

DIN ISO 23646



ICS 13.080.10

Entwurf

Einsprüche bis 2023-04-03

Vorgesehen als
teilweiser Ersatz für
DIN ISO 10382:2003-05

**Bodenbeschaffenheit –
Bestimmung von Organochlorpestiziden mittels Gaschromatographie mit
massenselektiver Detektion (GC-MS) und Gaschromatographie mit
Elektroneneinfangdetektion (GC-ECD) (ISO 23646:2022);
Text Deutsch und Englisch**

Soil quality –

Determination of organochlorine pesticides by gas chromatography with mass selective
detection (GC-MS) and gas chromatography with electron-capture detection (GC-ECD)
(ISO 23646:2022);

Text in German and English

Qualité du sol –

Détermination des pesticides organochlorés par chromatographie en phase gazeuse avec
détection sélective de masse (CG-SM) et chromatographie en phase gazeuse avec détection
par capture d'électrons (GC-ECD) (ISO 23646:2022);

Texte en allemand et anglais

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2023-02-03 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 oder Am DIN-Platz, 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 72 Seiten

DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW)

Inhalt

	Seite
Nationales Vorwort	4
Nationaler Anhang NA (informativ) Literaturhinweise	5
Vorwort	6
Einleitung	7
1 Anwendungsbereich	8
2 Normative Verweisungen	9
3 Begriffe	9
4 Kurzbeschreibung	10
5 Störungen	11
5.1 Störungen bei Probenahme und Extraktion	11
5.2 Störungen bei der GC	11
6 Sicherheitshinweise	11
7 Reagenzien	12
7.1 Allgemeines	12
7.2 Reagenzien für die Extraktion	12
7.3 Reagenzien für die Aufreinigung	12
7.3.1 Aufreinigungsverfahren A mit Aluminiumoxid	12
7.3.2 Aufreinigungsverfahren B mit Kieselgel 60 für Säulenchromatographie	12
7.3.3 Aufreinigungsverfahren C mit Gelpermeationschromatographie (GPC)	13
7.3.4 Aufreinigungsverfahren D mit Florisil®	13
7.4 Reagenzien für die gaschromatographische Analyse	13
7.5 Standards	14
7.5.1 Allgemeines	14
7.5.2 Kalibrierstandards	14
7.5.3 Interne, Extraktions- und Injektionsstandards	14
7.6 Herstellung der Standardlösungen	16
7.6.1 Herstellung der OCP-Kalibrierstandardlösungen	16
7.6.2 Herstellung der internen Standardlösung	16
7.6.3 Herstellung der Injektionsstandardlösung	17
7.6.4 Herstellung der Lösung zur Überprüfung des Liners	17
8 Gerät	17
8.1 Extraktions- und Aufreinigungsverfahren	17
8.2 Gaschromatograph	18
8.2.1 Allgemeines	18
8.2.2 Kapillarsäulen	18
9 Probenlagerung und Probenvorbehandlung	18
9.1 Probenlagerung	18
9.2 Probenvorbehandlung	18
10 Durchführung	19
10.1 Blindwertbestimmung	19
10.2 Extraktion	19
10.2.1 Allgemeines	19
10.2.2 Extraktionsverfahren 1 — Schütteln oder Ultraschallanwendung	20
10.2.3 Extraktionsverfahren 2 — Hochdruck-Flüssigextraktion (PLE)	21
10.2.4 Extraktionsverfahren 3 — Soxhlet	21
10.3 Einengen	21
10.4 Aufreinigung des Extrakts	22
10.4.1 Allgemeines	22
10.4.2 Aufreinigungsverfahren A — Aluminiumoxid	22
10.4.3 Aufreinigungsverfahren B — Kieselgel	23
10.4.4 Aufreinigungsverfahren C — Gelpermeationschromatographie	23

10.4.5	Aufreinigungsverfahren D — Florisil® ²	23
10.5	Zugabe des Injektionsstandards	24
10.6	Gaschromatographische Bestimmung (GC)	24
10.6.1	Allgemeines	24
10.6.2	Einstellung des Gaschromatographen	24
10.7	Massenspektrometrie (MS)	24
10.7.1	Massenspektrometrische Bedingungen	24
10.7.2	Kalibrierung des Verfahrens mithilfe eines internen Standards	25
10.7.3	Messung	27
10.7.4	Identifizierung	27
10.7.5	Überprüfung der Verfahrensleistung	27
10.7.6	Berechnung	28
10.8	Elektroneneinfangdetektion (ECD)	29
10.8.1	Allgemeines	29
10.8.2	ECD-Bedingungen	29
10.8.3	Kalibrierung des Verfahrens mithilfe eines internen Standards	29
10.8.4	Messung	29
10.8.5	Identifizierung	29
10.8.6	Überprüfung der Leistung des ECD-Verfahrens	30
10.8.7	Berechnung	31
11	Verfahrenskenndaten	31
12	Präzision	31
13	Prüfberichte	31
Anhang A	(informativ) Daten zur Wiederhol- und Vergleichpräzision	32
A.1	Ergebnisse des Ringversuchs für Boden	32
A.2	Ergebnisse des Ringversuchs für Sediment	34
Anhang B	(informativ) Kalibrierstrategie	35
Anhang C	(informativ) Beispiel für Bedingungen bei der Messung von OCP mittels GC-MS/MS	36
Literaturhinweise		38

Tabellen

Tabelle 1	— Matrizes, für die dieses Dokument anwendbar und validiert ist	7
Tabelle 2	— Zielanalyte dieses Dokuments	8
Tabelle 3	— Für unterschiedliche Matrizes anzuwendende Extraktionsverfahren	20
Tabelle 4	— Aufreinigungsverfahren	22
Tabelle 5	— Bei der MS-Detektion zu verwendende diagnostische Ionen für OCP	24
Tabelle A.1	— Im Ringversuch zur Bestimmung von OCP in Boden untersuchte Materialien	32
Tabelle A.2	— Ergebnisse des Ringversuchs zur Bestimmung von OCP in Boden mittels GC-MS und GC-ECD	32
Tabelle A.3	— Ergebnisse des Ringversuchs zur Bestimmung von OCP in Sediment mittels GC-ECD	34
Tabelle C.1	— Parameter der GC-MS/MS	36

Nationales Vorwort

Dieses Dokument enthält die deutsche Übersetzung der Internationalen Norm ISO 23646:2022, die vom Technischen Komitee ISO/TC 190 „Soil quality“ erarbeitet wurde, dessen Sekretariat von DIN (Deutschland) gehalten wird.

Das zuständige nationale Normungsgremium ist der Arbeitskreis NA 119-01-02-02-05 AK „Organische Analytik“ im DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW).

