

	Bodenbeschaffenheit Bestimmung von Organochlorpestiziden und polychlorierten Biphenylen Gaschromatographisches Verfahren mit Elektroneneinfang-Detektor (ISO 10382:2002)	DIN ISO 10382
--	---	-------------------------

ICS 13.080.10

Soil quality — Determination of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls — Gas-chromatographic method with electron capture detection
(ISO 10382:2002)

Qualité du sol — Dosage des pesticides organochlorés et des biphenyles polychlorés — Méthode par chromatographie en phase gazeuse avec détection par capture d'électrons
(ISO 10382:2002)

Die Internationale Norm ISO 10382:2002-10-15 „Soil quality — Determination of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls — Gas-chromatographic method with electron capture detection“, ist unverändert in diese Deutsche Norm übernommen worden.

Nationales Vorwort

Diese Internationale Norm wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 190 „Bodenbeschaffenheit“ aufgestellt. Für Deutschland war der NAW I 2 „Boden- und Abfalluntersuchung“ an der Bearbeitung beteiligt.

Für die in dieser Norm zitierten Internationalen Normen wird im Folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen hingewiesen:

ISO 383	siehe E DIN 12242-1
ISO 10381-1	siehe E DIN ISO 10381-1
ISO 10381-2	siehe DIN ISO 10381-2
ISO 11465	siehe DIN ISO 11465
ISO 14507	siehe E DIN ISO 14507

Fortsetzung Seite 2 bis 26

Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e. V.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN 12242-1, *Laborgeräte aus Glas – Kegelschliffe für austauschbare Verbindungen – Maße, Toleranzen.*

E DIN ISO 10381-1, *Bodenbeschaffenheit — Probenahme — Teil 1: Anleitung zur Aufstellung von Probenahmeprogrammen (ISO/DIS 10381-1:1995).*

E DIN ISO 10381-2, *Bodenbeschaffenheit — Probenahme — Teil 2: Anleitung für Probenahmeverfahren (ISO/DIS 10381-2:1995).*

DIN ISO 11465, *Bodenbeschaffenheit — Bestimmung der Trockensubstanz und des Wassergehalts auf Grundlage der Masse — Gravimetrisches Verfahren (ISO 11465:1993).*

E DIN ISO 14507, *Bodenbeschaffenheit — Probenvorbehandlung für die Bestimmung von organischen Verunreinigungen in Böden (ISO/DIS 14507).*

Deutsche Übersetzung

Bodenbeschaffenheit

Bestimmung von Organochlorpestiziden und polychlorierten Biphenylen

Gaschromatographisches Verfahren mit Elektroneneinfang-Detektor

Inhalt

	Seite
Vorwort	4
1 Anwendungsbereich	4
2 Normative Verweisungen	4
3 Kurzbeschreibung	5
4 Chemikalien	5
5 Geräte	7
6 Herstellung der PCB- und OCP-Standardlösungen	10
7 Probenahme und Probenkonservierung	11
7.1 Probenahme	11
7.2 Probenkonservierung und -vorbehandlung.....	11
8 Durchführung	11
8.1 Blindprobe	11
8.2 Extraktion und Konzentration	11
8.3 Reinigung des Extraktes	12
8.4 Säulenchromatographische Trennung von PCB und unpolaren OCP von weiteren OCP	13
8.5 Gaschromatographische Bestimmung.....	13
9 Prüfbericht	18
10 Präzision	18
Anhang A (informativ) Tabelle der Verweilzeiten von polychlorierten Biphenylen und Organochlorpestiziden für zwei verschiedene Kapillarsäulen	19
Anhang B (informativ) Schema zur Anfertigung von Standardlösungen einschließlich interner Standards	20
Anhang C (informativ) Ergebnisse einer internationalen Laboratoriumsvergleichsuntersuchung in den Niederlanden durchgeführt	21
Anhang D (informativ) Reinigung zur Entfernung von elementarem Schwefel und einiger weiterer organischer Verbindungen	24
Literaturhinweise	26

Vorwort

Die ISO (Internationale Organisation für Normung) ist die weltweite Vereinigung nationaler Normungsinstitute (ISO-Mitgliedskörperschaften). Die Erarbeitung Internationaler Normen obliegt den Technischen Komitees der ISO. Jede Mitgliedskörperschaft, die sich für ein Thema interessiert, für das ein Technisches Komitee eingesetzt wurde, ist berechtigt, in diesem Komitee mitzuarbeiten. Internationale (staatliche und nichtstaatliche) Organisationen, die mit der ISO in Verbindung stehen, sind an den Arbeiten ebenfalls beteiligt. Die ISO arbeitet bei allen Angelegenheiten der elektrotechnischen Normung eng mit der Internationalen Elektrotechnischen Kommission (IEC) zusammen.

