

## Berechnung der wahren PCB-Gehalte in Umweltproben

### I. Ermittlung der Zusammensetzung zweier technischer PCB-Gemische

E. Schulte und R. Malisch

Institut für Lebensmittelchemie der Universität Münster, Piusallee 7, D-4400 Münster, Bundesrepublik Deutschland

#### Calculation of the Real PCB Content in Environmental Samples

##### I. Investigation of the Composition of Two Technical PCB Mixtures

**Summary.** The contents of all individual chlorobiphenyls in two technical PCB mixtures (Clophen A 30 and Clophen A 60) were investigated by capillary gas chromatography. These two commercial products contain virtually all polychlorinated biphenyls (PCB) occurring in environmental samples.

The introduction of the samples was carried out by a direct injection without discrimination. In spite of the use of capillaries of high separation efficiency overlaps of some components could not be avoided. These fractions were passed over with the aid of a column switching to a second capillary column of a different polarity, on which they were separated.

For detection an FID was used, which shows practically the same response for chlorinated biphenyls with the same number of chlorine atoms, however, not for different chlorination degrees. For correction of the different FID response calibration factors were determined by means of a solution of individual PCB's with 1 to 10 chlorine atoms.

**Zusammenfassung.** Mit Hilfe der Capillar-GC wurden die Anteile aller einzelnen Chlorbiphenyle in zwei technischen PCB-Gemischen (Clophen A 30 und Clophen A 60) ermittelt. In diesen beiden Handelsprodukten sind praktisch alle in Umweltproben vorkommenden polychlorierten Biphenyle (PCB) enthalten.

Die Probenaufgabe erfolgte durch eine diskriminierungs-freie Direktinjektion. Trotz der Verwendung von Capillaren hoher Trennleistung ließen sich Überlagerungen einiger Komponenten nicht vermeiden. Diese Fraktionen wurden mit Hilfe einer Säulenschaltung in eine zweite Capillarsäule anderer Polarität geleitet, auf der sie sich trennen ließen.

Zur Detektion diente ein FID, der für chlorierte Biphenyle mit gleicher Zahl an Cl-Atomen praktisch die gleiche Anzeigeempfindlichkeit hat, nicht jedoch für unterschiedliche Chlorierungsgrade. Zur Korrektur dieses unterschiedlichen FID-Responses wurden mit Hilfe einer Lösung von einzelnen PCB mit 1 bis 10 Cl-Atomen pro Molekül Eichfaktoren ermittelt.

#### Einleitung

Technische PCB-Produkte sind komplex zusammengesetzte Gemische aus verschieden hoch und an verschiedenen Posi-

tionen chlorierten Biphenylen. In einer Reihe von Arbeiten wurde bereits über die Identifizierung der darin vorkommenden PCB berichtet (z. B. [1–11]). Die einzelnen Handelstypen schwanken nur wenig in ihrer Zusammensetzung, jedoch sind die in Umweltproben gefundenen PCB-Muster häufig nur schwer einem bestimmten Typ zuzuordnen. Dies kann durch eine teilweise Metabolisierung einzelner Biphenyle bedingt sein oder dadurch, daß Gemische von Handelstypen vorliegen.

Neben der qualitativen Erfassung von PCB in Umweltproben ist deren quantitative Bestimmung von noch größerer Bedeutung.

Bei der quantitativen Erfassung der PCB treten jedoch folgende speziellen Probleme auf.

- Die in Umweltproben vorkommenden PCB sind komplexe Gemische von wechselnder Zusammensetzung.
- Die Anzeige durch den in der Regel verwendeten ECD erfolgt in Abhängigkeit von der Zahl und von der Position der Cl-Atome mit unterschiedlicher Empfindlichkeit.
- Zur Eichung stehen nur einige wenige der erforderlichen reinen Einzelkomponenten zur Verfügung.
- Die PCB-Gemische kommen meist nur in geringen Konzentrationen vor, so daß die Erfassung der in niedrigeren Anteilen vorliegenden Einzelkomponenten oft Schwierigkeiten bereitet.

Die bisher üblichen Verfahren lieferten in der Regel nicht die „wahren“ Gehalte an PCB, sondern methodenabhängige Werte. Eine ausführliche Diskussion erfolgt in der II. Mitteilung.

Die wahren Gehalte an PCB in Umweltproben können unseres Erachtens nur über eine exakte Berechnung der Gehalte aller Einzelkomponenten und durch die Addition dieser Werte erhalten werden. Dieses Vorgehen ist bereits in der Literatur beschrieben worden [4, 12]. Die Berechnung über die Einzelverbindungen liefert jedoch nur dann verlässliche Werte, wenn alle im Analysenmaterial vorhandenen einzelnen PCB-Komponenten auch als Standardsubstanzen zur Verfügung stehen. Als reine Einzelverbindung sind aber nur wenige polychlorierte Biphenyle im Handel erhältlich; die Synthese reiner PCB ist je nach Substitutionsmuster teilweise recht schwierig.

