

DIN EN ISO 23161

ICS 13.080.10

Entwurf

Einsprüche bis 2017-12-20
 Vorgesehen als Ersatz für
 DIN EN ISO 23161:2011-10;
 Ersatz für
 E DIN EN ISO 23161:2016-11

**Bodenbeschaffenheit –
 Bestimmung ausgewählter Organozinnverbindungen –
 Gaschromatographisches Verfahren (ISO/DIS 23161:2017);
 Deutsche und Englische Fassung prEN ISO 23161:2017**

Soil quality –
 Determination of selected organotin compounds –
 Gas-chromatographic method (ISO/DIS 23161:2017);
 German and English version prEN ISO 23161:2017

Qualité du sol –
 Dosage d'une sélection de composés organostanniques –
 Méthode par chromatographie en phase gazeuse (ISO/DIS 23161:2017);
 Version allemande et anglaise prEN ISO 23161:2017

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2017-10-20 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

Weil die beabsichtigte Norm 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, 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 88 Seiten

DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 23161:2017) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 190 „Soil quality“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 444 „Prüfverfahren für die umweltbezogene Charakterisierung fester Matrices“ erarbeitet, dessen Sekretariat von NEN (Niederlande) gehalten wird.

Das zuständige deutsche Normungsgremium ist der Arbeitskreis NA 119-01-02-02-05 AK „Organische Analytik“ des Unterausschusses NA 119-01-02-02 UA „Chemische und physikalische Verfahren“ im DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW).

Es ist erforderlich, bei den Arbeiten nach dieser Norm Fachleute oder Facheinrichtungen einzuschalten.

Diese Norm enthält neben den gesetzlichen Einheiten auch die Einheit „psi“, die im Deutschen Normenwerk nicht zugelassen ist. Es wird jedoch ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die Anwendung dieser Einheit im nationalen amtlichen und geschäftlichen Verkehr aufgrund des Gesetzes über Einheiten Messwesen nicht zulässig ist.

Umrechnung:

1 psi = 6 894,757 Pa = 0,068 947 57 bar

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 internationalen Dokumente wird im Folgenden auf die entsprechenden deutschen Dokumente hingewiesen:

ISO 3696	siehe DIN ISO 3696
ISO 5667-13	siehe DIN EN ISO 5667-13
ISO 5725-2	siehe DIN ISO 5725-2
ISO 16720	siehe DIN EN ISO 16720
ISO 22892	siehe DIN EN ISO 22892

Änderungen

Gegenüber DIN EN ISO 23161:2011-10 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Tabelle 2 und eine Anmerkung aus dem Anwendungsbereich in Abschnitt 4 verschoben;
- b) Abschnitt 2 „Normative Verweisungen“ und Literaturhinweise aktualisiert;
- c) Angaben zur Lagerung und zum pH-Wert in Abschnitt 7 überarbeitet;
- d) Norm redaktionell überarbeitet.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

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

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

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

DIN ISO 3696, *Wasser für analytische Zwecke; Anforderungen und Prüfungen*

DIN ISO 5725-2, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen — Teil 2: Grundlegende Methode für die Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens*

— Leerseite —

**Bodenbeschaffenheit — Bestimmung ausgewählter
Organozinnverbindungen — Gaschromatographisches Verfahren
(ISO/DIS 23161:2017)**

Qualité du sol — Dosage d'une sélection de composés organostanniques — Méthode par chromatographie en phase gazeuse (ISO/DIS 23161:2017)

Soil quality — Determination of selected organotin compounds — Gas-chromatographic method (ISO/DIS 23161:2017)

ICS:

Deskriptoren:

Dokument-Typ: Europäische Norm
Dokument-Untertyp:
Dokumentstufe: parallele Umfrage
Dokumentsprache: D

STD Version 2.8l

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	3
Vorwort	4
Einleitung	5
1 Anwendungsbereich	6
2 Normative Verweisungen	7
3 Begriffe	7
4 Kurzbeschreibung	8
5 Reagenzien	10
5.1 Allgemeines	10
5.2 Chemikalien	10
5.3 Standards	11
5.4 Herstellung der Reagenzien und Lösungen	12
5.5 Reinigung	13
6 Geräte	14
6.1 Allgemeine Anforderungen an Glasgeräte	14
6.2 Probenahmegeräte	14
6.3 Weitere Geräte	14
7 Verfahren	15
7.1 Probenahme und Probenvorbehandlung	15
7.2 Probenextraktion	15
7.3 Reinigung des Extraktes	17
7.4 Bestimmung der Trockenmasse	17
7.5 Messung	17
8 Kalibrierung	18
9 Wiederfindungsraten der Verbindungen des internen Standards	19
10 Quantifizierung	20
11 Angabe der Ergebnisse	21
12 Validierung	21
13 Analysenbericht	21
Anhang A (informativ) Information zum Verfahren	22
Anhang B (informativ) Zusätzliche Reinigungsverfahren	24
Anhang C (informativ) Informationen über typische gerätetechnische Bedingungen	27
Anhang D (informativ) Informationen zur GC-MS-Identifizierung	38
Anhang E (informativ) Validierungskenndaten	40
Literaturhinweise	43

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 23161:2017) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 190 „Soil quality“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 444 „Prüfverfahren für die umweltbezogene Charakterisierung fester Matrices“ erarbeitet, dessen Sekretariat von NEN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur parallelen Umfrage vorgelegt.

Dieses Dokument wird EN ISO 23161:2011 ersetzen.

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO/DIS 23161:2017 wurde von CEN als prEN ISO 23161:2017 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

Vorwort

ISO (die Internationale Organisation für Normung) ist eine weltweite Vereinigung von Nationalen Normungsorganisationen (ISO-Mitgliedsorganisationen). Die Erstellung von Internationalen Normen wird normalerweise von ISO Technischen Komitees 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 Organisationen, staatlich und nicht-staatlich, in Liaison mit ISO, nehmen ebenfalls an der Arbeit teil. ISO arbeitet eng mit der Internationalen Elektrotechnischen Kommission (IEC) bei allen elektrotechnischen Themen zusammen.

Die Verfahren, die bei der Entwicklung dieses Dokuments angewendet wurden und die für die weitere Pflege vorgesehen sind, werden in den ISO/IEC-Direktiven, Teil 1 beschrieben. Im Besonderen sollten die für die verschiedenen ISO-Dokumentenarten notwendigen Annahmekriterien beachtet werden. Dieses Dokument wurde in Übereinstimmung mit den Gestaltungsregeln der ISO/IEC-Direktiven, Teil 2 erarbeitet (siehe www.iso.org/directives).

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. ISO ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren. Details zu allen während der Entwicklung des Dokuments identifizierten Patentrechten finden sich in der Einleitung und/oder in der ISO-Liste der empfangenen Patenterklärungen (siehe www.iso.org/patents).

Jeder in diesem Dokument verwendete Handelsname wird als Information zum Nutzen der Anwender angegeben und stellt keine Anerkennung dar.

Eine Erläuterung der Bedeutung ISO-spezifischer Benennungen und Ausdrücke, die sich auf Konformitätsbewertung beziehen, sowie Informationen über die Beachtung der Grundsätze der Welthandelsorganisation (WTO) zu technischen Handelshemmnissen (TBT, en: Technical Barriers to Trade) durch ISO enthält der folgende Link: www.iso.org/iso/foreword.html.

Das für dieses Dokument verantwortliche Komitee ist ISO/TC 190, *Soil quality*, Unterkomitee SC 3, *Chemical methods and soil characteristics*.

Diese zweite Ausgabe ersetzt die erste Ausgabe (ISO 23161:2009), die vollständig überarbeitet wurde.

Folgende Änderungen wurden gegenüber der früheren Ausgabe vorgenommen:

- Anmerkung zu Abschnitt 1 und Tabelle 2 wurden in Abschnitt 4 verschoben;
- im Abschnitt 4 wurde die ursprüngliche Anmerkung 4 vor Anmerkung 1 verschoben und als normaler Text formuliert;
- in Unterabschnitt 5.5.5 wurde der ursprüngliche zweite Satz als Anmerkung formuliert;
- in Unterabschnitt 7.2.2 und 7.2.3 wurde jeweils eine Anmerkung hinzugefügt;
- Darstellung der Tabellen in Annex E wurde verbessert;
- Literaturhinweise wurden aktualisiert.

