

DIN ISO 11709



ICS 13.080.10

**Bodenbeschaffenheit –
Bestimmung ausgewählter phenolischer Verbindungen aus
Steinkohlenteer mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
(HPLC) (ISO 11709:2011)**

Soil quality –

Determination of selected coal-tar-derived phenolic compounds using high performance liquid chromatography
(HPLC) (ISO 11709:2011)

Qualité du sol –

Dosage d'une sélection de composés phénoliques dérivés du goudron de houille en utilisant la chromatographie liquide à haute performance
(CLHP) (ISO 11709:2011)

Gesamtumfang 24 Seiten

Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN

Inhalt

	Seite
Nationales Vorwort	3
Nationaler Anhang NA (informativ) Literaturhinweise.....	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen	5
3 Begriffe	5
4 Kurzbeschreibung	6
5 Störungen	7
5.1 Störungen bei der Probenahme und Extraktion	7
5.2 Störungen bei der HPLC	7
6 Reagenzien	7
6.1 Allgemeines	7
6.2 Mobile Phase für die HPLC	7
6.3 Extraktion	7
6.4 Standards	8
6.5 Herstellung von Standardlösungen	8
7 Geräte.....	9
7.1 Extraktionsverfahren	9
7.2 Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)	9
8 Probenahme und Konservierung der Proben	10
9 Durchführung	10
9.1 Blindversuch	10
9.2 Extraktion	10
9.3 Flüssigkeitschromatographie.....	11
9.3.1 Allgemeines	11
9.3.2 Chromatographische Trennung	11
9.3.3 Detektion	11
9.3.4 Identifizierung von einzelnen Verbindungen	11
9.3.5 Kalibrierung	12
10 Berechnung und Angabe der Ergebnisse	13
11 Prüfbericht	13
Anhang A (informativ) Beispiel für chromatographische Bedingungen und Chromatogramm	14
Anhang B (informativ) Emissionsspektrum (FLD, 280 nm bis 900 nm), aufgezeichnet mit FLD Agilent 1100	18
Anhang C (informativ) UV-Spektrum (DAD, 200 nm bis 350 nm), aufgezeichnet mit DIONEX UVD 320S	20
Anhang D (informativ) Beispiele für Bestimmungsgrenzen von Phenolen aus Steinkohlenteer für unterschiedliche HPLC-Detektoren	23
Literaturhinweise	24

Nationales Vorwort

Diese Norm wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 190 „Soil quality“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom NEN (Niederlande) gehalten wird. Das zuständige deutsche Gremium ist der NA 119-01-02 AA „Abfall- und Bodenuntersuchung“ des Normenausschusses Wasserwesen (NAW) im DIN.

Es wird empfohlen, bei den Arbeiten nach dieser Norm Fachleute oder Facheinrichtungen einzuschalten.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Texte dieses Dokuments Patentrechte berühren können. Das DIN [und/oder die DKE] sind nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Für die in diesem Dokument zitierten Internationalen Normen wird im Folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen verwiesen:

ISO 648	siehe	DIN EN ISO 648
ISO 1042	siehe	DIN EN ISO 1042
ISO 8466-1	siehe	DIN 38402-51
ISO 10381-1	siehe	DIN ISO 10381-1
ISO 10381-2	siehe	DIN ISO 10381-2
ISO 14154	siehe	DIN ISO 14154
ISO 11465	siehe	DIN ISO 11465
ISO 16072:2002	siehe	DIN EN ISO 16072:2011-09

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN 38402-51, *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser und Schlammuntersuchung; Allgemeine Angaben (Gruppe A) — Teil 51: Kalibrierung von Analysenverfahren, Auswertung von Analyseergebnissen und lineare Kalibrierfunktionen für die Bestimmung von Verfahrenskenngrößen (A 51)*

DIN EN ISO 648, *Laborgeräte aus Glas — Vollpipetten*

DIN EN ISO 1042, *Laborgeräte aus Glas — Messkolben*

DIN EN ISO 16072:2011-09, *Bodenbeschaffenheit — Laborverfahren zur Bestimmung der mikrobiellen Bodenatmung (ISO 16072:2002); Deutsche Fassung EN ISO 16072:2011)*

DIN ISO 10381-1, *Bodenbeschaffenheit — Probenahme — Teil 1: Anleitung zur Aufstellung von Probenahme-programmen*

DIN ISO 10381-2, *Bodenbeschaffenheit — Probenahme — Teil 2: Anleitung für Probenahmeverfahren*

DIN ISO 11465, *Bodenbeschaffenheit — Bestimmung der Trockensubstanz und des Wassergehalts auf Grundlage der Masse — Gravimetrisches Verfahren*

DIN ISO 14154, *Bodenbeschaffenheit — Bestimmung von ausgewählten Chlorphenolen — Gaschromato-graphisches Verfahren mit Elektronen-Einfang-Detektion*