Ziel der Arbeit war es, die exakte quantitative Zusammensetzung zweier technischer PCB-Gemische (Clophen A 30 und Clophen A 60) zu ermitteln. In diesen beiden Handelsprodukten sind praktisch alle in Umweltproben vorkommenden polychlorierten Biphenyle enthalten. Wenn man die prozentualen Anteile der Einzelverbindung in diesen Gemischen kennt, so kann man daraus Standardlösungen herstellen, für die sich dann die absoluten Konzentrationen der Einzelverbindungen leicht berechnen lassen. Mit Hilfe derartiger Standards lassen sich in Umweltproben die Gehalte aller

**Tabelle 1.** Responsefaktoren für Biphenyle unterschiedlichen Chlorierungsgrades mit dem FID

Eingesetzte Verbindung	Responsefaktor
Biphenyl	0,41
4-Monochlorbiphenyl	0,52
2,4'-Dichlorbiphenyl	0,62
3,4,2'-Trichlorbiphenyl	0,72
2,5,2',5'-Tetrachlorbiphenyl	0,81
2,4,5,2',5'-Pentachlorbiphenyl	0,91
2,4,5,2',4',5'-Hexachlorbiphenyl	1,00
2,3,4,5,6,2',5'-Heptachlorbiphenyl	1,06
2,3,4,5,2',3',4',5'-Octachlorbiphenyl	1,12
2,3,4,5,6,2',3',4',5'-Nonachlorbiphenyl	1,20
2,3,4,5,6,2',3',4',5',6'-Dekachlorbiphenyl	1,26

Die hier gewählte Reihenfolge der Bezifferung ist im Handel (Analabs) üblich, sie ist außerdem übersichtlicher als die sonst verwendete Nomenklatur [9, 18]

PCB-Einzelkomponenten ermitteln und durch Addition der einzelnen Werte läßt sich dann der wahre PCB-Gehalt berechnen (siehe II. Mitteilung).

Bei der exakten quantitativen gas-chromatographischen Ermittlung der Zusammensetzung technischer PCB-Gemische treten folgende Probleme auf:

1. Bei der konventionellen Probenaufgabe in einen beheizten Einspritzblock sind Diskriminierungen zu beobachten, d. h. die schwerflüchtigen PCB gelangen in relativ niedrigerer Menge auf die Säule als die leichterflüchtigen.

2. Die Handelsprodukte lassen sich auf einer einzelnen Capillarsäule nicht in alle Einzelkomponenten auftrennen, selbst wenn die Säule eine sehr hohe Trennleistung hat.

3. Die Anzeigeempfindlichkeit (der „Response“) durch einen FID ist bei den PCB abhängig von der Zahl der Cl-Atome im Molekül (siehe Tabelle 1).

## Experimentelles

Die *Probenaufgabe* erfolgte bei den quantitativen Messungen mit einer speziellen Anordnung zur Direktinjektion („On-Column“-Injektion) in die Capillare [11, 13], die der von Grob beschriebenen Methode [14] analog ist. Auf diese Weise werden Diskriminierungen bei der Injektion vermieden.

Zur *Trennung* durch Capillar-GC haben sich in der Rückstandsanalytik der persistenten Chlorkohlenwasserstoffe als stationäre Phasen besonders Methylsilicone wie OV-101 oder SE-30 wegen ihrer Stabilität bewährt (z. B. [5, 15]). Daher wurde von uns auch für die Trennung der technischen PCB-Produkte eine solche Belegung gewählt, damit sich die Ergebnisse leichter in die Praxis übertragen lassen. Die Auftrennung aller PCB-Einzelkomponenten gelingt aber nicht auf einer einzelnen Capillare. Einige Peaks enthalten mehrere PCB, die sich jedoch auftrennen lassen, wenn man diese Fraktionen auf eine zweite Säule anderer Polarität leitet. Dazu hat sich eine pneumatische Schaltung [11, 13] nach dem Prinzip der „Live-Chromatographie“ [16, 17] besonders bewährt. Als zweite Trennsäule wurde eine mit Apiezon L belegte Capillare verwendet, die eine deutlich andere Trenncharakteristik gegenüber PCB (siehe auch [1, 4, 9]) hat als Methylsilicone, obwohl beide Phasen sehr unpolar sind.

Zur *Detektion* von PCB bei der quantitativen Analyse in technischen Gemischen ist der sonst in der Rückstandsanaly-

tik so wertvolle ECD (Elektroneneinfangdetektor) weniger geeignet, da dessen Anzeige abhängig ist von der Zahl und von der Position der Cl-Atome im Molekül. Für diesen Zweck ist ein FID wesentlich nützlicher, da dessen Response nur durch die Zahl der Cl-Atome im Biphenylmolekül beeinflusst wird; er nimmt mit steigender Cl-Zahl ab. Die Responsefaktoren lassen sich mit Hilfe einer Eichlösung ermitteln, die jeweils ein PCB-Isomeres der verschiedenen Chlorierungsgrade enthält. Für die quantitative Berechnung der technischen Gemische ist daher nicht die Kenntnis der Position der Cl-Atome erforderlich, vielmehr braucht nur die Zahl der Cl-Atome der Einzelkomponenten bekannt zu sein. Diese läßt sich leicht mit Hilfe einer GC-MS-Kombination feststellen.