Einleitung

Es ist unbedingt erforderlich, dass die Untersuchungen nach dieser Internationalen Norm von ausreichend qualifiziertem Personal durchgeführt werden.

Es kann festgestellt werden, ob und zu welchem Umfang besondere Probleme die Festlegung zusätzlicher Randbedingungen erforderlich machen.

WARNUNG — Personen, die dieses Dokument anwenden, sollten mit der üblichen Laborpraxis vertraut sein. Diese Norm erhebt nicht den Anspruch, dass alle mit ihrer Anwendung verbundenen Sicherheitsprobleme, wenn überhaupt, angesprochen werden. Es liegt in der Verantwortung des Anwenders, geeignete Vorkehrungen für den Arbeits- und Gesundheitsschutz zu treffen und die Befolgung jeglicher nationaler Durchführungsbedingungen zu sichern.

WICHTIG — Es ist unbedingt notwendig, dass die Tests in Übereinstimmung mit diesem Dokument, durch entsprechend qualifiziertes Personal durchgeführt werden.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt ein Verfahren zur Identifizierung und Quantifizierung von Organozinnverbindungen (OZVs) in Böden, wie in Tabelle 1 angegeben, fest.

Dieses Dokument ist ebenfalls auf Proben von Sedimenten, Schlämmen und Abfällen (bodenähnliche Materialien) anwendbar.

Der Arbeitsbereich ist von dem angewendeten Nachweisverfahren und der für die Untersuchung genommenen Probemenge abhängig.

Die Bestimmungsgrenze der Einzelverbindungen ist etwa 10 µg/kg.

Tabelle 1 — Organozinnkationen, die nach diesem Dokument bestimmt werden können

$R_nSn^{(4-n)+}$	R	n	Name	Abkürzung
Organozinnkationen^a				
$BuSn^{3+}$	Butyl	1	Monobutylzinnkation	MBT
Bu_2Sn^{2+}	Butyl	2	Dibutylzinnkation	DBT
Bu_3Sn^+	Butyl	3	Tributylzinnkation	TBT
$OctSn^{3+}$	Octyl	1	Monooctylzinnkation	MOT
Oct_2Sn^{2+}	Octyl	2	Diocetylzinnkation	DOT
Ph_3Sn^+	Phenyl	3	Triphenylzinnkation	TPhT
Cy_3Sn^+	Cyclohexyl	3	Tricyclohexylzinnkation	TCyT
Peralkyliertes Organozinn				
Bu_4Sn	Butyl	4	Tetrabutylzinn	TTBT
^a Organozinnverbindungen werden nach Derivatisierung gemessen.				

Organozinnkationen können nach diesem Dokument nur nach der Derivatisierung bestimmt werden. Der an das Organozinnkation gebundene anionische Teil ist vor allem von dem chemischen Umfeld abhängig und wird mit diesem Verfahren nicht bestimmt. Die peralkylierten Organozinnverbindungen verhalten sich anders als ihre Ausgangsverbindungen. Tetraalkylierte Organozinnverbindungen, wie z. B. Tetrabutylzinn – die bereits peralkyliert sind – werden ohne Derivatisierung direkt bestimmt.

Die Eigenschaften, wie z. B. die Korngrößenverteilung, Wassergehalt, Gehalt an organischer Substanz, der mit diesem Dokument zu untersuchenden Feststoffe, weichen weit voneinander ab. Die Probenvorbehandlung muss hinsichtlich der Eigenschaften sowohl der Organozinnverbindungen als auch der zu untersuchenden Matrix angemessen gestaltet werden.

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 3696, *Water for analytical laboratory use — Specification and test methods*

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

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

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

ISO 22892, *Soil Quality — Guidelines for the identification of target compounds by gas chromatography and mass spectrometry*

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:

- IEC Electropedia: unter <http://www.electropedia.org/>
- ISO online browsing platform: unter <http://www.iso.org/obp>

3.1

Organozinnverbindung

Substanz, die 1 bis 4 Sn-C-Bindungen enthält

Anmerkung 1 zum Begriff: Die Anzahl der Sn-C-Bindungen ist ein Maß für den Grad der Substitution.

3.2

Organozinnkation

Teil einer Organozinnverbindung (3.1), der alle Sn-C-Bindungen enthält und formal geladen ist

3.3

Organozinnkation-Derivate

nicht-dissoziierte tetrasubstituierte Organozinnverbindungen, die durch Derivatisierung hergestellt werden

3.4

Feststoff

Boden, Sediment, Schlamm und Abfall (bodenähnliches Material)

4 Kurzbeschreibung

Für die ionischen und die nichtionischen Organozinnverbindungen (siehe Tabelle 1) sind sowohl unterschiedliche Probenvorbehandlungen als auch unterschiedliche Probenvorbereitungen notwendig. Für die Bestimmung der Organozinnkationen werden die Laborproben durch Gefriertrocknen und Mahlen vorbehandelt. Dieses Verfahren ermöglicht eine Homogenisierung der Proben. Die Bestimmung des nichtionischen TTBT kann wegen der Verdunstungsverluste nicht mit gefriergetrockneten Materialien durchgeführt werden. Deshalb muss es in der feldfeuchten Probe bestimmt werden. Organozinnkationen können nur nach der Derivatisierung bestimmt werden, dagegen ist TTBT bereits peralkyliert und kann ohne Derivatisierung (siehe Ablaufdiagramm in Bild 1) bestimmt werden.

