

DIN EN ISO 11916-3



ICS 13.080.10

**Bodenbeschaffenheit –
Bestimmung von ausgewählten Explosivstoffen und verwandten
Verbindungen –
Teil 3: Verfahren mittels Flüssigkeitschromatographie mit
Tandem-Massenspektrometrie (LC-MS/MS) (ISO 11916-3:2021);
Deutsche Fassung EN ISO 11916-3:2021**

Soil quality –
Determination of selected explosives and related compounds –
Part 3: Method using liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS)
(ISO 11916-3:2021);
German version EN ISO 11916-3:2021

Qualité du sol –
Dosage d'une sélection d'explosifs et de composés apparentés –
Partie 3: Méthode utilisant la chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de
masse en tandem (CL-SM/SM) (ISO 11916-3:2021);
Version allemande EN ISO 11916-3:2021

Gesamtumfang 31 Seiten

DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (EN ISO 11916-3:2021) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 190 „Soil quality“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 444 „Umweltbezogene Charakterisierung fester Matrices“ erarbeitet, dessen Sekretariat von NEN (Niederlande) gehalten wird.

Das zuständige deutsche Normungsgremium ist der Arbeitskreis NA 119-01-02-02-05 AK „Organische Analytik“ im DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW).

Für die in diesem Dokument zitierten Dokumente wird im Folgenden auf die entsprechenden deutschen Dokumente hingewiesen:

ISO 5725-2	siehe	DIN ISO 5725-2
ISO 11916-1	siehe	DIN ISO 11916-1
ISO 11916-2	siehe	DIN ISO 11916-2

Aktuelle Informationen zu diesem Dokument können über die Internetseiten von DIN (www.din.de) durch eine Suche nach der Dokumentennummer aufgerufen werden.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN ISO 5725-2, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen — Teil 2: Grundlegende Methode für die Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens*

DIN ISO 11916-1, *Bodenbeschaffenheit — Bestimmung von ausgewählten Explosivstoffen und verwandten Verbindungen — Teil 1: Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) und UV-Detektion*

DIN ISO 11916-2, *Bodenbeschaffenheit — Bestimmung von ausgewählten Explosivstoffen und verwandten Verbindungen — Teil 2: Verfahren mittels Gaschromatographie (GC) und Elektronen-Einfang-Detektion (ECD) oder massenspektrometrischer Detektion (MS)*

Deutsche Fassung

**Bodenbeschaffenheit —
Bestimmung von ausgewählten Explosivstoffen und
verwandten Verbindungen —
Teil 3: Verfahren mittels Flüssigkeitschromatographie mit
Tandem-Massenspektrometrie (LC-MS/MS)
(ISO 11916-3:2021)**

Soil quality —
Determination of selected explosives and related
compounds —
Part 3: Method using liquid chromatography-tandem
mass spectrometry (LC-MS/MS) (ISO 11916-3:2021)

Qualité du sol —
Dosage d'une sélection d'explosifs et de composés
apparentés —
Partie 3: Méthode utilisant la chromatographie en
phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en
tandem (CL-SM/SM) (ISO 11916-3:2021)

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 7. September 2021 angenommen.

Die CEN-Mitglieder sind gehalten, die CEN/CENELEC-Geschäftsordnung zu erfüllen, in der die Bedingungen festgelegt sind, unter denen dieser Europäischen Norm ohne jede Änderung der Status einer nationalen Norm zu geben ist. Auf dem letzten Stand befindliche Listen dieser nationalen Normen mit ihren bibliographischen Angaben sind beim CEN-CENELEC-Management-Zentrum oder bei jedem CEN-Mitglied auf Anfrage erhältlich.

Diese Europäische Norm besteht in drei offiziellen Fassungen (Deutsch, Englisch, Französisch). Eine Fassung in einer anderen Sprache, die von einem CEN-Mitglied in eigener Verantwortung durch Übersetzung in seine Landessprache gemacht und dem CEN-CENELEC-Management-Zentrum mitgeteilt worden ist, hat den gleichen Status wie die offiziellen Fassungen.