## Trennsäulen

*Siliconsäule.* Glascapillare aus Borosilicatglas, 50 m lang, 0,3 mm i. Ø, deaktiviert mit OV-101, statisch belegt mit 0,1% SE-30 in n-Pentan (sich ergebende Filmdicke ca. 0,075 µm).

*Kohlenwasserstoffsäule.* Glascapillare aus Borosilicatglas, 50 m lang, 0,3 mm i. Ø, aufgerauht mit Silanox 101 [13], deaktiviert mit Triton X-305, dynamisch belegt mit 6% Apiezon L in n-Pentan.

## Betriebsbedingungen

a) *Trennung auf Siliconsäule.* Varian 3700 mit FID, 1,5 bar Stickstoff, Direktinjektion auf die Capillare [11, 13], Säule bei der Injektion ca. 30°C, dann aufgeheizt auf 150°C und temperaturprogrammiert von 150 bis 230°C mit 2°C/min, Detektor 300°C.

b) *Trennung auf Siliconsäule mit GC/MS-Kombination.* HP 5750 mit MAT CH-7A über offene Kopplung mit Quarzcapillare als Verbindungsleitung [13], 1,5 bar Helium, Einspritzblock 280°C, Strömungsteilung 1:10, Säule temperaturprogrammiert von 150 bis 230°C mit 2°C/min, Verbindungsleitung 300°C, EI-Ionenquelle.

c) *Trennung auf Siliconsäule und Kohlenwasserstoffsäule durch Säulenschaltung.* Varian 3700/HP 5700, jeweils mit FID, Vordruck vor beiden Säulen 2,5 bar, Trennung auf der Siliconsäule wie unter a) beschrieben, Überleiten der weiter aufzutrennenden Fraktionen auf die auf 100°C temperierte Kohlenwasserstoffsäule (Kondensation der übergeleiteten Fraktion bei dieser Temperatur), danach Aufheizung auf die erforderliche Trenntemperatur (weitere Details siehe [11]).

## Probelösungen

0,2% Clophen A 30 und 0,2% Clophen A 60 in Cyclohexan bei Strömungsteilung, bei Direktinjektion 0,02% in n-Pentan.

Eichlösung: 0,002% je Komponente in n-Pentan. Die reinen PCB wurden von Analabs bezogen.

## Berechnung der Zusammensetzung

Die mit Hilfe eines Integrators (HP 3380 A) von den einzelnen Peaks in den Gas-Chromatogrammen der technischen Produkte zunächst erhaltenen Flächen werden mit Hilfe der Responsefaktoren (Eichfaktoren) in „Gewichts-%“ umgerechnet. Diese Responsefaktoren, bezogen auf Hexachlorbiphenyle als 1, werden errechnet, indem man die einzelnen

