

DIN ISO 18287

ICS 13.080.10

Einsprüche bis 2004-04-30

Entwurf

**Bodenbeschaffenheit –
Bestimmung der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe
(PAK) –
Gaschromatographisches Verfahren mit Nachweis durch
Massenspektrometrie (GC-MS) (ISO/DIS 18287:2003)**

Soil quality –

Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) –

Gas-chromatographic method with mass spectrometric detection (GC-MS)
(ISO/DIS 18287:2003)

Qualité du sol –

Dosage des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) –

Méthode par chromatographie en phase gazeuse avec détection par spectrométrie de
masse (CG-SM) (ISO/DIS 18287:2003)**Anwendungswarnvermerk**

Dieser Norm-Entwurf wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

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

Stellungnahmen werden erbeten

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

Gesamtumfang 21 Seiten

Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN

Das internationale Schriftstück ISO/DIS 18287:2003-10-13, „Soil quality – Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) – Gaschromatographic method with mass spectrometric detection (GC-MS)“, ist unverändert in diesen deutschen Norm-Entwurf übernommen worden.

Nationales Vorwort

Dieser internationale Norm-Entwurf wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 190 „Bodenbeschaffenheit“ erarbeitet. Für Deutschland war der NAW I 2 „Boden- und Abfalluntersuchung“ an der Bearbeitung beteiligt.

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

ISO 10381-1 siehe DIN ISO 10381-1

ISO 11465 siehe DIN ISO 11465

ISO 13877 siehe DIN ISO 13877

ISO 14507 siehe DIN ISO 14507

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN ISO 10381-1, *Bodenbeschaffenheit – Probenahme – Teil 1: Anleitung zur Aufstellung von Probenahme-programmen (ISO/DIS 10381-1:1995).*

DIN ISO 11465, *Bodenbeschaffenheit – Bestimmung der Trockensubstanz und des Wassergehalts auf Grundlage der Masse – Gravimetrisches Verfahren (ISO 11465:1993).*

DIN ISO 13877, *Bodenbeschaffenheit – Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen – Hochleistungs- Flüssigkeitschromatographie-(HPLC-)Verfahren (ISO 13877:1998).*

DIN ISO 14507, *Bodenbeschaffenheit – Probenvorbehandlung für die Bestimmung von organischen Verunreinigungen in Böden (ISO/DIS 14507).*

Deutsche Übersetzung

Bodenbeschaffenheit – Bestimmung der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) – Gaschromatographisches Verfahren mit Nachweis durch Massenspektrometrie (GC-MS)

Inhalt

Seite

Vorwort	4
Einleitung	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen	5
3 Kurzbeschreibung	6
4 Reagenzien	6
5 Prüfeinrichtung	8
6 Probenahme, Konservierung und Vorbehandlung	9
7 Durchführung	9
7.1 Extraktionsverfahren	9
7.2 Reinigungsverfahren	10
7.3 Gaschromatographische Analyse mit Nachweis durch Massenspektrometrie	11
8 Auswertung	13
9 Verfahrenskennndaten	13
10 Qualitätssicherung	13
11 Prüfbericht	13
Anhang A (informativ) (Quelle: Leichtfuss, Riedwerke Groß Gerau, 1997)	15
Anhang B (informativ) Ergebnisse eines 1998 in Deutschland durch das HLUG ausgeführten Ringversuches (<i>n</i>: Anzahl der Laboratorien: 25)	18

Vorwort

Die ISO (Internationale Organisation für Normung) ist die weltweite Vereinigung nationaler Normungsinstitute (ISO-Mitglieds Körperschaften). Die Erarbeitung Internationaler Normen obliegt den Technischen Komitees der ISO. Jede Mitglieds Körperschaft, die sich für ein Thema interessiert, für das ein Technisches Komitee eingesetzt wurde, ist berechtigt, in diesem Komitee mitzuarbeiten. Internationale (staatliche und nichtstaatliche) Organisationen, die mit der ISO in Verbindung stehen, sind an den Arbeiten ebenfalls beteiligt. Die ISO arbeitet bei allen Angelegenheiten der elektrotechnischen Normung eng mit der Internationalen Elektrotechnischen Kommission (IEC) zusammen.

Internationale Normen werden in Übereinstimmung mit den Regeln der ISO/IEC-Richtlinien, Teil 3 gestaltet.

