



# BERICHTE

Deutsche Gesellschaft für Mineralölwissenschaft und Kohlechemie e.V.

## Forschungsbericht 387

Bestimmung von PCB's in Ölproben

z b  
4436



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

UB Clausthal 104  
06 246 257



**DGMK-Project 387**

**Determination of Polychlorinated Biphenyls (PCB) in lubricants**

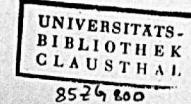
**Abstract:**

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



8524 800

**Inhaltsverzeichnis**

	Seite
I. Zusammenfassung / Summary	1
A. Einleitung	3
Teil I Anreicherung und Bestimmung von PCB's in Ölproben mit gaschromatographischer Endbestimmung	5
1. Analysenvorschrift	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. Laborvergleich	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 Ermittlung des PCB-Chlorgehaltes in Ölproben nach vorheriger Abtrennung aller störenden chlorhaltigen Kohlenwasserstoffe	29
1. Methodenentwicklung	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. Analysenvorschrift	39
2.1 Probenvorbereitung	39
2.2 Probenaufbereitung	39
2.3 Chlor-Bestimmung	40
2.4 Bestimmungsgrenze	40
B. Literatur	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

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

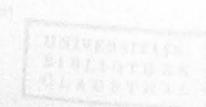
Zur Abtrennung störender chlorhaltiger und anderer Hetero-Verbindungen in Ölproben ist eine Vorbehandlung der Probe erforderlich. Die Quantifizierung von PCB's in Ölproben wird stark beeinflußt durch Chlorparaffine, geschwefelte Fettstoffe etc., die Spezialprodukten zugesetzt werden.

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 adopt the analytical methods described below as the basis of standardized test procedures (DIN 51 527 11 and 12). The precision will be determined by round robin tests.

54/92	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
1	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
2	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1 (15)
3	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
4	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
5	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
6	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
7	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
8	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
9	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
10	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
11	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
12	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
13	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
14	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
15	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
16	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
17	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
18	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
19	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
20	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
21	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
22	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
23	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
24	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
25	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
26	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
27	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
28	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
29	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
30	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
31	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
32	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
33	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
34	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
35	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
36	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
37	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
38	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
39	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
40	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
41	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
42	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
43	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
44	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
45	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
46	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
47	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
48	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
49	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
50	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
51	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
52	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
53	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
54	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
55	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
56	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
57	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
58	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
59	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
60	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
61	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
62	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
63	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
64	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
65	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
66	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
67	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
68	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
69	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
70	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
71	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
72	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
73	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
74	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
75	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
76	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
77	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
78	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
79	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
80	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
81	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
82	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
83	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
84	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
85	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
86	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
87	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
88	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
89	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
90	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
91	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
92	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
93	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
94	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
95	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
96	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
97	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
98	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
99	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
100	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
101	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
102	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
103	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
104	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
105	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
106	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
107	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
108	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
109	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
110	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
111	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
112	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
113	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
114	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
115	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
116	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
117	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
118	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
119	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
120	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
121	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
122	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
123	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
124	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
125	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
126	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
127	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
128	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
129	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
130	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
131	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
132	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
133	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
134	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
135	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
136	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
137	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
138	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
139	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
140	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
141	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
142	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
143	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
144	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
145	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
146	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
147	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
148	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
149	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
150	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
151	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
152	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
153	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
154	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
155	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
156	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
157	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
158	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
159	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
160	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
161	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
162	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
163	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
164	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
165	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
166	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
167	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
168	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
169	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
170	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
171	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
172	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
173	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
174	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
175	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
176	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
177	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
178	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
179	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
180	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
181	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
182	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
183	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
184	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
185	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
186	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
187	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
188	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
189	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
190	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
191	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
192	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
193	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
194	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
195	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
196	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
197	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
198	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
199	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
200	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
201	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
202	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
203	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
204	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
205	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
206	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
207	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
208	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1
209	DEUTSCHE GEMEINSAME FORSCHUNGSKOMMISSION	1

Project Coordinator:  
Dr. R.-A. Adams; Dr. D. Menge  
Analyst:  
Dr. H. G. Kogel, Würzburg  
Dr. H.-G. Kogel, Hamburg (Chairman)



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 Röntgenfluoreszenzspektrometrie (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.

## S U M M A R Y

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), Dibenzofuran (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 chlorparaffines, 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 (Ballschmiter 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 goverment 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.

## A. Einleitung

## Chemische Eigenschaften der Stoffklassen der PCB<sup>1</sup>

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

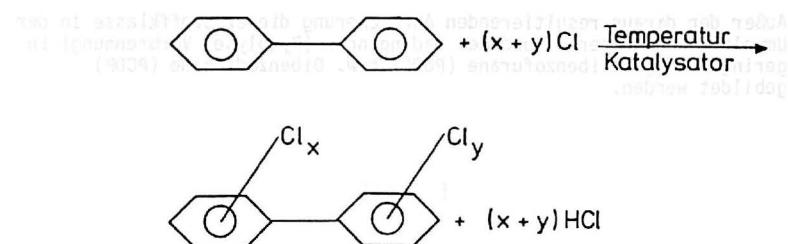


Abbildung 1 - Bildungsmechanismus der PCB<sup>1</sup>

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 mögл. 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-Chlorbiphenyl	Tetra-Chlorbiphenyl	Penta-Chlorbiphenyl	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 (PCDD) gebildet werden.



Abb. 1 - Bildungsumgebung der PCB's

Es sind zwei verschiedene Probenarten (Hautefezenzien: z.B. Chloroform, Acetophenon) je nach der Zusammensetzung der PCB-Probe zu wählen.

TABELLE 1 - Zusammensetzung von polychlorierten PCB-Probenarten

Stellung Chloratome in Biphenyl	Chloratomen-Typ						Kapazitäten (%)
	A-0	A-20	A-40	A-60	A-80	A-100	
3	0	0	1	5	5	5	Monochloro-biphenyl
13	1	1	5	50	5	1	13-Chloro-biphenyl
15	1	1	5	50	5	1	15-Chloro-biphenyl
24				25	25	25	24-Chloro-biphenyl
24				25	25	25	24-Chloro-biphenyl
48				25	25	25	48-Chloro-biphenyl
48				25	25	25	48-Chloro-biphenyl
34				25	25	25	34-Chloro-biphenyl
34				25	25	25	34-Chloro-biphenyl
51				1	1	1	51-Chloro-biphenyl
51				1	1	1	51-Chloro-biphenyl
3	0	0	0	0	0	0	3-Chloro-biphenyl
1	0	0	0	0	0	0	1-Chloro-biphenyl

CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Biphenol (g/m<sup>3</sup>)

Tolu-  
Jefol-  
Biphe-  
Heks-

Chloripoliphenol  
Heksiphenol  
Biphephenol  
Toluol  
Jefol  
Biphephenol  
Heksiphenol

## 3. Analysevorschriften

### 3.1 Probenverarbeitung

Die zu untersuchende Öl-Probe wird homogenisiert, um eine repräsentative Probe zu nehmen, extraktiven 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.

