

DIN ISO 18287

ICS 13.080.10

**Bodenbeschaffenheit –
Bestimmung der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe
(PAK) –
Gaschromatographisches Verfahren mit Nachweis durch
Massenspektrometrie (GC-MS) (ISO 18287:2006)**

Soil quality –
Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) –
Gas chromatographic method with mass spectrometric detection (GC-MS)
(ISO 18287:2006)

Qualité du sol –
Dosage des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) –
Méthode par chromatographie en phase gazeuse avec détection par spectrométrie de
masse (CG-SM) (ISO 18287:2006)

Gesamtumfang 22 Seiten

Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN

Inhalt

	Seite
Nationales Vorwort.....	2
Einleitung	4
1 Anwendungsbereich	4
2 Normative Verweisungen.....	5
3 Kurzbeschreibung	5
4 Reagenzien.....	6
4.1 Wasser	6
5 Geräte	8
6 Probenahme, Konservierung und Vorbehandlung	9
7 Durchführung.....	9
7.1 Extraktionsverfahren.....	9
7.2 Reinigungsverfahren.....	10
7.3 Gaschromatographische Analyse mit massenspektrometrischem Nachweis	10
8 Auswertung	13
9 Verfahrenskennndaten	14
10 Qualitätssicherung	14
11 Prüfbericht.....	14
Anhang A (informativ) Beispiele von typischen GC-MS-Chromatogrammen und instrumentellen Bedingungen.....	15
Anhang B (informativ) Ergebnisse von Ringversuchen aus Deutschland	18
Literaturhinweise.....	22
 Bilder	
Bild A.1 — Gesamtionenchromatogramm der Blindprobe für das Gesamtverfahren (GC- und MS-Bedingungen wie unten angegeben)	15
Bild A.2 — Gesamtionenchromatogramm eines Multikomponentenkalibrierstandards in Cyclohexan, etwa 10 ng/µl (20 ng/Injektion) (GC- und MS-Bedingungen wie unten angegeben).....	15
Bild A.3 — Gesamtionenchromatogramm einer „realen“ Bodenprobe (Verfahren B: Aliquot von 10 ml aus 150 ml Extraktionslösemittel, eingeeengt auf 1 ml)	16
 Tabellen	
Tabelle 1 — Native und deuterierte PAK	7
Tabelle 2 — Massezahlen der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe	12
Tabelle A.1 — PAK und deren indikative Retentionszeiten (nach Bild A.3)	16
Tabelle B.1 — Boden 1 – Ergebnisse eines Ringversuchs nach Verfahren B.....	18
Tabelle B.2 — Boden 2 – Ergebnisse eines Ringversuchs nach Verfahren B.....	19
Tabelle B.3 — Vergleich verschiedener Nachweisverfahren mit zwei Bodenproben nach Verfahren A (GC-MS, HPLC und GC-FID).....	20
Tabelle B.4 — Vergleich verschiedener Nachweisverfahren mit zwei Bodenproben nach Verfahren B (GC-MS, HPLC und GC-FID).....	21

Nationales Vorwort

Diese Internationale Norm wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 190 „Bodenbeschaffenheit“ erarbeitet. Für Deutschland war der NA 119-01-02 AA „Boden- und Abfalluntersuchung“ an der Bearbeitung beteiligt.

Für die im Abschnitt 2 und in den Literaturhinweisen genannten Internationalen Normen wird im Folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen hingewiesen:

ISO 10381-1	siehe	DIN ISO 10381-1
ISO 11465	siehe	DIN ISO 11465
ISO 13877	siehe	DIN ISO 13877
ISO 14507	siehe	DIN ISO 14507
ISO 16720	siehe	DIN ISO 16720

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

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

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

DIN ISO 13877, *Bodenbeschaffenheit — Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen — Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie-(HPLC-)Verfahren*

DIN ISO 14507, *Bodenbeschaffenheit — Probenvorbehandlung für die Bestimmung von organischen Verunreinigungen in Böden*

DIN ISO 16720, *Bodenbeschaffenheit — Vorbehandlung von Proben durch Gefriertrocknung für die anschließende Analyse*

Bodenbeschaffenheit — Bestimmung der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) — Gaschromatographisches Verfahren mit Nachweis durch Massenspektrometrie

Einleitung

Diese Internationale Norm beruht grundsätzlich auf den in ISO 13877 beschriebenen Extraktionsverfahren. Sie wurden für die Anwendung der Gaschromatographie mit Nachweis durch Massenspektrometrie modifiziert und sind auf unterschiedliche Grade der Verunreinigung von Böden mit PAK anwendbar.

