

DIN ISO 16780

ICS 13.060.50

Einsprüche bis 2014-04-21

Entwurf**Wasserbeschaffenheit –
Bestimmung polychlorierter Naphthaline (PCN) –
Verfahren mittels Gaschromatographie (GC) und
Massenspektrometrie (MS) (ISO/DIS 16780:2013)**

Water quality –

Determination of polychlorinated naphthalenes (PCN) –

Method using gas chromatography (GC) and mass spectrometry (MS)
(ISO/DIS 16780:2013)

Qualité de l'eau –

Détermination des naphthalènes polychlorés (PCN) –

Méthode par chromatographie en phase gazeuse (CG) et spectrométrie de masse (SM)
(ISO/DIS 16780:2013)**Anwendungswarnvermerk**

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2014-02-21 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 online im Norm-Entwurfs-Portal des DIN unter www.entwuerfe.din.de 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/stellungnahme oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- 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 56 Seiten

Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN

Inhalt

Seite

Nationales Vorwort	3
Nationaler Anhang NA (informativ) Literaturhinweise.....	5
1 Anwendungsbereich	6
2 Normative Verweisungen	6
3 Begriffe, Definitionen und Abkürzungen.....	7
4 Grundlage des Verfahrens	10
5 Kontaminationen und Störungen.....	11
6 Reagenzien und Standards.....	12
7 Geräte und Materialien	15
8 Probenahme, Konservierung, Lagerung und Lagerungszeiten.....	18
9 Qualitätssicherung/Qualitätskontrolle.....	19
10 Kalibrierung.....	21
11 Probenvorbereitung.....	25
12 Extraktion	27
13 Extraktreinigung	32
14 HRGC/HRMS-Analyse.....	35
15 Qualitative Bestimmung.....	36
16 Quantitative Bestimmung	37
17 Tabellen	40
18 Analysenbericht.....	46
Anhang A (informativ) Verwendung alternativer Massenspektrometriedetektoren (LRMS, MSMS)	47
Anhang B (informativ) Qualitätskontrolle (QC) sowie Anfangsgenauigkeit und Wiederfindung (IPR).....	51
Anhang C (informativ) Berechnung der toxischen Äquivalente (TEQ).....	52
Anhang D (informativ) Vermeidung von Umweltverschmutzungen.....	53
Anhang E (informativ) Entsorgungsmanagement	54
Literaturhinweise	55

Nationales Vorwort

Dieses Dokument wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 147 „Water quality“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom DIN (Deutschland) gehalten wird.

Das zuständige deutsche Gremium ist der Unterausschuss NA 119-01-03-02 UA „Organische Verbindungen“ des Arbeitsausschusses NA 119-01-03 AA „Wasseruntersuchung“ im Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN.

Bezeichnung des Verfahrens:

Bestimmung polychlorierter Naphthalene (PCN) — Verfahren mittels Gaschromatographie (GC) und Massenspektrometrie (MS) (F XX):

Verfahren DIN ISO 16780 — F XX

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

ISO 3696	siehe DIN ISO 3696
ISO 5667-1	siehe DIN EN ISO 5667-1
ISO 5667-3	siehe DIN EN ISO 5667-3
ISO/IEC 17025	siehe DIN EN ISO/IEC 17025

Es ist erforderlich, bei den Untersuchungen nach dieser Norm Fachleute oder Facheinrichtungen einzuschalten und bestehende Sicherheitsvorschriften zu beachten.

Bei Anwendung der Norm ist im Einzelfall je nach Aufgabenstellung zu prüfen, ob und inwieweit die Festlegung von zusätzlichen Randbedingungen erforderlich ist.

Die vorliegende Norm enthält das vom Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN und von der Wasserchemischen Gesellschaft – eine Fachgruppe in der Gesellschaft Deutscher Chemiker – gemeinsam erarbeitete Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung:

Bestimmung polychlorierter Naphthalene (PCN) — Verfahren mittels Gaschromatographie (GC) und Massenspektrometrie (MS) (F XX).

Die als DIN-Normen veröffentlichten Deutschen Einheitsverfahren sind bei der Beuth Verlag GmbH einzeln oder zusammengefasst erhältlich. Außerdem werden die genormten Deutschen Einheitsverfahren in der Loseblattsammlung „Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung“ gemeinsam von der Beuth Verlag GmbH und der Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA publiziert.

Normen oder Norm-Entwürfe mit dem Gruppentitel „*Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung*“ sind in folgende Gebiete (Haupttitel) aufgeteilt:

Allgemeine Angaben (Gruppe A)

Sensorische Verfahren (Gruppe B)

Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C)

Anionen (Gruppe D)

Kationen (Gruppe E)

Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F)

Gasförmige Bestandteile (Gruppe G)

Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H)

Mikrobiologische Verfahren (Gruppe K)

Testverfahren mit Wasserorganismen (Gruppe L)

Biologisch-ökologische Gewässeruntersuchung (Gruppe M)

Einzelkomponenten (Gruppe P)

Schlamm und Sedimente (Gruppe S)

Suborganismische Testverfahren (Gruppe T).

