

DIN EN ISO 16703



ICS 13.080.10

Einsprüche bis 2024-10-23
Vorgesehen als Ersatz für
DIN EN ISO 16703:2011-09

Entwurf

**Bodenqualität –
Bestimmung des Gehalts an Kohlenwasserstoffen im Bereich C₁₀
bis C₄₀ durch Gaschromatographie (ISO/DIS 16703:2024);
Deutsche und Englische Fassung prEN ISO 16703:2024**

Environmental solid matrices –
Determination of hydrocarbon content in the range of C₁₀ to C₄₀ by gas chromatography
(ISO/DIS 16703:2024);
German and English version prEN ISO 16703:2024

Qualité du sol –
Dosage des hydrocarbures de C₁₀ à C₄₀ par chromatographie en phase gazeuse
(ISO/DIS 16703:2024);
Version allemande et anglaise prEN ISO 16703:2024

Anwendungswarnvermerk

Dieser Entwurf mit Erscheinungsdatum 2024-08-23 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

Weil das beabsichtigte Dokument von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfs besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

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

Es wird gebeten, mit den Kommentaren zu diesem Entwurf jegliche relevanten Patentrechte, die bekannt sind, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 59 Seiten

DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW)

Nationales Vorwort

Das Dokument prEN ISO 16703:2024 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 nationale Normungsgremium ist der Arbeitsausschuss NA 119-01-02-02-05 AK „Organische Analytik“ im DIN-Normenausschuss DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW).

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung beigelegt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen Text.

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

ISO 9377-2	siehe	DIN EN ISO 9377-2:2001-07
ISO 11464	siehe	DIN ISO 11464:2006-12 <i>(zurückgezogen)</i>
ISO 11465:1993	siehe	DIN ISO 11465:1996-12 <i>(zurückgezogen)</i>
ISO 14507	siehe	DIN ISO 14507:2004-07 <i>(zurückgezogen)</i>

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

Änderungen

Gegenüber DIN EN ISO 16703:2011-09 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) normative Verweisungen wurden aktualisiert;
- b) Tabelle B.1 wurde überarbeitet;
- c) Anhang D wurde hinzugefügt;
- d) Anhang E wurde hinzugefügt;
- e) die Norm wurde redaktionell überarbeitet.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN EN ISO 9377-2:2001-07, *Wasserbeschaffenheit — Bestimmung des Kohlenwasserstoff-Index — Teil 2: Verfahren nach Lösemittlextraktion und Gaschromatographie (ISO 9377-2:2000); Deutsche Fassung EN ISO 9377-2:2000*

DIN ISO 11464:2006-12 (zurückgezogen), *Bodenbeschaffenheit — Probenvorbehandlung für physikalisch-chemische Untersuchungen (ISO 11464:2006)*

DIN ISO 11465:1996-12 (zurückgezogen), *Bodenbeschaffenheit — Bestimmung des Trockenrückstandes und des Wassergehalts auf Grundlage der Masse — Gravimetrisches Verfahren (ISO 11465:1993)*

DIN ISO 14507:2004-07 (zurückgezogen), *Bodenbeschaffenheit — Probenvorbehandlung für die Bestimmung von organischen Verunreinigungen in Böden (ISO 14507:2003)*

– Leerseite –

September 2024

prEN ISO 16703

Bodenqualität – Bestimmung des Gehalts an Kohlenwasserstoffen im Bereich C₁₀ bis C₄₀ durch Gaschromatographie (ISO/DIS 16703:2024)

Environmental solid matrices – Determination of hydrocarbon content in the range of C₁₀ to C₄₀ by gas chromatography (ISO/DIS 16703:2024)

Qualité du sol – Dosage des hydrocarbures de C₁₀ à C₄₀ par chromatographie en phase gazeuse (ISO/DIS 16703:2024)

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	4
Vorwort	5
1 Anwendungsbereich	6
2 Normative Verweisungen	6
3 Begriffe	6
4 Kurzbeschreibung	7
5 Reagenzien	7
6 Ausrüstung	9
7 Probenkonservierung und -vorbehandlung	10
8 Durchführung	10
8.1 Blindwert	10
8.2 Extraktion und Aufreinigung	10
9 Bestimmung mittels Gaschromatographie	11
9.1 Prüfung der Leistung des Gaschromatographiesystems	11
9.2 Prüfung der Wiederholpräzision	11
9.3 Erstkalibrierung	11
9.4 Arbeitskalibrierung	11
9.5 Prüfung der Gültigkeit der Kalibrierfunktion	12
9.6 Messung	12
9.7 Integration	12
10 Berechnung	13
11 Qualitätskontrolle	13
11.1 Prüfung auf Eignung des Aufreinigungsverfahrens	13
11.2 Wiederfindung der Kohlenwasserstoff-Standardlösung	14
11.3 Qualitätskontrollprobe	14
12 Leistungsmerkmale	15
13 Prüfbericht	15
Anhang A (informativ) Beispiele für Gaschromatogramme von Kohlenwasserstoffstandard und ausgewählten Proben	16
Anhang B (informativ) Bestimmung des Siedebereichs von Mineralöl-Kohlenwasserstoffen aus dem Gaschromatogramm	20
Anhang C (informativ) Validierungsdaten	22
Anhang D (informativ) Bestimmung des Produkttyps	24
Anhang E (informativ) Wässriger Flüssigabfall	28
Literaturhinweise	29