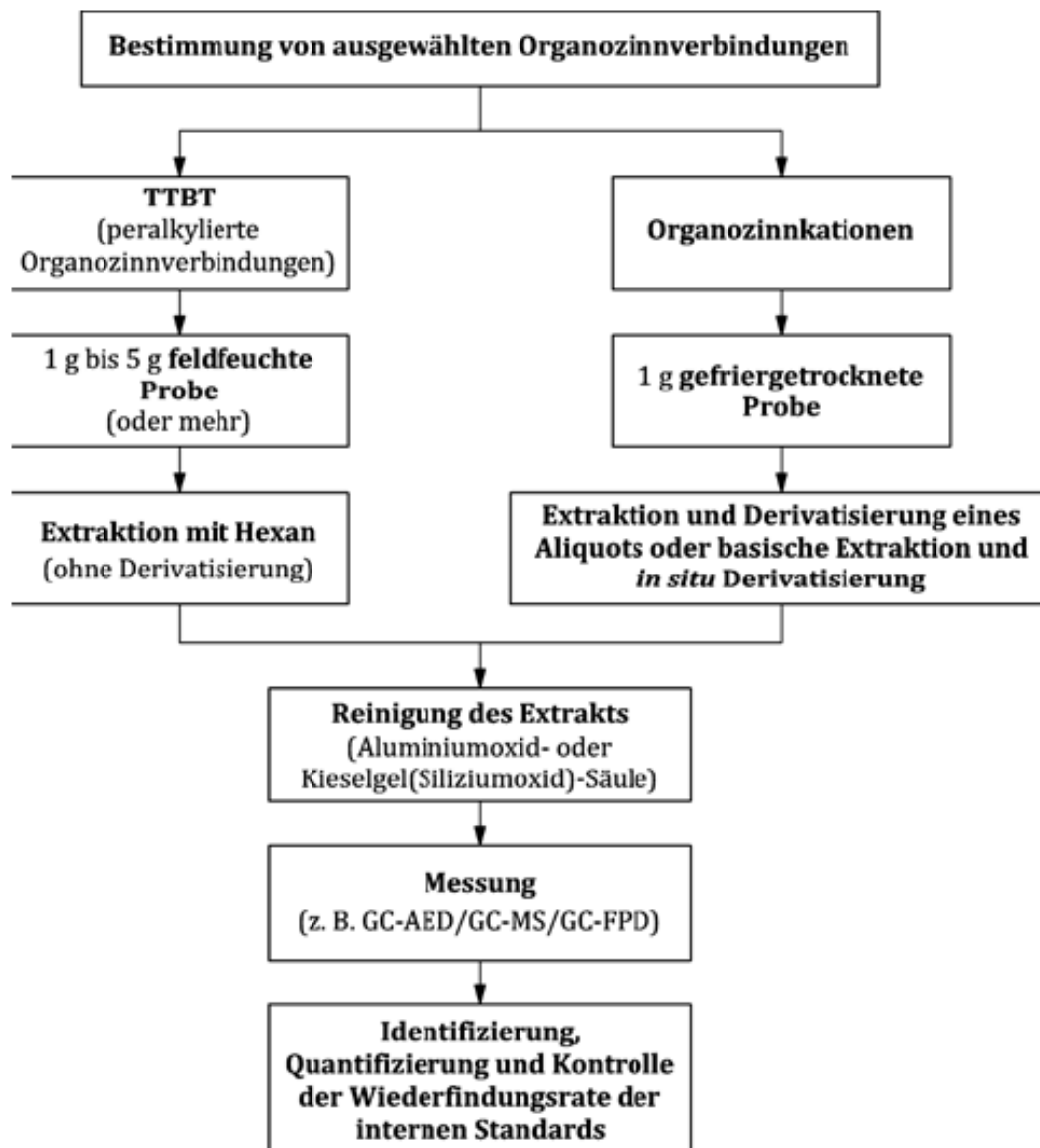


Bild 1 — Ablaufdiagramm für die Vorbehandlung und Analyse von ausgewählten Organozinnverbindungen

Wenn die Eignung nachgewiesen wurde, können neben der Gefriertrocknung auch andere Vorbehandlungsmethoden durchgeführt werden.

Für die Bestimmung der Organozinnverbindungen gibt es zwei Aufbereitungsverfahren, beide verbunden mit einer *in situ* Derivatisierung mit Tetraethylboratverbindungen und gleichzeitiger Extraktion mit Hexan:

- a) Aufbereitung mit Essigsäure;
- b) Aufbereitung mit methanolischem Kaliumhydroxid.

Die Behandlung mit Kaliumhydroxid befördert zu einem gewissen Grad den Aufschluss und wird besonders empfohlen, wenn große Anteile von organischen und biologischen Materialien vorhanden sind.

ANMERKUNG 1 Falls es notwendig ist, eine große Menge der Probe zu nehmen, können Extraktion und Derivatisierung in zwei Schritten durchgeführt werden. Ein Aliquot des Extraktes kann für die Derivatisierung verwendet werden. Dies gilt auch für Proben mit einem hohen Kontaminationsniveau an zinnorganischen Verbindungen.

ANMERKUNG 2 Während der *in situ* Derivatisierung ist die feste Phase noch immer vorhanden. Das fördert die Extraktion durch kontinuierliche Umsetzung der polaren Organozinnkationen zu den unpolaren Organozinnkationen-Derivaten. In-situ Verfahren können die Extraktionsfähigkeit besonders für monoalkylierte Organozinnverbindungen verbessern.

ANMERKUNG 3 Andere Extraktionsverfahren können angewendet werden, wenn vergleichbare Extraktionsausbeuten erreicht werden.

Wenn dieses Verfahren zur Bestimmung von anderen, nicht in dem Anwendungsbereich festgelegten Organozinnverbindungen angewendet wird, sollte seine Eignung durch betriebsinterne Validierungsversuche geprüft werden, z. B. Methylzinnverbindungen (siehe Tabelle 2). Es ist unwahrscheinlich, dass Methylzinnkationen aus wässrigen Lösemitteln verdunsten, aber peralkylierte Methylzinnverbindungen sind flüchtig und neigen zu Verlusten (siehe Anhang C.3). Deshalb werden zusätzliche Vorsichtsmaßnahmen eingeführt.

Tabelle 2 — Methylzinnverbindungen

$R_n\text{Sn}^{(4-n)+}$	R	<i>n</i>	Name	Abkürzung
MeSn^{3+}	Methyl	1	Monomethylzinnkation	MMT
$\text{Me}_2\text{Sn}^{2+}$	Methyl	2	Dimethylzinnkation	DMT
Me_3Sn^{+}	Methyl	3	Trimethylzinnkation	TMT

Das Gemisch der internen Standards umfasst vier Verbindungen, die vier Alkylierungszustände vertreten, um die Reaktion der Zielverbindungen zu imitieren. Nach der Alkylierung erfassen sie einen großen Bereich der Flüchtigkeit. Für Derivatisierung/Extraktion sollte eine Wiederfindung von mindestens 80 % der internen Standardverbindungen erreicht werden, ebenso wie für jeden Reinigungsschritt. (Für mehr Informationen, siehe Anhang A.3.). Tetraalkylborat ist sehr reaktiv und wird andere Verbindungen in der Matrix ebenso alkylieren. Diese Verbindungen (u. a. auch Boroxine) können die Bestimmung der Zielanalyte während der gaschromatographischen Bestimmung stören und die Detektion beeinflussen. Um die Säule zu schützen und die Interferenzen bei der Chromatographie zu vermindern, ist ein Vorreinigungsschritt bei den meisten Proben durchzuführen. Es ist mindestens eine Reinigung mit Kieselgel oder Aluminiumoxid durchzuführen, weitere Reinigungsschritte (z. B. Aluminiumoxid/Silbernitrat, Kieselgel/Silbernitrat, pyrogenes Kupfer; siehe Anhang B) können, falls notwendig, durchgeführt werden.

Die Bestimmung der tetrasubstituierten Organozinnverbindungen erfolgt nach der Reinigung und den Anreicherungsschritten durch Trennung mittels Kapillar-Gaschromatographie und Detektion mit einem geeignetem Detektionssystem [Massenspektrometer (MS, MS/MS), Flammenphotometrische Detektion (FPD), Atomabsorptionsspektrometer (AAS), Atomemissionsdetektor (AED), Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP/MS)]. Die Konzentrationen werden durch eine Kalibrierung über das gesamte Verfahren unter Anwendung wässriger Mehrkomponenten-Kalibrierbezugslösungen nach 5.4.3 bestimmt.

5 Reagenzien

5.1 Allgemeines

Es sind Reagenzien von höchster analytischer Reinheit, üblicherweise Pestizid-Qualität oder besser zu verwenden. Die Chemikalien können Verunreinigungen von Organozinnverbindungen enthalten. Daher ist es notwendig, sie mittels Blindproben zu prüfen.

5.1.1 Wasser mit Güteklasse 3 nach ISO 3696, das Wasser muss frei von Interferenzen sein.

5.2 Chemikalien

5.2.1 Essigsäure, CH_3COOH , eisig.

5.2.2 Natronlauge, NaOH , 40 % (Volumenprozent).

5.2.3 Natriumacetat, CH_3COONa .

5.2.4 Natriumsulfat, Na_2SO_4 , wasserfrei.

5.2.5 Kaliumhydroxid, KOH .

5.2.6 Kieselgel, Korngröße 0,085 mm bis 0,28 mm (63 mesh bis 200 mesh).

5.2.7 Aluminiumoxid, Al_2O_3 , alkalisch.

5.2.8 Tetrahydrofuran, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, peroxidfrei, wasserfrei.

5.2.9 Aceton, $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$.

5.2.10 Hexan, C_6H_{14} .

ANMERKUNG Sowohl *n*-Hexan als auch 2-Methylpentan (*i*-Hexan) haben sich als geeignet erwiesen.

5.2.11 Tetraethylboratverbindung, z. B. Natriumtetraethylborat, $\text{NaB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$.

ANMERKUNG Die aktive Spezies während der Derivatisierung ist das Tetraethylboratanion. Die Auswahl des Kations ist frei wählbar. Natriumtetraethylborat wurde gewählt, da es handelsüblich ist. Grundsätzlich kann jede andere Tetraethylboratverbindung, einschließlich der mit Tetrahydrofuran (THF) gebildeten Komplexe, für die Analyse verwendet werden. Eine einfache und schnelle Synthese eines geeigneten Derivatisierungsmittels ist in Anhang A.1 beschrieben.