Über die bisher erschienenen Teile dieser Normen gibt die Geschäftsstelle des Normenausschusses Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Telefon 030 2601–2448, oder die Beuth Verlag GmbH, 10772 Berlin (Hausanschrift: Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin), Auskunft.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN EN ISO 5667-1, *Wasserbeschaffenheit — Probenahme — Teil 1: Anleitung zur Erstellung von Probenahmeprogrammen und Probenahmetechniken*

DIN EN ISO 5667-3, *Wasserbeschaffenheit — Probenahme — Teil 3: Konservierung und Handhabung von Wasserproben*

DIN EN ISO/IEC 17025, *Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien*

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

Wasserbeschaffenheit — Bestimmung polychlorierter Naphthaline (PCN) — Verfahren mittels Gaschromatographie (GC) und Massenspektrometrie (MS)

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

Es ist auf die Einhaltung aller relevanter nationaler Sicherheitsbestimmungen zu achten. Bei einer Anzahl von PCN-Kongeneren handelt es sich um toxische Chemikalien mit dioxinähnlichen Eigenschaften. Bei der Arbeit mit PCNs muss daher mit äußerster Vorsicht vorgegangen werden; die nationalen Sicherheitsmaßnahmen in Bezug auf toxische Substanzen sind strikt zu befolgen.

WICHTIG — Es ist erforderlich, bei den Untersuchungen nach diesem Dokument auf jeden Fall geeignet geschulte Fachleute einzuschalten.

1 Anwendungsbereich

Diese Internationale Norm legt ein Verfahren zur Bestimmung von mono- bis octa-polychlorierten Naphthalinen (PCN) in Wasser und Abwasser (das weniger als 2 g/l Schwebstoff (SPM) enthält) mittels hochauflösender Gaschromatographie/hochauflösender Massenspektrometrie (HRGC/HRMS) fest. Die durch dieses Verfahren analysierten Kongenere sind in Tabelle 1 aufgeführt. Der Arbeitsbereich dieses Verfahrens reicht von 20 pg/l bis 8 ng/l. Das Verfahren ist für PCN optimiert, kann jedoch so modifiziert werden, dass es andere koplanare Verbindungen wie polychlorierte Dioxine und Furane (PCDD/PCDF) sowie dioxinähnliche tetra- bis heptachlorierte Biphenyle (dlPCB) einschließt. Dieses Verfahren kann zur Bestimmung von PCN in anderen Matrices (z. B. Biota, Sedimente, Luft) verwendet werden, jedoch sind dann möglicherweise zusätzliche Reinigungsschritte und -techniken bei Proben mit hoher organischer Belastung erforderlich. Niedrigauflösende Massenspektrometrie (LRMS) und Massenspektrometrie/Massenspektrometrie (MS/MS) können verwendet werden, die Bedingungen sind in Anhang A zusammengefasst. Sowohl LRMS als auch MS/MS sind möglicherweise weniger selektiv als HRMS, und es besteht bei Anwendung dieser Techniken die Möglichkeit einer Abweichung aufgrund störender Verbindungen.

Die Nachweisgrenzen und Quantifizierungsniveaus bei diesem Verfahren sind geräteabhängig und werden durch den Grad auftretender Störungen beeinflusst. Die Mindestniveaus (ML) in Tabelle 2 sind die Niveaus, bei denen die PCN üblicherweise ohne Störungen bestimmt werden können.

Dieses Verfahren ist „leistungsbezogen“. Dem Analytiker ist es gestattet, das Verfahren zu modifizieren, um z. B. Störungen auszuschließen, sofern alle in diesem Verfahren genannten Leistungskriterien eingehalten werden. Die Anforderungen zur Einrichtung der Verfahrensvalidierung/zum Nachweis der Gleichwertigkeit sind in Abschnitt 9 aufgeführt.

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).

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

ISO 5667-1, *Water quality — Sampling — Part 1: Guidance on the design of sampling programmes and sampling techniques*

ISO 5667-3, *Water quality — Sampling — Part 3: Preservation and handling of water samples*

ISO/TS 13530, *Water quality — Guidance on analytical quality control for chemical and physicochemical water analysis*

ISO/IEC 17025, *General requirements for the competence of testing and calibration laboratories*

3 Begriffe, Definitionen und Abkürzungen

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe, Definitionen und Abkürzungen.

3.1 Begriffe

3.1.1

Analyt

polychloriertes Naphthalin (PCN)-Kongener, auf das mit diesem Verfahren geprüft wird (siehe Tabelle 1)

3.1.2

Kalibrierstandard

Lösung, hergestellt aus einem Sekundärstandard und/oder Stammlösungen und verwendet zum Kalibrieren des Geräte-Responses hinsichtlich der Analyt-Konzentration

[QUELLE: ISO 17858:2007 [2], 3.1.2]

3.1.3

Kalibrierungsverifizierungsstandard (VER)

Mittelpunkt-Kalibrierstandard, der zur Verifizierung der Kalibrierung verwendet wird

[QUELLE: ISO 17858:2007 [2], 3.1.3]

3.1.4

Kongener

Ein Vertreter derselben Art, Klasse oder Gruppe

BEISPIEL Ein beliebiges der 75 einzelnen PCN.

3.1.5

kritisches Paar

Isomeren-Paar, das bis zu einem festgelegten Grad aufgetrennt werden muss (z. B. 50 % Tal), um sicherzustellen, dass die chromatographische Trennung die Mindestqualitätskriterien erfüllt

Anmerkung 1 zum Begriff: In Anlehnung an ISO 17858:2007.

3.1.6

dioxinähnliches Isomer

PCN, für das die relative Potenz zu 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-*p*-dioxin (TCDD) berechnet wurde (siehe Tabelle 6)

3.1.7

Homologengruppe

vollständige Isomerengruppe

BEISPIEL Tetrachlornaphthaline.