Bilder

Bild A.1 — Gaschromatogramm des Kalibriergemischs, bestehend aus gleichen Teilen von Dieselkraftstoff und Schmieröl	17
Bild A.2 — Gaschromatogramm der „Säulenblutung“	17
Bild A.3 — Integriertes Gaschromatogramm des Kalibriergemischs von Mineralöl, korrigiert für die „Säulenblutung“	18
Bild A.4 — Integriertes Gaschromatogramm einer gering kontaminierten Bodenprobe, korrigiert für die „Säulenblutung“	18
Bild A.5 — Integriertes Gaschromatogramm einer stark kontaminierten Bodenprobe, korrigiert für die „Säulenblutung“	19
Bild A.6 — Gaschromatogramm einer Systemleistung-Standardlösung	19
Bild D.1 — Typisches Chromatogramm von Ottokraftstoff	25

Bild D.2 — Typisches Chromatogramm von Düsentreibstoff	25
Bild D.3 — Typisches Chromatogramm von Diesel und Heizöl	26
Bild D.4 — Typisches Chromatogramm von Schmieröl	26
Bild D.5 — Typisches Chromatogramm eines Produktgemischs aus Heizöl und Schmieröl	26
Bild D.6 — Typisches Chromatogramm von Bitumen	27
Bild D.7 — Typisches Chromatogramm eines PAK-Musters	27

Tabellen

Tabelle B.1 — Siedepunkte der <i>n</i> -Alkane mit 6 bis 44 Kohlenstoffatomen	20
Tabelle C.1 — Leistungsmerkmale für die Bestimmung von Kohlenwasserstoffen in Abfall durch Gaschromatographie	22
Tabelle C.2 — Leistungsmerkmale für die Bestimmung von Kohlenwasserstoffen in Abfall durch Gaschromatographie	22
Tabelle D.1 — Beispiele für die mögliche Abkürzung für die Berichterstattung von Mineralölprodukten	24

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 16703:2024) 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.

Dieses Dokument ist derzeit zur parallelen Umfrage vorgelegt.

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.

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO/DIS 16703:2024 wurde von CEN als prEN ISO 16703:2024 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

Vorwort

ISO (die Internationale Organisation für Normung) ist eine weltweite Vereinigung nationaler Normungsinstitute (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 Directives, 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 Directives, Teil 2, erarbeitet (siehe www.iso.org/directives).

ISO weist auf die Möglichkeit hin, dass die Anwendung dieses Dokuments mit der Verwendung eines oder mehrerer Patente verbunden sein kann. ISO bezieht jedoch in dieser Hinsicht keinerlei Stellung bezüglich Nachweis, Gültigkeit oder Anwendbarkeit jeglicher beanspruchten Patentrechte. Zum Zeitpunkt der Veröffentlichung dieses Dokuments lag ISO [eine/keine] Mitteilung über ein Patent bzw. mehrere Patente vor, welche/s zur Umsetzung dieses Dokuments erforderlich sein könnte/n. Anwender werden jedoch darauf hingewiesen, dass dies möglicherweise nicht der aktuelle Informationsstand ist. Dieser kann jedoch der Patentdatenbank unter www.iso.org/patents entnommen werden. ISO ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

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* erarbeitet.

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.

1 Anwendungsbereich

Diese Internationale Norm legt ein Verfahren für die quantitative Bestimmung des Gehalts an Mineralöl (Kohlenwasserstoff) (C_{10} bis C_{40}) in Boden- und Abfallproben durch Gaschromatographie fest.

Das Verfahren ist auf Mineralölgehalte (Massenanteil) zwischen 100 mg/kg und 10 000 mg/kg Boden (angegeben als Trockenmasse) anwendbar und kann an niedrigere Nachweisgrenzen angepasst werden.

Bei Verwenden dieser Norm werden alle Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von etwa 175 °C bis 525 °C, z. B. *n*-Alkane von $C_{10}H_{22}$ bis $C_{40}H_{82}$, Isoalkane, Cycloalkane, Alkylbenzole, Alkyl-naphthalene und polycyclische aromatische Verbindungen, als Kohlenwasserstoffe bestimmt, vorausgesetzt sie adsorbieren nicht auf der Florisil-Säule während der Aufreinigung.

Die Norm kann ebenfalls zum Bestimmen einer Fraktion zwischen dem Bereich von *n*- C_{10} bis *n*- C_{40} verwendet werden.

Eine quantitative Bestimmung von flüchtigen Kohlenwasserstoffen nach dieser Norm ist nicht möglich. Dies beeinflusst die Bestimmung von einigen weit verbreiteten Kohlenwasserstoff-Kraftstoffen, zum Beispiel Otto-Kraftstoff.

ANMERKUNG 1 Auf Basis des Peakmasters des Gaschromatogramms (siehe Anhang D) und des Siedepunkts der einzelnen *n*-Alkane wie in Anhang B aufgeführt kann der ungefähre Siedebereich der Kohlenwasserstoffe bestimmt werden und es können einige qualitative Informationen zur Beschaffenheit der Kohlenwasserstoffe ermittelt werden.

ANMERKUNG 2 Zum jetzigen Zeitpunkt sind keine ausreichenden Informationen verfügbar, wie mit organischen flüssigen Abfällen (z. B. Nebenprodukte eines Herstellungsprozesses, Öle und Fette) bei der Analyse von Kohlenwasserstoffen umzugehen ist.