Internationale Normen werden in Übereinstimmung mit den Gestaltungsregelungen der ISO/IEC Direktiven, Teil 3, erstellt.

Die von den Technischen Komitees verabschiedeten internationalen Norm-Entwürfe werden den Mitgliedskörperschaften zur Abstimmung vorgelegt. Die Veröffentlichung als Internationale Norm erfordert Zustimmung von mindestens 75 % der abstimmenden Mitgliedskörperschaften.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Texte dieser Internationalen Norm Patentrechte berühren können. Die ISO ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Die Internationale Norm ISO 10382 wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 190 „Bodenbeschaffenheit“, Unterkomitee SC 3 „Chemische Verfahren und Bodenkennwerte“ ausgearbeitet.

Anhänge A, B, C und D dieser Internationalen Norm sind ausschließlich zur Information.

1 Anwendungsbereich

Diese Internationale Norm legt ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung von sieben polychlorierten Biphenylen und siebzehn Organochlorpestiziden in Böden fest.

Diese Norm ist auf alle Arten von Böden anwendbar.

Bei den in dieser Internationalen Norm festgelegten Bedingungen können Bestimmungsgrenzen von 0,1 µg/kg bis 4 µg/kg (bezogen auf die Trockenmasse) erreicht werden.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden normativen Dokumente enthalten Festlegungen, die durch Verweisung in diesem Text Bestandteil dieser Internationalen Norm sind. Bei datierten Verweisungen gelten spätere Änderungen oder Überarbeitungen dieser Publikationen nicht. Anwender dieser Internationalen Norm werden jedoch gebeten, die Möglichkeit zu prüfen, die jeweils neuesten Ausgaben der nachfolgend angegebenen Dokumente anzuwenden. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen normativen Dokuments. Mitglieder von ISO und IEC führen Verzeichnisse der gültigen Internationalen Normen.

ISO 10381-1, *Soil quality — Sampling — Part 1: Guidance on the design of sampling programmes*.

ISO 10381-2, *Soil quality — Sampling — Part 2: Guidance on sampling techniques*.

ISO 11465:1993, *Soil quality — Determination of dry matter and water content on a mass basis — Gravimetric method*.

ISO 14507, *Soil quality — Pretreatment of samples for the determination of organic contaminants*.

3 Kurzbeschreibung

Nach geeigneter Vorbehandlung wird die Untersuchungsprobe mit einer Kohlenwasserstofflösung extrahiert.

Der Extrakt wird konzentriert; polare Verbindungen werden entfernt, indem der konzentrierte Extrakt durch eine mit Aluminiumoxid gefüllte Säule gegeben wird. Das Eluat wird konzentriert.

Elementarer Schwefel wird aus den konzentrierten Extrakt durch Behandlung mit Tetrabutylammonium-sulfatreagenz entfernt, falls erforderlich.

Der Extrakt wird gaschromatographisch analysiert. Die verschiedenen Verbindungen werden über eine Kapillarsäule mit einer immobilen Phase geringer Polarität getrennt. Die Bestimmung erfolgt mittels eines Elektroneneinfang-Detektors (ECD).

Polychlorierte Biphenyle (PCB) und Organochlorpestizide (OCP) werden durch Vergleiche der Retentionszeiten und Peakhöhen (oder Peakflächen) gegen hinzugefügte interne Standards mit den korrespondierenden Variablen einer externen Standardlösung identifiziert und quantifiziert. Die Wirksamkeit des Verfahrens hängt von der Zusammensetzung des untersuchten Bodens ab. Das beschriebene Verfahren berücksichtigt nicht unvollständige Extraktionen aufgrund der Struktur und Zusammensetzung der Bodenprobe.

Die Bestimmungsgrenze ist abhängig von den Determinanten, der eingesetzten Geräte, der Qualität der Chemikalien zur Extraktion der Bodenprobe und der Reinigung des Extrakts.

ANMERKUNG 1 Zur Absicherung der Identität ermittelter Verbindungen sowie der gemessenen Konzentrationen sind weitere Untersuchungen erforderlich. Die Absicherung kann über die Wiederholung der gaschromatographischen Analyse bei Verwendung einer Säule mit abweichender Polarität erfolgen und/oder durch Gaschromatographie mit anschließender Massenspektroskopie (GC/MS).