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

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

ISO 5667-15	siehe	DIN EN ISO 5667-15
ISO 5725-2	siehe	DIN ISO 5725-2
ISO 10382:2002	siehe	DIN ISO 10382:2003-05
ISO 18512	siehe	DIN ISO 18512
ISO 22892	siehe	DIN EN ISO 22892
ISO/IEC 17043	siehe	DIN EN ISO/IEC 17043

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

Änderungen

Gegenüber DIN ISO 10382:2003-05 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) polychlorierte Biphenyle wurden aus dem Anwendungsbereich entfernt (die Bestimmung von polychlorierten Biphenylen (PCB) mittels Gaschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (GC-MS) oder Elektronen-Einfang-Detektion (GC-ECD) kann durch EN 17322 erfolgen);
- b) moderne Extraktionstechniken und Verfahren mit optimierter Extraktionszeit, Aufreinigungsverfahren und modernste Quantifizierungsverfahren hinzugefügt;
- c) redaktionelle Überarbeitung des Dokuments.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

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

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

DIN EN ISO/IEC 17043, *Konformitätsbewertung — Allgemeine Anforderungen an Eignungsprüfungen*

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*

DIN ISO 10382:2003-05, *Bodenbeschaffenheit — Bestimmung von Organochlorpestiziden und polychlorierten Biphenylen — Gaschromatographisches Verfahren mit Elektroneneinfang-Detektor (ISO 10382:2002)*

DIN ISO 18512, *Bodenbeschaffenheit — Anleitung für die Lang- und Kurzzeitlagerung von Bodenproben*

Vorwort

ISO (die Internationale Organisation für Normung) ist eine weltweite Vereinigung nationaler Normungsinstitute (ISO-Mitgliedsorganisationen). Die Erstellung von Internationalen Normen wird üblicherweise von Technischen Komitees von ISO durchgeführt. Jede Mitgliedsorganisation, die Interesse an einem Thema hat, für welches ein Technisches Komitee gegründet wurde, hat das Recht, in diesem Komitee vertreten zu sein. Internationale staatliche und nichtstaatliche Organisationen, die in engem Kontakt mit ISO stehen, nehmen ebenfalls an der Arbeit teil. ISO arbeitet bei allen elektrotechnischen Normungsthemen eng mit der Internationalen Elektrotechnischen Kommission (IEC) zusammen.

Die Verfahren, die bei der Entwicklung dieses Dokuments angewendet wurden und die für die weitere Pflege vorgesehen sind, werden in den ISO/IEC-Direktiven, Teil 1 beschrieben. Es sollten insbesondere die unterschiedlichen Annahmekriterien für die verschiedenen ISO-Dokumentenarten beachtet werden. Dieses Dokument wurde in Übereinstimmung mit den Gestaltungsregeln der ISO/IEC-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 erhaltenen Patenterklärungen (siehe www.iso.org/patents).

Jeder in diesem Dokument verwendete Handelsname dient nur zur Unterrichtung der Anwender und bedeutet keine Anerkennung.

Eine Erläuterung zum freiwilligen Charakter von Normen, der Bedeutung ISO-spezifischer Begriffe und Ausdrücke in Bezug auf Konformitätsbewertungen sowie Informationen darüber, wie ISO die Grundsätze der Welt handelsorganisation (WTO) hinsichtlich technischer Handelshemmnisse (TBT) berücksichtigt, enthält der folgende Link: www.iso.org/iso/foreword.html.

Dieses Dokument wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 190, *Soil quality*, Unterkomitee SC 3, *Chemical and physical characterization*, erarbeitet.

Diese erste Ausgabe ersetzt ISO 10382:2002, die technisch überarbeitet wurde.

Die wesentlichen Änderungen sind folgende:

- polychlorierte Biphenyle wurden aus dem Anwendungsbereich entfernt;
- moderne Extraktionsverfahren und häufig verwendete Verfahren mit optimierter Extraktionsdauer, üblichen Aufreinigungsverfahren und Quantifizierungsverfahren nach dem Stand der Technik wurden aufgenommen.

Rückmeldungen oder Fragen zu diesem Dokument sollten an das jeweilige nationale Normungsinstitut des Anwenders gerichtet werden. Eine vollständige Auflistung dieser Institute ist unter www.iso.org/members.html zu finden.

Einleitung

Organochlorpestizide (OCP) sind synthetische organische Substanzen, die weltweit verwendet werden. Die überwiegende Mehrheit der OCP ist in Form von Insektiziden bei der Verwendung in der Landwirtschaft direkt in die Umwelt freigesetzt worden; sie wurden aber auch als Nebenprodukte für unterschiedliche Anwendungen, z. B. als Holzschutzmittel, eingesetzt. OCP sind persistent, bioakkumulierbar und neigen zu weiträumigem atmosphärischem Transport und Ablagerung. Sie sind ubiquitär in der Umwelt (Wasser, Boden, Sediment und Abfall) verbreitet und ihr Vorhandensein in der Umwelt wird regelmäßig überwacht.

Dieses Dokument beschreibt die Bestimmung von OCP in Boden und Sedimenten. Derzeit erfolgt die Bestimmung von OCP in diesen Matrices in den meisten Routinelabors – nach den vorherigen Schritten für Probenahme, Probenvorbehandlung, Extraktion und Aufreinigung – durch die Messung eines bestimmten OCP mittels Gaschromatographie in Kombination mit massenspektrometrischer Detektion (GC-MS) oder mittels Gaschromatographie mit Elektroneneinfangdetektor (GC-ECD). Die Anwendung von GC-MS/MS ist ebenfalls möglich (siehe Anhang C, in dem ein Beispiel für die Bedingungen bei der Messung von OCP mittels GC-MS/MS enthalten ist). Die beschriebenen analytischen Schritte sind auch bei der Bestimmung von polychlorierten Biphenylen (PCB) anwendbar. Für die Bestimmung der PCB steht jedoch eine spezifische europäische Norm, EN 17322, zur Verfügung. Beide Normen sind sehr vergleichbar; Unterschiede bestehen insbesondere in einer breiteren Vielfalt der Aufreinigungsschritte im Falle von PCB.

In Anbetracht der verschiedenen Matrices und der möglichen störenden Verbindungen enthält dieses Dokument nicht eine einzig mögliche Arbeitsweise. Es stehen mehrere Möglichkeiten zur Auswahl, insbesondere hinsichtlich der Aufreinigung. Die Detektion ist sowohl mittels Massenspektrometrie als auch mittels Elektroneneinfang möglich. Es werden drei verschiedene Extraktionsverfahren und vier Aufreinigungsverfahren beschrieben. Die Verwendung von internen Standards und Injektionsstandards wird beschrieben, um eine interne Überprüfung der Auswahl des Extraktions- und Aufreinigungsverfahrens zu ermöglichen.

Dieses Dokument ist für verschiedene Arten von Matrices, wie in Tabelle 1 angegeben, anwendbar und validiert (siehe auch Anhang A zu den Ergebnissen der Validierung).

Tabelle 1 — Matrices, für die dieses Dokument anwendbar und validiert ist

Matrix	Für die Validierung verwendete Materialien
Boden	Sandboden, kontaminiert mit OCP Boden aus der Nähe von Berlin
humusreicher Boden	humusreicher Boden Gemisch aus Böden aus der Nähe von Berlin, Deutschland, und PCB-freiem Referenzboden aus Deutschland
Sediment	Ergebnisse der Validierung aus ISO 10382 (WC 102 und WC 106)

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt ein Verfahren für die quantitative Bestimmung von Organochlorpestiziden (OCP) und halbflüchtigen Chlorbenzolen in Boden und Sediment mittels GC-MS und GC-ECD fest (siehe Tabelle 2).