ANMERKUNG 3 Wässrige flüssige Abfallproben können in Übereinstimmung mit EN ISO 9377-2 oder dem in Anhang E festgelegten Verfahren analysiert werden.

ANMERKUNG 4 Kunststoffhaltige Proben müssen mit einem hexanähnlichen Extraktionslösungsmittel ohne Verwendung von Aceton behandelt werden, um zu hohe Werte (falscher hoher Gehalt) zu vermeiden.

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

ISO 18512, *Soil quality — Guidance on long and short term storage of soil samples*

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

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

ISO 8466-1, *Water quality — Calibration and evaluation of analytical methods — Part 1: Linear calibration function*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

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/>

3.1

mittels Gaschromatographie bestimmter Kohlenwasserstoffgehalt

Summe von Verbindungen, die mit einem aceton-/hexanähnlichen Lösemittel (2 + 1) aus Umwelt-Feststoffmatrices extrahierbar sind, die nicht auf einer festgelegten einzelnen Florisil-Säulen-Aufreinigung adsorbieren und auf einer unpolaren Kapillarsäule mit Retentionszeiten zwischen denen von *n*-Decan ($C_{10}H_{22}$) und *n*-Tetracontan ($C_{40}H_{82}$) chromatographiert werden können

Anmerkung 1 zum Begriff: Stoffe, die diese Definition erfüllen, sind im Wesentlichen unpolare langkettige oder verzweigte aliphatische, alicyclische, alkyl-substituierte aromatische oder polycyclische aromatische Verbindungen.

Anmerkung 2 zum Begriff: Diese Definition unterscheidet sich von der, die sich aus einem gravimetrischen Ansatz ergibt (z. B. EN 14345).

Anmerkung 3 zum Begriff: Unpolare und schwach polare Verbindungen (z. B. halogenierte Kohlenwasserstoffe) und hohe Gehalte an stärker polaren Verbindungen, z. B. tierische und pflanzliche Fette und Öle, können die Adsorptionskapazität des verwendeten Florisils überschreiten.

4 Kurzbeschreibung

Eine bekannte Menge der homogenisierten Probe wird durch mechanisches Schütteln oder Extraktion mit einem aceton-/hexanähnlichen Lösemittel extrahiert. Die organische Auflage wird abgetrennt und zweimal mit Wasser gewaschen. Polare Verbindungen werden durch Chromatographie auf Florisil entfernt. Ein Aliquot des gereinigten Extrakts wird durch Kapillargaschromatographie mit Flammenionisationsdetektion analysiert.

Die gesamte Peakfläche zwischen den Retentionszeitfenstern *n*-Decan und *n*-Tetracontane wird gemessen und die Menge an Kohlenwasserstoffen in der Probe wird anhand eines externen Standards, bestehend aus gleichen Mengen aus verschiedenen Typen von Mineralöl, quantifiziert.

ANMERKUNG 1 Unter einem hexanähnlichen Lösemittel kann *n*-Heptan oder ein anderes unpolares Lösemittel (z. B. Petrolether, Cyclohexan) verstanden werden.

ANMERKUNG 2 Wenn niedrigere Nachweisgrenzen erforderlich sind, kann ein großes Injektionsvolumen oder eine Konzentration des endgültigen Extrakts angewendet werden.

5 Reagenzien

Generell müssen alle Reagenzien analysenrein und für ihren speziellen Zweck geeignet sein.

5.1 Aceton, $(CH_3)_2CO$.

5.2 Hexanähnliches Lösemittel **wie *n*-Heptan**, C_7H_{16} ; alternativ andere hexanähnliche Lösemittel nach Nachweis der Eignung (Bereich des Siedepunkts 60 °C-100 °C).

5.3 **Florisil zur Vorbereitung der Aufreinigungssäule**, Korngröße 150 µm bis 250 µm (60 Mesh bis 100 Mesh), mindestens 16 h lang erwärmt auf 140 °C und in einem Exsikkator über einem Molekularsieb aufbewahrt.

ANMERKUNG Handelsübliche Kartuschen, die Florisil und Natriumsulfat enthalten, sind ebenfalls verwendbar.

5.4 Wasserfreies Natriumsulfat (Na_2SO_4), mindestens 2 h lang auf 550 °C erwärmt. Anschließend sollte das Natriumsulfat unter trockenen Bedingungen (z. B. in einem Exsikkator) aufbewahrt werden.

5.5 Prüflösung aus Stearylstearat ($\text{C}_{36}\text{H}_{72}\text{O}_2$); *n*-Octadecansäure-octadecylester.

Z. B. werden (100 ± 1) mg *n*-Octadecansäure-octadecylester in 100 ml hexanähnlichem Lösemittel (5.2) gelöst, um eine Konzentration von 1 mg/ml zu erzielen. Bei Aufbewahrung in einem Kühlschrank bei 1 °C bis 5 °C ist die Lösung 6 Monate lang stabil.