CEN-Mitglieder sind die nationalen Normungsinstitute von Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, den Niederlanden, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, der Republik Nordmazedonien, Rumänien, Schweden, der Schweiz, Serbien, der Slowakei, Slowenien, Spanien, der Tschechischen Republik, der Türkei, Ungarn, dem Vereinigten Königreich und Zypern.



EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG
EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION
COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION

CEN-CENELEC Management-Zentrum: Rue de la Science 23, B-1040 Brüssel

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	4
Vorwort	5
Einleitung	6
1 Anwendungsbereich	7
2 Normative Verweisungen	7
3 Begriffe	8
4 Kurzbeschreibung	8
5 Störungen	8
6 Reagenzien	8
6.1 Allgemeines	8
6.2 Chemikalien	9
6.3 Standardsubstanzen und -lösungen	9
6.3.1 Standardsubstanzen	9
6.3.2 Standardlösungen	9
7 Geräte	10
7.1 Allgemeines	10
7.2 Vorrichtungen für die Extraktion	10
7.3 Flüssigkeitschromatograph mit Tandem-Massenspektrometer (LC-MS/MS)	10
8 Durchführung	11
8.1 Probenvorbehandlung, Lagerung der Proben und Bestimmung des Wassergehaltes	11
8.2 Extraktion	11
8.2.1 Allgemeines	11
8.2.2 Extraktion mit einem Ultraschallbad	12
8.2.3 Extraktion durch mechanisches Schütteln	12
8.3 Lagerung des Extrakts	12
9 Flüssigkeitschromatographie mit Tandem-Massenspektrometrie (LC-MS/MS)	12
9.1 Allgemeines	12
9.2 Identifizierung und quantitative Bestimmung	13
9.3 Kalibrierung	13
10 Berechnung der Ergebnisse	14
11 Qualitätssicherung/Qualitätslenkung	14
12 Angabe der Ergebnisse	15
13 Prüfbericht	15
Anhang A (informativ) Bedingungen der Flüssigkeitschromatographie mit Tandem-Massenspektrometrie (LC-MS/MS)	16
Anhang B (informativ) Vergleich der LC-MS- und LC-MS/MS-Anwendung für PETN, 1,3,5-TNB und Tetryl	19
B.1 Beschreibung des Versuchs	19
B.2 Ionenchromatogramm von LC-MS (SIM) und LC-MS/MS (MRM)	19

Anhang C (informativ) Vergleich von LOD und LOQ bei der HPLC- und LC-MS/MS-Messung	22
Anhang D (informativ) Vergleich der Extraktionsfähigkeit von Acetonitril und Methanol bei Anwendung von LC-MS/MS	25
D.1 Beschreibung der Untersuchung	25
D.2 Ergebnisse	25
Anhang E (informativ) Laborübergreifende Validierungsstudie für ISO 11916-3.....	27
Literaturhinweise.....	29

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (EN ISO 11916-3:2021) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 190 „Soil quality“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 444 „Umweltbezogene Charakterisierung fester Matrices“ erarbeitet, dessen Sekretariat von NEN gehalten wird.

Diese Europäische Norm muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis April 2022, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis April 2022 zurückgezogen werden.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. CEN ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Rückmeldungen oder Fragen zu diesem Dokument sollten an das jeweilige nationale Normungsinstitut des Anwenders gerichtet werden. Eine vollständige Liste dieser Institute ist auf den Internetseiten von CEN abrufbar.

Entsprechend der CEN-CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen: Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, die Republik Nordmazedonien, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, Schweiz, Serbien, Slowakei, Slowenien, Spanien, Tschechische Republik, Türkei, Ungarn, Vereinigtes Königreich und Zypern.