Tabelle 2 — Zielanalyte dieses Dokuments

Zielanalyt	CAS-RN	Summenformel
Aldrin	309-00-2	C ₁₂ H ₈ Cl ₆
Dieldrin	60-57-1	C ₁₂ H ₈ Cl ₆ O
Endrin	72-20-8	C ₁₂ H ₈ Cl ₆ O
Isodrin	465-73-6	C ₁₂ H ₈ Cl ₆
Telodrin	297-78-9	C ₉ H ₄ Cl ₈ O
Heptachlor	76-44-8	C ₁₀ H ₅ Cl ₇
Heptachlorepoxyd (exo-, cis-Isomer)	1024-57-3	C ₁₀ H ₅ Cl ₇ O
Heptachlorepoxyd (endo-, trans-Isomer)	28044-83-9	C ₁₀ H ₅ Cl ₇ O
α-Endosulfan	959-98-8	C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₃ S
β-Endosulfan	33213-65-9	C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₃ S
Endosulfansulfat	1031-07-8	C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₃ S
p,p'-DDE (1,1-Bis-(4-chlorphenyl)-2,2-dichlorethen)	72-55-9	C ₁₄ H ₈ Cl ₄
o,p'-DDD (1-(2-Chlorphenyl)-1-(4-chlorphenyl)-2,2-dichlorethan)	53-19-0	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₄
o,p'-DDT (1,1,1-Trichlor-2-(2-chlorphenyl)-2-(4-chlorphenyl)ethan)	789-02-6	C ₁₄ H ₉ Cl ₄
p,p'-DDD (1,1-Dichlor-2,2-bis(4-chlorphenyl)ethan)	72-54-8	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₄
o,p'-DDE (2-(2-Chlorphenyl)-2-(4-chlorphenyl)-1,1-dichlorethen)	3424-82-6	C ₁₄ H ₈ Cl ₄
p,p'-DDT (1,1,1-Trichlor-2,2-bis-(4-chlorphenyl)ethan)	50-29-3	C ₁₄ H ₉ Cl ₄
Methoxychlor	72-43-5	C ₁₆ H ₁₅ Cl ₃ O ₂
HCB (Hexachlorbenzol)	118-74-1	C ₆ Cl ₆
α-HCH (α-Hexachlorcyclohexan)	319-84-6	C ₆ H ₆ Cl ₆
β-HCH (β-Hexachlorcyclohexan)	319-85-7	C ₆ H ₆ Cl ₆
γ-HCH (γ-Hexachlorcyclohexan)	58-89-9	C ₆ H ₆ Cl ₆
δ-HCH (δ-Hexachlorcyclohexan)	319-86-8	C ₆ H ₆ Cl ₆
Hexachlor-1,3-butadien	87-68-3	C ₄ Cl ₆
α-Chlordan	5103-71-9	C ₁₀ H ₆ Cl ₈
γ-Chlordan	5103-74-2	C ₁₀ H ₆ Cl ₈
1,2,4-Trichlorbenzol	120-82-1	C ₆ H ₃ Cl ₃
1,2,3-Trichlorbenzol	87-61-6	C ₆ H ₃ Cl ₃
1,3,5-Trichlorbenzol	108-70-3	C ₆ H ₃ Cl ₃
1,2,3,4-Tetrachlorbenzol	634-66-2	C ₆ H ₂ Cl ₄
1,2,3,5-Tetrachlorbenzol	634-90-2	C ₆ H ₂ Cl ₄
1,2,4,5-Tetrachlorbenzol	95-94-3	C ₆ H ₂ Cl ₄
Pentachlorbenzol	608-93-5	C ₆ HCl ₅

Die Nachweisgrenze und die Grenze des Anwendungsbereichs hängen von den zu bestimmenden Substanzen, dem Probeneinlauf, der verwendeten technischen Ausrüstung, der Qualität der für die Extraktion der Probe verwendeten Chemikalien und der Aufreinigung des Extrakts ab.

Unter den in diesem Dokument festgelegten Bedingungen können untere Grenzen des Anwendungsbereichs zwischen 1 µg/kg (angegeben als Trockenmasse) für Böden bis 10 µg/kg (angegeben als Trockenmasse) für Sedimente erreicht werden. Die Notwendigkeit, diese unteren Grenzen des Anwendungsbereichs zu erreichen, hängt von der Reihenfolge der Analysen und den aktuellen Grenzwerten ab.

Böden und Sedimente können sich in Bezug auf ihre Eigenschaften sowie auf die erwarteten OCP-Kontaminationsniveaus und das Vorhandensein von störenden Substanzen unterscheiden. Aufgrund dieser Unterschiede ist es unmöglich, ein allgemeines Verfahren darzulegen. Dieses Dokument enthält auf den Eigenschaften der Probe basierende Entscheidungstabellen in Bezug auf die Trocknungs-, Extraktions- und Aufreinigungsverfahren. Dieses Verfahren ist leistungsbasiert. Das Verfahren kann modifiziert werden, wenn alle in diesem Verfahren angegebenen Leistungskriterien erfüllt werden.

Das Verfahren kann für die Analyse weiterer chlorierter Verbindungen, die im Anwendungsbereich nicht genannt sind, angewendet werden, sofern die Eignung des Verfahrens durch hinreichende interne Validierungsuntersuchungen bewiesen worden ist.

ANMERKUNG Die Validierungsdaten sind in Anhang A enthalten. Dieses Dokument ist lediglich für α-HCH, β-HCH, γ-HCH, δ-HCH, o,p'-DDE, p,p'-DDE, o,p'-DDD, p,p'-DDD, o,p'-DDT und p,p'-DDT validiert. Für Sedimente werden mittels Detektion mit einem ECD gemessene Daten angegeben. Die Vergleichbarkeit von ECD- und MS-Daten in Bezug auf die in diesem Dokument beschriebene Herangehensweise wurde an zusätzlichen Matrices nachgewiesen.

WICHTIG — Es ist unerlässlich, dass die Untersuchungen nach diesem Dokument von entsprechend qualifiziertem Personal durchgeführt 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 5667-15, *Water quality — Sampling — Part 15: Guidance on the preservation and handling of sludge and sediment samples*

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

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

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

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

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

ISO und IEC stellen terminologische Datenbanken für die Verwendung in der Normung unter den folgenden Adressen bereit:

— ISO Online Browsing Platform: verfügbar unter <https://www.iso.org/obp>

— IEC Electropedia: verfügbar unter <https://www.electropedia.org/>

3.1

Kalibrierstandard

Lösung von Organochlorpestiziden (OCP), hergestellt aus einem sekundären Standard und/oder Stammlösungen der nativen OCP und die dazu verwendet wird, die Reaktion des Geräts in Bezug auf die Analytkonzentration zu kalibrieren

3.2

interner Standard

markiertes Organochlorpestizid (OCP) oder anderes OCP, das wahrscheinlich nicht in der Probe vorhanden ist, vor der Extraktion der Probe zugesetzt wird und zur Quantifizierung des OCP-Gehalts verwendet wird

3.3

Extraktionsstandard

chemische Substanz, die lediglich zur Überprüfung der Extraktionseffizienz, aber nicht für Quantifizierungszwecke zugesetzt wird

3.4

Injektionsstandard

markiertes Organochlorpestizid (OCP) oder anderes OCP, das wahrscheinlich nicht in der Probe vorhanden ist, vor der Injektion in den Gaschromatograph dem Extrakt zugesetzt wird und zur Erkennung der Streuung des Ansprechverhaltens (Response) des Messgeräts und der Wiederfindung der internen Standards (3.2) verwendet wird