5.6 Retentionszeitfenster- (en: retention-time window, RTW-)Standardlösung, die *n*-Tetracontan und *n*-Decan enthält.

Die Retentionszeitfenster- (RTW-)Standardlösung ist die den Bereich definierende Standardlösung. (30 ± 1) mg *n*-Tetracontan werden in einen 1-l-Messkolben abgewogen, vollständig in einem geeigneten Volumen *n*-Heptan (6.2) gelöst, 30 µl *n*-Decan (etwa 21 mg) werden zugegeben, es wird gut gemischt, das Volumen wird mit hexanähnlichem Lösemittel aufgefüllt und es wird homogenisiert. Diese Lösung wird für alle Verdünnungsschritte des Kohlenwasserstoffstandards verwendet (6.7).

Die Lösung wird bei Raumtemperatur aufbewahrt.

ANMERKUNG *n*-Tetracontan löst sich nur mäßig in hexanähnlichem Lösemittel. Zum Beschleunigen des Lösungsprozesses wird leicht erwärmt und/oder mit Ultraschall behandelt.

5.7 Kohlenwasserstoff-Standardlösung zur Kalibrierung

Etwa gleiche Massen von zwei verschiedenen Typen von Mineralöl werden gemischt. Dieses Gemisch wird genau abgewogen und in der RTW-Standardlösung gelöst (6.6), um eine Kohlenwasserstoff-Massenkonzentration von etwa 8 g/l zu erhalten.

Der erste Öltyp sollte diskrete Peaks (z. B. ein Dieselkraftstoff) im Gaschromatogramm zeigen wie in Bild A.1 (linker Teil des Gaschromatogramms) dargestellt. Der zweite Typ sollte einen Siedebereich höher als der erste aufweisen und sollte einen Höcker im Gaschromatogramm zeigen wie in Bild A.1 (rechter Teil des Chromatogramms) dargestellt. Ein geeignetes Öl dieses Typs ist beispielsweise ein Schmieröl ohne Zusätze.

Die Kalibrierlösungen können durch Verdünnen eines Aliquots dieser Standardlösung mit verschiedenen Volumina der RTW-Standardlösung zubereitet werden (6.6).

5.8 Kalibrierkontrolllösung

Eine selbstständige Kontrolllösung wird in Übereinstimmung mit (6.7) unter Verwendung einer Kohlenwasserstoffkonzentration etwa in der Mitte des Arbeitsbereichs zubereitet.

5.9 Systemleistung-Standardlösung

Ein Gemisch von gleichen Mengen auf einer Massenbasis der *n*-Alkane mit geradzahligem Kohlenstoffzahlen von C_{10} bis C_{40} , gelöst in hexanähnlichem Lösemittel (5.2), wird zubereitet, um eine Konzentration von etwa 50 mg/l von jedem *n*-Alkan zu erzielen. Die Lösung wird bei Raumtemperatur aufbewahrt.

Diese Lösung wird zum Überprüfen der Eignung des Gaschromatographiesystems für die Auflösung von *n*-Alkanen sowie für das Ansprechverhalten des Detektors verwendet.

ANMERKUNG Diese Lösung wird zusätzlich zum Liefern von Informationen der Retentionszeiten der *n*-Alkane verwendet, um die Kohlenwasserstoffe in den Proben zu charakterisieren (vgl. Anhang D).

5.10 Lösung zur Definition von Retentionszeiten

Für alle Fraktionen, die auf geradzahligem Kohlenstoffzahlen basieren, kann die Systemleistungs-Standardlösung (6.9) zur Bestimmung von Retentionszeiten verwendet werden. Wenn Fraktionen mit ungeradzahligem Kohlenstoffzahlen (z. B. $>C_{10}$ - C_{25}) zu bestimmen sind, ist eine Standardlösung zu verwenden, die mindestens alle maßgeblichen *n*-Alkane enthält.

5.11 Vorbereitung der Aufreinigungssäule

Ein Stopfen aus vorgewaschener Glaswolle oder PTFE-Fritte wird in die Säule geschoben (6.9). Anschließend werden nacheinander 2 g Florisil (5.3) und 2 g Natriumsulfat (6.4) hinzugefügt. Die Säule muss unmittelbar vor der Verwendung vorbereitet oder in einer trockenen Umgebung (z. B. in einem Exsikkator) aufbewahrt werden. Zusätzlich können handelsübliche Säulen verwendet werden, wenn die Eignung nachgewiesen ist.

Nach dem Nachweis der Eignung kann eine Miniaturisierung der Aufreinigung angewendet werden und das zum Extrahieren von Florisil/Natriumsulfat verwendete Verhältnis muss das gleiche bleiben (10 : 2 : 2; z. B. 5 ml mit 1 g Florisil und 1 g Natriumsulfat).

6 Ausrüstung

6.1 Standard-Laborglasgeräte, die bei hohen Temperaturen behandelt oder mit Aceton gespült (5.1) und vor der Verwendung getrocknet werden müssen.

6.2 Geräte zur Extraktion, Schüttelmaschine (mindestens 120 min⁻¹) oder Ultraschallbad.

6.3 Gaschromatograph, ausgestattet mit einem nicht-diskriminierenden Injektor, einem Flammenionisationsdetektor (FID) und einem temperaturprogrammierbaren Ofen.

ANMERKUNG Die Verwendung eines Großvolumen-Injektionssystems kann die Nachweisgrenze erheblich verbessern.

6.4 Kapillarsäule, Quarzgutsäule mit geeigneter stationärer Phase und geeigneten Maßen, z. B.

stationäre Phase: unpolar (z. B. stehendes 100 % Dimethylpolysiloxan, 95 %-Dimethyl-5 %-Diphenylpolysiloxan, modifiziertes Siloxanpolymer usw.);

Länge: 2 bis 20 m;

Innendurchmesser: 0,1 mm bis 0,32 mm;

Schichtdicke: 0,1 µm bis 1,0 µm.