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO 11916-3:2021 wurde von CEN als EN ISO 11916-3:2021 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

Vorwort

ISO (die Internationale Organisation für Normung) ist eine weltweite Vereinigung nationaler Normungsorganisationen (ISO-Mitgliedsorganisationen). Die Erstellung von Internationalen Normen wird üblicherweise von Technischen Komitees von ISO durchgeführt. Jede Mitgliedsorganisation, die Interesse an einem Thema hat, für welches ein Technisches Komitee gegründet wurde, hat das Recht, in diesem Komitee vertreten zu sein. Internationale staatliche und nichtstaatliche Organisationen, die in engem Kontakt mit ISO stehen, nehmen ebenfalls an der Arbeit teil. ISO arbeitet bei allen elektrotechnischen Normungsthemen eng mit der Internationalen Elektrotechnischen Kommission (IEC) zusammen.

Die Verfahren, die bei der Entwicklung dieses Dokuments angewendet wurden und die für die weitere Pflege vorgesehen sind, werden in den ISO/IEC-Direktiven, Teil 1 beschrieben. Es sollten insbesondere die unterschiedlichen Annahmekriterien für die verschiedenen ISO-Dokumentenarten beachtet werden. Dieses Dokument wurde in Übereinstimmung mit den Gestaltungsregeln der ISO/IEC-Direktiven, Teil 2 erarbeitet (siehe www.iso.org/directives).

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. ISO ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren. Details zu allen während der Entwicklung des Dokuments identifizierten Patentrechten finden sich in der Einleitung und/oder in der ISO-Liste der erhaltenen Patenterklärungen (siehe www.iso.org/patents).

Jeder in diesem Dokument verwendete Handelsname dient nur zur Unterrichtung der Anwender und bedeutet keine Anerkennung.

Für eine Erläuterung des freiwilligen Charakters von Normen, der Bedeutung ISO-spezifischer Begriffe und Ausdrücke in Bezug auf Konformitätsbewertungen sowie Informationen darüber, wie ISO die Grundsätze der Welthandelsorganisation (WTO, en: World Trade Organization) hinsichtlich technischer Handelshemmnisse (TBT, en: Technical Barriers to Trade) berücksichtigt, siehe www.iso.org/iso/foreword.html.

Dieses Dokument wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 190, *Soil quality*, Unterkomitee SC 3, *Chemical and physical characterization*, in Zusammenarbeit mit dem Europäischen Komitee für Normung (CEN), Technisches Komitee CEN/TC 444, *Umweltbezogene Charakterisierung fester Matrices*, in Übereinstimmung mit der Vereinbarung zur technischen Zusammenarbeit zwischen ISO und CEN (Wiener Vereinbarung) erarbeitet.

Eine Auflistung aller Teile der Normenreihe ISO 11916 kann auf der ISO-Internetseite abgerufen werden.

Rückmeldungen oder Fragen zu diesem Dokument sollten an das jeweilige nationale Normungsinstitut des Anwenders gerichtet werden. Eine vollständige Auflistung dieser Institute ist unter www.iso.org/members.html zu finden.