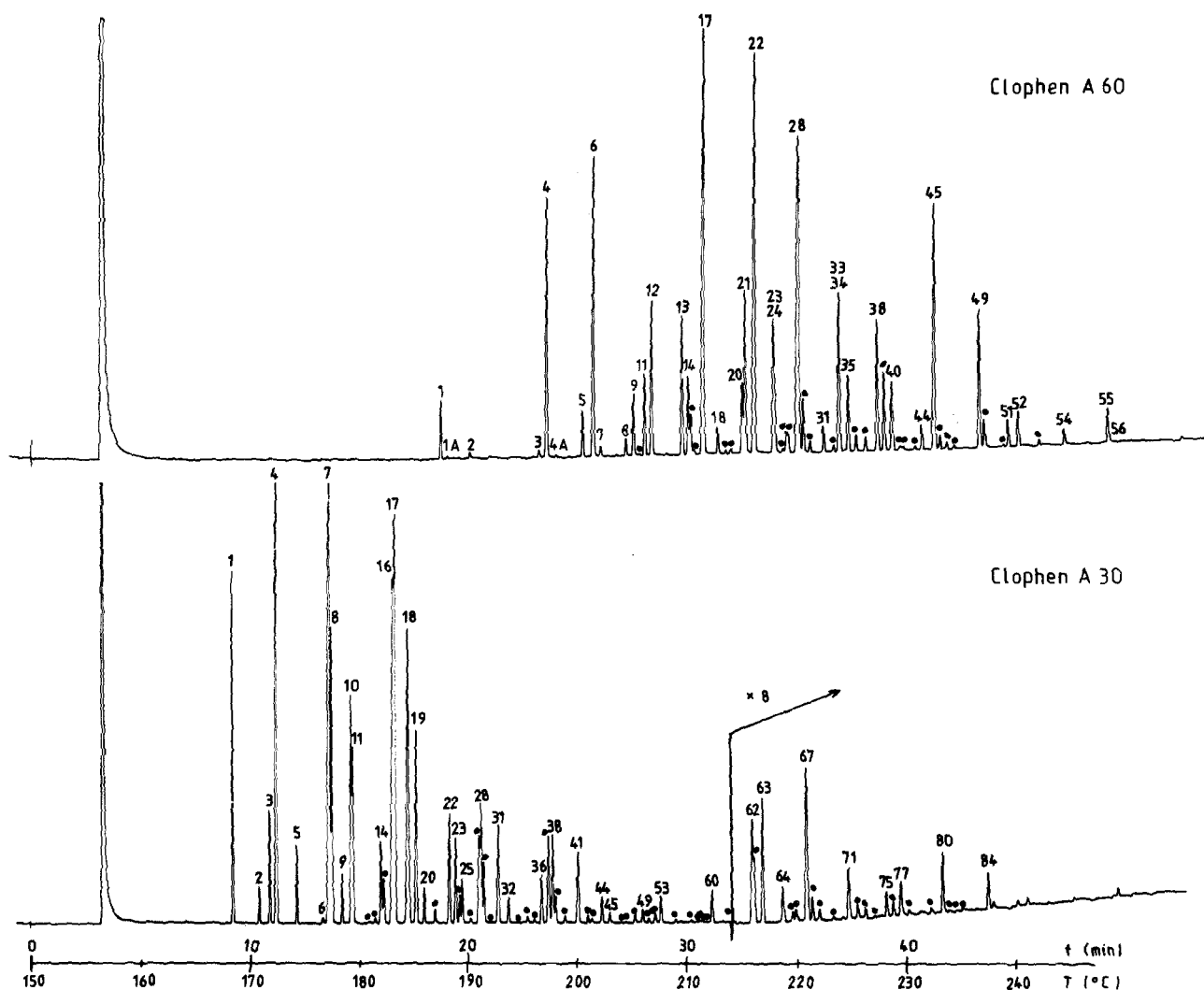


Abb. 1. Chromatogramme von zwei technischen PCB-Gemischen, getrennt auf einer 50 m langen mit SE-30 belegten Glascapillare. Fortlaufende Numerierung der Peaks gemäß Literatur [5–8]. Chromatographische Bedingungen siehe im Text

Peakflächen im Chromatogramm der Eichlösung durch die jeweilige Konzentration in der Eichlösung dividiert, die reziproken Werte bildet und die erhaltenen Zahlen dann durch die für das Hexachlorbiphenyl errechnete dividiert. Die Faktoren gelten für alle Isomeren des jeweiligen Chlorierungsgrades. Der FID-Response von sechs verschiedenen Hexachlorbiphenyl-Isomeren war praktisch gleich.

Die angegebene Berechnung läßt sich mit Hilfe folgender Formeln durchführen:

$$f_x = \frac{C_x^* \cdot F_6^*}{F_x^* \cdot C_6^*}$$

$f_x$  = Responsefaktor für ein chloriertes Biphenyl von bestimmtem Chlorierungsgrad;  $C_x^*$ ,  $C_6^*$  = Konzentration dieses chlorierten Biphenyls bzw. des Hexachlorbiphenyls in der Eichlösung;  $F_x^*$ ,  $F_6^*$  = Peakfläche dieses chlorierten Biphenyls bzw. des Hexachlorbiphenyls im Chromatogramm der Eichlösung.

$$C_x = \frac{100 \cdot F_x \cdot f_x}{F_1 \cdot f_m + F_2 \cdot f_m + \dots + F_n \cdot f_m}$$

$C_x$  = Konzentration eines chlorierten Biphenyls im technischen Gemisch;  $F_x$ ,  $F_{1-n}$  = Flächen dieses chlorierten Bi-

phenyls bzw. aller übrigen im Chromatogramm des technischen Gemisches erscheinenden Peaks;  $f_x$ ,  $f_m$  = zum berechneten bzw. zu den übrigen chlorierten Biphenylen zugehörige Responsefaktoren.

### Ergebnisse

In Abb. 1 sind die Chromatogramme der beiden untersuchten technischen PCB-Gemische gezeigt. Die Peaks wurden von uns früher [5–8] fortlaufend numeriert, wie sie von Capillaren mit Methylsiliconen als stationärer Phase eluiert wurden. Diese Zahlen sind auch in die 1. und 3. Spalte der Tabelle 2 übernommen. Die mit „A“ bezeichneten kleineren Peaks wurden von uns inzwischen neu gefunden. Die mit „a“ usw. bezeichneten Peaks wurden durch die oben beschriebene Säulenschaltung aufgetrennt, so daß die zusammen eluierten Komponenten einzeln quantitativ erfaßt werden konnten. Daneben wurden auch einige dicht nebeneinanderliegende Peaks mit Hilfe der Säulenschaltung weiter aufgetrennt, so daß sie sich besser quantitativ auswerten ließen. Die so erhaltenen Werte sind in den Tabellen 3 und 4 aufgeführt.