### 3.2 ICS-Abtrennung (Säulenchromatographie)

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

#### 3.2.1 Reinigung über Fertigsäulen

**ANREICHERUNG UND BESTIMMUNG VON PCB'S IN ÖLPROBEN** *if die*  
Die Proben werden in Kontakt mit einer Säule gebracht, die direkt (mittels eines Säulenadapters) auf die Säule aufgesetzt. Danach werden 0,5 ml Hexan auf die Probe gegeben. Nun liegt auf, ein geringes Vakuum an und überführt so die Probe auf die Packung der ersten Säule. Nach ca. 30 sec wird die Probe wieder mit jeweils 1 ml Hexan auf die untere Säule eluiert. Danach wird die obere Säule entfernt. Die weitere Reinigung erfolgt gem. 3.2.3.

**3.2.2 Säulen zur Vortrennung:** Fa. Baker Aromatic Sulfonic Acid 3 ml (Cat. No. 7080-3)

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)

Adaptor für Säulen (Cat. 636001)

Falls dies nicht der Fall ist, kann die Abrechnung der Öl-Abrechnung nicht vorliegen. Es ist dann zu untersuchen, ob die Abrechnung der Öl-Abrechnung nicht vorliegen.

Falls dies der Fall ist, kann die Abrechnung der Öl-Abrechnung nicht vorliegen. Es ist dann zu untersuchen, ob die Abrechnung der Öl-Abrechnung nicht vorliegen.

Falls dies der Fall ist, kann die Abrechnung der Öl-Abrechnung nicht vorliegen. Es ist dann zu untersuchen, ob die Abrechnung der Öl-Abrechnung nicht vorliegen.

## TEIL I

### ANREICHERUNG UND BESTIMMUNG VON PCB's IN ÖLPROBEEN MIT GASCHROMATOGRAPHISCHER ENDBESTIMMUNG

#### 1.4 Auswertung

##### 1.1 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 Benzolsulfinsäure-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)

Als Endbestimmung ist die Gaschromatographie geeignet, da eine Auftrennung der PCBs von anderen Stoffen möglich ist.

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

Bei diesen kleinen Mengen kann die Trennung der PCBs problematisch werden. Es ist daher ratsam, die Säulen zu verwenden, die für die Trennung von schwefelhaltigen Komponenten geeignet werden.

### 1.2.2 Reinigung über TBA

Schwefelhaltige Verbindungen können auch durch Behandeln mit Natrium-Sulfit 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 Natriumsulfat 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  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  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 Kalibriergemisches zu überprüfen. Für die Bestimmung wird die Probe, falls notwendig, z.B. durch Aufblasen von  $\text{N}_2$  eingeengt.

### 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. I.C.T 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 (Ballschmiter 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:

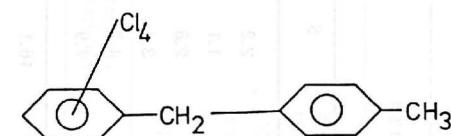
Ballschmiter	PCB- 28	PCB- 52
	PCB-101	PCB-138
	PCB-153	PCB-180.

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.



Tetrachlorbenzyltoluole 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 Ballschmiter-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

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

## 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

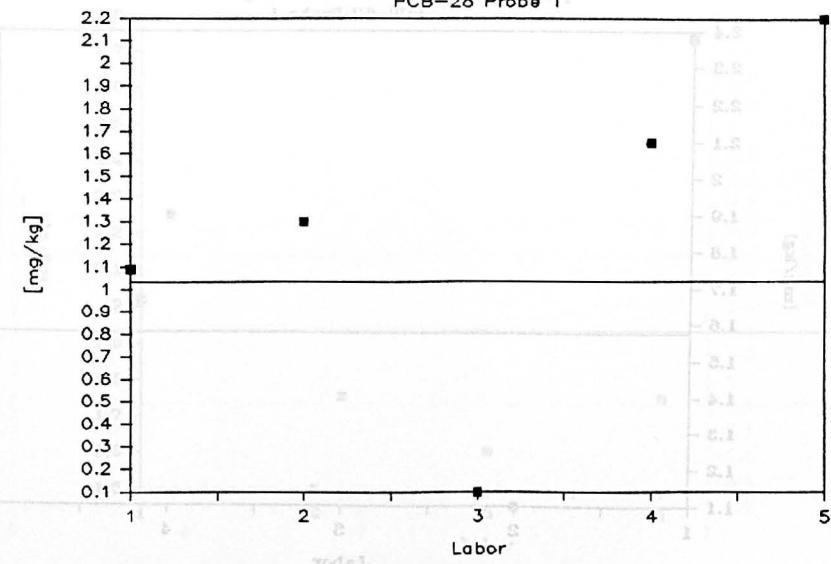
Labor	Einzelwerte [mg/kg] Laborkenndaten									
	I	II	KI	XQI	SI	PG	Grubbs	XQI	XQI*	
1	1.090		1	1.090		1	0.2292	1.671	1.090	1.090
2	1.300		1	1.300		1	0.0412	1.671	1.300	1.300
3	0.100		1	0.100		1	1.5043	1.671	0.100	0.100
4	1.800	1.500	1	1.650	0.2121	1	0.4920	1.671	1.650	1.650
5	2.200		1	2.200		1	1.2003	1.671	2.200	2.200

Anzahl der Labors	Mit Ausreißer		Ohne Ausreißer	
	XQ =	SSI =	XQ* =	SSI* =
5	1.268	0.776447	1.268	0.776447

#### Endkenndaten:

Thema	: PCB 28 Probe 1
Anzahl der Labors	: 5
Anzahl der Ausreißer	: 0
Prozent relativ d. Ausreißer	: 0.0%
Skilwert	: ***
Gesamtmitittelwert	: 1.268
Wiederfindungsrate	: NA
Vergleichsstandardabweichung	: 0.776447
Vergleichsvariationskoeffizient	: 51.2%
Freiheitsg.d. Vergleichsstdabw.	: 4

### Auswertung PCB-28 Probe 1



Auswertung nach DIN 38 402 T42

04-Jan-84

Labor | Einzelwerte [mg/kg] Laborkenndaten

Labor	I	II	III	I KI	XOI	SI	I PG	Grubbs	XOI	XOI*
001.1	000.1	176.1	232.1	1	2.380	1	1	2.380	1	2.380
002.1	003.1	176.1	219.1	2	1.100	1	1	1.100	1	1.100
003.1	004.1	176.1	202.1	3	1.400	1	1	1.400	1	1.400
004.1	005.1	176.1	202.1	4	2.000	1	2	1.900	0.1414	0.5830
005.1	006.1	176.1	202.1	5	1.100	1	1	1.100	1	1.100