WARNUNG — Natriumtetraethylborat kann Restmengen von Triethylbor enthalten, die zur spontanen Entzündung führen können.

5.2.12 Methanol, CH_3OH .

5.2.13 Dichlormethan, CH_2Cl_2 .

5.3 Standards

WARNUNG — Organozinnverbindungen weisen je nach Alkylierungsgrad und der Art der Alkylgruppe stark unterschiedliche Toxizitätseigenschaften für Säugetiere auf. Ein vorsichtiger Umgang mit den Reagenzien ist zu jeder Zeit zwingend notwendig.

Tabelle 3 listet die für die Kalibrierung der Zielverbindungen (Lösung A) verwendeten Standards, internen Standards (Lösung B) und Injektionsstandards (Lösung C) auf. Zusätzliche Angaben werden hinsichtlich der Wägefaktoren für die Berechnung der Organozinnkationen aus der eingewogenen Substanz (bei 100%iger Reinheit der Substanzen) zur Verfügung gestellt.

Die Verwendung anderer interner Standards als in Tabelle 3 genannt ist möglich, wenn die Eignung nachgewiesen wurde. Beispiele geeigneter intern Standards sind:

- Monobutyltin-D9 für Monobutyltin;
- Tripropyltin für Dibutyltin und Tributyltin;
- Monoheptyl tin für Monooctyltin;
- Diheptyl tin für Tetrabutyltin, Dioctyltin und Tricyclohexyltin;
- Triphenyltin D15 für Triphenyltin.

Tabelle 3 — Standards und interne Standards für die Kalibrierung der Zielverbindungen

Nr.	Standard	Abkürzung	Formel	CAS-RN ^a	WF ^b	Lösung ^c
5.3.1	Monobutylzintrichlorid	MBTCl	C ₄ H ₉ SnCl ₃	1 118-46-3	0,623	A
5.3.2	Dibutylzinndichlorid	DBTCl	(C ₄ H ₉) ₂ SnCl ₂	683-18-1	0,767	A
5.3.3	Tributylzinnechlorid	TBTCl	(C ₄ H ₉) ₃ SnCl	1 461-22-9	0,891	A
5.3.4	Tetrabutylzinn	TTBT	(C ₄ H ₉) ₄ Sn	1 461-25-2	1,000	A
5.3.5	Monooctylzintrichlorid	MOTCl	C ₈ H ₁₇ SnCl ₃	3 091-25-6	0,686	A
5.3.6	Dioctylzinndichlorid	DOTCl	(C ₈ H ₁₇) ₂ SnCl ₂	3 542-36-7	0,830	A
5.3.7	Triphenylzinnechlorid	TPhTCl	(C ₆ H ₅) ₃ SnCl	639-58-7	0,908	A
5.3.8	Tricyclohexylzinnechlorid	TCyTCl	(C ₆ H ₁₁) ₃ SnCl	3 091-32-5	0,912	A
Interne Standards						
5.3.9	Monoheptylzintrichlorid	MHTCl	C ₇ H ₁₅ SnCl ₃	59 344-47-7	0,672	B
5.3.10	Diheptylzinndichlorid	DHTCl	(C ₇ H ₁₅) ₂ SnCl ₂	74 340-12-8	0,817	B
5.3.11	Tripropylzinnechlorid	TPTCl	(C ₃ H ₇) ₃ SnCl	2 279-76-7	0,875	B
5.3.12	Tetrapropylzinn	TTPT	(C ₃ H ₇) ₄ Sn	2 176-98-9	1,000	B
5.3.13	Tetrapentylzinn	TPPeT	(C ₅ H ₁₁) ₄ Sn	3 765-65-9	1,000	C
^a Chemical Abstracts Registry Number. ^b WF = Wägefaktor = Molmasse des Organozinnkations/Molmasse der Organozinnverbindung. ^c A für Mehrkomponenten-Standardlösung in Methanol. B für die Lösung des internen Standards in Methanol. C für die Lösung des Injektionsstandards in Hexan.						

5.4 Herstellung der Reagenzien und Lösungen

5.4.1 Allgemeine Anforderungen

Es sind herzustellen (siehe auch Tabelle 3):

- Mehrkomponenten-Standardstammlösung A in Methanol (z. B. 1 mg/ml);
- Mehrkomponenten-Standardaufstocklösungen für die Kalibrierung durch Verdünnen der Lösung A mit Methanol;
- Stammlösung B der internen Standards in Methanol (z. B. 1 mg/ml);
- Aufstocklösung der internen Standards durch Verdünnen der Lösung B mit Methanol (z. B. 100 ng/ml);
- Stammlösung C des Injektionsstandards in Methanol (z. B. 2 mg/ml);
- Injektionsstandardlösung durch Verdünnen der Lösung C (z. B. 2 µg/ml).

5.4.2 Blindwertlösung

20 ml Wasser (5.1) in einen Erlenmeyerkolben mit Schliff oder ein Fläschchen mit Polytetrafluorethylen (PTFE) beschichteten Schraubdeckel geben.

5.4.3 Wässrige Kalibrierlösungen (Mehrkomponentenlösung von Organozinnverbindungen in Wasser)

Für jeden Arbeitsbereich mindestens sechs Kalibrierlösungen in entsprechenden Konzentrationsstufen herstellen.

20 ml Wasser (5.1) in einen Erlenmeyerkolben mit Schliff oder ein Fläschchen mit einem mit PTFE beschichteten Schraubdeckel geben. Unter kräftigem Rühren ein festgelegtes Volumen der jeweiligen Aufstocklösung unter die Oberfläche pipettieren und sicherstellen, dass die Aufstocklösung gleichmäßig im Wasser verteilt wird 20 min weiter rühren.

5.4.4 Methanolische Kaliumhydroxidlösung

Eine Lösung von 25 % (m/V) Kaliumhydroxid (5.2.5) in Methanol (5.2.12) herstellen. Dies ist die methanolische Kaliumhydroxidlösung.

5.4.5 Acetatpufferlösung

Etwa 1 mol Natriumacetat (entspricht 82 g wasserfreiem Natriumacetat) (5.2.3) in einem 1 l Messkolben in 500 ml Wasser (5.1) auflösen. Um einen pH-Wert von 4,5 einzustellen, ausreichend Eisessig (5.2.1) hinzufügen. Das Volumen mit Wasser (5.1) bis zur Marke auffüllen und gut mischen.

5.4.6 Lösemittelgemisch

Ein Lösemittelgemisch aus Eisessig, Methanol und Wasser in einem Volumenverhältnis von 1:1:1 herstellen.

5.4.7 Derivatisierungsmittel

Eine etwa 10%ige (m/V) Lösung einer Tetraethylboratverbindung (5.2.11) (bezogen auf das Tetraethylboratanion) in Tetrahydrofuran (5.2.8) herstellen.

ANMERKUNG Diese Lösung ist für drei Monate stabil, wenn sie unter Inertgas gelagert wird.

5.5 Reinigung

5.5.1 Allgemeine Anforderungen

Mindestens eine Reinigung mit Kieselgel oder Aluminiumoxid durchführen. Weitere Reinigungsschritte (Aluminiumoxid/Silbernitrat, Kieselgel/Silbernitrat, pyrogenes Kupfer) dürfen, falls notwendig, durchgeführt werden (siehe Anhang B). Eine Wiederfindung von > 80 % der Zielverbindungen muss bei jedem Reinigungsschritt erreicht werden.

5.5.2 Kieselgel für die Reinigungssäule

Kieselgel (5.2.6) auf einer Quarzplatte in einem Muffelofen mindestens 12 h auf $(500 \pm 20)^\circ\text{C}$ erhitzen. Darauf achten, dass die Temperatur 520°C nicht überschreitet.

Das Kieselgel im Ofen auf etwa 200°C abkühlen lassen, in einen Weithals-Erlenmeyer-Kolben überführen und in einem Exsikkator weiter auf Raumtemperatur abkühlen lassen.

Zu dem abgekühlten Kieselgel Wasser hinzufügen, bis ein Massenanteil von 3 % erreicht ist. Den Kolben verschließen und den Inhalt 2 h auf einer Schüttelmaschine homogenisieren.

