

DIN 19742**DIN**

ICS 13.080.10; 13.030.01

Einsprüche bis 2012-08-31

Entwurf**Bodenbeschaffenheit –****Bestimmung von ausgewählten Phthalaten in Schlamm, Sediment, festem Abfall und Boden nach Extraktion und Bestimmung mittels massenspektrometrischer Gaschromatographie (GC-MS)**

Soil quality –

Determination of selected phthalates in sludge, sediment, solid waste and soil after extraction and determination using gas chromatography mass spectrometry (GC-MS)

Qualité du sol –

Détermination de phthalates choisis dans des boue, sédiment, déchet ferme et sol après extraction et détermination par chromatographie en phase gazeuse avec détection par spectrométrie de masse (CG-SM)

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2012-04-16 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfes besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise als Datei per E-Mail an naw@din.de in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/stellungnahme oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder online im Norm-Entwurfs-Portal des DIN unter www.entwuerfe.din.de, sofern dort wiedergegeben;
- oder in Papierform an den Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN, 10772 Berlin (Hausanschrift: Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin).

Die Empfänger dieses Norm-Entwurfs werden gebeten, mit ihren Kommentaren jegliche relevanten Patentrechte, die sie kennen, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 24 Seiten

Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN

Inhalt

Seite

Vorwort	3
1 Anwendungsbereich	4
2 Normative Verweisungen	4
3 Grundlage des Verfahrens	5
4 Störungen	5
4.1 Allgemeines	5
4.2 Störung während der Probenahme	5
4.3 Kreuzverunreinigungen	5
4.4 Störungen während der gaschromatographischen Untersuchung	5
5 Reagenzien	5
6 Geräte	7
7 Probenahme und Probenvorbereitung	8
8 Durchführung	9
8.1 Vorbehandlung der Glasgeräte	9
8.2 Probenvorbehandlung	9
8.2.1 Allgemeines	9
8.2.2 Gefriertrocknung	9
8.2.3 Natriumsulfat-Trocknung	9
8.3 Extraktion	10
8.4 Extraktreinigung (Clean up)	10
8.5 Gaschromatographie	11
8.6 Blindwertkontrolle	11
8.7 Identifizierung einzelner Verbindungen	11
8.7.1 Allgemeines	11
8.7.2 Identifizierung einzelner Verbindungen mit massenspektrometrischer Detektion	11
9 Kalibrierung	12
9.1 Allgemeines	12
9.2 Kalibrierung mit internem Standard	13
10 Auswertung	13
10.1 Auswertung einzelner Ergebnisse nach der Kalibration mit internem Standard	13
11 Angabe des Ergebnisses	15
12 Analysenbericht	15
Anhang A (informativ) Beispiele für Standardlösungen und Referenzsubstanzen	16
A.1 Lösungen der internen Standards	16
A.2 Einzelsubstanzlösungen der Phthalate	17
A.3 Stammlösung der Phthalate	17
A.4 Mehrpunktkomponentenlösung für die Kalibrierung	18
Anhang B (informativ) Beispiele für gaschromatographische Bedingungen	19
B.1 Beispiel für Kapillarsäulen	19
B.2 Beispiel für gaschromatographische Konditionen	19
Anhang C (informativ) Wiederholpräzision und Vergleichspräzision	21
C.1 Im Ringversuch eingesetzte Materialien	21
C.2 Ringversuchsergebnisse	21
Anhang D (informativ) Fließdiagramm	23
Literaturhinweise	24

Vorwort

Dieses Dokument wurde vom NA 119-01-02-02-05 AK „Organische Analytik“ des NA 119-01-02 AA „Abfall- und Bodenuntersuchung“ im Normenausschuss Wasserwesen (NAW) erarbeitet.

WARNUNG — Anwender dieses Norm-Entwurfs sollten mit der üblichen Laborpraxis vertraut sein. Dieser Norm-Entwurf gibt nicht vor, alle unter Umständen mit der Anwendung des Verfahrens verbundenen Sicherheitsaspekte anzusprechen. Es liegt in der Verantwortung des Anwenders, angemessene Sicherheits- und Schutzmaßnahmen zu treffen und sicherzustellen, dass diese mit nationalen Festlegungen übereinstimmen.