In dieser Internationalen Norm werden die alternativen Extraktionsverfahren A und B beschrieben.

Verfahren A (Zwei-Schritt-Verfahren): Extraktion der feldfeuchten Bodenprobe mit Aceton und Petrolether und nachfolgende Eliminierung des Acetons durch Waschen des Extrakts mit Wasser nach ISO 13877.

Verfahren B (Ein-Schritt- oder On-Line-Verfahren): Extraktion der feldfeuchten Bodenprobe mit einem Gemisch aus Aceton, Petrolether und Wasser bei Vorhandensein von Natriumchlorid. Dieses Verfahren sollte bevorzugt für Bodenproben mit einem hohen Gehalt an organischer Matrix angewendet werden.

Die Erfahrung hat gezeigt, dass diese beiden Verfahren sowohl auf leicht als auch auf stark verunreinigte Böden anwendbar sind und dabei vergleichbare Ergebnisse liefern.

SICHERHEITSVORKEHRUNGEN — Bestimmte PAK sind extrem karzinogen und müssen mit äußerster Vorsicht gehandhabt werden. Es darf kein Körperkontakt mit Feststoffen, Lösemittelextrakten und Lösungen von Standard-PAK erfolgen. PAK können mit Lösemitteln codestillieren und sich außerhalb von mit Stopfen verschlossenen Flaschen ablagern. Daher dürfen sämtliche Behälter, die Lösungen von PAK in Lösemitteln enthalten, stets nur mit Handschuhen gehandhabt werden, die lösemittelbeständig und vorzugsweise Einweg-Schutzhandschuhe sind. Eine PAK-Kontamination von Gefäßen kann durch Bestrahlung mit 366-nm-UV-Licht nachgewiesen werden. Gefäße, die PAK-Lösungen enthalten, sollten in Bechern stehend aufbewahrt werden, sodass im Falle des Zerbrechens der Gefäße die verschüttete Flüssigkeit in den Bechern verbleibt.

Am gefährlichsten sind feste PAK, die als Staubpartikel gefährlich werden können, wenn sich ihre Kristalle elektrostatisch aufladen. Die Handhabung dieser Materialien ist nur zulässig, wenn die dafür geeigneten Vorrichtungen vorhanden sind (z. B. geeignete Abzüge, Schutzkleidung, Feinstaubmasken usw.). Es wird dringend empfohlen, Standardlösungen an zentraler Stelle in entsprechend ausgerüsteten Labors herzustellen oder von Lieferanten zu beziehen, die auf deren Herstellung spezialisiert sind.

Lösemittelreste, die PAK enthalten, müssen in einer für toxische Abfälle zugelassenen Weise entsorgt werden.

1 Anwendungsbereich

Diese Internationale Norm legt die quantitative Bestimmung von 16 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) nach der Prioritätenliste der Environmental Protection Agency (EPA, Umweltschutzbehörde, 1982) fest. Die vorliegende Internationale Norm ist auf alle Bodenarten anwendbar (feldfeuchte oder chemisch getrocknete Proben) und deckt somit eine große Bandbreite an PAK-Kontaminationsgraden ab.

Unter den in dieser Internationalen Norm festgelegten Bedingungen kann eine untere Anwendungsgrenze von 0,01 mg/kg (bezogen auf die Trockenmasse) für jeden einzelnen PAK sichergestellt werden.