[QUELLE: ISO 17858:2007 [2], 3.1.8]

3.1.8**Isotopenverdünnung**

Verfahren, das sich markierter (meist ^{13}C) interner Standards bedient, um Verluste bei der Probenvorbereitung und -analyse zu korrigieren

Anmerkung 1 zum Begriff: In Anlehnung an ISO 17858:2007.

3.1.9**Verfahrensblindprobe**

Aliquot von analytfreiem Reagenzwasser, das ebenso wie eine Probe einem kompletten analytischen Verfahren unterzogen wird, einschließlich Extraktion, Reinigung, Identifizierung und Quantifizierung, einschließlich aller relevanten Reagenzien und Materialien

Anmerkung 1 zum Begriff: In Anlehnung an ISO 17858:2007.

3.1.10**Wiederfindungsstandard**

$^{13}\text{C}_{10}$ -markiertes PCN oder alternative Verbindung mit ähnlichen Eigenschaften, hinzugefügt vor der Injektion in den GC, zur Überwachung der Schwankung des Geräteresponses

3.1.11**Schwebstoff (SPM, auch als suspendierte Feststoffe bezeichnet)**

nicht gelöstes partikuläres Material in der Probe

3.1.12**Toxizitätsäquivalentfaktor****TEF**

(en: toxic equivalent factor)

relative Toxizität zu 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-*p*-dioxin (TCDD)

[QUELLE: ISO 17858:2007 [2], 3.1.17]

3.1.13**Toxizitätsäquivalente****TEQ**

(en: toxic equivalent quantity)

Summe der toxischen Äquivalente jedes einzelnen Kongeners

3.1.14**Surrogatstandard**

$^{13}\text{C}_{10}$ -markiertes PCN, das der Probe vor der Analyse hinzugefügt wird, um Verluste an PCN-Analyten während der Probenextraktion und Reinigung zu korrigieren

Anmerkung 1 zum Begriff: Surrogatstandards haben dieselbe chemische Formel und Struktur wie der betreffende Analyt.

3.1.15**Interner Standard**

$^{13}\text{C}_{10}$ -markiertes PCN oder Analogon, das der Probe vor der Analyse hinzugefügt wird, um Verluste an PCN-Analyten während der Probenextraktion und Reinigung zu korrigieren

Anmerkung 1 zum Begriff: Interne Standards haben nicht dieselbe Struktur wie der betreffende Analyt, unter Umständen jedoch dieselbe chemische Formel.

3.2 Abkürzungen

AR	analytischer Reagenzstoff
ZRM	zertifiziertes Referenzmaterial
GC/MS	Gaschromatographie/Massenspektrometrie
GPC	Gelpermeationschromatographie
HPLC	Hochleistungs-Flüssigchromatographie
HRGC	hochauflösende Gaschromatographie
HRMS	hochauflösende Massenspektrometrie
IPR	Anfangsgenauigkeit und Wiederfindung
LRMS	niedrigauflösende Massenspektrometrie
MDL	Nachweisgrenze des Verfahrens
ML	Mindestniveau (siehe Tabelle 2)
PAR	Genauigkeit und Wiederfindung
PCB	polychloriertes Biphenyl
PCDD/PCDF	polychloriertes Dibenzo- <i>p</i> -dioxin/Dibenzofuran
PCN	polychlorierte Naphthaline
PFK	Perfluorokerosin
PLE	Flüssigkeit-Druckextraktor
SIM	Selected Ion Monitoring
SMS	dotierte (gespiked) Matrixproben
SPE	Festphasenextraktion
SPM	Schwebstoff
TEF	Toxizitätsäquivalentfaktor
TEQ	Toxizitätsäquivalente
VER	Kalibrierungsverifizierungsstandard

4 Grundlage des Verfahrens

4.1 Extraktion

4.1.1 Stabile Isotopen markierte Analoga von PCN (gelöst in einem geeigneten Lösemittel wie Aceton) werden zu etwa 1 l einer Wasserprobe dotiert. Die Probengröße kann angepasst werden, um die erforderlichen Nachweisgrenzen und Datenqualitätsziele zu erreichen. Sofern verfügbar, sollte mindestens ein markierter Standard je Homologengruppe verwendet werden. Die Probe wird entsprechend der in 4.1.2 bzw. 4.1.3 beschriebenen Verfahren extrahiert.

4.1.2 Proben, die keine sichtbaren Partikel enthalten, werden mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion oder Festphasenextraktions (SPE)-Kartuschen oder -Scheiben extrahiert. Das Extrakt wird für die Reinigung aufkonzentriert.

4.1.3 Proben, die sichtbare Partikel enthalten, werden durch einen Glasfaserfilter vakuumfiltriert. Der Filter wird in einem Soxhlet-Apparat oder einem Flüssigkeit-Druckextraktor (PLE, en: pressurized liquid extractor) extrahiert. Das Filtrat wird in einem Scheidetrichter extrahiert. Das Extrakt wird konzentriert und vor der Reinigung mit dem Soxhlet-Extrakt kombiniert. Alternativ wird die Probe durch eine Festphasenextraktions (SPE)-Kartusche oder -Scheibe vakuumfiltriert. Die Scheibe wird mit geeigneten Lösemittelmischungen eluiert oder in einem Soxhlet-Apparat oder einem PLE extrahiert, und das Extrakt wird zur Reinigung aufkonzentriert.

ANMERKUNG Es können andere Lösemittel und Extraktionstechniken verwendet werden, sofern alle Leistungskriterien erfüllt werden.