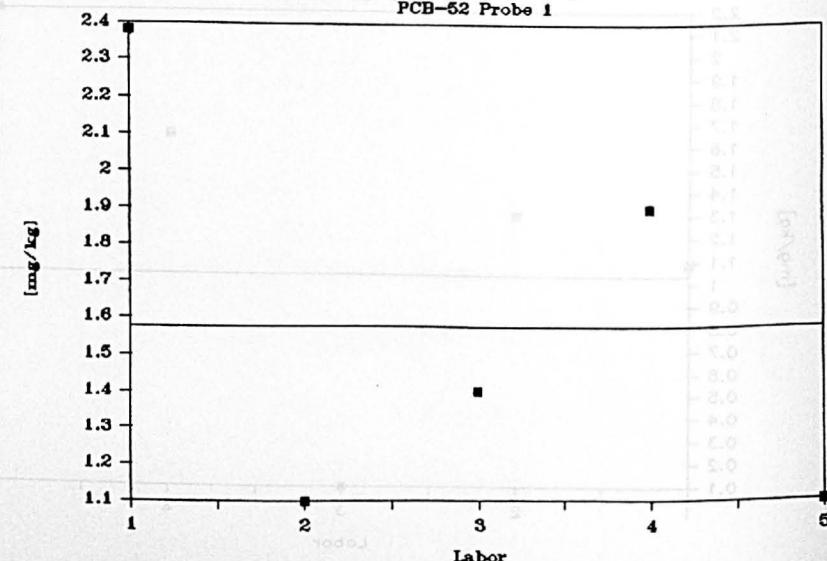
Anzahl der Labors : 5

Ausreißer : 0

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

Labor	I	II	I KI	XOI	SI	I PG	Grubbs	XOI	XOI*	
001.1	000.1	176.1	232.1	1	2.020	1	1	2.020	1	2.020
002.1	003.1	176.1	219.1	2	1.500	1	1	1.500	1	1.500
003.1	004.1	176.1	202.1	3	1.600	1	1	1.600	1	1.600
004.1	005.1	176.1	202.1	4	2.000	1	2	1.750	0.3536	1.671
005.1	006.1	176.1	202.1	5	2.900	1	1	2.900	1	2.800

Anzahl der Labors : 5

Ausreißer : 0

Mit Ausreißer : 1.934

Ohne Ausreißer : 1.934

XQ = 1.934

XQ\* = 1.934

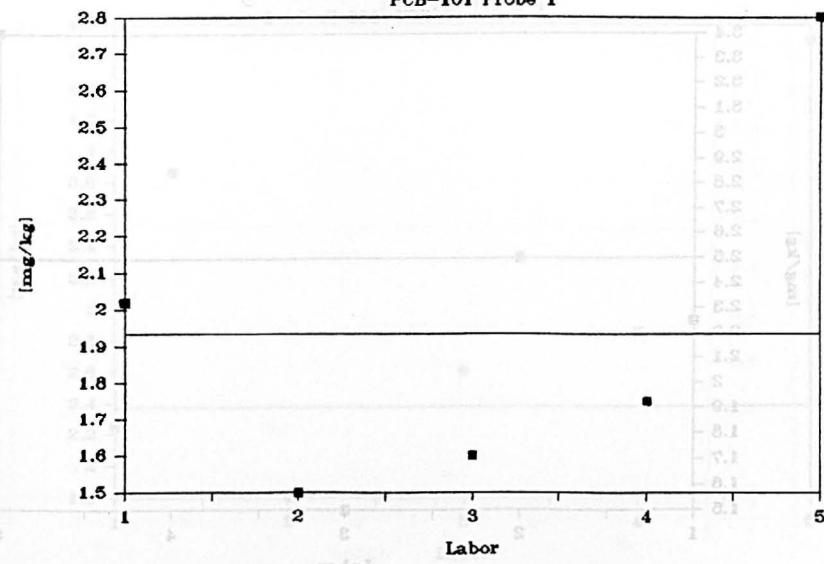
SSI = 0.522283

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

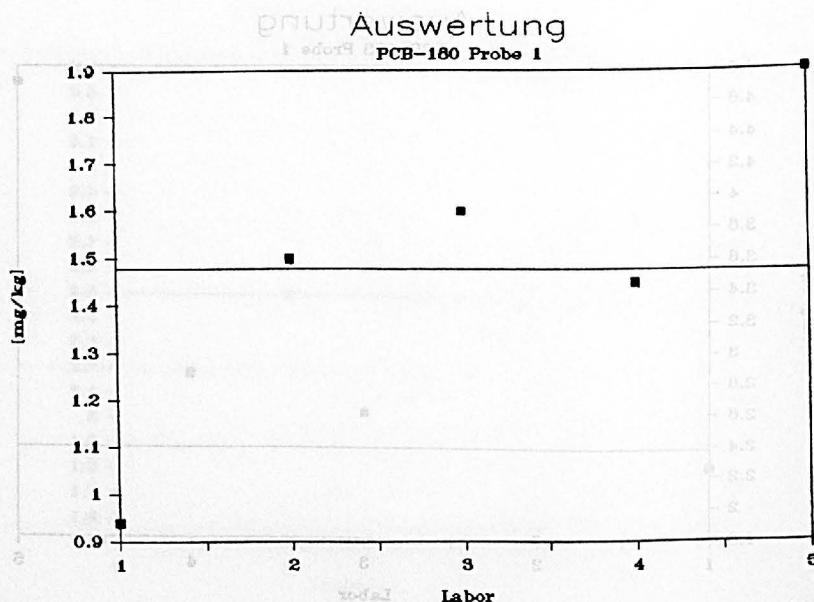
04-Jan-84

Labor	I	II	IKI	Einzelwerte [mg/kg] Laborkenndaten					
				XQI	SI	I PG	Grubbs	XQI*	XQI#
008.1	008.1	178.1	008.1	1	1	0.940	1	0.940	0.940
008.1	008.1	178.1	028.1	2	1	1.500	1	1.500	1.500
008.2	008.2	178.2	008.2	3	1	1.600	0.0633	1.671	1.500
008.2	008.2	178.2	008.2	4	1	1.500	0.0707	1.450	1.450
PM	178.1	278.1		5	1	1.900	1	1.900	1.900

Anzahl der Labors : 5      Mit Ausreißer      Ohne Ausreißer  
 Ausreißer : 0      XQ = 1.478      XQ# = 1.478  
 Anzahl der Labors : 5      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%  
 Sollwert : \*\*\*  
 Gesamttittelwert : 1.478  
 Wiederfindungsrate : NA  
 Vergleichsstandardabweichung : 0.347735  
 Vergleichsvariationskoeffizient : 23.5%  
 Freiheitsg.d. Vergleichsstabw. : 4