Die Hauptaufgabe der Technischen Komitees besteht in der Erarbeitung Internationaler Normen. Die von den Technischen Komitees verabschiedeten Internationalen Norm-Entwürfe werden den Mitglieds Körperschaften zur Abstimmung vorgelegt. Die Veröffentlichung als Internationale Norm erfordert die Zustimmung von mindestens 75 % der abstimmenden Mitglieds Körperschaften.

Es wird darauf hingewiesen, dass die Möglichkeit besteht, dass einige Teile dieses Dokumentes Patentrechte berühren können. Die ISO ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

ISO 18287 wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 190 Bodenbeschaffenheit, Unterkomitee SC 3 „Chemische Methoden und Bodencharakteristika“ erarbeitet.

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

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

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

Einleitung

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

In der vorliegenden Internationalen Norm werden die beiden alternativen Extraktionsverfahren A und B beschrieben.

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

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

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

1 Anwendungsbereich

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

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

2 Normative Verweisungen

Die folgenden normativen Dokumente enthalten Festlegungen, die durch Verweisung in diesem Text Bestandteil der vorliegenden Internationalen Norm sind. Bei datierten Verweisungen gelten spätere Änderungen zu oder Überarbeitungen von diesen Publikationen nicht. Vertragspartner, deren Vereinbarungen auf dieser Internationalen Norm beruhen, werden jedoch gebeten, die Möglichkeit zu prüfen, ob die neueste Ausgabe des nachstehend genannten normativen Dokuments angewendet werden kann. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen normativen Dokuments. Die Mitglieder von IEC und ISO führen Verzeichnisse der gegenwärtig gültigen Internationalen Normen.

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

ISO 11465:1994, *Soil Quality — Determination of dry matter and water content on a mass basis — Gravimetric method*.

ISO 13877, *Soil Quality — Determination of polynuclear aromatic hydrocarbons (PAH) — High performance liquid chromatographic-(HPLC-) method*.

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

ISO/TC 147/SC2/WG 19 N34, *Water quality — Determination of polynuclear aromatic hydrocarbons (PAH) — Part 1: Determination of 16 PAH in water by gas chromatography with mass spectrometric detection*.

3 Kurzbeschreibung

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

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

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

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

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

4 Reagenzien

Sämtliche in dieser Internationalen Norm angewendeten Reagenzien müssen von anerkannter Analysenreinheit sowie frei von PAK sein. Es darf nur destilliertes Wasser oder Wasser mit gleichwertiger Reinheit verwendet werden. Um sicherzustellen, dass die Reagenzien keine PAK in nachweisbaren Konzentrationen enthalten, ist eine Blindbestimmung durchzuführen.

4.1 Aceton für die Rückstandsanalyse.

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

4.3 Cyclohexan für die Rückstandsanalyse.

4.4 Isooctan für die Rückstandsanalyse.

4.5 Wasser, destilliertes Wasser oder Wasser einer gleichwertigen Qualität.

4.6 Natriumchlorid, wasserfrei.

4.7 Natriumsulfat, wasserfrei, für die Rückstandsanalyse.

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

4.9 Kieselgel 60, Wassergehalt: $w = 10\%$.

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

4.10 Glaswolle, silanisiert.

4.11 Referenzsubstanzen, interne Standards.

Es sind die Substanzen der internen Standards auszuwählen, deren physikalische und chemische Eigenschaften (wie z. B. das Extraktionsverhalten, die Retentionszeit) denen der zu analysierenden Verbindungen ähnlich sind. Für das GC-MS-Verfahren für die Auswertung der Ergebnisse sollten deuterierte

PAK als interne Standards verwendet werden. Die Stabilität der internen Standards ist regelmäßig nachzuweisen. Tabelle 1 enthält native und deuterierte PAK.

ANMERKUNG Zertifizierte PAK-Lösungen und einzelne feste PAK-Substanzen mit zertifizierter Reinheit können bei einer begrenzten Zahl von Lieferanten bezogen werden, z. B. dem Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM, Institut für Referenzmaterialien und Messungen), B-2440 Geel, Belgien und dem National Institute of Science and Technology, Office of Standard Ref. Data (Nationales Institut für Wissenschaft und Technik, Büro für Standardreferenzdaten), Washington D.C., 20 234 USA.

Tabelle 1 — Native und deuterierte PAK

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