3.5

Leistungsstandard

für die Bestimmung der *Leistungskriterien* (3.6) verwendete Kalibrierlösung, die dieselbe Menge der in den Proben eingesetzten internen, Extraktions- und *Injektionsstandards* (3.4) enthält

3.6

Leistungskriterium

Wert für die Wiederfindung von Standards, der die Kapazität des analytischen Verfahrens oder Teile des analytischen Verfahrens beschreibt

4 Kurzbeschreibung

Da dieses Dokument für mehrere unterschiedliche Matrices anwendbar ist, sind für verschiedene Schritte (Module) verschiedene Verfahren erlaubt. Welche Module angewendet werden sollten, hängt von der Probe ab. Dieses Dokument enthält eine entsprechende Empfehlung. Es werden Verfahrenskenndaten beschrieben, und es liegt in der Verantwortung der Labore, die dieses Dokument anwenden, aufzuzeigen, dass diese Kriterien erfüllt werden. Die Verwendung von Dotierstandards (internen Standards) ermöglicht eine Überprüfung der Gesamteffizienz einer spezifischen Modulkombination für eine bestimmte Probe. Sie liefert jedoch nicht notwendigerweise Informationen zu der Gesamteffizienz der Extraktion der matrixgebundenen nativen OCP.

Im Anschluss an die Probenvorbereitung wird die Untersuchungsprobe mithilfe eines geeigneten Lösemittels oder Lösemittelgemisches extrahiert.

Der Extrakt wird durch Verdampfung eingeeengt. Falls erforderlich, wird vor diesem Konzentrierungsschritt ein für die jeweilige Matrix geeignetes Aufreinigungsverfahren angewendet, um störende Verbindungen zu entfernen.

Der Extrakt wird gaschromatographisch analysiert. Die Verbindungen werden über eine Kapillarsäule mit einer stationären Phase geringer Polarität getrennt. Die Bestimmung erfolgt mittels Massenspektrometrie (MS) oder mittels eines Elektroneneinfangdetektors (ECD). Die GC-MS/MS ist ebenfalls anwendbar, wenn die beschriebenen Leistungskriterien (siehe 10.7.5) erfüllt und die Verfahrenskenndaten (siehe Abschnitt 11) eingehalten werden.

OCP werden durch Vergleich der relativen Retentionszeiten und der relativen Peakhöhen (oder Peakflächen) in Bezug auf zugesetzte interne Standards identifiziert und quantifiziert. Die Effizienz des Verfahrens hängt von der Zusammensetzung der zu untersuchenden Matrix ab.

5 Störungen

5.1 Störungen bei Probenahme und Extraktion

Zu verwenden sind Probenbehälter aus Materialien (vorzugsweise Stahl, Aluminium oder Glas), die die Probe während des Kontakts nicht beeinträchtigen. Kunststoffe und organische Materialien bei der Probenahme, Probenlagerung und Extraktion sind zu vermeiden. Die Proben sind vor direkter Sonneneinstrahlung und längerer Lichteinwirkung zu schützen.

Während der Probenlagerung können OCP-Verluste infolge einer Adsorption an die Behälterwände auftreten. Der Umfang der Verluste hängt von der Lagerungszeit ab.

5.2 Störungen bei der GC

Substanzen, die mit den gesuchten OCP koeluierten, können die Bestimmung stören. Diese Störungen können unvollständig aufgelöste Signale nach sich ziehen und je nach Ausmaß die Genauigkeit und Präzision der Analysergebnisse beeinflussen. Eine Peaküberlappung lässt keine Auswertung der Ergebnisse zu. Asymmetrische Peaks und Peaks, die breiter als die entsprechenden Peaks der Referenzsubstanzen sind, deuten auf Interferenzen hin.

Je nach der verwendeten stationären Phase können einige Isomere (z. B. 1,2,4,5- und 1,2,3,5-Tetrachlorbenzol) koeluierten oder nicht vollständig getrennt werden. In diesem Fall sollte ein positives Ergebnis als Summe beider Isomere angegeben werden, oder es sollte eine andere stationäre Phase verwendet werden, um eine Trennung sicherzustellen, sodass die Angabe der Ergebnisse für beide separaten Isomere möglich ist.

6 Sicherheitshinweise

Einige OCP sind giftig und müssen mit äußerster Vorsicht gehandhabt werden. Den Kontakt mit Feststoffen, Lösemittlextrakten und OCP-Standardlösungen vermeiden. Es wird dringend empfohlen, die Standardlösungen zentral in entsprechend ausgestatteten Laboren herzustellen oder von Lieferanten zu beziehen, die auf deren Herstellung spezialisiert sind.

Lösemittelösungen und Proben, die OCP enthalten, müssen auf eine für die Entsorgung von giftigen Abfällen zulässige Art und Weise entsorgt werden.

Aufgrund der neurotoxischen Eigenschaften von Hexan müssen beim Umgang mit diesem Lösemittel geeignete Vorsichtsmaßnahmen getroffen werden.

Hinsichtlich aller mit diesem Verfahren verbundenen Gefährdungen müssen geeignete Vorsichtsmaßnahmen getroffen werden.

7 Reagenzien

7.1 Allgemeines

Alle Reagenzien müssen anerkannten Reinheitsgraden entsprechen. Die Reinheit der Reagenzien ist durch Untersuchung einer Blindprobe, wie in 10.1 beschrieben, zu prüfen. Der Blindwert muss weniger als 50 % der niedrigsten Anwendungsgrenze betragen.

7.2 Reagenzien für die Extraktion

7.2.1 Aceton (Propan-2-on), $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$.

7.2.2 n-Heptan, C_7H_{16} .

7.2.3 Petrolether, Siedebereich 40 °C bis 60 °C.

7.2.4 Hexanähnliche Lösemittel, mit einem Siedebereich zwischen 30 °C und 89 °C.

7.2.5 Natriumsulfat, wasserfrei, Na_2SO_4 . Wasserfreies Natriumsulfat ist sorgfältig verschlossen aufzubewahren.

7.2.6 Destilliertes Wasser oder Wasser gleichwertiger Qualität, H_2O .

7.2.7 Natriumchlorid, NaCl , wasserfrei.

7.2.8 Keeper-Substanz. Unpolares organisches Lösemittel mit hohem Siedepunkt, d. h. Octan, Nonan.

7.3 Reagenzien für die Aufreinigung

7.3.1 Aufreinigungsverfahren A mit Aluminiumoxid

7.3.1.1 Aluminiumoxid, Al_2O_3 .

Basisch oder neutral, spezifische Oberfläche 200 m^2/g , Aktivität Super I entsprechend [6].

7.3.1.2 Deaktiviertes Aluminiumoxid.

Deaktiviert mit etwa 10 % Wasser.

Etwa 10 g Wasser (7.2.6) zu 90 g Aluminiumoxid (7.3.1.1) geben. Schütteln, bis keine Klumpen mehr vorhanden sind. Das Aluminiumoxid vor Verwendung für etwa 16 h unter Luftabschluss stehen lassen und höchstens zwei Wochen verwenden.

ANMERKUNG Die Aktivität hängt vom Wassergehalt ab. Es kann erforderlich sein, den Wassergehalt anzupassen.