Die Säule sollte eine Grundlinientrennung der *n*-Alkane liefern, wenn die Systemleistungs-Standardlösung (6.9) verwendet wird.

ANMERKUNG 1 Thermisch stabile gering blutende Säulen sollten bevorzugt werden.

ANMERKUNG 2 Die Verwendung einer Vorsäule, z. B. mit einer weiten Öffnung (0,53 mm Innendurchmesser) aus deaktiviertem Quarzglas mit mindestens 2 m Länge, wird empfohlen.

6.5 Datensystem, fähig zum Integrieren der Gesamtfläche des Chromatogramms, Kompensieren der Säulenblutung und erneuten Integrieren nach dem Definieren einer neuen Grundlinie.

6.6 Glasextraktionsgefäß mit einem Volumen von mindestens 100 ml, mit Schraubverschlüssen, mit einem mit Polytetrafluoroethylen (PTFE) beschichtetem Septum.

6.7 Glasrohr, z. B. 25 ml, mit geschliffenem Glasstopfen oder Schraubverschlüssen, die ein mit Polytetrafluoroethylen (PTFE) beschichtetes Septum aufweisen.

6.8 Scheidetrichter, mindestens 500 ml, mit einem geschliffenen Glasstopfen.

6.9 Chromatographiesäule zur Aufreinigung, Glassäulen mit einem Innendurchmesser von etwa 10 mm. Vorzugsweise sollte der Oberteil der Säule für die Verwendung als Lösemittelbehälter aufgeweitet sein und der Unterteil sollte zum Bilden einer Spitze verengt sein.

Kunststoffsäulen können verwendet werden, wenn sie die Anforderungen in 8.2 erfüllen.

7 Probenkonservierung und -vorbehandlung

Aufbewahrung und Vorbehandlung sollten nach ISO 18512 erfolgen, sofern keine anderslautenden Festlegungen bestehen.

Vor der Analyse müssen die Proben homogenisiert werden.

Ein Trocknen der Probe bei max. 40 °C kann erfolgen, wenn Verluste von Kohlenwasserstoffen vernachlässigt werden können. Wenn ein Trocknen anwendbar ist, ist ein Gefriertrocknen vorzuziehen.

8 Durchführung

8.1 Blindwert

Bei jeder Probenreihe wird eine Blindwert-Bestimmung nach 8.3 mit allen Reagenzien in identischen Mengen, aber ohne eine Probe durchgeführt. Wenn die Blindwerte ungewöhnlich hoch sind (mehr als 50 % des niedrigsten interessierenden Wertes), muss jeder Schritt in der Durchführung geprüft werden, um die Ursache für diese hohen Blindwerte zu bestimmen.

8.2 Extraktion und Aufreinigung

Eine genaue Menge von etwa z. B. der homogenisierten Entnahmefeuchte oder vorbehandelten Bodenprobe wird in ein Glasextraktionsgefäß abgewogen (7.7) und z. B. 40 ml Aceton werden mit einer Präzision von ± 1 ml zugegeben (6.1). Nach kurzem Schütteln per Hand werden z. B. 20 ml der RTW-Standardlösung mit einer Präzision von ± 1 ml zugegeben (6.6). Das Gefäß wird verschlossen und die Probe wird 1 h lang unter mechanischem Schütteln oder Extraktion extrahiert (7.2). Nach Absetzen der Feststoffe wird so viel wie möglich des Überstands in einen Scheidetrichter überführt (7.9) oder es werden alternative Werkzeuge zum Zulassen eines Entfernens des Extrakts so vollständig wie möglich verwendet (z. B. Flaschenhals). Zum Entfernen des Acetons wird die organische Phase zweimal durch gründliches zweimaliges Schütteln mit 100 ml Wasser gewaschen. Die organische Auflage wird in einem Glasrohr gesammelt (6.7). Es wird ausreichend Natriumsulfat zugegeben, so dass sich keine Klumpen bilden. Z. B. 10 ml des Extrakts werden in eine mit Florisil gefüllte Aufreinigungs-säule überführt (9.1). Bei einer erheblichen Abweichung von 10 ml ist die Menge von verwendetem Florisil so anzupassen, dass das Verhältnis von verwendetem Extrakt zu Florisil/Natriumsulfat gleich bleibt (10 : 2). Die Säule wird nicht mit organischem Lösemittel vorgewaschen. Das Eluat wird aufgefangen. Ein Aliquot des gereinigten Extrakts wird in ein GC-Fläschchen überführt und durch Gaschromatographie analysiert.

Dieses Verfahren kann verwendet werden, wenn die Probe bis zu 25 % Wasser enthält. Ist der Wassergehalt der Probe größer als 25 %, so ist dieses Verfahren weniger wirksam und die Menge an Aceton muss erhöht werden. Das Verhältnis Aceton:Wasser sollte mindestens 9 : 1 betragen.