ANMERKUNG 2 Andere nichtflüchtige Organochlorverbindungen, z. B. Chlorbenzole, können nach diesem Verfahren ebenfalls identifiziert und quantifiziert werden.

4 Chemikalien

Alle Chemikalien müssen anerkannten Reinheitsgraden entsprechen. Die Reinheit der Chemikalien ist durch Untersuchung einer Blindprobe, wie in 8.1 beschrieben, zu prüfen.

4.1 Petrolether, Siedepunkt 40 °C bis 60 °C

4.2 Aceton

4.3 n-Hexan

4.4 Diethylether

Diethylether kann Peroxide enthalten, die einige der Determinanten oxidieren können. Die Abwesenheit von Peroxiden ist zu prüfen, z. B. durch Schütteln mit einer frisch angesetzten Kaliumchloridlösung mit 10 % (Massenanteil) Kaliumiodid.

4.5 Natriumsulfat wasserfrei, mindestens für 6 h bei 550 °C ± 20 °C erwärmt und anschließend zunächst im Ofen auf etwa 200 °C abkühlen und dann im Exsikkator mit Magnesiumperchlorat oder einer anderen geeigneten Chemikalie auf Raumtemperatur bringen.

Wasserfreies Natriumsulfat ist sorgfältig verschlossen aufzubewahren.

4.6 Aluminiumoxid, alkalisch oder neutral, Oberfläche 200 m²/g, Aktivität Super I nach Brockmann.

4.7 Aluminiumoxid, mit 10 % Wasser deaktiviert.

Zu 90 g Aluminiumoxid (4.6) 10 g Wasser hinzugeben. Schütteln bis keine Klumpen mehr vorhanden sind. Das Aluminiumoxid vor Verwendung für etwa 16 h unter Luftabschluss stehen lassen.

4.8 Kieselgel, Partikelgröße, 60 µm bis 200 µm, mit 5 % Wasser deaktiviert.

95 g Kieselgel für mindestens 24 h im Ofen bei 150 °C erwärmen. Dann im Exsikkator abkühlen lassen und 5 g Wasser zugeben. Schütteln bis keine Klumpen mehr vorhanden sind. Das Kieselgel vor Verwendung für etwa 16 h unter Luftabschluss stehen lassen.

Für jede neue Serie Aluminiumoxid oder Kieselgel sollte das Elutionsmuster gegen eine Standardlösung mit PCB und OCP geprüft werden. Falls erforderlich, sollte die Deaktivierung des Adsorbens eingestellt werden (siehe 8.4).

4.9 Standards

4.9.1 Polychlorierte Biphenyle

PCB-28:	2,4,4'-Trichlorbiphenyl	CAS-Nummer ¹⁾ :	7012-37-5
PCB-52:	2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl	CAS-Nummer:	35693-99-3
PCB-101:	2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl	CAS-Nummer:	37680-73-2
PCB-118:	2,3',4,4',5-Pentachlorbiphenyl	CAS-Nummer:	31508-00-6
PCB-138:	2,2',3,4,4',5'-Hexachlorbiphenyl	CAS-Nummer:	35065-28-2
PCB-153:	2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl	CAS-Nummer:	35065-27-1
PCB-180:	2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl	CAS-Nummer:	35065-29-3

ANMERKUNG Die Nummern 28, 52 usw. stimmen mit den Folgenummern der chlorierten Biphenyle nach den IUPAC-Regeln für die Benennung von organischen Verbindungen überein.

4.9.2 Organochlorpestizide

Hexachlorbenzol (HCB)	CAS-Nummer:	118-74-1
α-Hexachlorcyclohexan (α-HCH)	CAS-Nummer:	319-84-6
β-Hexachlorcyclohexan (β-HCH)	CAS-Nummer:	319-85-7
γ-Hexachlorcyclohexan (γ-HCH)	CAS-Nummer:	58-89-9
Aldrin	CAS-Nummer:	309-00-2
Dieldrin	CAS-Nummer:	60-57-1
Endrin	CAS-Nummer:	72-20-8
Heptachlor	CAS-Nummer:	76-44-8
Heptachlorepoxyd (exo-, cis- oder a-Isomer)	CAS-Nummer:	28044-83-9
Heptachlorepoxyd (endo-, trans- oder b-Isomer)	CAS-Nummer:	1024-57-3
α-Endosulfan	CAS-Nummer:	959-98-7
p,p'-DDE	CAS-Nummer:	72-55-9
o,p'-DDD	CAS-Nummer:	53-19-0
o,p'-DDT	CAS-Nummer:	784-02-6
p,p'-DDD	CAS-Nummer:	72-54-8
o,p'-DDE	CAS-Nummer:	3424-82-6
p,p'-DDT	CAS-Nummer:	50-29-3

1) Registrierung durch Chemical Abstracts Service.