4.2 Reinigung

Nach der Extraktion werden die Probenextrakte gereinigt, um störende Komponenten zu entfernen. Reinigungsverfahren können das Auswaschen mit Säuren und/oder Basen sowie die Gelpermeations-, Kieselgel-, Florisil- und Aktivkohlechromatographie einschließen. Aufgrund der großen Anzahl potenziell störender Komponenten sollten Maßnahmen ergriffen werden, um eine eindeutige Identifizierung und eine genaue Quantifizierung möglichst vieler PCN-Kongenere sicherzustellen.

4.3 Identifizierung/Quantifizierung

Ein einzelnes PCN wird identifiziert durch Vergleich der Retentionszeit des GC und des Ionenhäufigkeitsverhältnisses zweier exakter überwachter Massen (siehe Tabelle 7) mit der entsprechenden Retentionszeit eines markierten internen Standards (Isotopenverdünnung) und des theoretischen oder beobachteten Ionenhäufigkeitsverhältnisses der beiden exakten Massen. Die Isomere und Kongenere, für die es keine markierten Analoga gibt (internes Standardverfahren), werden identifiziert, wenn die Retentionszeiten oder die relativen Retentionszeiten und Ionenhäufigkeitsverhältnisse innerhalb vorgegebener Grenzen übereinstimmen.

ANMERKUNG Eine Auflösung von mindestens 10 000 wird empfohlen. Die hochauflösende Gaschromatographie/ hochauflösende Massenspektrometrie mit einer Auflösung von mindestens 10 000 ist derzeit erforderlich, um eine adäquate Empfindlichkeit und Selektivität zu erreichen sowie um die Anwendung einiger ¹³C-markierter Standards zu ermöglichen. Wenn der Probenextrakt auf Analytgruppen mit mehreren Komponenten (PCDD/F, PCB, PCN) analysiert wird, ist eine Auflösung von 10 000 erforderlich. Auflösungen von weniger als 10 000 können für spezifische Analytgruppen (PCB, PCN) verwendet werden, bei denen die Matrix und die potenziellen Störungen wie Chlordan und verwandte Verbindungen gut charakterisiert sind.

4.4 Qualitätssicherung

Die Qualität der Analyse wird durch reproduzierbare Kalibrierung und Prüfung der Extraktion, der Reinigung und der GC/MS-Systeme sichergestellt. Störungen, Abweichungen und Einschränkungen sollten für jeden Zielanalyten durch Interkalibrierungs- (Ringversuchs-)Studien, zertifizierte Referenzmaterialien (ZRM) und dotierte (gespiked) Matrixproben (SMS) bestimmt und identifiziert werden. Mit jeder Probensequenz sollte eine Reihe von Qualitätskontroll(QC)-Proben (CRM, SMS) analysiert und mittels Qualitätsregelkarten oder anderen Verfahren zur Qualitätsprüfung überwacht werden.

5 Kontaminationen und Störungen

5.1 Reagenzien

Lösemittel, Reagenzien, Laborgeräte und sonstige Ausrüstung zur Probenbearbeitung können zu Artefakten und/oder erhöhten Basislinien führen, was zur Fehlinterpretationen der Chromatogramme führt. Die Reagenzien sollten auf potenziell störende Verbindungen geprüft werden, und die Laborgeräte müssen gereinigt und überprüft werden, um sicherzustellen, dass sich in ihnen keine entsprechenden Analyte befinden. Eine spezifische Auswahl von Reagenzien und eine Reinigung können erforderlich sein. Wenn eine saubere Referenzmatrix, die die geprüfte Probenmatrix simuliert, nicht verfügbar ist, ist Reagenzwasser (6.6) oder eine Matrix zu verwenden, die der Probe möglichst ähnlich ist.

5.2 Saubere Laborgeräte, zur Erfüllung der Blindprobenanforderungen dieses Verfahrens (9.5).

Ein Beispiel eines Reinigungsverfahrens ist nachfolgend angegeben.

Vor der Reinigung mit Reinigungsmitteln Laborgeräte mit entfernbaren Teilen auseinander nehmen, insbesondere Scheidetrichter mit Hähnen aus Fluorpolymer. Die Laborgeräte mit Lösemittel spülen und nach Gebrauch sobald wie möglich mit einer Reinigungslösung waschen. Eine Ultraschallbehandlung der Laborgeräte für etwa 30 s mit einer Reinigungslösung kann bei der Reinigung helfen.

Nach dem Waschen mit Reinigungslösung sind die Laborgeräte sofort mit heißem Leitungswasser zu spülen. Nach dem Spülen mit Leitungswasser muss mit Lösemittel gespült/durchtränkt werden (mittels eines geeigneten Lösemittels, siehe 6.3.1), um Kontaminationen zu entfernen. Bei bekannten Kontaminationen an den Laborgeräten ist abschließend mit Toluol zu spülen/durchtränken.

Jedes Teil der wiederverwendbaren Laborgeräte nummerieren oder zumindest jeden Satz eines bestimmten Typs von Laborgeräten (z. B. Soxhlet-Apparate, Rundkolben) kennzeichnen, um diese spezifischen Geräte mit der Bearbeitung einer bestimmten Probe oder eines Probensatzes in Verbindung zu bringen. Dies hilft dem Labor bei der Nachverfolgung der möglichen Kontaminationsquellen bei den einzelnen Proben und ermöglicht die Identifizierung von Laborgeräten, die mit stark kontaminierten Proben in Berührung gekommen sind und die daher einer besonderen Reinigung bedürfen sowie der Bestimmung von Laborgeräten, die ausgesondert werden müssen.