Bodenbeschaffenheit — Bestimmung ausgewählter phenolischer Verbindungen aus Steinkohlenteer mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)

1 Anwendungsbereich

Diese Internationale Norm legt ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung von ausgewählten phenolischen Verbindungen aus Steinkohlenteer, und zwar Phenol, Methylphenole wie (Ortho-, Meta-, Para-)Kresole, und Dihydroxybenzole wie Brenzcatechin, Resorcinol und Hydroquinon (siehe Tabelle 1) in Böden unter Anwendung von Hochleistungsflüssigkeitschromatographie mit UV- (HPLC-UV-DAD), Fluoreszenz- (HPLC-FLD) oder elektrochemischer Detektion (HPLC-ELCD) fest. Sie ist anwendbar auf alle Bodenarten mit einem Kontaminationsgrad von einzelnen Phenolen im Bereich von etwa 0,08 mg/kg bis 10 mg/kg Boden.

ANMERKUNG Mit dem vorliegenden Verfahren können auch höher methylierte Phenole, z. B. Dimethylphenole wie (2,3-; 2,4-; 2,5-; 2,6-; 3,4- und 3,5-)Xylenole, 2-Isopropylphenol, 2,3,5-Trimethylphenol und 1-Naphthol analysiert werden, vorausgesetzt, die Eignung und Gültigkeit des Verfahrens wurden nachgewiesen.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden zitierten Dokumente sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. 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 8466-1, *Water quality — Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics — Part 1: Statistical evaluation of the linear calibration function*

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

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

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

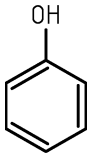
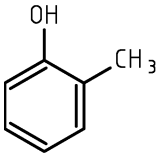
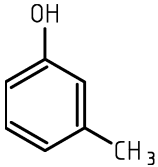
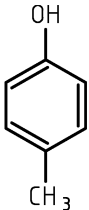
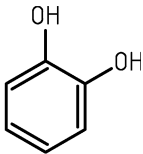
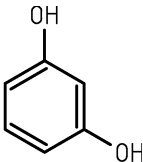
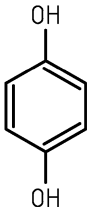
3.1

Phenole aus Steinkohlenteer

Monohydroxy-, Monomethylphenole und Dihydroxybenzole

ANMERKUNG Zu Einzelheiten siehe Tabelle 1.

Tabelle 1 — Phenolische Zielverbindungen

Verbindung	Summenformel	Molekülmasse g/mol	CAS-RN ^a	Chemische Struktur
Phenol Monohydroxybenzol	C ₆ H ₆ O	94,11	108-95-2	
o-Kresol 2-Methylphenol	C ₇ H ₈ O	108,14	95-48-7	
m-Kresol 3-Methylphenol	C ₇ H ₈ O	108,14	108-39-4	
p-Kresol 4-Methylphenol	C ₇ H ₈ O	108,14	106-44-5	
o-Dihydroxybenzol 1,2-Dihydroxybenzol (Brenzcatechin)	C ₆ H ₆ O ₂	110,10	120-80-9	
m-Dihydroxybenzol 1,3-Dihydroxybenzol (Resorcinol)	C ₆ H ₆ O ₂	110,10	123-31-9	
p-Dihydroxybenzol 1,4-Dihydroxybenzol (Hydroquinon)	C ₆ H ₆ O ₂	110,10	108-46-3	
^a CAS-RN Chemical Abstracts Services-Registrier-Nummer.				

4 Kurzbeschreibung

Eine Bodenprobe, im „Anlieferungszustand“ oder feldfeucht, wird mit Methanol bei einem geringen pH-Wert extrahiert. Zur Bestimmung des Gehalts an phenolischen Verbindungen wird Umkehrphasen-Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) mit direkter Injektion eines bestimmten Extraktvolumens und ein geeignetes Nachweisverfahren (Detektionsverfahren), wie z. B. UV-DAD, Fluoreszenz- oder elektrochemische Detektion, angewendet.

5 Störungen

5.1 Störungen bei der Probenahme und Extraktion

Übliche Laborglasgeräte, ausreichend gereinigt und frei von störenden Verbindungen.

Es dürfen keine Kunststoffgefäße verwendet werden, da Phenole an diesen adsorbieren können. Außerdem können Verunreinigungen aus dem Kunststoff in das Probenmaterial übergehen.

5.2 Störungen bei der HPLC

Substanzen, die dieselbe oder annähernd dieselbe Retentionszeit der Zielanalyten haben und die UV-, Fluoreszenz- oder elektrochemische (amperometrische) Signale hervorrufen, können die Bestimmung stören.

6 Reagenzien

6.1 Allgemeines

Zur Analyse dürfen nur Reagenzien mit anerkanntem Reinheitsgrad „zur Analyse“ verwendet werden, sofern nichts anderes angegeben ist.