Auswertung nach DIN 38 402 T42

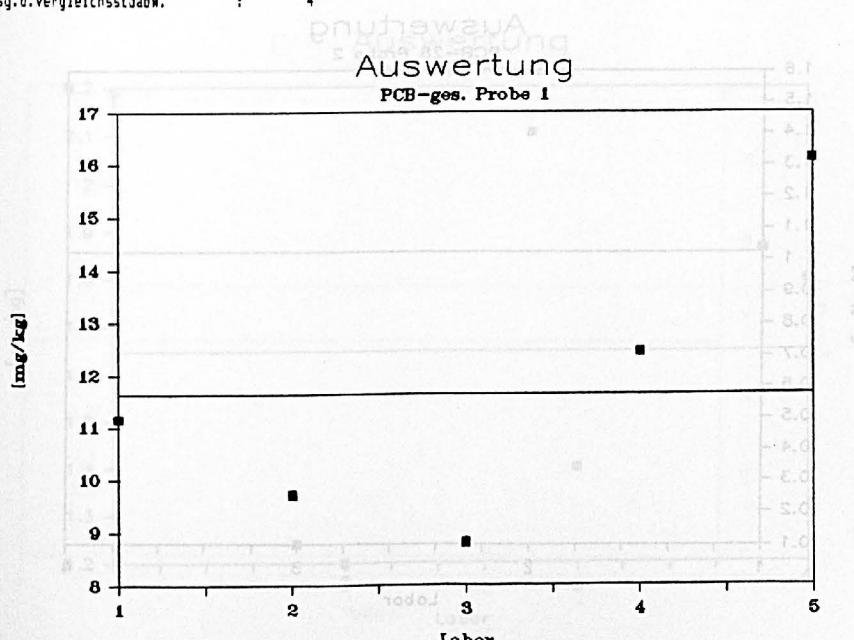
04-Jan-84

Labor	I	II	IKI	Einzelwerte [mg/kg] Laborkenndaten					
				XQI	SI	I PG	Grubbs	XQI*	XQI#
008.1	008.1	178.1	008.1	1	1	11.160	0.010	1	11.160
008.1	008.1	178.1	028.1	2	1	9.700	0.020	1	9.700
008.2	008.2	178.2	008.2	3	1	8.800	1	8.800	0.9954
008.2	008.2	178.2	008.2	4	1	13.200	11.700	1	12.450
PM	178.1	278.1		5	1	16.100	1	16.100	1.5614

Anzahl der Labors : 5      Mit Ausreißer      Ohne Ausreißer  
 Ausreißer : 0      XQ = 11.642      XQ# = 11.642  
 Anzahl der Labors : 5      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%  
 Sollwert : \*\*\*  
 Gesamttittelwert : 11.642  
 Wiederfindungsrate : NA  
 Vergleichsstandardabweichung : 2.855139  
 Vergleichsvariationskoeffizient : 24.5%  
 Freiheitsg.d. Vergleichsstabw. : 4



Auswertung nach DIN 38 402 T42

04-Jan-84

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

Mit Ausreißer

Ohne Ausreißer

XQ = 1.0225

XQ\* = 1.0225

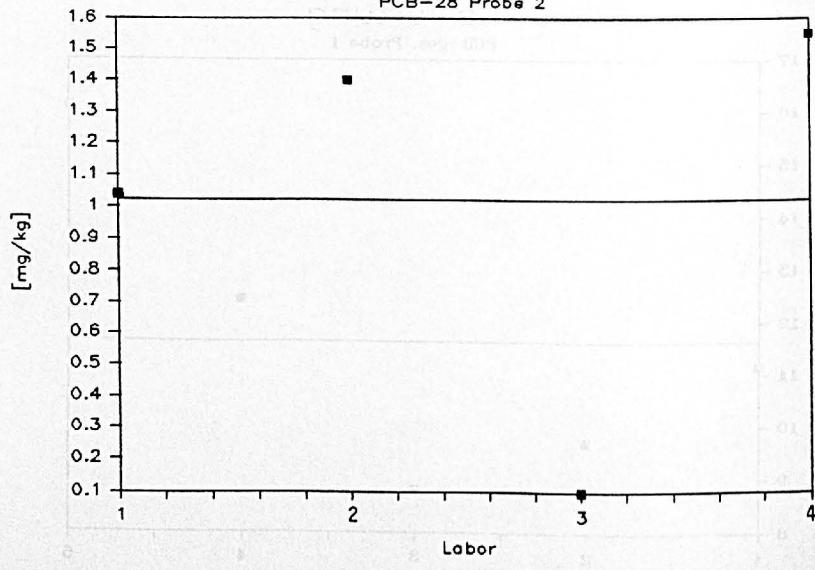
SSI = 0.651172

SSI\* = 0.651172

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 : 63.71  
 Freiheitsg.d.Vergleichsstdabw. : 3

Auswertung  
PCB-28 Probe 2



Auswertung nach DIN 38 402 T42

04-Jan-84

Labor	Einzelwerte [mg/kg] Laborkenndaten									
	I	I	II	I KI	XQI	SI	I PG	Grubbs	XOI	XQI*
1	1	1	2.190	1	2.190	1	1.2348	1.463	2.190	2.190
2	1	1	1.200	1	1.200	1	1.0185	1.463	1.200	1.200
3	1	1	1.400	1	1.400	1	0.5633	1.463	1.400	1.400
4	1	1	1.900	1	1.700	2	1.800	0.1414	1.900	1.900

\*mit Ausreißer

Ohne Ausreißer

XQ = 1.6475

XQ\* = 1.6475

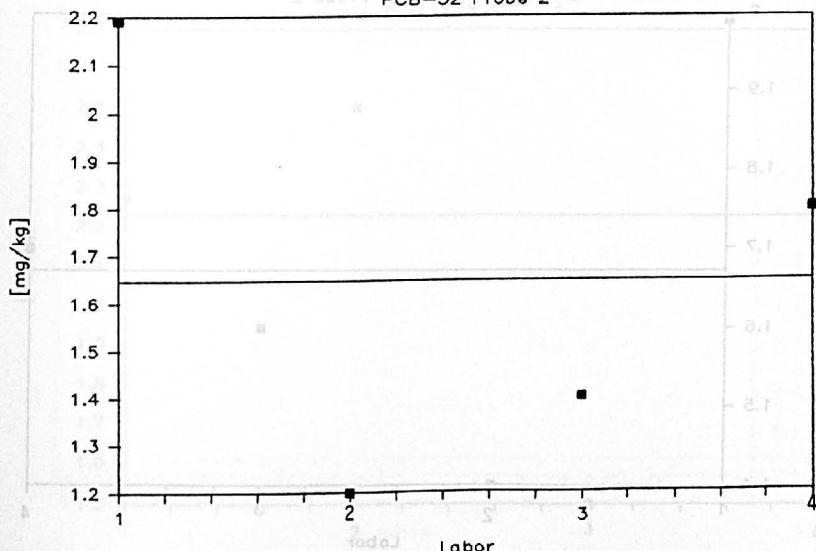
SSI = 0.439346

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	I	II	IKI	Einzelwerte [mg/kg] Laborkenndaten				XQI*		
				XQI	SI	I PG	Grubbs			
008.1	008.1	008.1	008.1	1.1	1.990	1	1.2923	1.463	1.990	1.990
008.2	008.2	008.2	008.2	2	1.400	1	1.1092	1.463	1.400	1.400
008.3	008.3	008.3	008.3	3	1.600	1	1.600	1.463	1.600	1.600
008.4	008.4	008.4	008.4	4	1.800	1.600	2	1.700	0.1414	0.1119
									1.463	
									1.700	