5.5.3 Aluminiumoxid für die Reinigungssäule

Aluminiumoxid (5.2.7) durch Erhitzen für mindestens 24 h auf 600°C aktivieren.

Das Aluminiumoxid im Ofen auf etwa 200°C abkühlen lassen, in einen Weithals-Erlenmeyer-Kolben überführen und in einem Exsikkator weiter auf Raumtemperatur abkühlen lassen.

Zu dem abgekühlten Aluminiumoxid Wasser hinzufügen, bis ein Massenanteil von 10 % erreicht ist. Den Kolben verschließen und den Inhalt 2 h auf einer Schüttelmaschine homogenisieren.

5.5.4 Herstellen der Reinigungssäule

Etwa 5 g Adsorptionsmittel (5.5.2) oder (5.5.3) in eine Säule geben und etwa 3 g Trockenmittel hinzufügen. Darauf achten, dass die Reinigungssäule homogen gefüllt ist, z. B. durch Verwendung von Hexan als Befeuchtungsmittel während des Füllvorgangs.

Handelsübliche Fertigsäulen dürfen alternativ verwendet werden, wenn ihre Eignung bezogen auf die Wiederfindung nachgewiesen ist.

5.5.5 Eluent für die Extraktreinigung mit Kieselgel

Ein Gemisch aus Hexan (5.2.10) mit einem polarerem Lösemittel kann als Eluent verwendet werden, um eine quantitative Elution aller Organozinnverbindungen zu erhalten. Die Konzentration des polaren Lösemittels in Hexan und das Volumen des gesamten Eluenten sollte vor der Verwendung bestimmt werden.

ANMERKUNG Bei der routinemäßigen Arbeit wurden etwa 5 % Aceton (5.2.9) oder 20 % Dichlormethan (5.2.13) erfolgreich verwendet.

5.5.6 Eluent für die Extraktreinigung mit Aluminiumoxid

Grundsätzlich wird Hexan (5.2.10) als Eluent verwendet. Das Eluentvolumen sollte vor der Verwendung bestimmt werden.

6 Geräte

6.1 Allgemeine Anforderungen an Glasgeräte

Es müssen übliche Laborglasgeräte verwendet werden.

Alle Glasgeräte und Materialien, die mit der Probe oder dem Extrakt in Kontakt kommen, müssen sorgfältig gereinigt werden.

6.2 Probenahmegeräte

Probenahmeverrichtungen dürfen keine Kontaminationsquelle darstellen. Die Verwendung von rostfreiem Stahl oder PTFE wird empfohlen.

ANMERKUNG Zum Beispiel kann Polyvinylchlorid (PVC) größere Mengen an Organozinnverbindungen enthalten.

Die Behälter müssen inert und für die Lagerung und den Transport geeignet sein.

Die Größe des Behälters muss geeignet sein, um eine repräsentative Probe aufzunehmen und daran die Bestimmung der Analyten nach diesem Dokument innerhalb des kalibrierten Arbeitsbereichs zu ermöglichen.

6.3 Weitere Geräte

Übliche Laborgeräte sowie die folgenden:

6.3.1 Zentrifuge

WARNUNG — Die Verwendung von organischen Lösemitteln in Zentrifugen muss aus Sicherheitsgründen geprüft werden.

6.3.2 Glassäule für die Reinigung, z. B. Länge 15 cm, Innendurchmesser 1 cm, mit Fritte, ohne Hahn.

6.3.3 Schüttelmaschine

6.3.4 Ultraschallbad oder Umformer vom Typ Horn

6.3.5 Analysenwaage, mit geeigneter Ablesegenauigkeit und geeignetem Wägebereich.

6.3.6 Eindickungsapparat, z. B. Rotationsverdampfer, Kuderna Danish.

6.3.7 Gaschromatograph, ausgerüstet mit einer hochauflösenden Kapillarsäule mit geeigneter Polarität und **Injektor**, split oder splitlos, vorzugsweise mit einer automatischen Probenaufgabevorrichtung (C.1).

6.3.8 Detektoren (typische Detektorenkonfigurationen siehe C.2). Die folgenden Detektortypen dürfen für die Messung der alkylierten Organozinnverbindungen verwendet werden:

- Atomabsorptionsspektrometer (AAS), Quarzrohröfen, Zinn-(Sn-)Lampe;
- Flammenphotometrischer Detektor (FPD), ausgerüstet mit einem Kantenfilter (Cut-off-Filter) 590 nm oder einem Interferenzfilter 610 nm;
- Gepulstes Flammenphotometer (PFPD), ausgerüstet mit einem bei 610 nm oder 390 nm arbeitenden großen Bandpassfilter mit zeitselektiver Erfassung;
- Massenspektrometer (MS) für Elektronenstoß-Ionisation (EI-Modus);

- Atomemissionsdetektor (AED);
- Massenspektrometrie-Detektor mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP/MS).

6.3.9 Datenverarbeitungssystem, geeignet für den jeweiligen Detektor zur Registrierung und Auswertung der Messdaten.

7 Verfahren

7.1 Probenahme und Probenvorbehandlung

Die Probenvorbehandlung sollte nach ISO 14507 oder ISO 16720 durchgeführt werden.

Die Verwendung von rostfreiem Stahl, PTFE und Glas wird empfohlen. Die Probe bis zur Vorbehandlung gekühlt lagern.

Die Probe dunkel und gekühlt (1 °C – 5 °C) lagern, wenn die Lagerungszeit weniger als 7 Tage beträgt.

Die Probe muss gefroren (< –18 °C) dunkel gelagert werden, wenn die Lagerungszeit mehr als 7 Tage beträgt.

Die Laborprobe sollte die Feldprobe repräsentieren. Die Menge der entnommenen Probe hängt von der Homogenität und von der sich nach der Vorbereitung ergebenden Trockenmasse ab. Wenn nötig, grobes Material entfernen und < 2 mm sieben. Mit einem Metalllöffel durchmischen.

Für die Vorbereitung von gefriergetrockneten Proben z. B. 250 g original feldfeuchte Proben entnehmen und die Gefrier Trocknung nach ISO 16720 durchführen.

Das gefriergetrocknete Material mahlen, z. B. in einer Achat-Kugelschwingmühle, um eine homogen puderige Beschaffenheit zu erhalten. Das Auftreten von hohen Temperaturen in der Mühle durch kurzzeitige Mahlvorgänge vermeiden.

Die Trockenmasse des gefriergetrockneten Materials nach ISO 11465 bestimmen.

Für die Bestimmung der Organozinnverbindungen in original feldfeuchtem Material die, wie oben beschrieben, gesiebte und durchmischte Probe verwenden. Von dieser homogenisierten Laborprobe entsprechende Mengen von Teilproben (Untersuchungsproben) für die anschließende Analyse für die Bestimmung der Organozinnverbindungen und der Trockenmasse nach ISO 11465 entnehmen.

7.2 Probenextraktion

7.2.1 Allgemeines

In einen verschließbaren Behälter (z. B. Erlenmeyer-Kolben mit Schliffverbindung oder Fläschchen mit Polytetrafluorethylen (PTFE) beschichtetem Schraubdeckel) 1 g bis 5 g Feststoff geben. Es wird empfohlen, zwei Probengrößen zu wählen, die sich mindestens um einen Faktor 2 unterscheiden. Sicherstellen, dass die Masse der Analyten in den Proben durch den Arbeitsbereich abgedeckt ist.

Die Untersuchungsproben, die Blindproben (5.4.2) und die wässrigen Kalibrierlösungen (5.4.3) wie folgt vorbehandeln.

7.2.2 Saure Extraktion und Derivatisierung eines Aliquots

Eine geeignete Menge der Mehrkomponenten-Standardstammlösung und einem Lösemittelgemisch aus Eisessig : Methanol : Wasser (1 : 1 : 1) zu der gefriergetrockneten Probe hinzufügen, um eine Proben-aufschlammung zu erhalten, die höchstens 20 % festes Material enthält.

Die Aufschlammung im Ultraschallbad 30 min behandeln.