Neben der genannten Vorgabeprüfmenge von etwa 20 g und einem Verhältnis zwischen Feststoff und hexan-ähnlichem Lösemittel von 1 : 1 können entsprechend dem Matrixtyp und der Kontamination der Probe in speziellen Fällen Prüfmengen von 5 g bis 30 g verwendet werden. Z. B. sollte eine kleinere Prüfmenge verwendet werden, wenn Proben den größeren Anteil des zugegebenen Extraktionslösemittels adsorbieren, eine hohe Kontamination erfordert eine Verdünnung unter Verwendung des gesamten Prozesses oder die Probenzu-

fuhr sollte erhöht werden, wenn eine hohe Empfindlichkeit erforderlich ist. Zugunsten der Probenhomogenität sollte die Verwendung von weniger als 5 g bis 10 g Probenmaterial vermieden werden.

Bei Kunststoff-Aufnahmebehältern muss der Einsatz von Aceton vermieden werden. In solchen Fällen muss die Probe (chemisch oder bei Raumtemperatur) getrocknet und mit einem hexanähnlichen Extraktionslösemittel behandelt werden. In diesem Fall kann die Wiederfindung von Kohlenwasserstoff niedriger sein, aber zu hohe Werte (falscher hoher Gehalt) durch extrahiertes Kunststoffmaterial werden vermieden. Eine Vorverdünnung von solchem Extrakt vor der Aufreinigung kann in ausgewählten Fällen zweckmäßig sein.

ANMERKUNG 1 Alternative Extraktionsverfahren, z. B. Hochdruck-Flüssigextraktion (en: pressurized liquid extraction, PLE), können verwendet werden, vorausgesetzt diese liefern vergleichbare Extraktionsleistungen.

ANMERKUNG 2 Es ist sehr wichtig, dass das Florisil frisch zubereitet und aktiv ist sowie der Extrakt frei von Aceton ist (weniger als 0,1 Volumenprozent), insbesondere wenn die Probe polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) neben Mineralöl-Kohlenwasserstoffen enthält.

ANMERKUNG 3 Zum Verbessern und Beschleunigen der Phasentrennung kann eine Zentrifugierung erfolgen, vorausgesetzt die erforderlichen Sicherheitsvorkehrungen, insbesondere in Bezug auf entflammable Lösemittel, werden berücksichtigt.

ANMERKUNG 4 Bei Sedimenten oder anderen Matrices, die potentiell reich an Pflanzenmaterialien sind, ist das Standardverfahren anzuwenden. Die resultierenden biogenen Kohlenwasserstoffe sind in diesem Fall in der Definition in 3.1 eingeschlossen.

9 Bestimmung mittels Gaschromatographie

9.1 Prüfung der Leistung des Gaschromatographiesystems

Zur Gaschromatographieanalyse wird eine Kapillarsäule mit einer der festgelegten stationären Phasen verwendet (6.4). Der Gaschromatograph wird angepasst (6.3), um eine optimale Trennung zu erzielen. Die *n*-Alkane in der Systemleistung-Standardlösung (6.9) müssen grundliniengetreunt sein. Das relative Ansprechverhalten des *n*-Tetracontans (C_{40}) muss mindestens 0,8 in Bezug auf *n*-Eicosan (C_{20}) betragen.

Für ein Beispiel für Gaschromatographiebedingungen siehe Anhang A.

9.2 Prüfung der Wiederholpräzision

Ein Gaschromatogramm der Säulenblutung wird durch Injektion eines geeigneten Volumens von hexanähnlichem Lösemittel aufgezeichnet. Anschließend wird das gleiche Volumen einer geeigneten Konzentration der Kalibrierkontrolllösung (5.8) dreimal injiziert und das Chromatogramm für jede Injektion aufgezeichnet. Die Chromatogramme werden nach 9.6 integriert und das Mittel der gemessenen Peakflächen sowie die entsprechende Standardabweichung werden berechnet. Die relative Standardabweichung darf nicht mehr als 5 % betragen.

9.3 Erstkalibrierung

Wenn das Verfahren zum ersten Mal verwendet wird und/oder wenn der Apparat oder der Bediener wechselt, wird eine Basiskalibrierung nach ISO 8466-1 einschließlich der Bestimmung der Nachweisgrenze und der Bestimmungsgrenze durchgeführt.

9.4 Arbeitskalibrierung

Eine externe Arbeitskalibrierung wird durch Analyse eines Minimums von 4 Verdünnungen von Kohlenwasserstoff-Standardlösung (5.7), die den Arbeitsbereich abdeckt, durchgeführt. Eine Kalibrierfunktion wird durch eine lineare Regressionsanalyse der korrigierten Peakflächen berechnet. Ein Chromatogramm einer Lösung des Extraktionslösemittels wird zum Korrigieren der Peakfläche der Chromatogramme der Kohlenwasserstoff-Standardlösungen für die Säulenblutung verwendet. Anhand der berechneten Regressi-

onslinie wird die tatsächliche Empfindlichkeit des Verfahrens bestimmt. Die Kalibrierung ist zu prüfen wie in 9.5 beschrieben.

9.5 Prüfung der Gültigkeit der Kalibrierfunktion

Die Gültigkeit der Kalibrierfunktion wird in jeder Charge durch Analyse einer unabhängigen Kontrolllösung geprüft (5.8). Diese Kalibrierprüfung identifiziert Probleme der Kalibrierung vor der Untersuchung von realen Proben. Es wird geprüft, ob das Ergebnis innerhalb von $\pm 10\%$ des Referenzwerts der Kontrolllösung liegt. Wenn dies der Fall ist, wird angenommen, dass die tatsächliche Kalibrierfunktion gültig ist. Falls nicht, wird eine erneute Kalibrierung nach 9.4 durchgeführt.