ANMERKUNG 1 Eine ordnungsgemäße Reinigung der Laborgeräte ist außerordentlich wichtig, da durch diese die Proben kontaminiert, aber auch die betreffenden Analyte durch Oberflächenadsorption entfernt werden können, wenn die Oberfläche bei der Reinigungsprozedur aktiviert wird. Die Glasgeräte können auf Kontamination geprüft werden, indem die zur Spülung benutzten Lösemittel analysiert werden.

Durch Messen von Verfahrensblindproben der Referenzmatrix zu Beginn und bei jeder Probenreihe (bis zu einer Höchstzahl von 20 Proben) nachweisen, dass alle bei der Analyse verwendeten Materialien frei von Störungen sind (siehe 9.4, 14.5).

Die Referenzmatrix muss der geprüften Probenmatrix soweit wie möglich entsprechen. Idealerweise muss die Referenzmatrix keine Analyte in nachweisbaren Mengen enthalten, muss jedoch Matrixverbindungen und potenzielle Störungen in Konzentrationen enthalten, die in den zu analysierenden Proben zu erwarten sind.

ANMERKUNG 2 Störungen, die aus den Proben mit extrahiert werden, können sich je nach Quelle erheblich voneinander unterscheiden und sind von der Vielfältigkeit des beprobten Ortes abhängig. Störende Verbindungen, darunter PCB mit höheren Graden von ^{37}Cl -Substitution, Dibenzofurane mit geringeren Graden von ^{37}Cl -Substitution, Chlordan und verwandte Verbindungen sowie markierte Dibenzo-*p*-dioxine können in größeren Konzentrationen vorhanden sein als die zu analysierenden PCN. Da der mit diesem Verfahren gemessene PCN-Gehalt üblicherweise unter jenem dieser Komponenten liegt, ist die Eliminierung von Störungen besonders wichtig. Die in Abschnitt 13 gegebenen Beispiele für Reinigungsschritte können verwendet werden, um diese Störungen zu verringern oder zu beseitigen und damit eine zuverlässige Bestimmung der PCN auf den in Tabelle 2 angegebenen Konzentrationsniveaus zu ermöglichen.

6 Reagenzien und Standards

Wenn nicht anders angegeben, Chemikalien des Reinheitsgrades „zur Analyse“ und Wasser der Qualität 3 nach ISO 3696 verwenden.

6.1 pH-Wert-Einstellung und Rückextraktion

6.1.1 Kaliumhydroxid-Lösung

20 g Kaliumhydroxid (KOH) in 100 ml Wasser lösen.

6.1.2 Schwefelsäure, $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,84 \text{ mg/l}$.

6.1.3 Salzsäure, $c(\text{HCl}) = 6 \text{ mol/l}$.

6.1.4 Natriumchlorid-Lösung

5 g Natriumchlorid (NaCl) in 100 ml Wasser lösen.

6.1.5 Natriumthiosulfat, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

6.2 Reagenzien zur Trocknung und Verdampfung

6.2.1 Natriumsulfat, Na_2SO_4 , körnig, wasserfrei, für mindestens 24 h bei 300 °C ausgeheizt, in einem Exsikkator abgekühlt und in einer vorgereinigten Glasflasche mit Schraubverschluss aufbewahrt, die das Eindringen von Feuchtigkeit verhindert.

Falls das Natriumsulfat nach dem Erwärmen eine gräuliche Farbe annimmt (aufgrund des Vorhandenseins von Kohlenstoff in der Kristallmatrix), ist diese Charge nicht zur Verwendung geeignet und daher zu verwerfen. Falls eine Hintergrundkontamination festgestellt wird, mit etwa 20 ml Dichlormethan (6.3.1) je Gramm Na_2SO_4 spülen oder mit Dichlormethan (6.3.1) extrahieren.

6.2.2 Vorgereinigter Wasserstoff, N_2 , Volumenanteil 99,999 %.

6.3 Lösemittel für Extraktion und Reinigung, in Glas, Pestizidqualität, frei von Störungen.

6.3.1 2-Propanone, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$.

6.3.2 Toluol, C_7H_8 .

6.3.3 Cyclohexan, C_6H_{12} .

6.3.4 Hexan, C_6H_{14} .

6.3.5 Methanol, CH_3OH .

6.3.6 Dichlormethan, CH_2Cl_2 .

6.3.7 Diethylether, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$.

6.3.8 Ethanol, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$.

6.3.9 Nonan, C_9H_{20} , destilliert.

6.4 Gelpermeationschromatographie (GPC)-Kalibrierung

6.4.1 GPC-Kalibrierungslösung, enthält 300 mg/ml Maiskeimöl, 15 mg/ml Bis(2-ethylhexyl)phthalat ($C_{24}H_{38}O_4$), 1,4 mg/ml Pentachlorphenol, (C_6Cl_5OH), 0,1 mg/ml Perylen, ($C_{20}H_{12}$) und 0,5 mg/ml Schwefel (S).

6.5 Adsorbentien für die Probenreinigung

6.5.1 Kieselgel, 70 µm bis 230 µm.

Jeden Kieselgeltyp mindestens alle 2 Wochen herstellen.

6.5.1.1 Aktiviertes Kieselgel, für mindestens 1 h bei 180 °C ausgeheizt, in einem Exsikkator abgekühlt und in einer vorgereinigten Glasflasche mit Schraubverschluss aufbewahrt, die das Eindringen von Feuchtigkeit verhindert.

