

Quantitative Bestimmung von polychlorierten Biphenylen (PCB) neben polychlorierten Diphenylmethanen (PCDM) mittels Capillar-Gas-Chromatographie*

H.-U. Meisch und H.-J. Lafontaine

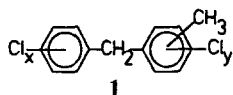
Zentrum für Umweltforschung der Universität des Saarlandes, D-6602 Saarbrücken-Dudweiler, Bundesrepublik Deutschland

Quantitative determination of polychlorinated biphenyls (PCB) in the presence of polychlorinated diphenylmethanes (PCDM) by capillary gas chromatography

Summary. Due to their similar physical properties polychlorinated biphenyls (PCB) are difficult to determine in the presence of polychlorinated diphenylmethanes (PCDM), the latter being used as substitutes for PCB in hydraulic oils during hard-coal mining. A number of isomers of both groups interfere during capillary gas chromatography, thus making the standard procedure for the quantitative determination of PCB impossible. Chemical derivatization was performed prior to gas chromatography by catalytic dechlorination of both PCB and PCDM with ammonium formate / Pd-charcoal at room temperature under nitrogen. Under these conditions, the chlorinated compounds were reduced to their corresponding hydrocarbons, e. g., the three isomeric benzyl toluols and biphenyl, respectively. The four compounds could then be separated and quantitatively determined by capillary gas chromatography.

Einleitung

Aus Sicherheitsgründen werden vor allem im deutschen Untertage-Steinkohlenbergbau nur schwerentflammbare Hydrauliköle eingesetzt. Die erste Generation dieser Öle bestand weitgehend aus polychlorierten Biphenylen (PCB), die jedoch wegen ihrer bekannten Gefahren zunehmend durch andere Stoffe ersetzt werden. Auf der Suche nach gleichermaßen einsatzfähigen Ersatzstoffen kam es 1983 zur Zulassung von schwerentflammbaren Hydraulikflüssigkeiten des Typs HFD auf der Basis polychlorierter Diphenylmethanderivate (PCDM). Diese liegen weitgehend in Form einer technischen Mischung der isomeren Tetrachlorbenzyltoluole **1** vor, und werden z. B. von der französischen Fa. Prodelec (Paris) hergestellt und unter dem Handelsnamen UGILEC 141 vertrieben [1–3]. Analog den PCB sind PCDM hochsiedende Flüssigkeiten hoher chemischer, hydrolytischer und thermischer Stabilität.



Der Einsatz von PCDM als PCB-Ersatz im Bergbau bereitet hinsichtlich der vom Gesetzgeber geforderten Untersuchung der Abfallöle auf PCB (Altölverordnung [4]) Schwierigkeiten. In Proben, die neben PCB auch PCDM enthalten, kommt es trotz Aufarbeitung mittels Säulen-Chromatographie im nachfolgenden Gas-Chromatogramm aufgrund ähnlicher Siedepunkte und Polaritäten beider Substanzklassen zu Überlagerungen. Dadurch ist eine Auswertung nach DIN 51.527, Teil 1 [5], wo nur einige charakteristische PCB-Isomere zur Auswertung herangezogen werden, nicht möglich. Die einzige Alternative ist dann eine aufwendige Analyse mittels GC/MS-Kopplung. Ziel dieser Arbeit ist daher die Entwicklung einer einfachen Methode, die es erlaubt, selbst Spuren von PCB noch neben einem großen Überschuß an PCDM quantitativ zu bestimmen.

Experimenteller Teil

Die folgenden Chemikalien wurden verwendet: PCDM-Gemisch: UGILEC 141 (Prodelec, Paris); PCB-Gemische: CLOPHEN A 30, CLOPHEN A 50/A 60 (Bayer, Leverkusen); Ballschmitterstandards: PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-138, PCB-153, PCB-180 (Dr. S. Ehrenstorfer, Augsburg); Ammoniumformiat (Riedel-de Haën, Seelze); 10% Pd auf Aktivkohle, Tetrahydrofuran, Methanol (Merck, Darmstadt); n-Hexan (J. T. Baker, Phillipsburg). Alle Lösungsmittel waren zur Rückstandsanalyse geeignet.