ANMERKUNG Es ist bewährte Analysepraxis, sowohl eine Kalibrierprüfung als auch eine Analysequalitätskontrolle mit einer zufällig während der Analyse der Charge von Proben angeordneten unabhängigen Lösung durchzuführen. Diese unabhängige Lösung kann beide Funktionen ausführen.

9.6 Messung

Die Blindwerte (8.2) und die Probenextrakte (8.3), Kalibrierstandards (5.7) und Kalibrierkontrolllösungen (5.8) werden unter identischen Gaschromatographiebedingungen analysiert.

Das Extraktionslösemittel muss in jeder Probencharge analysiert werden. Das resultierende Chromatogramm wird zum Korrigieren von Blindwerten (8.2), Probenextrakten (8.3), Kalibrierstandards (5.7) und Kalibrierkontrolllösungen (5.8) für die Säulenblutung vor der Integration verwendet.

9.7 Integration

Die Gesamtfläche zwischen den Peaks für *n*-Decan C₁₀ und *n*-Tetracontan C₄₀ des Chromatogramms wird integriert. Mit der Integration wird bei der Retentionszeit kurz nach dem Ende des Peaks für *n*-Decan beim Signalpegel vor dem Lösemittelpeak begonnen. Die Integration der Gesamtfläche bei der Retentionszeit wird kurz vor Beginn des Peaks für *n*-Tetracontan beim gleichen Signalpegel beendet (siehe Anhang A). *n*-Tetracontan (C₄₀) wird als ein separater Peak für die Wiederfindungsprüfung integriert. Die Wiederfindung sollte nicht weniger als XX % betragen.

Beim Bestimmen von Fraktionen ist die Retentionszeit des Bereichs zum Definieren der *n*-Alkane der Systemleistung-Standardlösung zu entnehmen (5.9). Die Integration beginnt nach dem Ende des Peaks (wie für *n*-C₁₀ für den gesamten Index definiert) des unteren *n*-Alkans zum Definieren der Fraktion und endet am Peakmaximum des höheren *n*-Alkans zum Definieren der Fraktion (z. B. $>n$ -C₁₀-C₂₂). Aufgrund der Tatsache, dass das Ansprechverhalten des FID für alle Kohlenwasserstoffe im gesamten Bereich nahezu gleich ist, kann die für C₁₀-C₄₀ erfolgte Kalibrierung auch für jede Fraktion dazwischen verwendet werden.

Das Vorhandensein von Peaks an der Rückseite des Lösemittelpeaks mit Retentionszeiten kleiner als die von *n*-Decan weist darauf hin, dass die Probe flüchtige Kohlenwasserstoffe mit niedrigem Siedepunkt enthält.

Eine nicht-horizontale Grundlinie am Ende des Chromatogramms (Retentionszeit größer als die von *n*-Tetracontan) mit einem Signalpegel größer als die Blutung weist darauf hin, dass die Probe Kohlenwasserstoffe mit einem hohen Siedepunkt und mehr als 40 Kohlenstoffatomen enthält. Es sollte sichergestellt werden, dass diese Verbindungen vollständig von der Säule eluieren; andernfalls können diese Störungen der folgenden Probenanalyse verursachen.

Alle Chromatogramme sollten einer Sichtprüfung auf korrekte Integration unterzogen werden. Die Start- und Stoppzeiten der Integration sollten im Chromatogramm sichtbar sein.

ANMERKUNG 1 Der Bereich der Kohlenstoffzahlen von in der Probe vorhandenen *n*-Alkanen wird durch Vergleichen des Gaschromatogramms des Probenextrakts mit dem der Systemleistung-Standardlösung bestimmt (5.9). Der entsprechende Siedebereich kann von Anhang B abgeleitet werden. Eine Typisierung des Musters kann durch das in Anhang D beschriebene Verfahren angewendet werden.

ANMERKUNG 2 Peakform und Signalstärke von *n*-Tetracontan reagieren empfindlich auf Änderungen in den Oberflächeneigenschaften des Injektors und/oder der Vorsäule durch die Kontamination von Probenbestandteilen. Daher können diese als ein Anzeichen für den Bedarf des Ersatzes von Vorsäule und/oder Auskleidung verwendet werden.

10 Berechnung

Der Mineralölgehalt der Bodenprobe wird nach Gleichung (1) berechnet:

$$w_h = \rho \cdot \frac{V_h}{m} \cdot f \cdot \frac{100}{w_s} \quad (1)$$

Dabei ist

$$\rho = \frac{A_s - b}{a} \quad (2)$$

und dabei ist

- w_h der Kohlenwasserstoff-Massenanteil der Bodenprobe in Milligramm je Kilogramm Trockenmasse;
- ρ die Kohlenwasserstoff-Massenkonzentration des Extrakts, berechnet von der Kalibrierfunktion, in Milligramm je Liter;
- V_h das Volumen des *Probenextrakts*, in Milliliter;
- f der Verdünnungsfaktor (falls zutreffend);
- m die Masse der zur Analyse verwendeten Probe, in Gramm;
- w_s der Trockenmassegehalt der Bodenprobe, angegeben als ein Anteil (Massenanteil), bestimmt nach ISO 11465;
- A_s die integrierte Peakfläche des Probenextrakts, angegeben in vom Messinstrument abhängigen Einheiten;
- b der Abschnitt der Y-Achse, angegeben in vom Messinstrument abhängigen Einheiten;
- a die Steigung der Kalibrierfunktion, angegeben in Liter je Milligramm (l/mg).