7.3.2 Aufreinigungsverfahren B mit Kieselgel 60 für Säulenchromatographie

7.3.2.1 Kieselgel 60, Korngröße 63 μm bis 200 μm .

7.3.2.2 Kieselgel 60, Wassergehalt (Massenanteil): $w(\text{H}_2\text{O}) = 10 \%$.

Kieselgel 60 (7.3.2.1), mindestens 3 h auf 450 °C erhitzt, abgekühlt und in einem Exsikkator gelagert, der Magnesiumperchlorat oder ein geeignetes Trockenmittel enthält. Vor der Verwendung mindestens 5 h bei 130 °C in einem Trockenschrank erhitzen. Dann im Exsikkator abkühlen lassen und in einem Kolben 10 % Wasser (Massenanteil) zugeben. Für 5 min intensiv von Hand schütteln, bis alle Klumpen gelöst sind, und anschließend 2 h auf einer Schüttelvorrichtung schütteln. Das deaktivierte Kieselgel unter Luftausschluss lagern und höchstens zwei Wochen verwenden.

7.3.3 Aufreinigungsverfahren C mit Gelpermeationschromatographie (GPC)

7.3.3.1 Bio-Beads^{®1} S-X3.

7.3.3.2 Ethylacetat (Essigsäureethylester), C₄H₈O₂.

7.3.3.3 Cyclohexan, C₆H₁₂.

Vorbereitung für die GPC, z. B.:

- 50 g Bio-Beads^{®1} S-X3 (7.3.3.1) in einen 500-ml-Erlenmeyerkolben geben und 300 ml Elutionsgemisch aus Cyclohexan (7.3.3.3) und Ethylacetat (7.3.3.2) mit einem Mischungsverhältnis von 1 : 1 (Volumenanteil) hinzufügen, um ein Aufquellen der Perlen zu ermöglichen;
- den Kolbeninhalt kurz umrühren, bis keine Klumpen mehr vorhanden sind, anschließend den Kolben 24 h verschlossen lagern;
- den dünnflüssigen Brei in die GPC-Chromatographiesäule füllen;
- nach etwa drei Tagen die Druckstempel der Säule so eindrücken, dass eine Füllhöhe von etwa 35 cm erreicht wird;
- um das Gel weiter zu komprimieren, etwa 2 l Elutionsgemisch mit einer Durchflussrate von 5 ml min⁻¹ durch die Säule pumpen und die Druckstempel so eindrücken, dass eine Füllhöhe von etwa 33 cm erreicht wird.

7.3.4 Aufreinigungsverfahren D mit Florisil^{®2}

7.3.4.1 Florisil^{®2}, 2 h lang bei 600 °C gebacken; Partikelgröße 150 µm bis 750 µm.

7.3.4.2 Iso-Octan, C₈H₁₈.

7.3.4.3 Toluol, C₇H₈.

7.3.4.4 Iso-Octan/Toluol 95/5 (Volumenanteil).

7.3.4.5 Diethylether, C₄H₁₀O.

7.4 Reagenzien für die gaschromatographische Analyse

Betriebsgase für die Gaschromatographie mit ECD oder MS mit einem hohen Reinheitsgrad, die den Anforderungen des Geräteherstellers entsprechen.

-
- 1 Bio-Beads[®] ist ein Beispiel für ein geeignetes handelsübliches Produkt. Diese Angabe dient lediglich zur Unterrichtung der Anwender dieses Dokuments und bedeutet keine Anerkennung des genannten Produkts durch ISO. Gleichwertige Produkte können eingesetzt werden, wenn nachgewiesen werden kann, dass sie zu den gleichen Ergebnissen führen.
 - 2 Florisil[®] ist ein Handelsname für eine hergestellte Kieselgursubstanz, die hauptsächlich aus wasserfreiem Magnesiumsilikat besteht. Diese Angabe dient lediglich zur Unterrichtung der Anwender dieses Dokuments und bedeutet keine Anerkennung des genannten Produkts durch ISO. Gleichwertige Produkte können eingesetzt werden, wenn nachgewiesen werden kann, dass sie zu den gleichen Ergebnissen führen.

7.5 Standards

7.5.1 Allgemeines

Die zur Herstellung von Standardlösungen verwendeten Lösemittel müssen frei von OCP sein. Hexan, Cyclohexan, iso-Hexan oder andere hexanähnliche Lösemittel können verwendet werden. Die Stabilität der Standards ist regelmäßig zu prüfen.

7.5.2 Kalibrierstandards

Die Kalibrierstandards sollten die aus Tabelle 2 gewählten Zielverbindungen enthalten.

7.5.3 Interne, Extraktions- und Injektionsstandards

7.5.3.1 Allgemeines

Für die internen, Extraktions- und Injektionsstandards Substanzen auswählen, die ähnliche physikalische und chemische Eigenschaften (wie z. B. Extraktionsverhalten, Retentionszeit) aufweisen wie die zu analysierenden Verbindungen.

Die Anzahl der internen und Extraktionsstandards hängt von der Kalibrierstrategie bei den Analysen ab. Drei unterschiedliche Strategien sind möglich (siehe Anhang B):

a) OCP-Analyse ohne Information über die Probe:

- 1) Der interne Standard wird vor der Extraktion zur Probe gegeben und dient der Quantifizierung.
- 2) Mindestens drei OCP, die den Trennbereich des Chromatogramms abdecken, müssen als interne Standards eingesetzt werden.
- 3) Falls erforderlich, wird dem Extrakt vor der Injektion ein Injektionsstandard zugesetzt.

b) Hohe erwartete OCP-Konzentrationen:

- 1) Bei der Analyse von stark kontaminierten Proben wird oft ein Aliquot des Extrakts für die weitere Aufreinigung verwendet. Dadurch werden die Kosten für die Analysen aufgrund der Verwendung markierter Standards sehr hoch. In diesen Fällen werden Extraktions- und interne Standards in zwei Schritten zugegeben:
 - i) Schritt 1: Dem Extrakt wird vor der Injektion ein Injektionsstandard zugesetzt. Die Extraktionseffizienz wird durch Vergleich mit dem Leistungsstandard kontrolliert.
 - ii) Schritt 2: Nach der Extraktion werden die internen Standards zu einem Aliquot des Extrakts gegeben. Diese internen Standards dienen der Quantifizierung.
- 2) Falls erforderlich, wird der Messlösung vor der Injektion ein Injektionsstandard zugesetzt.

c) Nachweis der Abwesenheit:

- 1) Dem Extrakt wird vor der Injektion ein Injektionsstandard zugesetzt. Die Extraktionseffizienz wird durch Vergleich mit dem Leistungsstandard kontrolliert.
- 2) Falls erforderlich, wird dem Extrakt vor der Injektion ein Injektionsstandard zugesetzt.
- 3) Mindestens ein OCP mit einer vergleichbaren Empfindlichkeit für das Extraktionsverfahren muss als Extraktionsstandard zugesetzt werden.

Die als interne, Extraktions- und Injektionsstandards zu erwägenden Substanzen sind nachfolgend aufgeführt.

Für die Detektion mittels MS werden markierte OCP empfohlen.

Andere OCP oder vergleichbare Substanzen, z. B. nicht in der Probe vorhandene PCB oder nicht als interne Standards eingesetzte ¹³C₁₂-markierte OCP, können als Injektionsstandard verwendet werden.