Lösemittel für die HPLC müssen der vom Hersteller des HPLC-Gerätes empfohlenen Reinheit entsprechen.

Es dürfen nur im Handel erhältliche zertifizierte Standards mit hohem Reinheitsgrad verwendet werden.

WARNUNG — Phenole sind sowohl toxisch als auch ätzend und sollten mit Vorsicht gehandhabt werden. Methanol und Acetonitril sind toxisch und Essigsäure ist ätzend. Es sollten immer Latex- oder Nitrilschutzhandschuhe und Augenschutz getragen werden. Freigesetzte Mengen sollten unverzüglich mit einem adsorbierenden Tuch aufgewischt und in einen geschlossenen Behälter gegeben werden, der für die Entsorgung toxischer Chemikalien verwendet wird. Die Proben sollten als toxisch und gesundheitsschädlich behandelt werden.

6.2 Mobile Phase für die HPLC

6.2.1 Wasser, es ist hochreines Wasser erforderlich (Reinheitsgrad für HPLC).

6.2.2 Acetonitril, C_2H_3N , Reinheitsgrad für HPLC.

6.2.3 Essigsäure, CH_3COOH , analysenrein.

6.2.4 Helium, He, von geeigneter Reinheit für die Entgasung von Lösemitteln.

6.3 Extraktion

6.3.1 Methanol, CH_3OH , analysenrein.

6.3.2 Essigsäure, CH_3COOH , analysenrein.

6.3.3 Saures Methanol, 0,1 Volumenanteil in Prozent Essigsäure (6.3.2) in Methanol (6.3.1), für die Herstellung von Standardlösungen und für die Extraktion.

6.4 Standards

6.4.1 Referenzsubstanzen (Tabelle 1)

Zertifizierte Lösungen von Phenolen und einzelne feste Phenolsubstanzen von zertifizierter Reinheit sind bei einer begrenzten Anzahl von Lieferanten erhältlich.

6.4.2 Qualitätskontrollstandard

Zum Beispiel 4-Fluorphenol (CAS 371-41-5).

Dieser Qualitätskontrollstandard ist dazu zu verwenden, die Stabilität des Detektionssystems zu überprüfen, besonders bei ELCD-Messungen und auch bei der Prüfung der Extraktionsausbeute. Eine Kontrollprüfung zur Ausbeute ist durchzuführen, indem eine geeignete phenolische Verbindung, die nicht im Anwendungsbereich angeführt ist und die die Zielanalyten nicht störend beeinflusst, z. B. 4-Fluorphenol, vor der Extraktion zu der Probe zugegeben wird.

6.5 Herstellung von Standardlösungen

6.5.1 Herstellung der Kalibrierlösung von Phenolen

6.5.1.1 Stammlösungen für einzelne Substanzen

Die Lösungen der einzelnen Substanzen (siehe Tabelle 1) und auch der Qualitätskontrollstandard sind in saurem Methanol (6.3.3) mit einer Massenkonzentration von z. B. 10 mg/ml herzustellen. Diese Lösungen werden zur Bestätigung und Identifizierung einzelner Phenole im Chromatogramm verwendet.

Es sind z. B. 10 mg einer einzelnen festen Phenolsubstanz in einen 10-ml-Messkolben einzuwägen und dieser ist mit saurem Methanol (6.3.3) bis zur Marke aufzufüllen.

6.5.1.2 Stammlösung aus mehreren Substanzen

Die Stammlösung aus mehreren Substanzen ist durch Mischen entsprechender Volumina der Stammlösungen der einzelnen Substanzen (6.5.1.1) in saurem Methanol (6.3.3) herzustellen.

Die Lösungen 6.5.1.1 und 6.5.1.2 sind bei einer Lagerung im Dunkeln bei 4 °C bis 7 °C und geschützt gegen Verdampfen mindestens 6 Wochen stabil.

6.5.1.3 Kalibrierlösungen

Mindestens fünf Kalibrierlösungen sind durch geeignete Verdünnung der Stammlösung aus mehreren Substanzen (6.5.1.2) mit saurem Methanol (6.3.3) herzustellen.

Es sind z. B. 100 µl der Stammlösung und ein konstantes Volumen der Qualitätskontrollstandard-Lösung (6.5.2) in einen 10-ml-Messkolben zu überführen und dieser ist bis zur Marke aufzufüllen.

1 µl der jeweiligen Kalibrierlösungen enthält 0,5 ng bis 5 ng der entsprechenden einzelnen Substanzen.

Die Stabilität der Kalibrierlösungen ist regelmäßig zu überprüfen.

ANMERKUNG Die Überprüfung der Massenkonzentration der Phenole in der Stammlösung ist nur durch Vergleich mit einer unabhängigen, vorzugsweise zertifizierten, Standardlösung möglich.