WICHTIG — Es ist erforderlich, bei den Untersuchungen nach diesem Norm-Entwurf Fachleute oder Facheinrichtungen einzuschalten.

1 Anwendungsbereich

Dieser Norm-Entwurf legt ein Verfahren zur gaschromatographischen Bestimmung ausgewählter Phthalate in Schlamm, Sediment, festem Abfall und Boden fest.

Das Verfahren ist anwendbar für die in Tabelle 1 aufgeführten Phthalate in Konzentrationen von 0,1 mg/kg bis 0,5 mg/kg (bezogen auf die Trockenmasse).

Umweltmatrices enthalten in der Regel nur die Phthalate DBP (Dibutylphthalat) und DEHP (Di-(2-ethylhexyl)phthalat). Daher konnte das beschriebene Verfahren nur für diese beiden Parameter validiert werden. Gleichwohl ist das Verfahren auch auf die anderen Phthalate anwendbar, wobei die Validierung in solchen Fällen durch den Anwender erfolgt.

Tabelle 1 — Nach diesem Verfahren analysierbare Phthalate

Nr	Name	Formel	Abkürzung	Molmasse g/mol	CAS-RN ^a
1	Dimethylphthalat	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	DMP	194,2	00131-11-3
2	Diethylphthalat	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	DEP	222,2	00084-66-2
3	Dipropylphthalat	C ₁₄ H ₁₈ O ₄	DPP	250,3	00131-16-8
4	Di-(2-methyl-propyl)phthalat	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	DiBP	278,4	00084-69-5
5	Dibutylphthalat	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	DBP	278,4	00084-74-2
6	Butylbenzylphthalat	C ₁₉ H ₂₀ O ₄	BBzP	312,4	00085-68-7
7	Dicyclohexylphthalat	C ₂₀ H ₂₆ O ₄	DCHP	330,4	00084-61-7
8	Di-(2-ethylhexyl)phthalat	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	DEHP	390,6	00117-81-7
9	Dioctylphthalat	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	DOP	390,6	00117-84-0
10	Didecylphthalat	C ₂₈ H ₄₆ O ₄	DDcP	446,7	00084-77-5
11	Diundecylphthalat	C ₃₀ H ₅₀ O ₄	DUP	474,4	03648-20-2

^a Chemical Abstracts Service-Registrier-Nummer

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente, die in diesem Dokument teilweise oder als Ganzes zitiert werden, 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).

DIN EN 15934, *Schlamm, behandelter Bioabfall, Boden und Abfall — Berechnung des Trockenmassenanteils nach Bestimmung des Trockenrückstands oder des Wassergehalts*

DIN EN 16179, *Schlamm, behandelter Bioabfall und Boden — Anleitung zur Probenvorbehandlung*

DIN EN ISO 5667-13, *Wasserbeschaffenheit — Probenahme — Teil 13: Anleitung zur Probenahme von Schlämmen*

DIN EN ISO 5667-15, *Wasserbeschaffenheit — Probenahme — Teil 15: Anleitung zur Konservierung und Handhabung von Schlamm- und Sedimentproben*

DIN EN ISO 22892, *Bodenbeschaffenheit — Anleitungen für die Identifizierung von Zielverbindungen durch Gaschromatographie und Massenspektrometrie*

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

3 Grundlage des Verfahrens

Die mit Natriumsulfat getrocknete oder gefriergetrocknete Probe wird mit Ethylacetat versetzt und auf der Schüttelmaschine extrahiert. Ein Aliquot des Extraktes wird, falls notwendig, über Aluminiumoxid gereinigt und anschließend gaschromatographisch untersucht. Qualifizierung und Quantifizierung erfolgt mittels eines massenspektrometrischen Detektors.

4 Störungen

4.1 Allgemeines

Infolge ihrer Verwendung als Weichmacher in diversen Kunststoffen sind Phthalate ubiquitär verteilt. Dies stellt letztlich auch das Hauptproblem der Analyse dar. Die möglichen Kontaminationsquellen sind vielfältig und laborspezifisch. Deshalb sind die individuellen Kontaminationsquellen zu ermitteln und zu reduzieren.

4.2 Störung während der Probenahme

Um Störungen und Kreuzverunreinigungen während der Probenahme zu verhindern, ist auf Kunststoffmaterial während der Probenahme zu verzichten.