7.5.3.2 Markierte Analyte

Für die meisten in Tabelle 2 aufgeführten Zielanalyte sind ¹³C-markierte Standards im Handel erhältlich. Einige deuterierte Standards sind ebenfalls anwendbar.

α-Endosulfan-d4	(CAS-RN-203645-57-2)
β-Endosulfan-d4	(CAS-RN-203716-99-8)
p,p'-DDE-d4 oder -d8	(CAS-RN-93952-19-3)
o,p'-DDT-d4 oder -d8	(CAS-RN-221899-88-3)
p,p'-DDD-d4 oder -d8	(CAS-RN-93952-20-6)
o,p'-DDE-d8	(CAS-RN-1402834-57-4)
p,p'-DDT-d4 oder -d8	(CAS-RN-93952-18-2)
Methoxychlor-d6	(CAS-RN-106031-79-2)
α-HCH-d6	(CAS-RN-86194-41-4)
γ-HCH-d6	(CAS-RN-60556-82-3)
1,2,4-Trichlorbenzol-d3	(CAS-RN-2199-72-6)
1,2,3-Trichlorbenzol-d3	(CAS-RN-3907-98-3)
1,3,5-Trichlorbenzol-d3	(CAS-RN-1198-60-3)
1,2,3,4-Tetrachlorbenzol-d2	(CAS-RN-2199-73-7)
1,2,3,5-Tetrachlorbenzol-d2	(CAS-RN-2199-74-8)
1,2,4,5-Tetrachlorbenzol-d2	(CAS-RN-1198-57-8)
PCB28-d4	
PCB52-d3	
PCB101-d3	
Phenanthren-d10	(CAS-RN-1517-22-2)

7.5.3.3 Nicht markierte Analyte

PCB29	2,4,5-Trichlorbiphenyl	(CAS-RN 15862-07-4)
PCB30	2,4,6-Trichlorbiphenyl	(CAS-RN 35693-92-6)
PCB143	2,2',3,4,5,6'-Hexachlorbiphenyl	(CAS-RN 68194-15-0)
PCB155	2,2',4,4',6,6'-Hexachlorbiphenyl	(CAS-RN 33979-03-2)
PCB198	2,2',3,3',4,5,5',6'-Octachlorbiphenyl	(CAS-RN 68194-17-2)
PCB207	2,2',3,3',4,4',5,6,6'-Nonachlorbiphenyl	(CAS-RN 52663-79-3)
PCB209	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-Decachlorbiphenyl	(CAS-RN 2051-24-3)

7.5.3.4 Analyte zur Überprüfung der Auflösung

Die folgenden PCB werden empfohlen, falls eine Überprüfung der Auflösung der GC-Säule notwendig ist.

PCB28	2,4,4'-Trichlorbiphenyl	(CAS-RN 7012-37-5)
PCB31	2,4',5-Trichlorbiphenyl	(CAS-RN 16606-02-3)

7.5.3.5 Analyte zur Überprüfung des Liners

Einige OCP (Dieldrin, Endrin, p,p'-DDT, o,p'-DDT, p,p'-DDD, Methoxychlor) neigen dazu, abgebaut zu werden oder an den GC-Liner zu adsorbieren. Zur Überwachung des Liner-Zustands wird daher eine regelmäßige Überprüfung dringend empfohlen. Dazu wird eine Standardlösung injiziert, die folgende OCP enthält:

p,p'-DDT	(CAS-RN 50-29-3)
Endrin	(CAS-RN 72-20-8)

Die Durchführung dieser Prüfung wird empfohlen, um die Leistung der GC-Säule und die Inertheit des Injektoreinlasses zu beurteilen. Während der Prüfung sollte der Abbau von DDT zu DDE und DDD 20 % nicht übersteigen. Beim Abbau von Endrin bildet sich Endrinaldehyd und Endrinketon. Auch in diesem Fall sollte der Abbau 20 % nicht übersteigen. Der Abbau wird nach Gleichung (1) berechnet.

$$\% \text{ Abbau} = \frac{\text{Summe der Peakflächen der Abbauprodukte}}{\text{Summe der Peakflächen der Substanzen und Abbauprodukte}} \times 100 \quad (1)$$

Alternativ sollten $^{13}\text{C}_{12}$ -markierte OCP als interne oder Injektionsstandards verwendet werden.

7.6 Herstellung der Standardlösungen

7.6.1 Herstellung der OCP-Kalibrierstandardlösungen

Individuell konzentrierte Einzelstandardlösungen von etwa 0,4 mg/ml in n-Heptan (7.2.2) herstellen, indem etwa 10 mg, auf 0,1 mg eingewogen, jedes Kalibrierstandards (7.5.2) in 25 ml n-Heptan gelöst werden.

Kleine Mengen (2 ml bis 10 ml) dieser Stammlösungen zu einem OCP-Standardlösungsgemisch zusammenführen.

WARNUNG — Aufgrund der Gefährlichkeit der zu verwendenden Substanzen sollten handelsübliche (vorzugsweise zertifizierte) Standardlösungen oder Standardlösungsgemische verwendet werden. Hautkontakt ist zu vermeiden.

Die Arbeitsstandardlösungen müssen im gleichen Lösemittel wie der Extrakt vorliegen.

Die Stammlösungen und verdünnten Standardlösungen müssen im Dunkeln bei $(5 \pm 3)^\circ\text{C}$ gelagert werden. Die Lösungen sind mindestens ein Jahr haltbar, sofern die Verflüchtigung von Lösemitteln vernachlässigbar ist.

In der Mischstandardlösung enthaltene Komponenten müssen durch die verwendeten gaschromatographischen Säulen und angewendeten Bedingungen getrennt werden.

7.6.2 Herstellung der internen Standardlösung

Eine konzentrierte Stammlösung der internen Standards, die mindestens drei verschiedene Komponenten (siehe 7.5.3.2 oder 7.5.3.3) enthält, mit einer Konzentration von etwa 0,4 mg/ml in n-Heptan (7.2.2) herstellen. Dazu etwa 10 mg jedes ausgewählten internen Standards mit einer Messunsicherheit von 0,1 mg einwiegen und in 25 ml n-Heptan auflösen. Daraus eine sekundäre interne Standardlösung herstellen, die so konzentriert ist, dass die hinzugefügte Menge einen Peak mit einer messbaren Peakfläche oder Peakhöhe im Chromatogramm (mindestens das 10-Fache der Nachweisgrenze) erzeugt.

Falls für die GC-MS das zweistufige Verfahren angewendet wird, zwei verschiedene interne Standardlösungen herstellen, von denen eine die nicht markierten Komponenten enthält. Für die erste interne Standardlösung müssen mindestens zwei nicht markierte Kongener verwendet werden und für die zweite Lösung mindestens drei markierte Kongener.

Die internen Standardlösungen müssen bei $(5 \pm 3)^\circ\text{C}$ gelagert werden.

7.6.3 Herstellung der Injektionsstandardlösung

Eine konzentrierte Stammlösung der Injektionsstandards, die mindestens zwei verschiedene Komponenten (siehe 7.5.3.2 oder 7.5.3.3) enthält, mit einer Konzentration von etwa 0,4 mg/ml in einem geeigneten Lösemittel herstellen. Dazu etwa 10 mg jedes ausgewählten Injektionsstandards mit einer Messunsicherheit von 0,1 mg einwiegen und in 25 ml auflösen. Daraus eine sekundäre Injektionslösung herstellen, die so konzentriert ist, dass die hinzugefügte Menge einen Peak mit einer messbaren Peakfläche oder Peakhöhe im Chromatogramm (mindestens das 10-Fache der Nachweisgrenze) erzeugt.