6.5.1.2 Saures Kieselgel

Zur Herstellung von saurem Kieselgel mit 30 % Massenanteil in einem sauberen Behälter 44,0 g Schwefelsäure (6.1.2) gründlich mit 100 g aktiviertem Kieselgel mischen. Zusammenballungen mit einem Rührstab zerkleinern, bis eine gleichmäßige Mischung entsteht. In einer Flasche mit einem fluoropolymerbeschichteten Schraubverschluss aufbewahren. Auf ähnliche Weise ein 22 %iges saures Kieselgel mit 29 g Schwefelsäure und ein 44 %iges saures Kieselgel mit 80 g Schwefelsäure herstellen.

6.5.1.3 Basisches Kieselgel

In einem sauberen Behälter 30 g Natriumhydroxidlösung (1 mol/l) gründlich mit 100 g aktiviertem Kieselgel mischen. Zusammenballungen mit einem Rührstab zerkleinern, bis eine gleichmäßige Mischung entsteht. In einer Flasche mit einem fluoropolymerbeschichteten Schraubverschluss aufbewahren.

6.5.1.4 Kaliumsilicat, 36 % Massenanteil.

56 g hochreines Kaliumhydroxid (6.1.1) in einem 750-ml-Standflasche in 300 ml Methanol (6.3.1) auflösen. 100 g Kieselgel (6.5.1) und einen Rührstab hinzufügen und die Lösung 1 bis 2 h auf einer Heizplatte bei 60 °C bis 70 °C rühren. Die Flüssigkeit abgießen und das Kaliumsilicat zweimal mit jeweils 100 ml Methanol, danach einmal mit 100 ml Dichlormethan (6.3.1) spülen. Das Kaliumsilicat auf mit Lösemittel gespülte Aluminiumfolie ausbreiten und 2 bis 4 h in einem Abzug trocknen lassen. Aktivierung über Nacht bei 200 °C bis 250 °C. In einer Flasche mit einem fluoropolymerbeschichteten Schraubverschluss aufbewahren.

6.5.2 Aktivkohle

9,0 g Kohlenstoff-Füllmaterial gründlich mit 41,0 g Celite 545 mischen, um eine Mischung mit 18 % Massenanteil herzustellen. Mischung bei 130 °C über einen Zeitraum von mindestens 6 h aktivieren. In einem Exsikkator aufbewahren.

6.5.3 Florisil, 70 µm bis 250 µm.

Aktivierung in einer Wärmekammer bei einer Temperatur von mehr als 130 °C über einen Zeitraum von mindestens 24 h. Verwendung so schnell wie möglich nach Entnahme aus der Wärmekammer. Die Aktivität des Florisils kann von der relativen Luftfeuchtigkeit abhängig sein.

Für jede Verwendung frisch herstellen.

6.5.4 Silbernitrat/Kieselgel, (10 % Massenanteil) zur Eliminierung von schwefel- und halogenorganischen Verbindungen, hergestellt aus Silbernitrat (AgNO_3) in der Qualität „analysenrein“ (AR) oder vergleichbarer Reinheit sowie Kieselgel (6.5.1.1).

10 g Silbernitrat in 40 ml Wasser auflösen, portionsweise 90 g Kieselgel hinzufügen und schütteln, bis die Mischung homogen ist. Mischung 30 min stehenlassen. Mischung zum Trocknen in eine auf 70 °C vorgeheizte Wärmekammer stellen und über einen Zeitraum von 2 h von 70 °C auf 125 °C erwärmen. Bei 125 °C über einen Zeitraum von mindestens 10 h aktivieren. Mischung in einer Braunglasflasche aufbewahren.

Für jede Verwendung frisch herstellen.

6.6 Blindproben-Referenzmatrices

Matrices, in denen PCN und störende Verbindungen mit diesem Verfahren nicht festgestellt werden, z. B. Reagenzwasser, lokal bezogenes Wasser in Flaschen, Wasser für HPLC oder durch Aktivkohle geflossenes Wasser.

6.7 Standardlösungen

Bezug von Standardlösungen als endgültige Arbeits-/Kalibrierungslösungen oder -mischungen mit Zertifizierung hinsichtlich ihrer Reinheit, Konzentration und Authentizität. Alternativ Standardlösungen aus Materialien bekannte Reinheit und Zusammensetzung herstellen.

ANMERKUNG 1 Wenn die chemische Reinheit mindestens 98 % beträgt, kann die Masse ohne Korrektur zur Berechnung der Analytenkonzentration im Standard verwendet werden.

Nicht verwendete Standards sind dunkel in versiegelten Ampullen oder in Fläschchen mit fluoropolymerbeschichteten Schraubverschlusskappen aufzubewahren. Regelmäßig die Konzentrationen überprüfen, so dass Lösemittelverluste durch Verdampfen festgestellt werden können. Bei einem Lösemittelverlust die Lösung ersetzen.

ANMERKUNG 2 Die Abschnitte zur Standardherstellung (6.7 bis 6.15) und die Tabellen 3 und 4 enthalten zulässige Beispiele eines Standardschemas. Es können auch andere Konzentrationen und Schemata unter der Voraussetzung verwendet werden, dass die Leistungskriterien des Verfahrens erfüllt werden können.

Stamm-Standardlösungen auf Anzeichen von Zersetzung prüfen, bevor sie zur Herstellung von Standards für die Kalibrierung oder die Leistungsprüfung verwendet werden.

ANMERKUNG 3 Soweit verfügbar, zertifizierte Referenzstandards und -lösungen zur Bestimmung der Genauigkeit der Kalibrierstandards verwenden.