4.3 Kreuzverunreinigungen

Chemikalien und analytisches Labormaterial können von Charge zu Charge variieren.

Kreuzverunreinigungen können auch über die Laborluft eingetragen werden. Deshalb sollte so weit wie möglich sämtliches Kunststoffmaterial aus dem Labor entfernt werden. Reinigungsmittel enthalten ebenfalls oft Phthalate und können somit die Laborluft kontaminieren. Deshalb sollte auf eine Reinigung während der Probenvorbereitung im Laboratorium verzichtet werden.

Schutzhandschuhe können ebenfalls Kontaminationsquellen darstellen.

4.4 Störungen während der gaschromatographischen Untersuchung

Phthalate können aus dem Injektorseptum des Gaschromatographen „bluten“. Deshalb sind phthalatfreie Septen zu nutzen.

Dichtungen der Injektionsspritzen oder Dichtungen der Vials können ebenfalls Phthalate enthalten.

5 Reagenzien

5.1 Allgemeines

Es sind nur Reagenzien mit vernachlässigbar geringen Phthalatkonzentrationen zu benutzen. Dies ist über entsprechende Blindwertuntersuchungen sicherzustellen, ansonsten müssen die Chemikalien mit zusätzlichen Reinigungsschritten aufbereitet werden.

5.2 Stickstoff, N₂, hochrein, mindestens mit einem Volumenanteil von 99,9 %; zum Trocknen und, falls erforderlich, zum Einengen durch Verdampfen.

5.3 Helium, He, hochrein, mindestens mit einem Volumenanteil von 99,999 %.

5.4 Ethylacetat, C₄H₈O₂, phthalatfrei, höchste Reinheit.

5.5 Isooctan, C₈H₁₈ (2,2,4-Trimethylpentan).

5.6 Quarzwolle, mindestens 4 h bei 400 °C ausgeglüht.

5.7 Aluminiumoxid, Al_2O_3 , neutral, 50 μm bis 200 μm , mindestens 4 h bei 400 °C ausgeglüht, Aufbewahrung in einem Exsikkator oder luftdicht verschließbarem Gefäß; innerhalb 5 Tagen nach dem Ausglühen verwenden.

ANMERKUNG Alternativ dürfen Materialien¹⁾ oder Siliziumdioxid, unter der Voraussetzung verwendet werden, dass ihre Eigenschaften und Trennvermögen denen des Aluminiumdioxids gleichen und dass deren Eigenschaften nach 8.6 überprüft wurden.

5.8 Interne Standards, zum Beispiel:

- deuteriertes Di-*n*-butylphthalat, „D4-ring-DBP“, $\text{D}_4\text{-C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$;
- deuteriertes Di-(2-ethylhexyl)phthalat, „D4-ring-DEHP“, $\text{D}_4\text{-C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_4$;
- deuteriertes Di-*n*-octylphthalat, „D4-ring-DOP“, $\text{D}_4\text{-C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_4$;
- ^{13}C -markierte Standards können ebenfalls, soweit erhältlich, eingesetzt werden.

5.9 Referenzsubstanzen jeder zu analysierenden Substanz zur Herstellung der Standardlösungen, mit einer Reinheit von mindestens 99 %.

5.10 Lösungen einzelner Substanzen

In einem 10-ml-Messkolben (6.13) z. B. 10 mg jeder Referenzsubstanz einwiegen und in Ethylacetat (5.4) lösen und anschließend mit Ethylacetat (5.4) bis zur Marke auffüllen (Konzentration: 1 g/l).

Lösungen in Messkolben bei –18 °C, geschützt vor Licht, aufbewahren und die Konzentration mindestens alle 3 Monate überprüfen.

5.11 Stammlösung

In einem 10-ml-Messkolben (6.13) Ethylacetat (5.4) vorlegen, 100 μl bzw. 500 μl der verschiedenen Einzelsubstanzlösungen hinzufügen und anschließend mit Ethylacetat (5.4) bis zur Markierung auffüllen (Konzentration: 10 mg/l bis 50 mg/l).

Lösungen in Messkolben bei –18 °C, geschützt vor Licht, aufbewahren. Konzentration mindestens alle 3 Monate überprüfen.