Die gesamte Aufschlammung in ein Zentrifugenglas überführen und zur Trennung von Flüssig- und Festphase zentrifugieren. Danach die Flüssigphase mit einer Pipette in einen anderen Behälter überführen. Das Extraktionsverfahren durch Zugabe von weiterem Extraktionslösemittelgemisch zur Feststoffphase (die Hälfte des für den ersten Extraktionsschritt verwendeten Volumens) auf die gleiche Weise wiederholen. Die beiden Extraktionslösungen vor der Derivatisierung vereinigen.

Zur Derivatisierung einem ausreichenden Aliquot (mindestens 5 ml) der erhaltenen Extraktionslösung Natronlauge (5.2.2) hinzufügen und den pH-Wert in der Lösung mit Eisessig (5.2.1) auf einen pH-Wert zwischen pH 4,0 und pH 4,4 einstellen. Nach der Zugabe von 5 ml Hexan (5.2.10) und einer 10%igen Lösung der Tetraethylboratverbindung (5.2.11) in Tetrahydrofuran (5.2.8) (0,5 ml/g verwendeter Probe) die Lösung 1 min lang von Hand schütteln. Anschließend das gesamte Gemisch 20 min mittels einer Schüttelmaschine schütteln. Das Verfahren anschließend wiederholen. Die abgetrennten Hexanphasen vereinigen, über Natriumsulfat (5.2.4) trocknen und auf 1 ml einengen.

Blindwertlösungen und wässrige Kalibrierlösungen (5.4.2) und (5.4.3) müssen auf die gleiche Weise wie die Proben aufbereitet werden.

7.2.3 Alkalische Aufbereitung und *in-situ* Derivatisierung

Eine geeignete Menge der Mehrkomponenten-Standardstammlösung und Wasser (5.1) zu der gefriergetrockneten Probe hinzufügen, um eine Probenaufschlammung zu erhalten, die höchstens 20 % festes Material enthält.

Etwa 20 min schütteln und darauf achten, dass sich die Aufstocklösung gut im Wasser oder in der Wasser/Feststoff-Aufschlammung verteilt.

Methanolisches Kaliumhydroxid (1,2 ml je g verwendeter Probe) (5.4.4) und 20 ml Hexan (5.2.10) hinzufügen. Das Gemisch in einem geschlossenen Behälter (die Dichtheit sicherstellen) 1 h auf 70 °C erhitzen. Die Menge methanolischer Kaliumhydroxidlösung so wählen, dass die Aufschlammung alkalisch bleibt. Anstelle einer Erhitzung des Gemisches auf 70 °C für 1 h darf eine Ultraschall-Behandlung (z. B. für einige Minuten mit anschließendem Schütteln für 1 h) oder eine Behandlung über Nacht bei Umgebungstemperatur erfolgen.

Danach zur Derivatisierung den pH-Wert des Gemisches mit Eisessig (5.2.1) auf einen pH-Wert zwischen pH 4,0 und pH 4,4 einstellen, 10 ml Acetatpufferlösung (5.4.5) hinzufügen und das Gemisch für etwa 1 min schütteln. Zum gepufferten Gemisch eine 10%ige Lösung der Tetraethylboratverbindungen in Tetrahydrofuran (siehe 5.4.7) (0,5 ml/g verwendeter Probe) hinzufügen. Etwa 2 h schütteln. Das Derivatisierungsverfahren wiederholen und mindestens 1 h schütteln. Darauf achten, dass sich die Phasen gut vermischen.

Mittels einer Zentrifuge die Phasen abtrennen. Die Hexanschicht mit einer Pipette abnehmen und in einen anderen Behälter überführen und mit Natriumsulfat (5.2.4) trocknen. Das Volumen der organischen Phase mittels einer geeigneten Apparatur auf 1 ml einengen, auf jeden Fall eine Einengung bis zur Trockne vermeiden.

Blindwertlösungen und wässrige Kalibrierlösungen (5.4.2) und (5.4.3) müssen auf die gleiche Weise wie die Proben aufbereitet werden.

7.2.4 Getrennte Bestimmung des TTBT in der feldfeuchten Probe

Die Bestimmung des TTBT kann durch die Anwendung der oben stehenden Verfahren bei feldfeuchten Proben ohne den Derivatisierungsschritt durchgeführt werden. Deshalb ist es möglich, eine größere Menge der homogenisierten feldfeuchten Probe (5 g oder mehr) und nur Tetrapropylzinn als internen Standard zu verwenden.

7.3 Reinigung des Extraktes

7.3.1 Allgemeines

Falls erforderlich, sind die Probenextrakte mittels Adsorptionschromatographie zu reinigen. Wenn die chromatographischen Messungen der Zielverbindungen durch Interferenzen gestört werden, sind weitere Reinigungsverfahren (siehe Anhang B) anzuwenden, vorausgesetzt, eine Wiederfindung der Zielverbindungen von > 80 % wird für jeden Reinigungsschritt erreicht. Die Referenz- und Blindwertlösungen müssen entsprechend aufbereitet werden.

ANMERKUNG 1 Triphenylzinn eluiert später aus der Reinigungssäule als die anderen Organozinnverbindungen. Wenn TPHT nicht analysiert wird, kann die Reinigungseffizienz durch Reduzierung des Eluentvolumens, des Wassergehalts des Adsorptionsmittels oder der Konzentration des polaren Lösemittels in Hexan verbessert werden.

ANMERKUNG 2 Während der Derivatisierung werden Boroxine gebildet, die die GC-Säule beeinflussen können. Diese werden durch eine Kieselgel-Reinigung mit Hexan entfernt, sie können aber eluieren, wenn Aceton zu dem Eluent hinzugefügt wird. Eine alternative Abtrennung wird durch Schütteln mit (NaOH) Lösung erreicht, peralkylierte Organozinnverbindungen sind gegenüber NaOH Lösung stabil.

7.3.2 Kieselgel- bzw. Aluminiumoxid-Reinigung

Die frisch nach 5.5.4 vorbereitete Reinigungssäule mit 30 ml Hexan (5.2.10) spülen.

Den angereicherten Hexan-Extrakt auf die Reinigungssäule (5.5.4) geben. Nachdem der Extrakt die Oberfläche der Adsorptionsmittelschicht durchdrungen hat, vorsichtig das für erforderlich erachtete Volumen des Eluenten (5.5.5) oder (5.5.6) hinzufügen.

Das Eluat aus der Säule auffangen und das Volumen der organischen Phase mittels einer geeigneten Apparatur auf 1 ml einengen, auf jeden Fall eine Einengung bis zur Trockne vermeiden.

Wenn die Chromatographie inakzeptabel ausfällt, weitere Reinigungsverfahren anwenden (siehe Anhang B).

7.4 Bestimmung der Trockenmasse

Den Anteil der Trockenmasse gravimetrisch nach ISO 11465 bestimmen. Der Anteil der Trockenmasse sowohl der original feldfeuchten Proben als auch der gefriergetrockneten Materialien wird in Prozent angegeben.

ANMERKUNG Für andere Feststoffe können die folgenden Normen angewendet werden: EN 15934 [5] für Sedimente oder für Schlämme; EN 14346 [6] für Abfälle.

7.5 Messung

7.5.1 Gaschromatographische Trennung

Das Gerät entsprechend den Anweisungen des Herstellers optimieren. Wenn ein nicht-spezifischer Detektor verwendet wird, ist mindestens die Trennung der Basislinien der Zielpicks sicherzustellen. Eine höhere Auflösung wird empfohlen, um eine Koelution der Matrixverbindungen weitestgehend zu vermeiden (für typische gaschromatographische Bedingungen, siehe Anhang C.1).

Wenn ein nicht-spezifischer Detektor verwendet wird, sollte die Auflösung von Triphenylethylzinn und Tricyclohexylethylzinn mindestens 0,8 betragen.

Die Injektionslösungen der Blindproben, Kalibrierlösungen und Proben durch Zugabe von z. B. 50 µl des Injektionsstandards (siehe 5.4.1), zum jeweiligen Endextrakt von 1 ml herstellen.

In die Einspritzöffnung eines Gaschromatographen wird ein geeignetes Volumen der vorbereiteten Probenextrakte injiziert. Die Retentionszeiten und die Signalstärke jeder Verbindung werden aufgezeichnet.