Die Injektionsstandardlösungen müssen bei $(5 \pm 3)^\circ\text{C}$ gelagert werden.

7.6.4 Herstellung der Lösung zur Überprüfung des Liners

Zur Überprüfung des Liners eine konzentrierte Lösung, die p,p'-DDT und Endrin (7.5.3.5) enthält, mit einer Konzentration von etwa 1 mg/ml in einem geeigneten Lösemittel herstellen. Dazu jeweils etwa 10 mg mit einer Messunsicherheit von 0,1 mg einwiegen und in 10 ml auflösen.

Die Lösung zur Überprüfung des Liners muss bei $(5 \pm 3)^\circ\text{C}$ gelagert werden.

8 Gerät

8.1 Extraktions- und Aufreinigungsverfahren

Es sind übliche Laboratoriumsglasgeräte zu verwenden.

Alle Glasgeräte sind vor Verwendung sorgfältig zu reinigen, vorzugsweise mittels einer Spülmaschine unter Verwendung eines üblichen Aufreinigungsverfahrens. Anschließend ist mit Aceton, danach mit hexanähnlichem Lösemittel zu spülen.

8.1.1 Probenflaschen, aus Glas, nichtrostendem Stahl oder Aluminium, mit Glasstopfen oder Schraubverschluss und Polytetrafluorethylen-(PTFE-)Dichtung mit geeignetem Fassungsvermögen.

8.1.2 Schütteleinrichtung mit horizontaler Bewegung (200 bis 300 Bewegungen je Minute).

8.1.3 Wasserbad, auf bis zu 100°C einstellbar.

8.1.4 Scheidetrichter mit geeignetem Volumen.

8.1.5 Erlenmeyerkolben mit geeignetem Volumen.

8.1.6 Soxhlet-Extraktionsgerät, bestehend aus Rundkolben, z. B. 100 ml, Soxhlet-Extraktoren und Soxhlet-Extraktionshülsen, z. B. $27\text{ mm} \times 100\text{ mm}$, senkrechten Kühlern, z. B. 300 mm, Heizgerät.

8.1.7 Hochdruck-Flüssigextraktionssystem, einschließlich Extraktionszellen und -fläschchen.

8.1.8 Ultraschallbad, mit einstellbarer Temperiereinheit.

8.1.9 Verdampfer, nach Kuderna-Danish.

Andere Verdampfer, z. B. Rotationsverdampfer, können verwendet werden, wenn ihre Eignung nachgewiesen wurde.

8.1.10 Siedesteinchen, Glas- oder Porzellanperlen.

8.1.11 Quarzwolle oder silanisierte Glaswolle.

WARNUNG — Das Arbeiten mit Quarzwolle birgt Gesundheitsrisiken durch die Freisetzung feiner Quarzpartikel. Das Einatmen dieser Partikel sollte durch die Nutzung eines Abzugs und das Tragen einer Staubschutzmaske verhindert werden.

8.1.12 Graduierte Reagenzgläser, mit einem Nennvolumen von 10 ml bis 15 ml und einem Schliffstopfen aus Glas.

8.1.13 Chromatographiesäulen. Chromatographiesäule aus Glas, 5 mm bis 10 mm Innendurchmesser, Länge z. B. 600 mm.

8.2 Gaschromatograph

8.2.1 Allgemeines

Ausgerüstet mit einer Kapillarsäule, einem massenspektrometrischen (MS) oder Elektroneneinfangdetektor (ECD) auf ^{63}Ni -Basis.

ANMERKUNG Das Arbeiten mit einer abgeschirmten radioaktiven Quelle, wie in einem ECD enthalten, erfordert eine Erlaubnis auf der Grundlage nationaler Regelungen.

8.2.2 Kapillarsäulen

Quarzkapillarsäulen mit unpolarer stationärer Phase, z. B. aus 5 % Phenyl-Methylsilicon, mit dem die Säulen beschichtet sind, oder gleichwertige Säulen mit chemisch gebundener Phase. Im Allgemeinen sollte die Säulenlänge 25 m bis 60 m, der Innendurchmesser 0,18 mm bis 0,32 mm und die Filmdicke 0,1 µm bis 0,5 µm betragen.

Falls notwendig, ist die Auflösung mit PCB28 und PCB31 zu überprüfen. Eine Säule ist geeignet, wenn die chromatographischen Peaks von PCB28 und PCB31 ausreichend aufgelöst sind (Auflösung mindestens 0,8).

9 Probenlagerung und Probenvorbehandlung

9.1 Probenlagerung

Die Proben müssen so schnell wie möglich nach der Probenahme analysiert werden.

Feuchte Sediment- oder Schwebstoffproben müssen nach ISO 5667-15 gelagert werden.

Getrocknete Proben können an einem dunklen Ort bei Raumtemperatur bis zu einen Monat lang gelagert werden. Bodenproben müssen nach ISO 18512 gelagert werden.

9.2 Probenvorbehandlung

Sofern keine anderweitigen Festlegungen bestehen, werden die Proben nach ISO 14507 und/oder EN 16179 vorbehandelt, um eine Untersuchungsprobe herzustellen.

ANMERKUNG EN 16179 umfasst die Probenahme, die Verringerung der Korngröße und die Probenvorbehandlung. ISO 14507 enthält lediglich die Probenvorbehandlung.

Die Vorbehandlung ist notwendig, um den Feuchtegehalt zu verringern, die Extraktion der OCP zu ermöglichen und die Homogenität zu erhöhen.

Je nach Art des Probenmaterials und des verwendeten Extraktionslösemittels kann ein Trocknungsschritt erforderlich sein. Falls er notwendig ist, wird die Probe vollständig an der Luft, in einem belüfteten Trockenschrank bei 40 °C oder in einem Gefriertrockner getrocknet. Die Trocknungszeit hängt von der gewählten Technik und der Art der Probe ab.

Falls für die Extraktion die Soxhlet-Technik angewendet wird, ist eine vollständige Trocknung der Probe erforderlich. Eine vollständige Trocknung wird ebenfalls empfohlen, wenn die Lagerung der Probe über einen langen Zeitraum erforderlich ist. Die Trocknungszeit hängt von der gewählten Technik und der Art der Probe ab.

ANMERKUNG Eine vollständige Trocknung kann zu Verlusten von flüchtigen Trichlorbenzolen führen.

10 Durchführung

10.1 Blindwertbestimmung

Eine Blindwertbestimmung mit einem OCP-freien Boden nach dem angewendeten Verfahren (ausgewähltes Extraktions- und Aufreinigungsverfahren) durchführen, wobei die gleiche Menge an Reagenzien verwendet wird, die für die Vorbehandlung, Extraktion, Aufreinigung und Analyse der Probe zum Einsatz kommt. Die Blindwertbestimmung unmittelbar vor der Analyse der Proben durchführen, um eine ausreichende Kontaminationsfreiheit nachzuweisen. Der Blindwert muss weniger als 50 % der niedrigsten Anwendungsgrenze betragen.