Die GC-Analysen wurden mit einem Sichromat 2 mit Integrator und Drucker (Siemens, Karlsruhe) erstellt. Die Infrarotspektren wurden mit einem Spektrometer IFS 85 (Bruker, Karlsruhe) und die ¹H-NMR-Spektren mit einem NMR-Spektrometer WH 90 (Bruker, Karlsruhe) aufgenommen.

Arbeitsbedingungen Gas-Chromatographie

a) GC/ECD

Trärgas:	Stickstoff (5,0)
Säulenfluß:	2 ml/min
Make-up-Gas (N ₂):	80 ml/min
Injektortemperatur:	280°C
Temperaturprogramm:	140°C, 5 min isotherm Aufheizrate: 3°C/min Ofenendtemperatur: 290°C
Detektortemperatur:	340°C
Capillarsäule:	FS-SE-54-CB-0,25, Länge: 50 m, ID = 0,32 mm, Filmdicke: 0,25 µm (Macherey-Nagel, Düren)

* Herrn Prof. Dr. Hans Faillard zum 65. Geburtstag gewidmet
Offprint requests to: H.-U. Meisch

b) GC/FID

Trärgas: Stickstoff (5.0)
 Säulenfluß: 2 ml/min
 Injektortemperatur: 280°C
 Temperaturprogramm: 140°C, 5 min isotherm
 Aufheizrate: 3°C/min
 Ofenendtemperatur: 220°C
 Detektortemperatur: 280°C
 Capillarsäule: FS-SE-54-CB-1.0, Länge: 50 m,
 ID = 0,32 mm, Filmdicke: 1,0 µm
 (Macherey-Nagel, Düren)

Hydrierung von PCB/PCDM

Zu etwa 1 g der PCB- oder PCDM-Gemische (CLOPHEN bzw. UGILEC 141) in einem 150 ml Dreihalskolben, versehen mit Rückflußkühler, Absaugbügel und Ableitungsröhr gibt man im Molverhältnis 7:1 (bezogen auf den Chloranteil) Ammoniumformiat. Unter Stickstoffatmosphäre versetzt man mit 100 ml Methanol und 4 ml Tetrahydrofuran (N₂ getrocknet, beide Lösungsmittel wasserfrei) und rührt bei RT bis zur homogenen Lösung. Danach gibt man 1 g Katalysator (10% Palladium auf Aktivkohle) hinzu. Die sofort einsetzende Gasentwicklung endet nach etwa 6 h. Danach wird filtriert und die organische Phase bis zur Trockne einrotiert. Man nimmt mit 80 ml n-Hexan auf und filtriert. Die Rückstände (Pd-Katalysator bzw. Ammoniumchlorid) werden je zweimal mit 50 ml n-Hexan gewaschen, filtriert und die Hexanphasen vereinigt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man die entsprechenden Kohlenwasserstoffe.

Ergebnisse und Diskussion

Das gemeinsame Auftreten von PCB und PCDM in Hexanextrakten, wie es nach genormter Vortrennung [5] bei der Analytik von verbrauchten Hydraulikölen aus dem Bergbau durchaus vorkommen kann, liefert im Capillar-Gas-Chromatogramm eine charakteristische, relativ eng begrenzte Gruppe von PCDM-Peaks im Bereich der Ballschmutter-Standards 138 und 153, d.h. mitten im Retentionsbereich höher chlorierter PCB (z.B. CLOPHEN A 50/A 60) (Abb. 1).