Einleitung

Derzeit gibt es zwei ISO-Normen für die Analyse von Explosivstoffen und verwandten Verbindungen in Böden: ISO 11916-1 (HPLC mit UV-Detektion), ISO 11916-2 (GC-ECD oder MS). Entsprechend den Ergebnissen des Ringversuchs nach ISO 11916-1 wurden einige problematische Aspekte bei der Analyse von PETN, 1,3,5-TNB und Tetryl festgestellt. Im Fall von ISO 11916-2 ergab auch der Ringversuch für 1,3,5-TNB schlechte Ergebnisse. Daher war es notwendig, ein neues Verfahren zu entwickeln, das für die Bestimmung von PETN, 1,3,5-TNB und Tetryl anwendbar ist. Zusätzlich erfordern niedrigere, risikobasierte vorläufige Sanierungsziele (en: PRG, Preliminary Remediation Goal), neue behördliche Bedenken und eine Änderung von Landnutzung die Verwendung empfindlicherer und selektiverer Messverfahren zur Bestimmung von Explosivstoffen und verwandten Verbindungen. Unter diesen Gesichtspunkten ist die Flüssigkeitschromatographie mit Tandem-Massenspektrometrie (LC-MS/MS) eines der geeigneten Verfahren. Das LC-MS/MS-Verfahren ermöglicht eine um das 10- bis 20-Fache oder noch niedrigere Nachweisgrenze als das HPLC-/UV-Verfahren. In diesem Dokument ist das LC-MS/MS-Verfahren zur Spurenanalyse von Explosivstoffen und verwandten Verbindungen vorgesehen und auf 12 Verbindungen des HPLC-/UV Verfahrens für Boden (ISO 11916-1) anwendbar: 1,3-DNB, 1,3,5-TNB, 2,4-DNT, 2,6-DNT, 2,4,6-TNT, 4-A-2,6-DNT, 2-A-4,6-DNT, Tetryl, Hexyl, RDX, HMX, PETN (siehe Anhang E). Nicht anwendbar ist das LC-MS/MS Verfahren auf Nitrobenzol, 2-Nitrotoluol, 3-Nitrotoluol und 4-Nitrotoluol. Im Falle von Nitrobenzol und Nitrotoluolen ist die Empfindlichkeit bei der LC-MS/MS-Messung geringer als beim HPLC-/UV-Verfahren. Verglichen mit dem HPLC-/UV-Verfahren ist die LC-MS/MS-Messung für die Analyse von PETN, 1,3,5-TNB und Tetryl wirksam. Auch das LC-MS/MS-Verfahren wird bei der Erstellung von ISO-Normen (z. B. ISO 22104 Water quality — Microcystins, ISO/NP 21677 Water quality — HBCD, ISO 21675 Water quality — PFAS) bekannter.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt ein Verfahren zur Messung von Explosivstoffen und verwandten Nitroverbindungen (wie in Tabelle 1 angegeben) in Böden und Bodenmaterialien fest. Dieses Dokument ist für die Spurenanalyse von Explosivstoffen und verwandten Verbindungen mittels Flüssigkeitschromatographie mit Tandem-Massenspektrometrie (LC-MS/MS) vorgesehen. Im Allgemeinen zeigt die LC-MS/MS-Messung für jede Verbindung in Tabelle 1 die niedrigere Bestimmungsgrenze (LOQ) (en: limit of quantification) als bei der Verwendung von Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) mit UV-Detektion (siehe Anhang B und Anhang C).

Unter den in diesem Dokument festgelegten Bedingungen können in Abhängigkeit von der jeweiligen Substanz Konzentrationen gleich oder größer als 0,005 mg/kg bis 0,014 mg/kg, bezogen auf die Trockenmasse, bestimmt werden. Ähnliche Verbindungen, insbesondere verschiedene Nitroaromaten, Nebenprodukte und Abbauprodukte von Explosivstoffen, können nach diesem Verfahren analysiert werden, unter der Voraussetzung, dass die Anwendbarkeit im Einzelfall verifiziert wird.

Tabelle 1 — Explosivstoffe und verwandte Nitroverbindungen zur Analyse

Verbindung	Abkürzung	CAS-RN ^{®1}
1,3-Dinitrobenzol	1,3-DNB	99-65-0
1,3,5-Trinitrobenzol	1,3,5-TNB	99-35-4
2,4-Dinitrotoluol	2,4-DNT	121-14-2
2,6-Dinitrotoluol	2,6-DNT	606-20-2
2,4,6-Trinitrotoluol	2,4,6-TNT	118-96-7
4-Amino-2,6-dinitrotoluol	4-A-2,6-DNT	19406-51-6
2-Amino-4,6-dinitrotoluol	2-A-4,6-DNT	35572-78-2
<i>N</i> -Methyl- <i>N</i> -2,4,6-tetranitroanilin	Tetryl	479-45-8
2,4,6-Trinitro- <i>N</i> -(2,4,6-trinitrophenyl)anilin	Hexyl	131-73-7
1,3,5-Trinitro-hexahydro-1,3,5-triazin	RDX	121-82-4
1,3,5,7-Tetranitro-octahydro-1,3,5,7-tetrazocin	HMX	2691-41-0
Pentaerythryltetranitrat	PETN	78-11-5
¹ Die CAS Registry Number® (CAS RN®) ist eine eingetragene Marke der CAS Corporation. Diese Information dient den Anwendern dieses Dokuments als Orientierung und stellt keine Empfehlung der ISO für das genannte Produkt dar. Gleichwertige Produkte dürfen verwendet werden, wenn nachgewiesen werden kann, dass sie zu denselben Ergebnissen führen.		

