichnet sind. Aus den Abbildungen ersieht man, daß durch die Verseifungsreaktion in 1-Propanol ein deutlicher Abbau der PCB's im A 60-Bereich erfolgt ist.

Daraus folgend wurde die unter 2. beschriebene Analysenvorschrift erarbeitet.



2. Analysenvorschrift

2.1 Probenvorbereitung

Die zu untersuchende Ölprobe wird homogenisiert, um eine repräsentative Probe zu nehmen. Emulsionen müssen entsprechend vorbereitet werden (zentrifugieren usw.), damit ausschließlich die organische Phase für die weitere Untersuchung eingesetzt werden kann.

2.2 Probenaufbereitung

5 g Probensubstanz werden in einem 250 ml-Rundkolben eingewogen und mit 75 ml gesättigter iso-propanolischer KOH-Lösung versetzt. Anschließend wird die Probe am Rückfluß unter kräftigem Rühren 30 min gekocht. Man läßt abkühlen und gibt die Lösung in einen 500 ml-Scheidetrichter. Der Rundkolben wird zweimal mit je 20 ml iso-Propanol nachgespült. Die vereinigten propanolischen Phasen werden mit 300 ml bidest. Wasser versetzt, mit dem vorher der Rundkolben mehrmals gespült worden war. Nun wird mit 25 ml Hexan extrahiert. (ca. 5 min Schütteln mit einer Schüttelmaschine ist erforderlich). Die abgetrennten Propanol-Wasser-Phasen werden anschließend nochmals mit ca. 25 ml Hexan extrahiert.

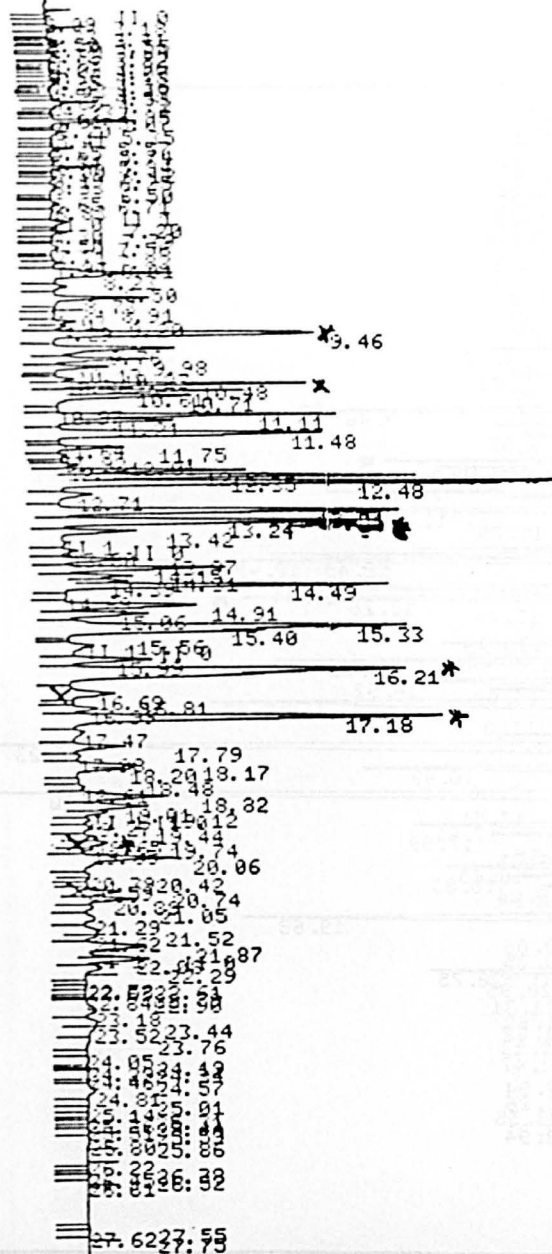
Die vereinigten Hexan-Extrakte, in denen noch ein Teil iso-Propanol gelöst ist, werden mit 25 ml bidest. Wasser, dem vorher eine Spatelspitze $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ zugesetzt worden war, extrahiert. Dadurch lassen sich die Phasen in Propanol-Wasser und Hexan sauber auftrennen.

Anschließend werden die Hexan Extrakte mit ca. 1 g wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Dazu wird Natriumsulfat, das vorher mit einigen ml Hexan ausgewaschen wurde, auf eine G 1 - Fritte gegeben. Die Hexan-Extrakte werden nun über das mit Hexan angefeuchtete Natriumsulfat filtriert. Anschließend ist die Fritte mit ca. 5 ml n-Hexan nachzuwaschen.

Die vereinigten n-Hexan-Extrakte werden auf ein Volumen von 25 ml eingengt (z.B. Rotationsverdampfer). Anschließend ist der Chlor-Gehalt zu bestimmen.