Anzahl der Labors : 4  
Ausreißer : 0

Mit Ausreißer

XQ = 1.6725

SSI = 0.245679

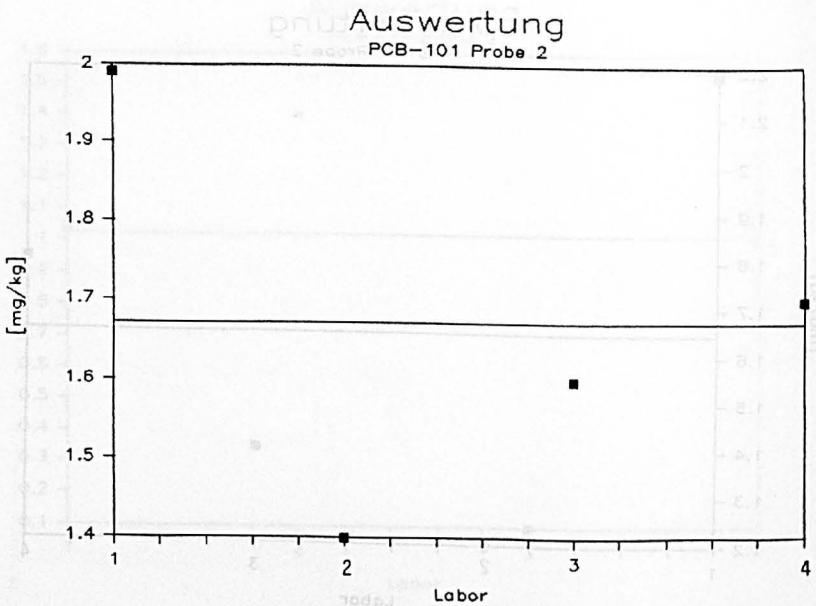
Ohne Ausreißer

XQ\* = 1.6725

SSI\* = 0.245679

Endkenndaten:

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.Vergleichsstabw. : 3



Auswertung nach DIN 38 402 T42

04-Jan-84

Labor	I	II	IKI	Einzelwerte [mg/kg] Laborkenndaten				XQI*
				XQI	SI	I PG	Grubbs	
008.1	008.1	008.1	008.1	1	2.270	0.0025	1	2.270
008.2	008.2	008.2	008.2	2	2.500	1	2.500	0.0025
008.3	008.3	008.3	008.3	3	1.500	1	1.500	0.0025
008.4	008.4	008.4	008.4	4	2.600	2.700	2	2.650
								0.0707
								0.8217

Anzahl der Labors : 4

Ausreißer : 0

Mit Ausreißer

XQ = 2.23

SSI = 0.511142

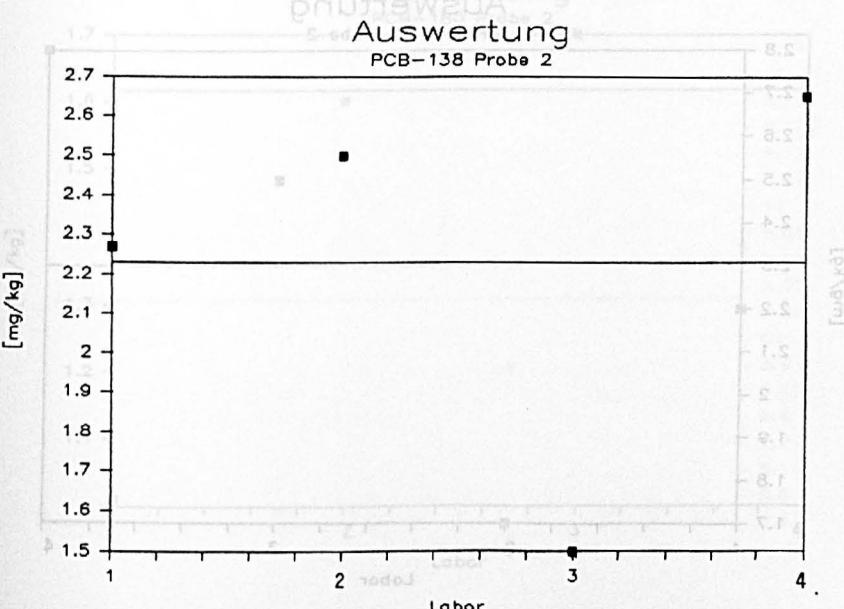
Ohne Ausreißer

XQ\* = 2.23

SSI\* = 0.511142

Endkenndaten:

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.Vergleichsstabw. : 3



Auswertung nach DIN 38 402 T42

04-Jan-84

Labor

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

Anzahl der Labors	Mit Ausreißer		Ohne Ausreißer	
	XQ =	2.3	XQ* =	2.3
Ausreißer	SSSI =	0.469041	SSSI* =	0.469041

Endkenndaten:

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%  
 Freiheitsg.d.Vergleichsstdabw. : 3

Auswertung nach DIN 38 402 T42

04-Jan-84

Labor

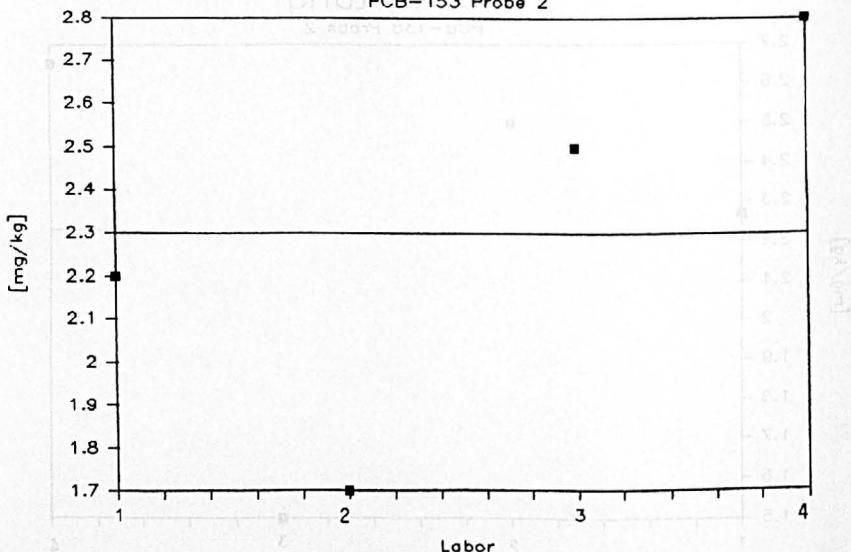
Labor	Einzelwerte [mg/kg] Laborkenndaten									
	I	I	II	I KI	XQI	SI	I PG	Grubbs	XQI	XQI*
1	1.010	1	1	1.010	0.01	1	1.4693	1.463	NA	NA
2	1.600	1	1	1.600	0.05	1	0.4359	1.463	1.600	1.600
3	1.700	1	1	1.700	0.05	1	0.7589	1.463	1.700	1.700
4	1.600	1.500	1	2.000	0.0707	1	0.2745	1.463	1.550	1.550

Anzahl der Labors	Mit Ausreißer		Ohne Ausreißer	
	XQ =	1.465	XQ* =	1.61666
Ausreißer	SSSI =	0.309677	SSSI* =	0.076376