4.9.3 Interne Standards

PCB-155: 2,2',4,4',6,6'-Hexachlorbiphenyl CAS-Nummer: 33979-03-2

Ein zweiter interner Standard, der die Analyten nicht stören darf, ist aus den folgenden Substanzen auszuwählen:

PCB-143:	2,2',3,4,5,6'-Hexachlorbiphenyl	CAS-Nummer:	68194-15-0
PCB 207:	2,2',3,3',4,4',5,6,6'-Nonachlorbiphenyl	CAS-Nummer:	52663-79-3
Mirex		CAS-Nummer:	2385-85-5

4.10 Tetrabutylammonium-Reagenz (TBA-Sulfit-Reagenz)

Tetrabutylammoniumhydrogensulfatlösung in einer Mischung aus gleichen Volumenteilen Wasser und

2-Propanol, $c[(C_4H_9)_4NHSO_4] = 0,1 \text{ mol/l}$, mit Natriumsulfit sättigen.

ANMERKUNG 25 g Natriumsulfit sind normalerweise für 100 ml Lösung ausreichend.

4.11 n-Heptan

5 Geräte

5.1 Übliche Laboratoriumsglasgeräte

Alle Glasgeräte sind vor Verwendung sorgfältig zu reinigen, vorzugsweise mittels einer Spülmaschine unter Verwendung eines üblichen Reinigungsverfahrens. Anschließend ist mit Aceton, danach mit Petrolether oder Hexan zu spülen.

5.2 Glasprobenflaschen, Nennvolumen 1 l, mit Drehverschluss und Polytetrafluorethylen-(PTFE) Dichtung.

5.3 Schütteleinrichtung mit horizontaler Bewegung (200 bis 300 Bewegungen je Minute).

5.4 Wasserbad, bis 100 °C regelbar.

5.5 Schütteltrichter, Nennvolumen 2 l.

5.6 Erlenmeyer-Kolben, Nennvolumen 500 ml.

5.7 Verdampfer, z. B. Kuderna-Danish-Typ (siehe Bild 1).

Andere Verdampfer, z. B. Rotationsverdampfer, dürfen verwendet werden, wenn ihre Eignung nachgewiesen wurde.

5.8 Quarzwolle oder silanisierte Glaswolle mit Petrolether oder Hexan gespült.

WARNUNG — Das Arbeiten mit Quarzwolle birgt Gesundheitsrisiken durch die Freisetzung feiner Quarzpartikel. Das Inhalieren dieser Partikel ist durch Arbeiten im Abzugsschrank und Tragen einer Staubmaske zu vermeiden.

5.9 Siedesteine, aus Glas oder Porzellan, gespült mit Petrolether oder Hexan.

5.10 Kalibrierröhrchen, Nennvolumen 15 ml, mit Glasschliffstopfen.

5.11 Chromatographieröhrchen (siehe Bild 2).

5.12 Gaschromatograph, ausgerüstet mit einem nichtdiskriminierenden Injektionssystem, Kapillarsäule und Elektroneneinfangdetektor (ECD) auf ^{63}Ni -Basis.

ANMERKUNG 1 Das Arbeiten mit einer abgeschirmten radioaktiven Quelle, wie in einem ECD enthalten, erfordert eine Erlaubnis auf der Grundlage nationaler Regelungen.

ANMERKUNG 2 Gaschromatographen, die mit zwei Detektoren ausgestattet sind sowie mit einer Einrichtung zum Anschluss von zwei Kapillarsäulen an dasselbe Injektionssystem sind für diese Analysen sehr gut geeignet. Mit dieser Gerätekonfiguration kann die Bestätigungsanalyse simultan durchgeführt werden.

5.13 Kapillarsäulen

Hartglassäulen mit einer Länge von 50 m, innerer Durchmesser etwa 0,25 mm, und beschichtet mit vernetztem Polysiloxan.

Andere Säulen können ebenfalls verwendet werden, allerdings wird in einigen Fällen nur eine unzureichende Trennung erreicht. Eine Säule beschichtet mit einer mäßig polaren Phase, z. B. CP-Sil 19, OV 1701, wird zur Absicherung des erhaltenen Ergebnisses verwendet.

ANMERKUNG Angaben zur Verweildauer für PCB und OCP in den mit CP-Sil 8 und CP-Sil 19 beschichteten Kapillarsäulen enthält Anhang A.