In der 2. und 4. Spalte der Tabelle 2 sind die Gehalte der einzelnen Komponenten in den beiden untersuchten technischen Gemischen aufgeführt, die mit Hilfe der oben beschrieb-

Tabelle 2. Zusammensetzung der PCB-Handelsprodukte Clophen A 30 und Clophen A 60

Clophen A 30		Clophen A 60		Zahl der Cl-Atome im Biphenyl	Chlorsubstituierte Positionen im Biphenyl (nach [9] und [5-8])	Systematische Numerierung nach [9]
Peak-Nr.	%	Peak-Nr.	%			
1a	5,04			2	2,2'	4
1b	0,16			2	2,6	10
2a	0,14			2	2,4	7
2b	0,40			2	2,5	9
3	1,48			2	2,3' <sup>a</sup>	6
4a	9,98			2	2,4'	8
4b	0,10			2	2,3	5
5a	1,26			3	2,2',6' <sup>a</sup>	19
5b	0,01			2	3,5 <sup>a</sup>	14
6	0,06			2	3,4 <sup>b</sup>	12
7	12,34			3	2,2',5	18
8a	2,56			2	4,4'	15
8b	5,14			3	2,2',4' <sup>a</sup>	17
9	0,84			3	2,3,6 <sup>a</sup>	24
10	3,85			3	2,2',3 <sup>a</sup>	16
11	2,06			3	2,4',6 <sup>a</sup>	32
12	0,03			3	2,2',6,6' <sup>b</sup>	54
13	0,06			3	2,2',6,6' <sup>a</sup>	54
14	1,14			3	2,3',5 <sup>b</sup> ; 2,4,5 <sup>a</sup>	26, 29
15a	0,58			3	2,3',5 <sup>a</sup> ; 2',3,5 <sup>a</sup>	26, 34
15b	0,30			3		
16	7,40			3	2,4',5	31
17	8,27			3	2,4,4'	28
18a				3	2,3,3' <sup>a</sup>	20
18b	6,73			4		
19a	3,67			3	2,3,4' <sup>a</sup>	22
19b	0,19			4	2,2',4,6' <sup>a</sup>	51
20	0,77			4		
21	0,28			4	3,3',5 <sup>a</sup>	36
22	2,24	1	0,69	4	2,2',5,5'	52
23a	1,72	1A	0,04	4	2,2',4,5'	49
23b	0,16			4	2,3',4,6 <sup>a</sup>	69
24	0,50			4	2,2',4,4' <sup>b</sup> ; 2,3,4,6 <sup>a</sup>	47, 62
25	0,86			4	2,2',4,4' <sup>a</sup>	47
26	0,12			4		
27	2,03	2	0,07	4	2,2',3,5'	44
28	2,01			3	3,4,4' <sup>b</sup> ; 2,2',3,4' <sup>a</sup>	37, 42
29	0,75			4	3,4,4' <sup>a</sup>	37
29a	0,27			4		
30	0,04			4		
31a	2,00			4	2,2',3,4 <sup>a</sup>	41
31b	0,07			4	2,3,4,6 <sup>a</sup>	64
32	0,54			4	2,2',3,3'	40
33	0,03			4		
34	0,11			4	2,3',4,5 <sup>a</sup>	67
35	0,05			4		
36	1,00			4	2,4,4',5 <sup>a</sup>	74
37	1,84	3	0,09	4	2,3',4',5	70
38	1,78			4	2,3',4,4'; 2,2',3,4',6 <sup>a</sup>	66, 91
39	0,49	4	3,77	5	2,2',3,5',6	95
		4A	0,06	5		
40a				4		
40b	0,17			5	2,2',4,5,6' <sup>a</sup>	102
41	1,48			4	2,3,4,4' <sup>a</sup> ; 2,2',3,4,6' <sup>a</sup>	60, 89
42	0,17			5	2,2',3,5,5' <sup>a</sup> ; 2,2',3,3',6 <sup>a</sup>	92, 84
43	0,10	5	1,11	5	2,2',3,4',5 <sup>a</sup>	90
44a	0,58	6a	5,20	5	2,2',4,5,5'	101
44b	0,02	6b	0,03	4	3,3',4,5' <sup>a</sup>	79
45	0,24	7	0,18	5	2,2',4,4',5 <sup>a</sup>	99
46	0,01			5		
47	0,01			5		
48	0,23	8	0,30	5	2,2',3',4,5	97
49	0,33	9	1,08	5	2,2',3,4,5'; 2,3',4,4',6 <sup>a</sup>	87, 119