5.12 Referenzlösungen für Mehrpunktkalibrierung (siehe Anhang A)

Durch adäquate Verdünnungen der Stammlösung (5.11) und internem Standard III (5.13.6) mit Ethylacetat (5.4) die Referenzlösung (Mehrpunktkomponentenlösung) herstellen.

Lösungen in Messkolben bei –18 °C, geschützt vor Licht, aufbewahren. Konzentration mindestens alle 3 Wochen überprüfen (siehe Anhang A).

5.13 Lösungen der internen Standards (siehe Anhang A)

5.13.1 Interne Standardlösung Di-*n*-octylphthalat (D4)

In einen 10-ml-Messkolben (6.13) etwa 5 ml Ethylacetat (5.4) vorlegen und zum Beispiel 0,1 g des Di-*n*-octylphthalat (D4-ring) (5.8) in diesen 10-ml-Messkolben geben. Mit Ethylacetat bis zur Marke auffüllen.

5.13.2 Interne Standardlösung Di-*n*-butylphthalat (D4)

In einen 10-ml-Messkolben (6.13) etwa 5 ml Ethylacetat (5.4) vorlegen und zum Beispiel 0,1 g des Di-*n*-butylphthalat (D4-ring) (5.8) in diesen 10-ml-Messkolben einwiegen. Mit Ethylacetat bis zur Marke auffüllen.

1) Florisil ist ein Beispiel für ein geeignetes handelsübliches Produkt. Diese Angabe dient nur zur Unterrichtung der Anwender dieser Norm und bedeutet keine Anerkennung durch das DIN.

5.13.3 Interne Standardlösung Di-(2-ethylhexyl)phthalat (D4)

In einen 10-ml-Messkolben (6.13) etwa 5 ml Ethylacetat (5.4) vorlegen und zum Beispiel 0,1 g des Di-(2-ethylhexyl)phthalat (D4-ring) (5.8) in diesen 10-ml-Messkolben einwiegen. Mit Ethylacetat bis zur Marke auffüllen.

5.13.4 Interne Standardlösung I

Die internen Standardlösungen (5.13.1, 5.13.2 und 5.13.3) z. B. 1:100 mit Ethylacetat (5.4) verdünnen.

In einem 10-ml-Messkolben (6.13) etwa 5 ml Ethylacetat (5.4) vorlegen und mit je einer Spritze (6.14) 0,1 ml jeder der drei Lösungen (5.13.1, 5.13.2 und 5.13.3) in den Messkolben geben. Mit Ethylacetat bis zur Marke auffüllen. Die erhaltene Konzentration der internen Standards Di-*n*-octylphthalat, Di-*n*-butylphthalat sowie Di-(2-ethylhexyl)phthalat beträgt 100 mg/l.

5.13.5 Interne Standardlösung II

Die interne Standardlösung I (5.13.4) z. B. 1:1 000 mit Ethylacetat (5.4) verdünnen.

In einen 250-ml-Messkolben (6.13) etwa 100 ml Ethylacetat (5.4) vorlegen und z. B. 250 µl der internen Standardlösung I (5.13.4) zu dotieren. Mit Ethylacetat bis zur Marke auffüllen.

Die erhaltenen Konzentrationen der internen Standards Di-*n*-octylphthalat, Di-*n*-butylphthalat sowie Di-(2-ethylhexyl)phthalat beträgt 0,1 mg/l.

5.13.6 Interne Standardlösung III

Die interne Standardlösung I (5.13.4) 1:10 verdünnen.

In einen 10-ml-Messkolben (6.13) etwa 5 ml Ethylacetat (5.4) vorlegen und mit einer Pipette (6.28) 1 ml der internen Standardlösung I (5.13.4) in den Messkolben überführen. Mit Ethylacetat bis zur Marke auffüllen. Die erhaltene Konzentration der internen Standards Di-*n*-octylphthalat, Di-*n*-butylphthalat sowie Di-(2-ethylhexyl)phthalat beträgt 10 mg/l.

5.14 Natriumsulfat, Na₂SO₄, mindestens 4 h ausgeglüht bei 400 °C.

6 Geräte

6.1 Allgemeines

Geräte oder Glasteile, die mit der Probe oder mit dem erhaltenen Extrakt in Berührung kommen, müssen frei von den oben genannten Phthalatverbindungen sein. Dies kann durch eine sorgfältige Reinigung der gesamten Glasgeräte erreicht und mittels einer Blindwertbestimmung überprüft werden.