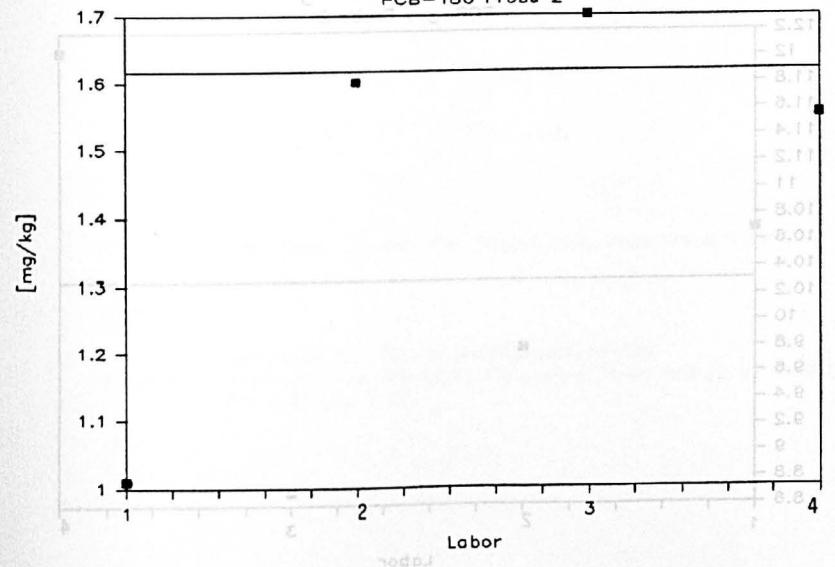
Endkenndaten:

Thema : PCB 190 Probe 2  
 Anzahl der Labors : 4  
 Anzahl der Ausreißer : 1  
 Prozent relativ d. Ausreißer : 25.0%  
 Sollwert : \*\*\*  
 Gesamtmittelwert : 1.61666  
 Wiederfindungsrate : NA  
 Vergleichsstandardabweichung : 0.076376  
 Vergleichsvariationskoeffizient : 4.7%  
 Freiheitsg.d.Vergleichsstdabw. : 3

Auswertung  
PCB-153 Probe 2



Auswertung  
PCB-180 Probe 2



Auswertung nach DIN 38 402 T42

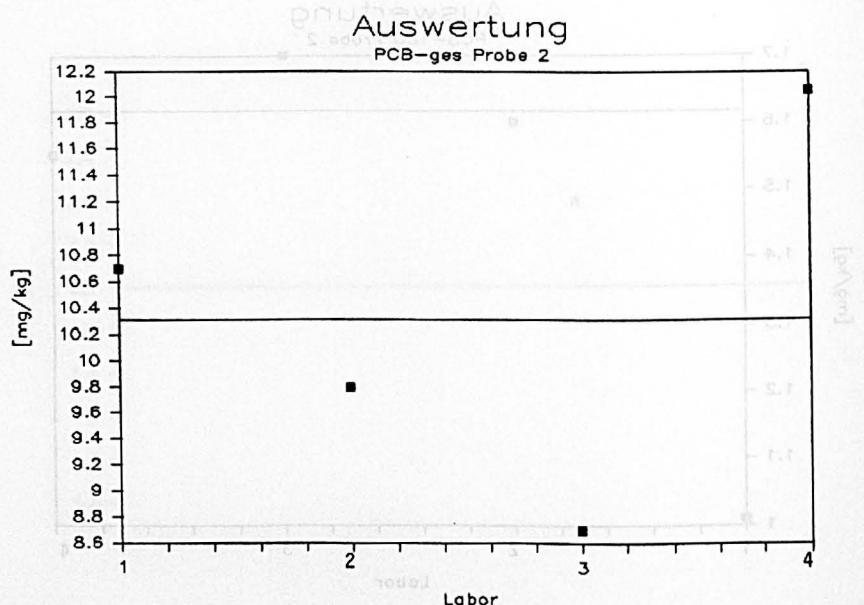
04-Jan-84

Labor	I	II	III	Einzelwerte [mg/kg] Laborkenndaten				XQI*	SI	PG	Grubbs	XQI	XQI*
				I	II	KI	XQI						
004.1	10.700			1	10.700		1	0.2733	1.463	10.700	10.700		
005.1	9.800			2	9.800		1	0.3614	1.463	9.800	9.800		
007.1	8.700			3	8.700		1	1.1372	1.463	8.700	8.700		
020.1	12.300	11.800		4	12.300	11.800	2	0.3536	1.2253	1.463	12.050	12.050	

Anzahl der Labors	Mit Ausreißer			Ohne Ausreißer		
	XQ =	SI =	XQ* =	SI* =	XQ =	SI =
4	10.3125	1.417965	10.3125	1.417965		

Kenndaten:

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



Methodeentwicklung

Als Analysenvorschrift wurde die unten Punkt 2 beschriebene Methode entwickelt. Diese Methode dient dazu, den PCB-Chlorgehalt zu bestimmen. Für einen Anhaltspunkt für den tatsächlichen PCB-Gehalt zu bekommen, für eine grobe Abschätzung wird ein weiterer 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 Sollwert zu erhalten. Da die störenden Halogenchlorverbindungen abzutrennen, wurde eine Verteilungsgrenze mit Kaliumhydroxid (KOH) ausgewählt. Hierbei war zu beachten, daß dabei keine Reaktion zwischen den PCBs und dem KOH stattfindet (s. Abb. 2).

TEIL II  
ENTWICKLUNG EINER ANALYSENMETHODE ZUR ERMITTlung

DES PCB-GEHALTES IN ÖLPROBEN DURCH EINE ELEMENT-BESTIMMUNG BEI VORHERIGER ABTRENNUNG ALLER STÖRENDE CHLORHALTIGEN VERBINDUNGEN

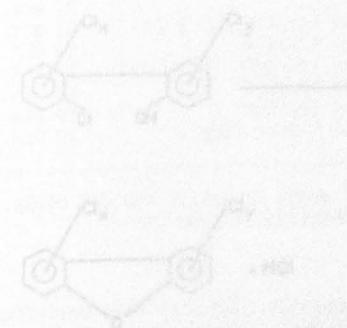


Abb. 2 : Bildungsmechanismus der Polychlordibenzofurane (PCDF)

Proben

Probe 3 Neutralöl mit 450 mg Chlorparaffinen/kg  
Probe 4 Neutralöl mit 640 mg/kg Chlorparaffinen und je 30,8 mg/kg PCB A 40 und A 50.

## 1- Methodenentwicklung und -ausarbeitung

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).

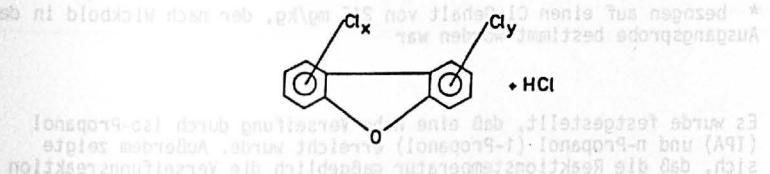
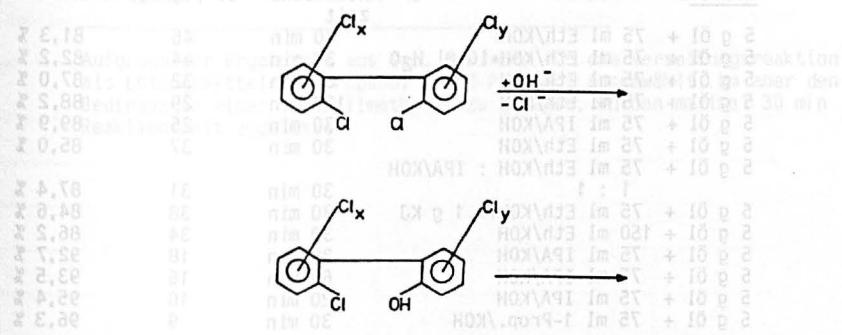


Abb. 2 : Bildungsmechanismus der Polychlordinbenzofurane (PCDF)

## 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	C1 (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 <sub>2</sub> 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.