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

ISO 10381-8, *Soil quality — Sampling — Part 8: Guidance on sampling of stockpiles*

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

ISO 14507, *Soil quality — Guidance for sample pretreatment for the determination of organic Contaminants in soil*

ISO 16720, *Soil quality — Pretreatment of samples by freeze-drying for subsequent analysis*

3 Kurzbeschreibung

Die Extraktion erfolgt mit Aceton und Petrolether. Aceton ist ein wirkungsvolles Extraktionsmittel, insbesondere weil es Bodenaggregate aufbricht. Petrolether erhöht die Extraktionseffizienz und wird als Lösungsmittel für den anschließenden Konzentrationsschritt benötigt. Zur Extraktion von PAK sollten mindestens 50 ml Aceton und 50 ml Petrolether (für chemisch getrocknete Proben) eingesetzt werden. Bei Verwendung von frischen Proben sollte das Volumen an Aceton mindestens 100 ml betragen. Unterschiedliche Extraktionsverfahren können zu gleichen Ergebnissen führen, wenn die oben genannten Empfehlungen eingehalten werden. Enthält die Probe eine große Menge Wasser oder wurde der Probe Wasser zugesetzt, sollte Kochsalz (NaCl) der Probe zur Erhöhung der Extraktionseffizienz beigemischt werden.

In dieser Internationalen Norm werden die alternativen Extraktionsverfahren A und B beschrieben.

Verfahren A (Zwei-Schritt-Verfahren): Eine feldfeuchte Bodenprobe wird zweimal mit Aceton extrahiert, anschließend wird dem Acetonextrakt Petrolether zugesetzt. Der Extrakt wird zweimal mit Wasser gewaschen. Die organische Schicht wird mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet.

Verfahren B (Ein-Schritt- oder On-Line-Verfahren): Eine feldfeuchte Bodenprobe wird mit einem Gemisch aus Aceton, Petrolether, Wasser und Natriumchlorid extrahiert, wobei das Mischungsverhältnis festgelegt ist. Ein Aliquot der organischen Schicht wird mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet.

Sofern erforderlich, können ein Reinigungsschritt durch Adsorptionschromatographie an Kieselgel sowie ein Einengungsschritt durchgeführt werden.

Anschließend wird der Extrakt durch Kapillar-Gaschromatographie analysiert. Die Identifizierung und die Quantifizierung der PAK erfolgt durch massenspektrometrischen Nachweis unter Anwendung der geeigneten deuterierten PAK als interne Standards.

4 Reagenzien

Sämtliche in dieser Internationalen Norm angewendeten Reagenzien müssen von anerkannter Analysenreinheit sowie frei von PAK sein. Um sicherzustellen, dass die Reagenzien keine PAK in nachweisbaren Konzentrationen enthalten, ist eine Blindbestimmung durchzuführen.

4.1 Wasser

Es darf nur destilliertes Wasser oder Wasser mit gleichwertiger Reinheit verwendet werden.

4.2 Aceton für die Rückstandsanalyse.

4.3 Petrolether für die Rückstandsanalyse (Siedebereich 40 °C bis 60 °C).

4.4 Cyclohexan für die Rückstandsanalyse.

4.5 Isooctan für die Rückstandsanalyse.

4.6 Natriumchlorid, wasserfrei.

4.7 Natriumsulfat, wasserfrei, für die Rückstandsanalyse.

4.8 Magnesium-Perchlorat oder geeignetes Trockenmittel.

4.9 Kieselgel 60 für die Säulenchromatographie, Korngröße 63 µm bis 200 µm.

4.10 Kieselgel 60, Wassergehalt: $w = 10\%$

Kieselgel 60 (4.9), für mindestens 3 h bei 450 °C erhitzt, in einem Exsikkator (5.13) abgekühlt und mit Magnesiumperchlorat oder einem geeigneten Trockenmittel gelagert. Vor der Anwendung mindestens 5 h bei 130 °C in einem Trockenofen (5.14) erhitzen. Anschließend in einem Exsikkator abkühlen lassen, in einen Kolben überführen und Wasser mit einem Massenanteil von 10 % hinzufügen. Für 5 min intensiv von Hand schütteln, bis sich alle Klumpen aufgelöst haben, anschließend für 2 h in einer Schüttelapparatur (5.3) schütteln. Das deaktivierte Kieselgel unter Luftabschluss lagern und maximal eine Woche lang verwenden.