Eine saubere Diskriminierung der PCDM-Peaks von den dominierenden Signalen (sehr viel größere Anzahl von Homologen und Isomeren gegenüber den PCDM) der PCB durch Veränderung der Trennbedingungen bot erwartungsgemäß infolge der chemisch-physikalischen Verwandtschaft der beiden Substanzklassen keine Chancen, so daß man sich zur chemischen Derivatisierung mit dem Ziel einer erfolgreichen Vortrennung entschloß. Mit Hinblick auf die chemische Struktur der PCB und PCDM schienen letztere bessere Chancen für einen chemischen Angriff zu bieten: Sowohl die ringständige Methylgruppe als auch die Methylengruppe zwischen den Benzolringen sollte chemischen Reaktionen (Oxidation, Substitution) zugänglich sein. Man versuchte daher zunächst unter Anwendung verschiedener starker Oxidationsmittel (z.B. Nickelperoxid, Dichromat, Periodat u.a.) UGILEC 141 zu oxidieren, wobei die Bedingungen jeweils variiert wurden (Phasentransferkatalyse, Arbeiten im Autoklaven unter Druck, Anwendung verschiedener Lösungsmittel). Der Erfolg der einzelnen Versuche wurde jeweils anhand von Dünnschicht-Chromatogrammen und Capillar-Gas-Chromatogrammen, IR-Spektren sowie an Trennversuchen an polaren Säulenmaterialien beurteilt [6].

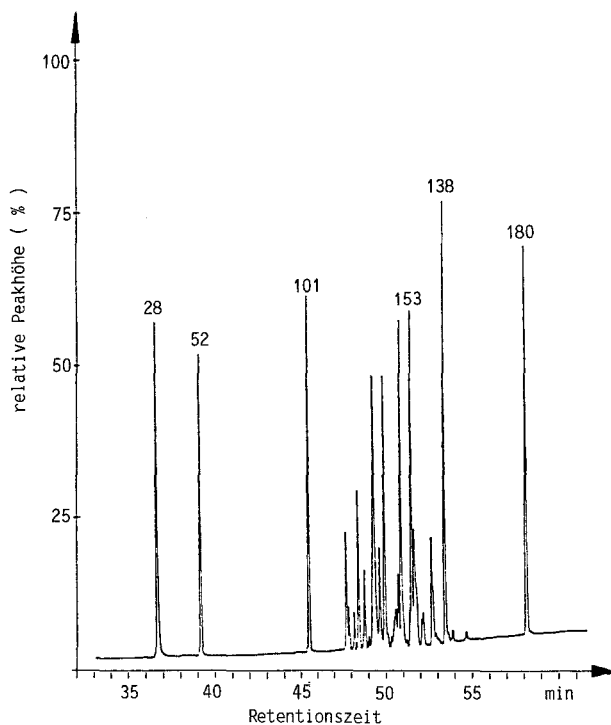


Abb. 1. Capillar-Gas-Chromatogramm von UGILEC 141 mit den Ballschmutter-Standards PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-153, PCB-138, PCB-180. Aufgabemenge: 1,5 ng UGILEC 141/µl, 0,12 ng je Standard/µl; Meßbereich 7; Detektion: ECD. Sonstige Arbeitsbedingungen siehe GC/ECD (Experimenteller Teil)

Aus den umfangreichen Versuchsserien ergab sich folgendes: Auch unter drastischen Oxidationsbedingungen gelingt es nicht, alle Isomere im PCDM-Gemisch gleichermaßen zu derivatisieren, um so eine erfolgreiche Abtrennung von den PCB zu gewährleisten. Umwandlungen werden zwar beobachtet, jedoch stets mit Präferenzen für bestimmte PCDM-Isomere. PCB wurde unter diesen Bedingungen nicht angegriffen. Die einzelnen Experimente sind an anderer Stelle [6] ausführlich dargestellt, so daß hier auf weitergehende Angaben verzichtet werden kann.

Im weiteren wurde versucht, durch totale reduktive Dechlorierung alle Chlorsubstituenten von den Einzelverbindungen zu entfernen, um dann über die quantitative Bestimmung der Grundkohlenwasserstoffe (Benzyltoluole bzw. Biphenyl) zu einer summarischen Aussage über die PCDM- bzw. PCB-Konzentrationen zu gelangen.