100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	210	220	230	240	250	260	270	280	290	300
100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	210	220	230	240	250	260	270	280	290	300
100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	210	220	230	240	250	260	270	280	290	300
100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	210	220	230	240	250	260	270	280	290	300
100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	210	220	230	240	250	260	270	280	290	300
100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	210	220	230	240	250	260	270	280	290	300
100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	210	220	230	240	250	260	270	280	290	300
100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	210	220	230	240	250	260	270	280	290	300
100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	210	220	230	240	250	260	270	280	290	300
100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	210	220	230	240	250	260	270	280	290	300
100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	210	220	230	240	250	260	270	280	290	300
100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	210	220	230	240	250	260	270	280	290	300
100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	210	220	230	240	250	260	270	280	290	300
100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	210	220	230	240	250	260	270	280	290	300
100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	210	220	230	240	250	260	270	280	290	300
100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	210	220	230	240	250	260	270	280	290	300
100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	210	220	230	240	250	260	270	280	290	300
100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	210	220	230	240	250	260	270	280	290	300
100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	210	220	230	240	250	260	270	280	290	300
100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	210	220	230	240	250	260	270	280	290	300
100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	210	220	230	240	250	260	270	280	290	300
100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	210	220	230	240	250	260	270	280	290	300
100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	210	220	230	240	250	260	270	280	290	300
100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	210	220	230	240	250	260	270	280	290	300
100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	210	220	230	240	250	260	270	280	290	300
100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	210	220	230	240	250	260	270	280	290	300
100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	210	220	230	240	250	260	270	280	290	300
100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	210	220	230	240	250	260	270	280	290	300
100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	210	220	230	240	250	260	270	280	290	300
100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	210	220	230	240	250	260	270	280	290	300
100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	210	220	230	240	250	260	270	280	290	300
100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	210	220	230	240	250	260	270	280	290	300
100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	210	220	230	240	250	260	270	280	290	300
100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	210	220	230	240	250	260	270	280	290	300
100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	210	220	230	240	250	260	270	280	290	300
100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	210	220	230	240	250	260	270	280	290	300
100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	210	220	230	240	250	260	270	280	290	300
100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	210	220	230	240	250	260	270	280	290	300
100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	210	220	230	240	250	260	270	280	290	300
100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	210	220	230	240	250	260	270	280	290	300
100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	210	220	230	240	250	260	270	280	290	300
100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	210	220	230	240	250	260	270	280	290	300
100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	210	220	230	240	250	260	270	280	290	300
100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	210	220	230	240	250	260	270	280	290	300
100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	210	220	230	240	250	260	270	280	290	300
100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	210	220	230	240	250	260	270	280	290	300
100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	210	220	230	240	250	260	270	280	290	300
100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	210	220	230	240	250	260	270	280	290	300
100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	210	220	230	240	250	260	270	280	290	300
100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	210	220	230	240	250	260	270	280	290	300
100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	210	220	230	240	250	260	270	280	290	300
100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	210	220	230	240	250	260	270	280	290	300
100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200										

### 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

Ballschmiter Standard	Original Signal %	1 - Propanol			IPA 30 min Verseifung			IPA 1-3		IPA 2 h-Verseifung	
		A *	B *	C *	1	2	3	1-3	1-3	1-3	1-3
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

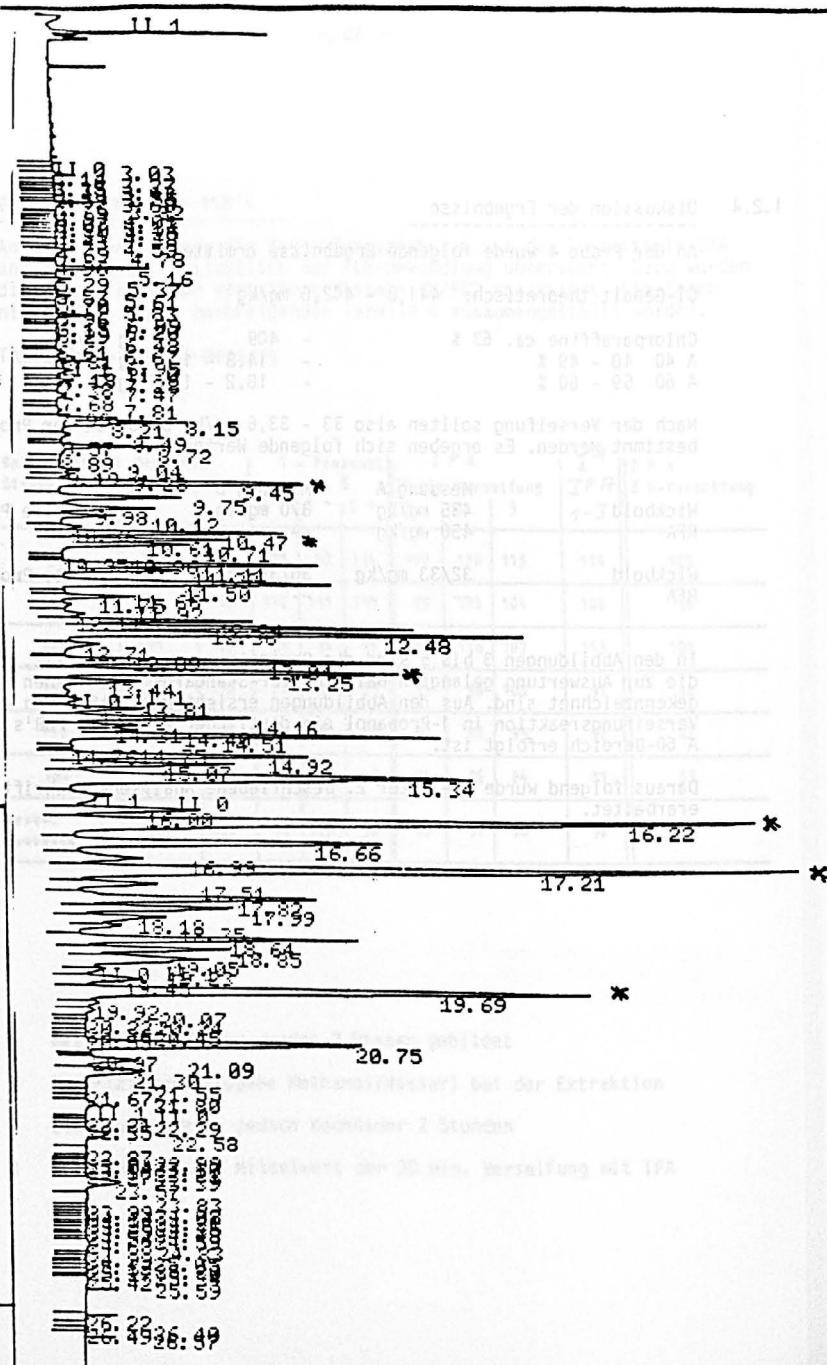
Chlorparaffine ca. 63 %	- 409	mg Cl/kg
A 40 48 - 49 %	- 14,8 - 15,1	mg Cl/kg
A 60 59 - 60 %	- 18,2 - 18,5	mg Cl/kg

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

In den Abbildungen 3 bis 5 sind die Chromatogramme dargestellt, wobei die zur Auswertung gelangten Ballschmiter-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.