Die gaschromatographischen Signale entweder als Peakflächen oder als Peakhöhen messen. Im Fall einer nicht kontinuierlichen Detektion (z. B. Massenspektrometrie) wird die Auswertung über die Peakfläche empfohlen.

ANMERKUNG In diesem Dokument wird nur die Auswertung über die Peakfläche als Beispiel beschrieben.

7.5.2 Detektion und Identifizierung

Einen geeigneten Detektor (siehe 6.3.8) zur Aufzeichnung der Analytsignale verwenden.

Unabhängig von dem Detektionssystem sind die Analyten durch den Vergleich der Retentionszeiten für Proben und Referenzen zu identifizieren. Mindestanforderung für die Identifizierung sind Retentionszeiten innerhalb $\pm 0,02$ min und relative Retentionszeiten innerhalb $\pm 0,1$ % über die gesamte Laufzeit eines Chromatogramms.

Nach dem Kriterium der Retentionszeit sind drei Identifizierungspunkte notwendig. Für GC-MS ist dieses Verfahren nach ISO 22892 durchzuführen, jede einzelne Masse, die die Kriterien erfüllt, ergibt einen Identifizierungspunkt. Die Anzahl der zusätzlichen Identifizierungspunkte für andere Detektoren ist in Tabelle 4 beschrieben. Falls der Detektor keine drei Identifizierungspunkte angibt, können zusätzliche Punkte, z. B. durch Verwendung einer zweiten Säule oder mittels „Mustererfassung“ (siehe auch ISO 22892), erhalten werden.

Tabelle 4 — Identifizierungspunkte

Detektor	Anzahl der Identifizierungspunkte	Anmerkung
FPD, PFPD	2	
MS	1 für jede einzelne Masse	siehe ISO 22892
MS/MS	2 für jeden Massenübergang	
MSn	1 für jeden Massenübergang	
AED	3	unterschiedliche Spektrallinien
ICP/MS	3	
AAS	3	

8 Kalibrierung

Die Kalibrierung wird durch Anwendung der Standards, einschließlich der internen Standards, über das gesamte Verfahren durchgeführt. Die nicht derivatisierten Organozinnverbindungen werden zu Wasser hinzugefügt, um die wässrigen Kalibrierlösungen (5.4.3) zu erhalten. Das gesamte Verfahren der Derivatisierung, Extraktion, Reinigung und Anreicherung wird durchgeführt, um Kalibrierkurven zu erhalten. Mindestens sechs Kalibrierlösungen in unterschiedlichen Konzentrationen sollten zur Herstellung der Kalibrierkurve verwendet werden.

Die Kalibrierkurve ist nur unter bestimmten Betriebsbedingungen gültig und sollte wiederhergestellt werden, wenn sich diese Bedingungen ändern. Es ist nicht erforderlich, die Kalibrierfunktion für jede Probencharge zu erneuern. Für Routineanalysen ist es ausreichend die Kalibrierfunktion durch eine Zweipunktkalibrierung zu prüfen.

Die Formeln in diesem Dokument beziehen sich auf ein lineares Kalibrierungsmodell. Andere Kalibrierungsmodelle (z. B. eine quadratische Kalibrierungsfunktion) dürfen verwendet werden, wenn ihre Eignung nachgewiesen wurde.

Für die Quantifizierung von Monobutylzinn- und Monooctylzinn-Verbindungen wird Monoheptylzinntrichlorid (MHTCl) als interner Standard verwendet; für Dibutylzinn-, und Diäthylzinnverbindungen wird Diheptylzinnchlorid (DHTCl) als interner Standard verwendet; für Tributylzinn, Triphenylzinn und Tricyclohexylzinnverbindungen wird Tripropylzinnchlorid (TPTCl) als interner Standard verwendet. Die Wiederfindung der internen Standards zu jeder Gruppe von Organozinnverbindungen dient zur Überprüfung der vollständigen Derivatisierung und Extraktion; für die Quantifizierung von Tetraäthylzinn wird Tetrapropylzinn (TTPT) als interner Standard verwendet.

Aus den Chromatogrammen werden die durch Integration erhaltenen Peakflächen der Organozinnkation-Derivate, des TTBT und der internen Standards bestimmt. Für jedes Organozinnkation und TTBT wird eine Kalibrierkurve nach Gleichung (1) für jeden Arbeitsbereich mittels der linearen Regression der geringsten Abweichungsquadrate berechnet:

$$y = a_1 \cdot x + a_0 \quad (1)$$

Dabei ist

x das Verhältnis der Massen der Organozinnkation-Derivate bzw. des TTBT (m_i) und des entsprechenden internen Standards (m_l) in der Referenzlösung;

$$x = \frac{m_i}{m_l}$$

a_1 die Steigung der Kalibrierkurve;

y das Verhältnis der Peakflächen der Organozinnkation-Derivate bzw. des TTBT und des entsprechenden internen Standards in den Chromatogrammen der Kalibrierlösungen;

a_0 der Achsenabschnitt der Kalibrierkurve.

9 Wiederfindungsraten der Verbindungen des internen Standards

Die Wiederfindungsraten unterstützen die Erkennung von systematischen Fehlern, die auf das Verfahren oder die Matrix der Probe zurückzuführen sind, indem sie Angaben ermöglichen, aus denen die Zuverlässigkeit des Verfahrens abzuleiten ist. Beispiele sind in Tabelle A.1 (A bis D) dargestellt, um die Beurteilung der möglichen Ursachen und Wirkungen zu unterstützen.

Diese Wiederfindungsraten werden nicht für die Berechnung der Ergebnisse verwendet. Für die Derivatisierung/Extraktion sollten sie mindestens 80 % betragen und noch einmal 80 % für jeden Reinigungsschritt, jedoch mindestens 50 % für die Gesamtwiederfindungsrate.

Der Injektionsstandard Tetraäthylzinn (TTPeT) wird als interner Standard für die Berechnung der Wiederfindungsraten der anderen internen Standards verwendet.

Die Verhältnisse der Signalintensitäten von jedem der vier internen Standards und dem Tetraäthylzinn in den sechs Kalibrierchromatogrammen (der relative Responsefaktor, RRF) werden nach Gleichung (2) berechnet:

$$RRF = \frac{A_I \cdot m_{TTPeT}}{A_{TTPeT} \cdot m_I} \quad (2)$$

Dabei ist

- A_I die Peakfläche des internen Standards I;
- m_I die Masse des internen Standards I;
- A_{TTPeT} die Peakfläche des Injektionsstandards;
- m_{TTPeT} die Masse des Injektionsstandards.

Der Mittelwert der relativen Responsefaktoren für jeden internen Standard wird als Referenzwert der Wiederfindungsrate = 100 % verwendet. Die relativen Responsefaktoren dieser internen Standards sind ebenso für die Probenmaterialien zu berechnen und somit die Wiederfindungsraten der vier internen Standards.

Die Wiederfindungsrate eines einzelnen internen Standards (Rec) werden nach Gleichung (3) berechnet:

$$Rec = \frac{RRF_{I\text{ sample}}}{RRF_{I\text{ cal}}} \cdot 100 \quad (3)$$

Dabei ist

- $RRF_{I\text{ sample}}$ der relative Responsefaktor des internen Standards I der Probe;
- $RRF_{I\text{ cal}}$ der durchschnittliche relative Responsefaktor des internen Standards I der Kalibrierung.

10 Quantifizierung

Die Masse, m_i , des Organozinnkations oder des TTBT (Analyt i) in dem Probenextrakt nach den Gleichungen (4) bis (6) berechnen:

$$x = \frac{y - a_0}{a_1} \quad (4)$$

$$m_i = x \cdot m_I \quad (5)$$

$$y = \frac{A_i}{A_I} \quad (6)$$

Dabei ist

- a_1 die Steigung der Kalibrierkurve;
- a_0 der Achsenabschnitt der Kalibrierkurve;
- A die Peakfläche des Analyten i , beziehungsweise des internen Standards I, in dem Chromatogramm der Probe;
- m die Masse des Analyten i , beziehungsweise des internen Standards I, in der verwendeten Probe;
- y das Verhältnis der Peakflächen der Organozinn-Derivate i , beziehungsweise des TTBT, und dem entsprechenden internen Standard I in den Chromatogrammen der Probe.