Eine vielversprechende Methode zur Dehydrochlorierung von Chloraromaten findet sich bei Anwer und Spatola [7]. Die Autoren setzten hierfür Ammoniumformiat unter Palladiumkatalyse (10% Pd auf Aktivkohle) ein, wobei es ihnen gelang, Chlorphenole innerhalb von 4 min vollständig zu dehydrochlorieren.

In Anlehnung an [7] wurde zunächst versucht, UGILEC 141 zu hydrieren. Unter den im experimentellen Teil angeführten Bedingungen erhielt man nach Aufarbeitung eine farblose Flüssigkeit von geringerer Viskosität als die des Ausgangsmaterials. Produktuntersuchung mittels ¹H-NMR- (Protonenverhältnis 9:2:3, Aromaten-H:Methylen-H:Methyl-H) sowie IR-Spektroskopie (weitgehende Analogie mit Diphenylmethan, zusätzliche CH₃-Banden zwischen 2960 und 2850 cm⁻¹) ergaben, daß es sich bei dem Produkt um Benzyltoluol handeln sollte. Zusätzli-

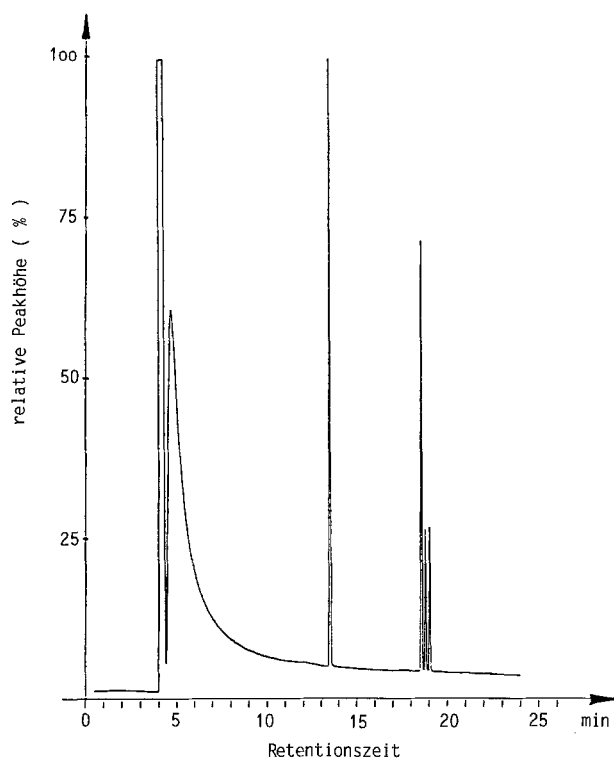
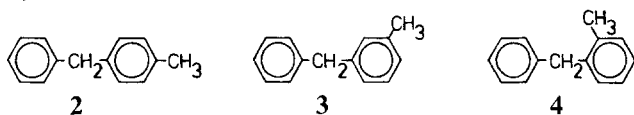


Abb. 2. Capillar-Gas-Chromatogramm von CLOPHEN und UGILEC141 nach Hydrierung mit Ammoniumformiat an Pd-Aktivkohle. Aufgabemenge: 40 ng Biphenyl/ μ l (13,6 min), 35 ng Benzyltoluol/ μ l (18,7 min, 18,9 min, 19,1 min); Meßbereich 7; Detektion: FID. Sonstige Arbeitsbedingungen siehe GC/FID (Experimenteller Teil)

che Informationen lieferte die Gas-Chromatographie (GC/FID): Drei scharfe, unmittelbar nacheinander auftretende Peaks (Abb. 2) deuten an, daß es sich bei dem Hydrierprodukt von UGILEC141 um die drei isomeren Benzyltoluole 2, 3 und 4 handelt.



Unter den gleichen Bedingungen der Hydrierung lieferten die CLOPHENE A 30 bzw. A 50/A 60 quantitativ Biphenyl (Identifizierung mittels IR, $^1\text{H-NMR}$, GC/FID anhand von Vergleichssubstanz). In Mischungen von UGILEC141 und den CLOPHENEN ergab sich nach Hydrierung, Aufarbeitung und Überprüfung der Produkte mittels GC/FID nur die Anwesenheit der drei Benzyltoluole sowie des Biphenyls (Abb. 2). Parallele Messungen mittels GC/ECD ließen keinerlei Ausgangssubstanzen mehr erkennen, so daß von einer quantitativen Dehydrochlorierung ausgegangen werden kann.