Tabelle 2. Zusammensetzung der PCB-Handelsprodukte Clophen A 30 und Clophen A 60 (Fortsetzung)

Clophen A 30		Clophen A 60		Zahl der Cl-Atome im Biphenyl	Chlorsubstituierte Positionen im Biphenyl (nach [9] und [5–8])	Systematische Numerierung nach [9]
Peak-Nr.	%	Peak-Nr.	%			
50	0,14			5		
51	0,25	10	0,05	5	2,2',3,4,4' <sup>a</sup>	85
52	0,62	11	1,59	6	2,2',3,3',6,6'	136
53a		12a	3,00	5		
53b	0,10	12b	0,05	4	3,3',4,4' <sup>a</sup>	77
54	0,07			5		
55	0,02	13	2,87	6	2,2',3,5,5',6	151
56	0,01	14	1,78	6	2,2',3,3',5,6' <sup>a</sup>	135
57	0,02	15	0,70	6	2,2',3,4',5,6 <sup>a</sup>	147
58	0,02	16	0,05	6		
59	0,02			6		
60a	0,80	17a	9,39	6	2,2',3,4',5',6	149
60b		17b		6	2,2',3,4,5',6 <sup>a</sup>	144
60c		17c	0,03	5	bei Clophen A 30: 2,3,3',4,5 <sup>a</sup> bei Clophen A 60: 2,3,3',4,5' <sup>a</sup>	106 108
60d		17d	1,31	5	2,3',4,4',5 <sup>a</sup>	118
61		18	0,59	6	2,2',3,3',5,6 <sup>a</sup>	134
		19	0,13	6	2,2',3,3',4,6 <sup>a</sup>	131
		19A	0,14	6	2,2',3,4,5,6' <sup>a</sup>	143
62		20	1,64	6	2,2',3,4',5,5' <sup>a</sup>	146
62A		21	3,80	6	2,2',3,3',4,6' <sup>a</sup>	132
63		22	9,88		2,2',4,4',5,5'	153
64a		23	3,05	6	2,2',3,4,5,5'	141
64b		24	1,09	7	2,2',3,3',5,6,6' <sup>a</sup>	179
65		25	0,07	6	2,2',3,4,4',5 <sup>a</sup>	137
66		26	0,48	6	2,2',3,3',4,5' <sup>a</sup>	130
		27	0,55	7	2,3,3',5,5',6 <sup>a</sup>	165
67		28	11,5	6	2,2',3,4,4',5'	138
68		29	1,29	6		
69		30	0,35	6	2,2',3,3',4,5 <sup>a</sup>	129
70		31	0,66	7	2,2',3,3',5,5',6 <sup>a</sup>	178
		32	0,17	7	2,3,3',4,5,6 <sup>a</sup>	160
		33	3,26	7	2,3,3',4',5,6 <sup>a</sup>	163
71		34	0,96	6	2,2',3,3',4,4'	128
72		35	1,92	7	2,2',3,4',5,5',6	187
73		36	0,44	6	2,3,3',4,5,5' <sup>a</sup>	159
74		37	0,36	7	2,2',3,4,5,5',6	185
75		38	3,64	7	2,2',3,3',4,5,6' <sup>b</sup> ; 2,2',3,3',4,5,6 <sup>a</sup>	174, 173
76		39	1,74	7	2,2',3,3',4,5,6' <sup>a</sup>	174
77		40a	1,08	7	2,2',3,3',4',5,6 <sup>a</sup>	177
		40b	0,91	6	2,3,3',4,4',5 <sup>a</sup>	156
78		41	0,23	8	2,2',3,3',5,5',6,6'	202
		42	0,14	7		
		43	0,11	8	2,2',3,3',4,5',6,6' <sup>a</sup>	201, nach [9] 200
79		44	0,66	7	2,2',3,3',4,5,5' <sup>a</sup>	172
80		45	6,98	7	2,2',3,4,4',5,5'	180
81		46	0,45	7		
82		47	0,21	7		
83		48	0,13	8		
84		49	3,70	7	2,2',3,3',4,4',5 <sup>a</sup>	170
		50	0,83	7		
		50A	0,06	8		
		51	0,69	8	2,2',3,3',4,5,5',6 <sup>a</sup>	198
		52	1,06	8	2,2',3,3',4,5,5',6'	199, nach [9] 201
		53	0,17	7	2,2',3,3',4,4',5,6' <sup>a</sup>	196
		54	0,44	8	2,2',3,3',4,4',5,6 <sup>a</sup>	195
		55	0,93	8	2,2',3,3',4,4',5,5'	194
		56	0,07	8		

<sup>a</sup> = nur bei [9] angegeben<sup>b</sup> = nur bei [5–8] angegeben

Die Komponenten Nr. 61–84 im Clophen A 30 entsprechen weitgehend dem Muster des Clophen A 60. Die Summe ihrer Konzentration im Clophen A 30 beträgt etwa 1 %.