Den Massenanteil des Analyten i in der festen Probe, in Mikrogramm je Kilogramm ($\mu\text{g/kg}$) Trockenmasse, nach Gleichung (7) berechnen:

$$w_i = \frac{m_i}{E} \quad (7)$$

Dabei ist

w_i der Massenanteil für den Analyten i in dem Feststoff, in Mikrogramm je Kilogramm ($\mu\text{g/kg}$), bzw. Nanogramm je Gramm (ng/g);

m_i die Masse des Analyten i in der vorbereiteten Untersuchungsprobe, in Nanogramm (ng);

E die Trockenmasse der verwendeten Probe, in Gramm (g).

11 Angabe der Ergebnisse

Den Massenanteil des Analyten i in Mikrogramm (Organozinnkation bzw. TTBT) je Kilogramm des trockenen Feststoffs ($\mu\text{g/kg}$), ganzzahlig und mit zwei signifikanten Ziffern angeben.

12 Validierung

Validierungskenndaten für vier Bodenproben sowie für bodenähnliche Materialien enthält Anhang E.

13 Analysenbericht

Der Analysenbericht muss mindestens nachfolgende Informationen enthalten:

- a) Der Analysenbericht zusammen mit einen Hinweis auf dieses Dokument (ISO 23161);
- b) eine vollständige Identifizierung der Probe;
- c) Angaben zur Probenahme, Lagerung und Vorbehandlung;
- d) eine vollständige Beschreibung des Verfahrens (z. B. Extraktionsverfahren, Extraktreinigung, Art des Detektors);
- e) die Ergebnisse der Bestimmung;
- f) die bestimmten Wiederfindungen der internen Standards;
- g) alle Einzelheiten, die nicht in diesem Dokument festgelegt sind oder die optional sind, sowie jeden Faktor, der die Ergebnisse beeinflusst haben könnte.

Anhang A (informativ)

Information zum Verfahren

A.1 Derivatisierungsmittel

Eine einfache und schnelle Darstellung eines geeigneten Derivatisierungsmittels ist in Literaturhinweis [4] veröffentlicht.

An einen Drei-Hals-Rundkolben einen Rührer, einen Rückflusskühler und einen Tropftrichter mit inerter Gaszufuhr anbringen. In den Rundkolben 14,19 g Bortrifluoridetherat, BF_3OEt_2 , 9,72 g Magnesium, Mg, und 75 ml Tetrahydrofuran, THF, geben. Mittels Tropftrichter 43,59 g Ethylbromid während des Rührens hinzufügen. 2 h rühren. Die Phasenabtrennung abwarten.

Der entstandene Überstand enthält etwa 1,33 mol/l als Tetraethylborat. Begleitsalze, wie z. B. Magnesiumfluoridbromid, MgFBr , stören die Derivatisierungsreaktion nicht.

Tetraethylboratlösungen sind für etwa drei Monate haltbar, wenn sie unter Inertgas gelagert werden.

A.2 Haltbarkeit der Stammlösungen (A, B, C) und Aufstocklösungen

Da die Haltbarkeit der Organozinnverbindung in einer Mehrkomponenten-Standardstammlösung nicht geprüft werden kann, empfiehlt es sich, einzelne Stammlösungen für jeden Substitutionsgrad herzustellen. Die Haltbarkeit kann dann durch die Untersuchung auf Abwesenheit von Verbindungen mit geringeren Substitutionsgraden bestimmt werden.

Die Organozinnverbindungen in den Stammlösungen (1 mg/ml Organozinnkation in Methanol) sind mindestens ein Jahr haltbar, wenn sie bei 4 °C dunkel im Kühlschrank gelagert werden.

Die Organozinnverbindungen in den Aufstocklösungen sind mindestens sechs Monate haltbar, wenn sie bei 4 °C dunkel im Kühlschrank gelagert werden, jedoch ist es empfehlenswert, sie nach drei Monate frisch herzustellen.

Die Haltbarkeit der Lösung ist von der Anwendung geeigneter Behälter abhängig. Maßnahmen zur Kontrolle sind im jeweiligen Labor zu treffen.

A.3 Interne Standards

Die Verwendung mehrerer interner Standards dient dazu, die Richtigkeit des Verfahrens abzusichern. Die verwendeten internen Standards repräsentieren nicht nur jeden Substitutionsgrad, sondern dienen auch der Prüfung festgelegter Verfahrensschritte.

- Tetrapropylzinn (TTPT) als peralkylierte Verbindung wird nicht derivatisiert, deshalb zeigt es die Effektivität der Extraktion an.
- Tripropylzinn (TPT) ist der leichtflüchtigste interne Standard. Er zeigt Verluste während des Einengens an. In Bezug auf Methylzinnverbindungen ist diese Anzeige jedoch begrenzt.
- Monoheptylzinn (MHT) ist der interne Standard, der eine dreimalige Substitution erfordert, um peralkyliert zu werden. Er zeigt die Vollständigkeit der Derivatisierung an.

- Diheptylzinn (DHT) ist der schwerflüchtigste interne Standard und zeigt an, ob gaschromatographische Effekte (z. B. Diskriminierung) auftreten.
- Tetrapentylzinn (TTPeT) wird erst vor der Injektion zugegeben. Es ist damit unbeeinflusst von Derivatisierung, Extraktion und Reinigung. Es zeigt die Detektorempfindlichkeit an und kann verwendet werden, um die Wiederfindungsraten der anderen internen Standards zu bestimmen. Falls keine Interferenzen während der Detektion auftreten, sind die Wiederfindungsraten von dem verwendeten Detektionsverfahren [Massenspektrometrie (MSD), Flammenspektrometrie (FPD), Atomemissionsspektrometrische Detektion (AESD) usw.] unabhängig. Die Wiederfindungsraten können auch verwendet werden, um die Leistungsfähigkeit des Verfahrens bezüglich der Derivatisierung, Extraktion und Einengung zu beurteilen.

Wenn die Wiederfindungsraten der internen Standards nach Abschnitt 9 berechnet werden, können Angaben zu der Zuverlässigkeit des Verfahrens abgeleitet werden. Beispiele sind in Tabelle A.1 (A bis D) dargestellt, um die Beurteilung der möglichen Ursachen und Wirkungen zu unterstützen.

Tabelle A.1 — Ausgewählte Interpretationsbeispiele, um analytische Probleme unter Verwendung von Wiederfindungsraten der internen Standards bezogen auf den Injektionsstandard zu erkennen

Beispiel	Wiederfindungsraten der internen Standards bezogen auf Tetrapentylzinn, %			
	A	B	C	D
TPT	51	158	43	70
TTPT	55	151	46	91
MHT	60	142	41	12
DHT	96	105	48	34
TTPeT	100	100	100	100
Ursache	selektiver Verlust bedingt durch Verdunstung	selektiver Verlust bei der Kalibrierung bedingt durch Verdunstung	gleichmäßiger Verlust bedingt durch nicht-quantitative Abtrennung der organischen Phase	selektiver Verlust bedingt durch nicht-quantitative Derivatisierung
mögliche Wirkung	fehlerhafte Quantifizierung von flüchtigen Organozinnverbindungen	fehlerhafte Quantifizierung	erhöhte Nachweisgrenze (z. B. Faktor 2)	fehlerhafte Quantifizierung, besonders von mono- und dialkylierte Organozinnverbindungen

Alternativ können bei der MS-Detektion Zinn-Isotop angereicherte, deuterierte oder ¹³C-markierte Standards verwendet werden.

A.4 Volumeneinengung der Extrakte

Bei Einsatz eines Rotationsverdampfers wird eine Wasserbadtemperatur von etwa 40 °C empfohlen und ein konstanter Druck von etwa 300 hPa bis 450 hPa ist zulässig.

Erfahrungen haben gezeigt, dass keine Verluste auftreten, wenn die Reduktion des Lösemittels bei 1 ml beendet wird.