Aus den Ergebnissen der Hydrierversuche ergeben sich die folgenden Konsequenzen für eine quantitative Analytik

der PCB in Gegenwart von PCDM: Biphenyl läßt sich mittels GC/FID noch bis zu einer unteren Grenze von etwa 1 ng/ μ l quantitativ bestimmen. Somit ist für die Gesamtmenge der drei isomeren Benzyltoluole eine realistische Bestimmungsgrenze von etwa 3 ng/ μ l anzusetzen. Bei gleichzeitigem Vorliegen beider Substanzgruppen aus der PCB- bzw. PCDM-Hydrierung läßt sich Biphenyl von den Benzyltoluolen im Gas-Chromatogramm sehr gut unterscheiden, da ihre Retentionszeiten um etwa 4 Minuten auseinanderliegen (Abb. 2).

Schließlich wurde geprüft, bis zu welchem Verhältnis Biphenyl noch neben den Benzyltoluolen nachweisbar ist, ohne die Capillarsäule zu überladen. Dazu wurden verschiedene Mischungen von UGILEC 141 mit den CLOPHENEN hydriert und ihre Stammkohlenwasserstoffe mittels GC/FID detektiert. Es zeigte sich, daß PCB selbst bei 1000-fachem Überschuß an PCDM noch in Form des Biphenyls einwandfrei bestimmt werden kann [6].

Vorteile für die Analytik bringt diese Methode dadurch, daß sich der PCB- und PCDM-Gehalt einer Probe auf sehr einfache Weise quantitativ nebeneinander bestimmen läßt, ohne daß die Auswertung durch ein komplexes Peakmuster erschwert wird. Durch die Reduzierung der PCB-Analyse auf eine Substanz geht zwar die Information über die genaue Zusammensetzung eines PCB-Gemisches verloren, jedoch werden bekanntlich sowohl niedrigchlorierte als auch hochchlorierte Biphenyle als stark umweltschädigend eingestuft, so daß diese Information nicht mehr von grundlegendem Interesse ist. Gleichzeitig bietet die hier dargestellte Methode den Vorteil, daß man den Gesamtgehalt an PCB in einer Probe genau bestimmen kann, ohne mit einem Faktor näherungsweise hochzurechnen [5]. Speziell im Bergbau, wo PCB weitgehend durch PCDM ersetzt worden ist und sich somit der PCB-Anteil in den Hydraulikölen ständig vermindert, verlagert sich das „PCB-Problem“ immer mehr zu einem „PCDM-Problem“, d. h. für Proben aus dem Bergbaubereich ist die DIN 51 527, Teil 1 praktisch überhaupt nicht mehr anwendbar. Für diesen Fall bedeutet dies, daß die Erstellung einer neuen DIN-Vorschrift zur Analytik von PCB/PCDM unbedingt erforderlich ist.

Dank. Für die vielfältige Unterstützung der Arbeit danken wir der Saarbergwerke AG, insbesondere den Mitarbeitern im Zentrallaboratorium in Völklingen-Fürstenhausen.

References

- Engel W, Kihl H (1987) Glückauf 123:1423–1426
- Brauns A, Garbe W, Grothe M (1986) Erdöl Kohle – Erdgas – Petrochem Brennstoff-Chem 39:375–376
- Sommer D, Grunenber D, Koch KH (1987) Stahl Eisen 107:543–549
- BGBI I (1987) 49:2335–2344
- DIN 51 527, Teil 1 (1987)
- Lafontaine HJ (1988) Diplomarbeit, Universität des Saarlandes
- Anwer MA, Spatola AF (1985) Tetrahedr Lett 11:1381–1384

Eingegangen am 16. März 1989