4.11 Referenzsubstanzen, interne Standards

Es sind die Substanzen der internen Standards auszuwählen, deren physikalische und chemische Eigenschaften (wie z. B. das Extraktionsverhalten, die Retentionszeit) denen der zu analysierenden Verbindungen ähnlich sind. Für das GC-MS-Verfahren zur Auswertung der Ergebnisse sollten deuterierte PAK als interne Standards verwendet werden. Die Stabilität der internen Standards ist regelmäßig nachzuweisen. Tabelle 1 enthält native und deuterierte PAK¹⁾.

1) Zertifizierte PAK-Lösungen und einzelne feste PAK-Substanzen mit zertifizierter Reinheit können bei einer begrenzten Zahl von Lieferanten bezogen werden, z. B. dem Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM, Institut für Referenzmaterialien und Messungen), B-2440 Geel, Belgien und dem National Institute of Science and Technology. Office of Standard Ref. Data (Nationales Institut für Wissenschaft und Technik. Büro für Standardreferenzdaten), Washington D.C., 20 234 USA. Diese Information wird zur Unterstützung des Anwenders dieser Internationalen Norm gegeben und stellt keine Anerkennung dieser Lieferanten durch die ISO dar.

Tabelle 1 — Native und deuterierte PAK

PAK-Referenzsubstanzen	CAS-Nr	Substanzen interner Standards, deuterierte PAK
Naphthalin	91-20-3	Naphthalen-d ₈
Acenaphthen	83-32-9	Acenaphthen-d ₁₀
Acenaphthylen	208-96-8	
Fluoren	86-73-7	
Anthracen	120-12-7	
Phenanthren	85-01-8	Phenanthren-d ₁₀
Fluoranthren	206-44-0	
Pyren	129-00-0	
Benz[a]anthracen	56-55-3	Benz[a]anthracen-d ₁₂
Chrysen	218-01-9	
Benzo[b]fluoranthren	205-99-2	
Benzo[k]fluoranthren	207-08-9	Benz[e]pyren-d ₁₂
Benzo[a]pyren	50-32-8	
Indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pyren	193-39-5	Perylen-d ₁₂
Dibenz[<i>ah</i>]anthracen	53-70-3	
Benzo[<i>ghi</i>]perylene	191-24-2	

4.12 Standardlösungen für die GC-MS

Wird eine handelsübliche zertifizierte Standard-Stammlösung der relevanten PAK verwendet, werden die Kalibrierlösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen an PAK hergestellt, indem ein angemessenes Volumen an Stammlösung in Messkolben (5.8) mit Cyclohexan (4.4) verdünnt wird.

4.12.1 Stammlösung einer Einzelsubstanz

Werden keine zertifizierten Standardlösungen verwendet, werden Stammlösungen von Einzelsubstanzen hergestellt, indem jeweils etwa 10 mg jedes Standards „native PAK“ und jedes Standards „deuterierte PAK“ (siehe Tabelle 1) auf 0,1 mg in einen 50-ml-Messkolben eingewogen, in Cyclohexan (4.4) aufgelöst und bis zur Marke mit Cyclohexan (200 µg/ml) aufgefüllt und damit verdünnt werden.

Die Stammlösung einer Einzelsubstanz ist im Dunkeln bei einer Temperatur von etwa –15 °C bis –18 °C aufzubewahren.

4.12.2 Stammlösung aus gemischten PAK-Standardlösungen

Es werden jeweils 1 ml bis 5 ml (das Volumen wird für die einzelnen Komponenten jeweils nach deren Auftreten im Boden eingestellt) der Stammlösungen aus einer Einzelsubstanz (4.12.1) in einen 100-ml-Messkolben überführt, und es wird bis zur Marke mit Cyclohexan (2 µg/ml bis 10 µg/ml) aufgefüllt.

4.12.3 Stammlösung von gemischten Lösungen interner Standards

Es werden jeweils 5 ml der Stammlösung aus einer Einzelsubstanz (4.12.1) und eines deuterierten PAK in einen 100-ml-Messkolben überführt, und es wird bis zur Marke mit Cyclohexan (10 µg/ml) aufgefüllt.