**Tabelle 3.** Ergebnisse der Trennung von Clophen A 30-Komponenten durch Säulenschaltung

Peak Nr. in Abb. 1	Peak Nr. in Tabelle 2	Systematische Nr. nach [9]	Anteil der Komponenten in der Fraktion in %
1	1a	4	97,0
	1b	10	3,0
2	2a	7	25,2
	2b	9	74,8
4	4a	8	99,0
	4b	5	1,0
5	5a	19	99,5
	5b	14	0,5
7, 8	7	18	61,1
	8a	15	14,6
	8b	17	25,3
10, 11	10	16	65,0
	11	32	35,0
14, 15	14	26	56,6
	15a	Trichlorbiphenyl	28,8
	15b	Trichlorbiphenyl	14,6
16, 17	16	31	47,2
	17	28	52,8
19	19a	22	95,7
	19b	51	4,3
23	23a	49	91,7
	23b	69	8,3
27, 28, 29	27	44	37,5
	28	37	41,8
	29a	Tetrachlorbiphenyl	14,0
	29b	Tetrachlorbiphenyl	5,0
31	31a	41	97,0
	31b	64	3,0
37, 38, 39	37	70	46,8
	38	66 bzw. 91	41,6
	39	95	11,6
44	44a	101	96,0
	44b	79	4,0

benen Methoden ermittelt wurden. Für das hier beschriebene Vorgehen zur quantitativen Bestimmung der Einzelkomponenten genügt, wie bereits oben beschrieben, die Kenntnis der Zahl der Cl-Atome im Molekül, die in der 5. Spalte der Tabelle 2 angegeben ist. Diese wurde durch die GC-MS-Kombination abgesichert, indem jeweils auf den Molekularpeak der verschiedenen Chlorierungsgrade fest eingestellt wurde.

Die in Spalte 1 und 3 angegebene fortlaufende Bezifferung ist so lange pragmatisch und sinnvoll, wie noch nicht alle Peaks in den Chromatogrammen identifiziert sind. Ist dies der Fall, so sollten die Peaks mit rationalen Namen [18] oder der Kurzbezeichnung auf Grund ihrer Anordnung entsprechend der IUPAC-Nomenklatur bezeichnet werden [9], wie dies in der 6. und 7. Spalte der Tabelle 2 angegeben ist.

Die Angaben zur Struktur der Komponenten entstammen früheren Arbeiten [5–8, 9]. Dabei wurde mit Hilfe von Vergleichssubstanzen gearbeitet. Ballschmiter u. a. [9] verwendeten zusätzlich Retentionsindices. Dieses schon von

**Tabelle 4.** Ergebnisse der Trennung von Clophen A 60-Komponenten durch Säulenschaltung

Peak Nr. in Abb. 1	Peak Nr. in Tabelle 2	Systematische Nr. nach [9]	Anteil der Komponenten in der Fraktion in %
6	6a	101	99,0
	6b	79	1,0
12	12a	Pentachlorbiphenyl	98,4
	12b	77	1,6
14, 15	14	135	70,3
	15	147	29,7
17	17a	149	86,5
	17b	144	
	17c	108	
	17d	118	
20, 21, 22	20	146	10,7
	21	132	24,4
	22	153	60,9
23, 24	23	141	73,7
	24	179	26,3
40	40a	177	53,7
	40b	156	46,3

**Tabelle 5.** Korrigierter Ausschnitt aus der systematischen Numerierung nach [9]

Korrigierte Numerierung	Rationeller Name	Numerierung nach [9]
196	2,2',3,3',4,4',5,6'-Octachlorbiphenyl <sup>a</sup>	196
197	2,2',3,3',4,4',6,6'-Octachlorbiphenyl	197
198	2,2',3,3',4,5,5',6'-Octachlorbiphenyl	198
199	2,2',3,3',4,5,5',6'-Octachlorbiphenyl <sup>a</sup>	201
200	2,2',3,3',4,5,6,6'-Octachlorbiphenyl	199
201	2,2',3,3',4,5',6,6'-Octachlorbiphenyl	200

<sup>a</sup> Reihenfolge der beiden Ringe umgetauscht gegenüber [9]

Sissons u. Welti [1] angewendete Verfahren ermöglicht die Identifizierung von Peaks auch dann, wenn Reinsubstanzen nicht zur Verfügung stehen. Die beobachteten Retentionsindices weichen aber besonders bei den höherchlorierten PCB von den berechneten stärker ab, was durch sterische Effekte erklärt werden kann. Daneben kann sich bei der Berechnung der gleiche Retentionsindex für verschiedene PCB ergeben, so daß einer eindeutigen Identifizierung Grenzen gesetzt sind.