6.2 Weithalsglasflaschen mit Glasstopfen, vorzugsweise Braunglas, 500 ml und 1 000 ml.

6.3 Trockenschrank, für Temperaturen von 105 °C (± 5 °C).

6.4 Muffelofen, einstellbar auf Temperaturen bis 400 °C, Kapazität mindestens 60 l.

6.5 GC-Vials aus Glas, mit inertem Stopfen, z. B. Septum mit Polytetrafluorethen (PTFE)-Überzug, für die Aufbewahrung der Extrakte, und Glasfläschchen für die Probenahme, 2 ml mit inertem Septum, zur Aufbewahrung der Extrakte und für den Autosampler.

6.6 Vakuumvorrichtung für Extraktreinigung (Clean up) (Vakuumkammer, Extraktionskammer).

6.7 Hahn aus nichtrostendem Stahl, mit Kern aus nichtrostenden Stahl, oder PTFE-Hahn mit Luer-Verbindung für eine getrennte Vakuumleitung.

6.8 Glaskartusche, mit Luerkonus, 6 ml.

6.9 Polytetrafluoroethylen(PTFE)-Fritten für 6-ml-Glaskartuschen (6.8).

- 6.10 **Aluminiumfolie**, ausgeheizt bei 400 °C.
- 6.11 **Behälter aus nicht rostendem Stahl**, zur Aufbewahrung kleinerer Glasteile.
- 6.12 **Messzylinder**, 50 ml, 100 ml.
- 6.13 **Messkolben**, 10 ml, 25 ml und 250 ml.
- 6.14 **Pasteurpipetten**, z. B. 2 ml.
- 6.15 **Spritzen**, 2 µl, 5 µl, 10 µl, 50 µl, 100 µl und 500 µl, maximale Grenزابweichung ± 2 %.
- 6.16 **Gaschromatograph**, mit Kapillarsäule und massenspektrometrischem Detektor.
- 6.17 **Betriebsgase**, für Gaschromatographie, hoch rein, in Übereinstimmung mit Herstelleranforderungen.
- 6.18 **Quarz-Kapillarsäule** mit unpolarer stationärer Phase (siehe Anhang B), Innendurchmesser ≤ 0,32 mm, Länge etwa 30 m, Filmdicke 0,10 µm bis 0,50 µm. Die Qualität der Säule ist zu prüfen; z. B. kann durch Injektion der Mehrpunktkomponentenlösung (5.13) überprüft werden, ob eine ausreichende Trennung erreicht wird.
- 6.19 **Glasröhrchen**, graduert 10 ml.
- 6.20 **Stickstoffvorrichtung**, zum Trocknen der Glaskartuschen (6.8).
- 6.21 **Becherglas**, 50 ml, 100 ml.
- 6.22 **Erlenmeyerkolben**, 250 ml.
- 6.23 **Schüttelmaschine**, mit horizontaler Schüttelbewegung.
- 6.24 **Gefriertrocknungsanlage**
- 6.25 **Metalllöffel**
- 6.26 **Achatmörser**
- 6.27 **Metallverschluss für Glasstopfen**
- 6.28 **Waage**, z. B. mit einem Wägebereich 0,001 g bis 100 g.
- 6.29 **Pipette**, 1 ml, 20 ml, 25 ml, 50 ml.

7 Probenahme und Probenvorbereitung

Die Proben entsprechend DIN EN 16179, DIN EN ISO 5667-13, DIN EN ISO 5667-15 und DIN ISO 10381-2 nehmen, stabilisieren und handhaben.

Für die Probenahme vorbehandelte Probenahmeflaschen benutzen (6.2 und 8.1) und sicherstellen, dass die Stopfen ebenfalls vorbehandelt werden.

Die Probenahme sollte mit Edelstahlheimern oder Glasgefäßen erfolgen.

Um Kontaminationen zu vermeiden, kein Kunststoffmaterial verwenden.

Die Probe so schnell wie möglich nach der Probenahme trocknen. Sollte eine direkte Trocknung nicht möglich sein, so kann die Probe dunkel bei 4 °C gelagert werden. Getrocknete Proben sind über einen längeren Zeitraum stabil.

Die Trockenmasse nach DIN EN 15934 bestimmen.