Das Ergebnis wird auf zwei signifikante Ziffern gerundet.

ANMERKUNG 1 Wenn zwei oder mehr Phasen in der Probe vorhanden sind, wird der Kohlenwasserstoffgehalt der ursprünglichen Probe in Übereinstimmung mit dem Trockenmasse-Massenanteil der Phasen berechnet.

ANMERKUNG 2 Wenn nationale Bestimmungen dies erfordern, können Ergebnisse in mg/kg auf Basis des Ausgangsmaterials angegeben werden.

11 Qualitätskontrolle

11.1 Prüfung auf Eignung des Aufreinigungsverfahrens

Die Aufreinigungseffizienz von jeder Charge Florosil-Säulenpackung muss regelmäßig durch das folgende Verfahren geprüft werden. Das Verfahren muss ebenfalls bei einer Prüfung von handelsüblichen Säulen auf Eignung angewendet werden.

10 ml der *n*-Octadecansäure-octadecylester-Lösung (5.5) werden der Aufreinigungssäule (8.1) zugegeben, die mit 2,0 g Florisil und 2 g Natriumsulfat gefüllt ist, und das gesamte Eluat wird aufgefangen. Ein Anteil der

resultierenden Lösung wird durch Gaschromatographie analysiert. Eine 1 + 19-Verdünnung der unbehandelten *n*-Octadecansäure-octadecylester-Prüflösung (5.5) als Referenz wird analysiert. Die Wiederfindung des *n*-Octadecansäure-octadecylester wird nach der Aufreinigung auf Basis der Peakfläche in Bezug auf den unbehandelten *n*-Octadecansäure-octadecylester bestimmt [siehe Gleichung (3)].

$$R_{oo} = \frac{A_{foo}}{A_{uoo}} \times 5 \quad (3)$$

Dabei ist

- R_{oo} die Wiederfindung von *n*-Octadecansäure-octadecylester (1 + 19) als Prozentzahl (%);
- A_{foo} die Peakfläche von *n*-Octadecansäure-octadecylester nach Aufreinigung auf der Florisil-Säule in vom Messinstrument abhängigen Einheiten;
- A_{uoo} die Peakfläche der (1 + 19)-Verdünnung des unbehandelten *n*-Octadecansäure-octadecylesters in vom Messinstrument abhängigen Einheiten.

Die Wiederfindung darf 5 % nicht überschreiten. Wenn die Wiederfindung von *n*-Octadecansäure-octadecylestersäure oberhalb von 5 % liegt, wird das Florisil nach (6.3) aktiviert und die Prüfung wird wiederholt.

11.2 Wiederfindung der Kohlenwasserstoff-Standardlösung

Die Wiederfindung der Kohlenwasserstoff-Standardlösung muss mit jeder Charge Florisil (wenn Florisil-Kartuschen verwendet werden, muss die Wiederfindung auf die gleiche Weise geprüft werden) durch das folgende Verfahren geprüft werden:

10 ml der Kohlenwasserstoff-Standardlösung (5.7) werden der Aufreinigungssäule (8.1) zugegeben, die mit 2,0 g Florisil und 2 g Natriumsulfat gefüllt ist, und das gesamte Eluat wird aufgefangen. Ein Anteil der gereinigten Lösung wird durch Gaschromatographie analysiert. Die unbehandelte Kohlenwasserstoff-Standardlösung wird als Referenz analysiert. Die Wiederfindung der Kohlenwasserstoffe wird auf Basis der Peakfläche der gereinigten und unbehandelten Standardlösungen bestimmt [siehe Gleichung (4)].

$$R_{HC} = \frac{A_{fHC}}{A_{uHC}} \times 100 \quad (4)$$

Dabei ist

- R_{HC} die Wiederfindung des Kohlenwasserstoffstandards;
- A_{fHC} die Peakfläche des Kohlenwasserstoffstandards nach Aufreinigung auf der Florisil-Säule in vom Messinstrument abhängigen Einheiten;
- A_{uHC} die Peakfläche von unbehandeltem Kohlenwasserstoffstandard in vom Messinstrument abhängigen Einheiten.

Die Wiederfindung muss mehr als 80 % betragen. Wenn die Wiederfindung kleiner ist als 80 %, wird das Florisil aktiviert wie zuvor beschrieben. Wenn die wiederholte Prüfung erneut ergibt, dass das Kriterium nicht erfüllt ist, erfolgt ein Versuch mit einer anderen Florisil-Charge.

11.3 Qualitätskontrollprobe

Zur analytischen Qualitätskontrolle wird die alle 10-20 Proben angeordnete Kalibrierkontrolllösung verwendet, mindestens aber an Beginn und Ende der Charge, und die Ergebnisse werden z. B. in einer Kontrollkarte dokumentiert. Zusätzlich wird die Analyse von geeignetem zertifiziertem Referenzmaterial oder internen Laborkontrollproben (z. B. Abfallprobe mit bekanntem Kohlenwasserstoffgehalt oder Proben, die mehrmals in einem Labor analysiert wurden, so dass ihr ungefährender Kohlenwasserstoffgehalt als bekannt angenommen