6.8 Stammlösung für Genauigkeit und Wiederfindung (PAR)

Die PAR-Stammlösung sollte PCN in den in Tabelle 4 angegebenen Konzentrationen enthalten. Nach der Verdünnung bis zur endgültigen Konzentration wird die Lösung als PAR-Stammlösung bezeichnet (6.12). Diese Lösung sollte möglichst von einem alternativen Lieferanten bezogen werden. Auf diese Weise ist eine ständige Verifizierung und Validierung der Kalibrierstandards (6.11) und der markierten Dotierlösungen (6.9) möglich.

6.9 Surrogatdotierlösung

Surrogatdotierlösung so herstellen, dass sie die markierten Analyte, gelöst in Nonan, in den in Tabelle 4 angegebenen Konzentrationen enthält.

Ein ausreichendes Volumen der markierten Verbindungslösung mit Aceton (6.3.1) verdünnen, um eine verdünnte Dotierlösung herzustellen.

ANMERKUNG Für jede Probe werden 1,0 ml verdünnte Lösung benötigt, aber es sollte nicht mehr Lösung hergestellt werden als innerhalb von 1 d verwendet werden kann.

6.10 Wiederfindungsstandard(s)

Wiederfindungsstandardlösung so herstellen, dass sie die $^{13}\text{C}_{10}$ -markierte(n) Verbindung(en) oder alternative(n) Verbindung(en) mit ähnlichen Eigenschaften, gelöst in Nonan, in der in Tabelle 4 angegebenen Konzentration für die spezifischen analysierten Verbindungsgruppen enthält.

6.11 Kalibrierstandards

Die Lösungen in 6.8 bis 6.10 zur Herstellung von mindestens fünf Kalibrierlösungen – zum Beispiel den in Tabelle 3 dargestellten – in Nonan kombinieren.

ANMERKUNG Diese Lösungen sollten die Messung der relativen Response (markiert zu nativ) und des Responsefaktors als Funktion der Konzentration ermöglichen. Es sollten mindestens fünf Lösungen im Kalibrierbereich des Verfahrens verwendet werden. Jedes Konzentrationsniveau sollte im Bereich zwischen dem 3- und 10-fachen des unteren Standard-Konzentrationsniveaus liegen.

Den Standard in der Mitte (mid-point) zur Kalibrierungsverifizierung (VER) verwenden.

6.12 Standardlösung für Genauigkeit und Wiederfindung (PAR)

Diese Standardlösung zur Bestimmung der anfangs- und fortlaufenden Genauigkeit und Wiederfindung verwenden. Für jede Probenmatrix eine erforderliche Menge der Stammlösung für Genauigkeit und Wiederfindung (6.8) mit Aceton (6.3.1) auf 2,0 ml verdünnen. Eine Menge verwenden, die repräsentativ für die bestimmten Niveaus in den analysierten Proben ist oder die einem vorgeschriebenen Überwachungswert entspricht, der für die geprüften Proben gilt.

6.13 Lösung zur Ermittlung des GC-Retentionszeitfensters und Säulenleistung

Eine Standard- oder Referenzverbindung verwenden, z. B. ein technisches PCN-Gemisch, das das erste und letzte eluierende PCN bei jeder Gruppe enthält, um das Anfangs- und das Endretentionszeitfenster der geprüften PCN zu definieren. Die Fähigkeit, alle Kongenere von einer störenden Matrix zu isolieren, muss entweder durch die Verwendung separater GC-Säulen oder durch Auftrennung der Extrakte mittels Probenvorbereitungsverfahren (z. B. Kohlenstoff-Säulenchromatographie zur Trennung planarer von non-planaren Verbindungen) nachgewiesen werden. Dieser Standard muss mindestens die in Tabelle 6 aufgeführten Verbindungen enthalten. Das Kongener-Paar 1,2,3,4,5,6,7CN (73) / 1,2,3,4,5,6,8CN (74) muss mit einem < 50 % Tal aufgelöst werden.

7 Geräte und Materialien

7.1 Probenahme-Ausrüstung für diskontinuierliche Probenahme

7.1.1 Probeflaschen aus Braunglas, 1 l, mit Schraubverschluss für Flüssigproben (Wasser, Schlämme und ähnliche Materialien, die höchstens 1 % suspendierte Feststoffe enthalten).

Falls keine Braunglasflaschen zur Verfügung stehen, die Proben auf andere Weise vor Licht schützen.

Die Flaschenverschlüsse können entweder mit Fluorpolymer oder Metallfolie beschichtet sein.

Die Flaschen vor der Verwendung in Wasser mit Reinigungslösung waschen und mit Lösemittel ausspülen. Die Fluorpolymerbeschichtungen in Wasser mit Reinigungslösung waschen, mit Reagenzwasser spülen und vor der Verwendung trocknen.

7.2 Ausrüstung für die Probenvorbereitung

7.2.1 Wärmekammer, in der Temperaturen im Bereich von 5 °C um die Zieltemperatur und im Bereich von 100 °C bis 600 °C aufrechterhalten werden können.

7.2.2 Exsikkator.

7.2.3 Waagen, darunter eine Analysenwaage, die ab 0,1 mg wiegt, und eine Oberschalenwaage, die ab 10 mg wiegt.

7.2.4 pH-Messgerät mit Einstabmesskette aus Glas.

7.2.5 pH-Papier, großer Bereich (pH-Wert 1 bis 14).

7.2.6 Messzylinder, 1 l Kapazität.

7.2.7 Bechergläser, 250 ml bis 500 ml.

7.2.8 Spatel aus Edelstahl.

7.3 Extraktionsapparatur.

7.3.1 Scheidetrichter zur Flüssig-Flüssig-Extraktion, 250 ml, 500 ml und 2 000 ml, mit Hähnen aus Glas oder Fluorpolymer.