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente werden im Text in solcher Weise in Bezug genommen, dass einige Teile davon oder ihr gesamter Inhalt Anforderungen des vorliegenden Dokuments darstellen. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

ISO 11465, *Soil quality — Determination of dry matter and water content on a mass basis — Gravimetric method*

3 Begriffe

In diesem Dokument werden keine Begriffe aufgeführt.

ISO und IEC stellen terminologische Datenbanken für die Verwendung in der Normung unter den folgenden Adressen bereit:

- ISO Online Browsing Platform: verfügbar unter <https://www.iso.org/obp>
- IEC Electropedia: verfügbar unter <https://www.electropedia.org/>

4 Kurzbeschreibung

Explosivstoffe in Böden werden mit Acetonitril unter Anwendung eines der folgenden Verfahren extrahiert:

- Extraktion mithilfe eines Ultraschallbades (USE, en: ultrasonic extraction);
- Extraktion mittels eines mechanischen Horizontalschüttlers (MSE, en: mechanical shaking extraction);

Es gibt zwei weitere Extraktionsverfahren wie die druckbeschleunigte Lösemittlextraktion (PLE, en: pressurized liquid extraction) sowie die Extraktion mithilfe der Soxhlet-Apparatur, die isotherm bei Siedetemperatur (SOX) arbeitet. Sie sind jedoch möglicherweise nicht für PETN, Tetryl und 1,3,5-TNB geeignet.

Der Extrakt, der die Analyten enthält, wird entweder direkt oder falls notwendig, verdünnt in einen Umkehrphasen-Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographen mit Tandem-Massenspektrometer (LC-MS/MS) injiziert.

WARNUNG — Bei Transport, Lagerung oder Behandlung von Explosivstoffen ist vorsichtig vorzugehen. Hohe Temperaturen, hoher Druck und statische Elektrizität sind bei der Aufbewahrung von Explosivstoffen zu verhindern. Kleine Mengen von explosiven Materialien sollten feucht an einem kühlen, dunklen Ort aufbewahrt werden. Wenn die Menge an Explosivstoffen weniger als 1 % Massenanteil beträgt, besteht bei Bodenproben keine Explosionsgefahr.

5 Störungen

Lösemittel, Reagenzien, Glasgeräte und andere Geräte zur Probenaufbereitung können Artefakte freisetzen und/oder zu erhöhten Basislinien führen, die Fehlinterpretationen der Chromatogramme verursachen. Sämtliche Materialien müssen frei von Störsubstanzen sein, was durch die Analyse von Verfahrensblindproben nachzuweisen ist.

Proben, die 2,4,6-Trinitrobenzoesäure enthalten, sollten nicht mit Acetonitril extrahiert werden, da dies aufgrund einer Decarboxylierungsreaktion zu einem Überbefund an 1,3,5-TNB führen kann. Um diese Störung zu vermeiden, kann eine Extraktion mit Methanol ein alternatives Verfahren für 1,3,5-TNB sein.

Im Vergleich zu Acetonitril hat Methanol bei Wiederfindungsprüfung für HMX, RDX und Tetryl mit LC-MS/MS-Detektion erhebliche Probleme gezeigt (siehe Anhang D). Außerdem sollte es vermieden werden, Tetryl bei Temperaturen über Raumtemperatur zu extrahieren.

6 Reagenzien

6.1 Allgemeines

Alle Reagenzien müssen blindwertfrei und von anerkannter Analysenreinheit sein.