Probe 4 mit 1-Propanol (2 h)

Abb. 5



2.3 Chlor-Bestimmung

Die Chlor-Bestimmung kann mittels Röntgenfluoreszenzspektrometrie (Bezugskurve Chlor in Hexan) in Anlehnung an DIN 51 577 Teil 2 oder nach Wickbold in Anlehnung an EN 41 durchgeführt werden.

2.4 Bestimmungsgrenze

5 mg/kg Chlor

Anmerkung

Die Chlorid-Bestimmung mittels Dohrmann scheint aufgrund von Vorversuchen wenig geeignet zu sein!

Nach dieser Vorschrift wird bereits in einigen Laboratorien gearbeitet. Allerdings soll die Präzision über einen noch durchzuführenden Ringversuch ermittelt werden. Es ist dazu beabsichtigt, bei der Erstellung der Standardverfahren nach DIN 51 527 T 1 und T2 entsprechend zu verfahren.

B. Literatur

- (1) DIN 512 577 Teil 2 Prüfung von Mineralöl-Kohlenwasserstoffen und ähnlichen Erzeugnissen, Bestimmung des Cl-Gehaltes; Schmieröle und Schmierölzusätze; Röntgenfluoreszenz-Analyse
- (2) EB 41 Bestimmung des Schwefelgehaltes von Mineralölerzeugnissen durch Verbrennung nach Wickbold
- (3) DIN 38 402 Teil 42 Deutsches Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Allgemeine Angaben (Gruppe A); Ringversuche, Auswertung (A 42)



**Weitere DGMK-Forschungsberichte aus dem Bereich
„Mineralölanalytik“**

- 241-01** Versuche zur Erweiterung des Nutzungsbereiches der Gaschromatographie für hoch- und nicht siedende Kohlenwasserstoffgemische
Teil I: Entwicklung, Bewertung und Anwendung von Trennsäulen auf der Basis von Salzsäuren
(Extended Application of Gaschromatography for High- and Nonboiling Hydrocarbons
Part I: Development, Characterization and Application of Separation Columns Based on Salt Melts)
152 S., 49 Abb., 31 Tab., 74 Lit.: DM 50,- (DGMK-Mitglieder: DM 25,-) zzgl. ges. MwSt.
- 241-02** Versuche zur Erweiterung des Nutzungsbereiches der Gaschromatographie für hochsiedende Kohlenwasserstoffgemische
Teil II: Gaschromatographie im Unterdruckbereich
(Investigations to Extend the Molecular Weight Range of Gas Chromatography to Assist the Analysis of High Boiling Hydrocarbon Mixtures
Part II: Vacuum Gas Chromatography)
126 S., 47 Abb., 26 Tab., 56 Lit.: DM 50,- (DGMK-Mitglieder: DM 25,-) zzgl. ges. MwSt.
- 266** Prüfung von Einsatzmöglichkeiten und Vergleichbarkeit analytischer Verfahren zur Bestimmung saurer und basischer Komponenten in Mineralölfractionen
(Examination of Possible Uses and Comparability of Analytical Methods for the Determination of Acidic and Basic Components in Mineral Oil Fractions)
75 S., 12 Abb., 21 Tab., 109 Lit.: DM 40,- (DGMK-Mitglieder: DM 20,-) zzgl. ges. MwSt.
- 268** Untersuchungen zur Anreicherung von aromatischen Kohlenwasserstoffen durch „personal-air-sampling“ sowie zur Erarbeitung von Bestimmungsverfahren mit Hilfe der Headspace-Gaschromatographie
(Investigations of the Enrichment of Aromatic Hydrocarbons by „personal-air-sampling“ and of the Determination of these Compounds by Headspace Gaschromatography)
111 S., 16 Abb., 19 Tab., 41 Lit.: DM 40,- (DGMK-Mitglieder: DM 20,-) zzgl. ges. MwSt.
- 276** Neue Verfahren zur Charakterisierung von flüssigen Mineralöl- und Kohleprodukten mit Hilfe der Kernresonanzspektroskopie
(New Methods for the Characterisation of Liquid Mineral Oil and Coal Products Using Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy)
67 S., 11 Abb., 12 Lit.: DM 40,- (DGMK-Mitglieder: DM 20,-) zzgl. ges. MwSt.
- 322** Kennzeichnung der Molekülform und des molekularen Verzweigungsgrades von Ölmolekülen über die elektro-optische Doppelbrechung
(Birefringence of Mineral Oils)
81 S., 30 Abb., 4 Tab., 7 Lit.: DM 40,- (DGMK-Mitglieder: DM 20,-) zzgl. ges. MwSt.
- 320** Entwicklung und Anwendung der Kapillar-GC-Gesamtprobentechnik für Gas/Dampf-Vielstoffgemische
(Development and Application of Capillary GC Total Stream Sampling Technique for Gas/Vapour Multi-component Mixtures)
93 S., 28 Abb., 29 Tab., 19 Lit.: DM 40,- (DGMK-Mitglieder: DM 20,-) zzgl. ges. MwSt.