7.3.2 Ausrüstung zur Festphasenextraktion, bestehend aus.

7.3.2.1 Filtrationsapparatur, 1 l, einschließlich Glastrichter, unterstützende Glasfritte, Klemme, Adapter, Stopfen, Filtrierkolben und Vakuumschlauch.

ANMERKUNG Bei Abwasserproben muss die Apparatur mit Extraktionsscheiben (47 mm, 90 mm oder 144 mm) betrieben werden können. Bei Trinkwasserproben oder anderen Proben, die einen geringen Anteil suspendierte Feststoffe enthalten, können kleinere Scheiben verwendet werden.

7.3.2.2 Vakuumquelle, die einen Druck von 635 mm Hg aufrechterhalten kann, ausgestattet mit Absperrventil und Vakuummeter.

7.3.2.3 Glasfaserfilter, Porengröße 1 µm, passend zur Filtrationsapparatur in 7.3.5.1.

7.3.2.4 Festphasenextraktionsmedien.

7.3.2.4.1 Festphasenextraktionsscheibe, enthält Octadecyl (C₁₈)-gebundenes, in eine inerte Matrix verwobenes Kieselgel passend zur Filtrationsapparatur in 7.3.2.1.

7.3.2.4.2 Festphasenextraktionskartusche, enthält Octadecyl (C₁₈)- gebundenes, in eine inerte Matrix verwobenes Kieselgel, mit ausreichend Packungsmaterial zum Erfassen aller zu prüfender Analyte.

7.3.2.5 Petrischalen aus Glas entsprechend der Filtergröße.

7.3.3 Soxhlet-Extraktor für Filter und SPE-Scheiben, bestehend aus.

7.3.3.1 Soxhlet, 50 mm ID, 200 ml Kapazität mit 500 ml Rundkolben.

7.3.3.2 Extraktionshülse, 43 x 123, passend zum Soxhlet.

7.3.3.3 Halbkugelförmige Heizhaube, passend zum 500-ml-Rundkolben.

7.3.4 Beheizter Flüssigkeit-Druckextraktor (PLE) zur Extraktion von Filtern, SPE-Scheiben und anderer fester Materialien.

7.4 Filtrationsapparatur.

7.4.1 Glaswolle, extrahiert mit Soxhlet für mindestens 3 h oder PLE mittels Toluol.

7.4.2 Glastrichter, von 125 ml bis 250 ml.

7.4.3 Glasfaserfilterpapier passend zum Glastrichter in 7.4.2.

7.4.4 Trocknungssäule, Chromatographiesäule aus Quarz mit 15 mm bis 20 mm ID, ausgestattet mit grober Glasfritte oder Glaswollestopfen.

7.4.5 Büchner-Trichter.

7.4.6 Glasfaserfilterpapier für den Büchner-Trichter in 7.4.5.

7.4.7 Filtrierkolben von 1,5 l bis 2,0 l mit Seitenarm.

7.4.8 Druckfiltrationsapparatur.

7.5 Reinigungsapparatur.

7.5.1 Automatischer Gelpermeationschromatograph, bestehend aus.

7.5.1.1 Säule, 600 mm bis 700 mm lang x 25 mm ID, gefüllt mit 70 g Bio-beads SX-3¹⁾.

7.5.1.2 Spritze, 10 ml, mit Luer-Anschluss.

7.5.1.3 Spritzenfilterhalter, Edelstahl und Glasfaser- oder Fluorpolymer-Filter.

7.5.1.4 UV-Detektor, 254 nm, präparative oder semi-präparative Flusszelle.

7.5.2 Einwegpipetten, Entweder Pasteur-Einwegpipetten, 150 mm lang x 5 mm ID oder serologische Einmalpipetten, 10 ml (6 mm ID).

7.5.3 Chromatographiesäulen aus Glas in den folgenden Größen:

- a) 150 mm bis 280 mm lang x 6 mm ID, mit grober Glasfritte oder Glaswollestopfen und 250 ml Reservoir;
- b) 280 mm lang x 6 mm ID, mit 300 ml Reservoir und Hahn aus Glas oder Fluorpolymer;
- c) 300 mm lang x 11 mm ID, mit 300 ml Reservoir und Hahn aus Glas oder Fluorpolymer;
- d) 200 mm lang x 15 mm ID, mit grober Glasfritte oder Glaswollestopfen und 250 ml Reservoir.

7.6 Konzentrierungsapparatur.

7.6.1 Rotationsverdampfer, ausgestattet mit variabel temperierbarem Wasserbad sowie:

7.6.1.1 Rundkolben, 100 ml und 500 ml oder größer, mit Schliff-Ansatz, passend zum Rotationsverdampfer.

7.6.2 Kuderna-Danish (K-D)-Konzentrator, bestehend aus:

7.6.2.1 Konzentrator-Röhrchen, 10 ml, mit kalibrierter Messeinteilung. Einen Schliff-Stopfen (Anschluss-Größe 19/22) verwenden, um das Verdampfen von Extrakten zu verhindern.

7.6.2.2 Verdampferkolben, 500 ml, durch Federn mit dem Konzentrator-Röhrchen verbunden.

7.6.2.3 Destillier-Kolonnen nach Snyder, mit drei (makro) und zwei Kugeln (mikro).

7.6.2.4 Siedesteine.

¹⁾ Diese Informationen dienen zur Orientierung der Nutzer dieser Internationalen Norm und stellen keine Produktempfehlungen der ISO dar.