## Probe 4 nach GC/ECD-Methode (•Ballschmiter Standards für die Auswertung

Abb. 3

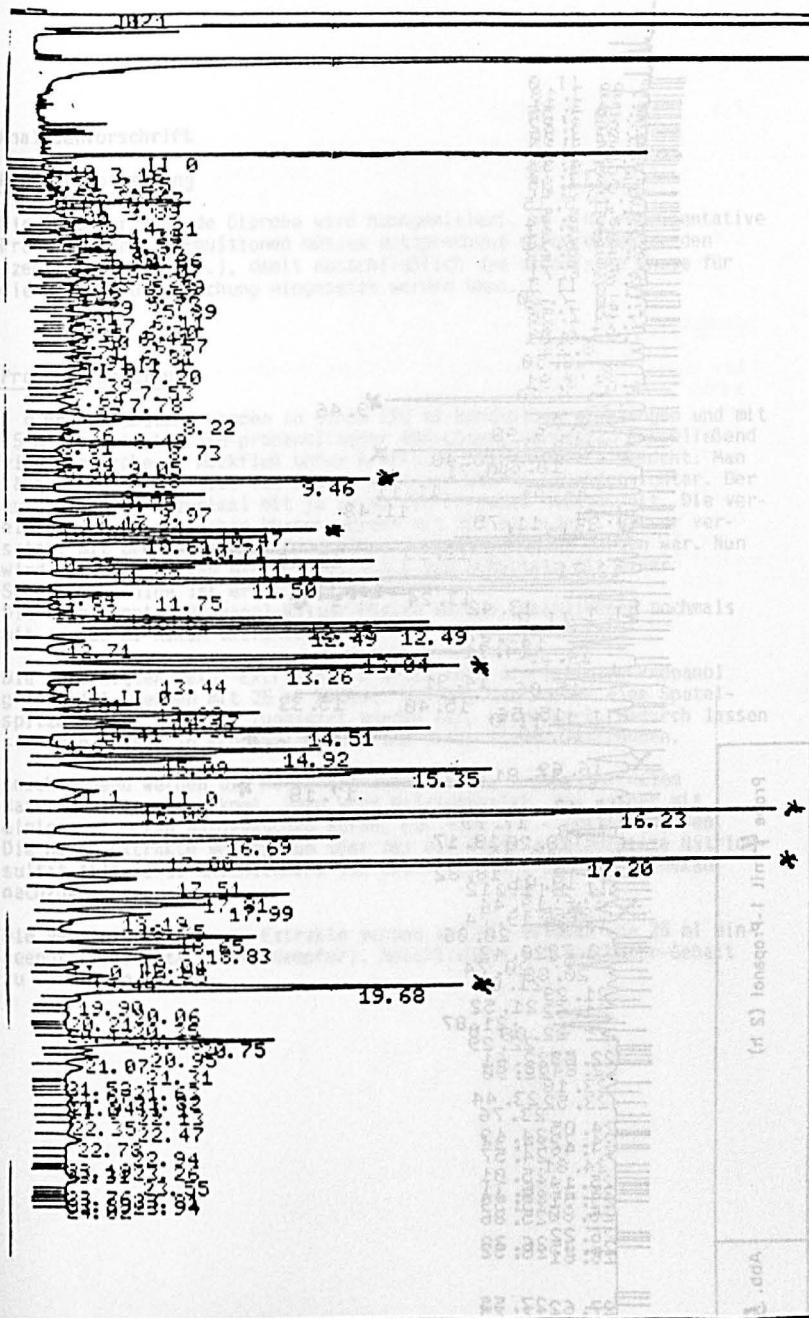
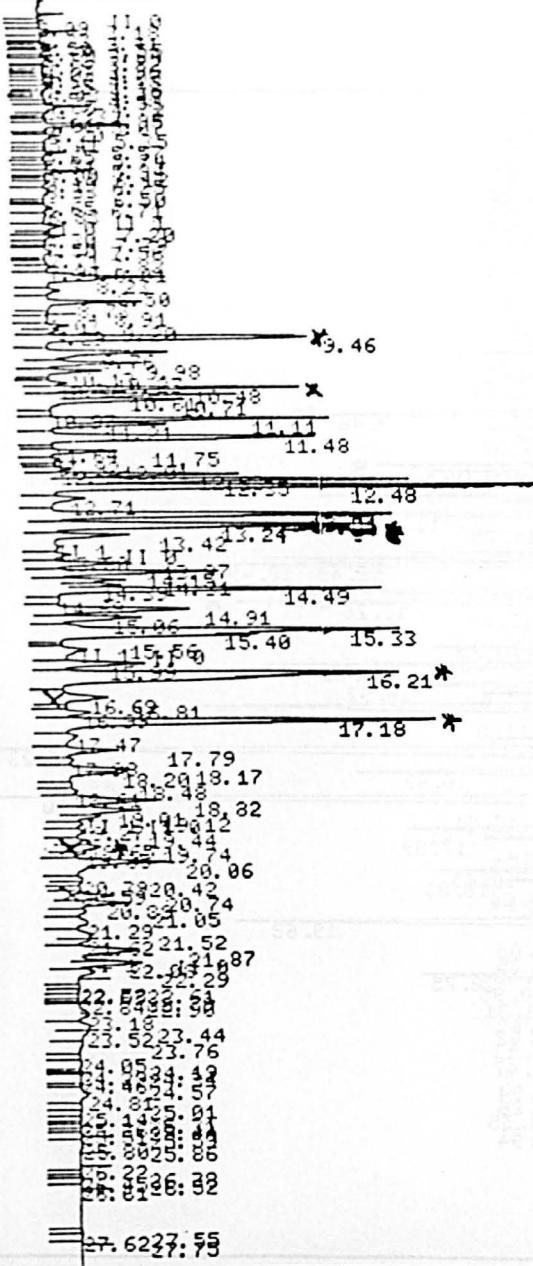


Abb. 4

Probe 4 mit 1-Propanol (2 h)

Abb. 5



## 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 Röhren 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 eingengegnet (z.B. Rotationsverdampfer). Anschließend ist der Chlor-Gehalt zu bestimmen.

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 T 2 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 Mineralöl-erzeugnissen 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 nichtsiedende Kohlenwasserstoffgemische  
Teil I: Entwicklung, Bewertung und Anwendung von Trennsäulen auf der Basis von Salzschmelzen  
(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 Mineralölfraktionen  
(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 Molekülförm und des molekularen Verzweigungsgrades von Öl molekülen 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.