Bei der Bezeichnung der PCB mit Zahlen von 1 bis 209 werden von Ballschmiter [9] keine Regeln für die Reihenfolge angegeben. Diese lassen sich aber aus der angegebenen Tabelle erkennen und folgendermaßen zusammenfassen: Die Chlorbiphenyle werden entsprechend der IUPAC-Nomenklatur [18] bezeichnet, sie werden nach steigendem Chlorierungsgrad geordnet, innerhalb der isomeren Gruppen ist die Reihenfolge entsprechend der Regel  $2 < 2' < 3$  usw. festgelegt.

Die beiden letzten Regeln werden in der Tabelle konsequent angewendet. In zwei Fällen wird jedoch gegen die

IUPAC-Regel verstoßen, indem der Ring eines PCB mit den niedrigeren Zahlen zuerst genannt wird, d. h. daß die Ziffern keinen Hochstrich erhalten. Die Nr. 196 wird in der Arbeit mit 2,3,4,6,2',3',4',5'- bzw. 2,2',3,3',4,4',5',6-Octachlorbiphenyl benannt. Sie muß aber 2,3,4,5,2',3',4',6'- bzw. 2,2',3,3',4,4',5,5',6'-Octachlorbiphenyl heißen. Hierdurch ändert sich die fortlaufende Numerierung der PCB nicht. Die Nr. 201 erhielt die Bezeichnung 2,3,5,6,2',3',4',5'- bzw. 2,2',3,3',4,4',5,5',6-Octachlorbiphenyl, richtig ist 2,3,4,5,2',3',5',6'- bzw. 2,2',3,3',4,5,5',6'-Octachlorbiphenyl. Durch diese Korrektur ändert sich aber die Reihenfolge in der systematischen Durchnummerierung der PCB, da dieses PCB zwischen Nr. 198 und der Nr. 199 stehen muß, also dann die Nr. 199 erhält (siehe Tabelle 5). Diese unkorrigierte Reihenfolge wurde an anderer Stelle in der Literatur bereits übernommen [10].

### Diskussion

Bei der Ermittlung der quantitativen Zusammensetzung der beiden technischen PCB-Gemische wurden die möglichen Fehlerquellen und Unsicherheiten ausgeschaltet:

1. die Diskriminierung bei der Probenaufgabe durch eine Direkteinspritzung auf die Säule,
2. die Überlagerung von Peaks durch eine Säulenschaltung,
3. die unterschiedliche, vom Chlorierungsgrad abhängige FID-Anzeige durch eine Eichung.

Die Richtigkeit der angegebenen Werte ist daher gesichert. Da die Zusammensetzung der beiden technischen PCB-Gemische chargenweise nur wenig schwankt, können diese Werte von anderen Laboratorien übernommen werden. In den durch Einwaage dieser Gemische hergestellten Standardlösungen lassen sich mit den hier angegebenen Zahlen die Gehalte an den Einzelverbindungen errechnen, so daß man

damit auch in Umweltproben die Konzentrationen der PCB-Einzelkomponenten bestimmen kann, wie es in der II. Mitteilung näher beschrieben wird.

*Danksagung.* Herrn Prof. Dr. L. Acker danken wir für die Anregungen beim Verfassen des Manuskripts.

### Literatur

1. Sissons D, Welti D (1971) *J Chromatog* 60:15
2. Webb RG, McCall AC (1972) *J Assoc Off Anal Chem* 55:746
3. Tas AC, Kleipool RJC (1972) *Bull Environ Contam Toxicol* 8:32
4. Jensen S, Sundström G (1974) *Ambio* 3:70
5. Schulte E, Acker L (1974) *Fresenius Z Anal Chem* 268:260
6. Schulte E, Acker L (1974) *Naturwissenschaften* 61:79
7. Acker L, Schulte E (1975) Bericht an die Deutsche Forschungsgemeinschaft über das Forschungsvorhaben „Untersuchung zum Vorkommen von Chlorkohlenwasserstoffen in der Nahrung und im Körper des Menschen und zur Herkunft der polychlorierten Biphenyle“
8. Becker G, Schulte E (1976) *Lebensmittelchem Gerichtet Chem* 30:101
9. Ballschmiter K, Zell M (1980) *Fresenius Z Anal Chem* 302:20
10. Mullin M, Sawka G, Safe L, McCrindle S, Safe S (1981) *J Anal Toxicol* 5:138
11. Malisch R (1981) *Diss Univ Münster*
12. Bush B, Connor S, Snow J (1982) *J Assoc Off Anal Chem* 65:555
13. Schulte E (1983) *Praxis der Kapillar-Gas-Chromatographie*. Springer, Berlin Heidelberg New York
14. Grob K, Grob K, Jr (1978) *J Chromatog* 151:311
15. Schulte E, Acker L (1980) *Nahrung* 24:577
16. Müller F, Oreans M *Analytical Application Note No. 282* (Siemens)
17. Strubert W, Müller F, Hövermann W (1979) *Int Lab* 9:149
18. Hutzinger O, Safe S, Zitko V (1974) *The Chemistry of PCB's*. CRC Press, Cleveland, p 3

Eingegangen am 4. September 1982