10.2 Extraktion

10.2.1 Allgemeines

In Abhängigkeit von der Probe (Matrix und Feuchtegehalt) ist ein geeignetes Extraktionsverfahren (siehe Tabelle 3) auszuwählen.

Die Extraktionsverfahren 1 (siehe 10.2.2) und 2 (siehe 10.2.3) werden empfohlen, wenn es wichtig ist, Aggregate in der Probe aufzubrechen, um die OCP zugänglich zu machen. Feuchte Proben müssen diesem Verfahren unterzogen werden, um vorhandenes Wasser zu entfernen.

Das Extraktionsverfahren 3 (siehe 10.2.4) wird empfohlen, wenn es sich um eine Probe handelt und das Auflösen der OCP der wichtigste Schritt ist (Materialien mit hohem Gehalt an organischen Substanzen).

Andere Extraktionsverfahren, z. B. Mikrowellenextraktion, können angewendet werden, vorausgesetzt das Labor kann nachweisen, dass das Verfahren im Hinblick auf die Extraktionseffizienz einem der in diesem Dokument beschriebenen Extraktionsverfahren 1, 2 oder 3 gleichwertig ist.

Die in diesem Dokument beschriebenen Extraktionsverfahren sind für die Extraktion von 2 g bis 20 g trockener Probe geeignet. Falls die Probe eine geringe Dichte aufweist (d. h. humusreicher Boden) oder die Probe homogen ist, kann in Abhängigkeit von dem erwarteten OCP-Gehalt weniger Probenmaterial verwendet werden.

Die Probenmenge muss mit einer Messunsicherheit von höchstens 1 % eingewogen werden.

Tabelle 3 — Für unterschiedliche Matrizes anzuwendende Extraktionsverfahren

Feuchte- zustand der Unter- suchungs- probe	Matrix	Extraktionslösemittel	Extraktionstechnik	Extraktions- verfahren
trocken	Boden, Sediment	Aceton/hexanähnliches Lösemittel	Schütteln, Ultraschallanwendung	Verfahren 1 (siehe 10.2.2)
			PLE	Verfahren 2 (siehe 10.2.3)
		hexanähnliches Lösemittel	Soxhlet	Verfahren 3 (siehe 10.2.4)
			PLE	Verfahren 2 (siehe 10.2.3)
feucht	Boden, Sediment	Aceton/hexanähnliches Lösemittel	Schütteln, Ultraschallanwendung	Verfahren 1 (siehe 10.2.2)
			PLE	Verfahren 2 (siehe 10.2.3)

10.2.2 Extraktionsverfahren 1 — Schütteln oder Ultraschallanwendung

Die Probe in eine Probenflasche (8.1.1) geben. Ein festgelegtes Volumen der internen Standardlösung (7.6.2) hinzufügen. 50 ml Aceton (7.2.1) zur Untersuchungsprobe geben und durch Schütteln oder Ultraschallanwendung, um Aggregate aufzubrechen, 30 min sorgfältig extrahieren.

Dann 50 ml Petrolether (7.2.3) oder hexanähnliches Lösemittel (7.2.4) zugeben und erneut durch Schütteln oder Ultraschallanwendung 1 h sorgfältig extrahieren. Eine horizontale Schüttelvorrichtung (8.1.2) verwenden und das Lösemittel in der Probenflasche so lang wie möglich bewegen (horizontale Position).

Nachdem sich die Feststoffe abgesetzt haben, den Überstand dekantieren. Die Festphase mit 50 ml Petrolether (7.2.3) oder hexanähnlichem Lösemittel (7.2.4) waschen und die Lösung erneut dekantieren.

Die Extrakte in einem Scheidetrichter (8.1.4) auffangen und das Aceton durch zweimaliges Ausschütteln mit 400 ml Wasser (7.2.6) entfernen.

Den Extrakt über wasserfreiem Natriumsulfat (7.2.5) trocknen. Das Natriumsulfat mit Petrolether (7.2.3) oder hexanähnlichem Lösemittel (7.2.4) spülen und die Spülflüssigkeiten zu dem Extrakt geben.

ANMERKUNG 1 Es wurde nachgewiesen, dass Leitungswasser für das Entfernen von Aceton eingesetzt werden kann, da die Zielverbindungen nicht darin enthalten sind.

Dieses Verfahren kann angewendet werden, wenn die Probe bis zu 25 % Wasser enthält. Ist der Wassergehalt der Probe größer als 25 %, so ist dieses Verfahren weniger wirksam und die Menge an Aceton muss erhöht werden. Das Verhältnis Aceton : Wasser sollte mindestens 9 : 1 sein. Das Verhältnis Aceton : hexanähnlichem Lösemittel sollte konstant auf 1 : 2 gehalten werden.

Die festgelegte Menge an internem Standard, der in allen Extraktionsverfahren zugesetzt wird, muss so gewählt werden, dass dessen Konzentration im Endextrakt im Arbeitsbereich des Messverfahrens liegt. Typischerweise

liegt die Konzentration der verschiedenen internen Standards im Endextrakt bei 0,1 µg/ml. Zur Durchfeuchtung der gesamten Probe wird eine Mindestmenge von 100 µl an internem Standard empfohlen.

ANMERKUNG 2 Bei Matrices mit einem hohen Gehalt an organischen Substanzen können längere Extraktionsverfahren erforderlich sein.

10.2.3 Extraktionsverfahren 2 — Hochdruck-Flüssigextraktion (PLE)

Das Gerät (8.1.7) wird nach den Anweisungen des Herstellers vorbereitet. Das Volumen der PLE-Zelle wird in Abhängigkeit von dem Kontaminationsniveau und dem Volumen der zu analysierenden Probe ausgewählt. Einen Zellulosefilter unten in die Zelle einlegen und die Probe oder ein Gemisch aus der Probe und Kieselgur oder Seesand in die Extraktionszelle geben. Die festgelegte Menge an sekundärer interner Standardlösung (7.6.2) hinzufügen. Falls erforderlich, eine zusätzliche Menge an Kieselgur oder Seesand hinzufügen, bis die Zelle vollständig gefüllt ist. Die Zelle fest verschließen und die Anweisungen des Herstellers befolgen. In Abhängigkeit vom Feuchtegehalt ein hexanähnliches Lösemittel (7.2.4) oder ein Gemisch aus hexanähnlichem Lösemittel (7.2.4) und Aceton (7.2.1) auswählen.

Beispiel für die Einstellung des PLE-Systems:

- Temperatur: — 100 °C;
- Statische Phase: — 10 min;
- Anzahl der Zyklen: — 2;
- Spülen: — 100 %.

Nach dem Abschluss der Extraktion wird das Volumen des Extrakts gemessen oder auf ein definiertes Volumen aufgefüllt.

10.2.4 Extraktionsverfahren 3 — Soxhlet

Die getrocknete Probe in die Extraktionshülse (8.1.6) geben. Die festgelegte Menge an sekundärer interner Standardlösung (7.6.2) und etwa 70 ml hexanähnliches Lösemittel (7.2.4) in das Extraktionsgefäß geben. Die Probe mithilfe des Soxhlet-Extraktionsgeräts (8.1.6) extrahieren. Die Dauer der Extraktion sollte ausgehend von mindestens 100 Extraktionszyklen berechnet werden.

Falls die Probe hygroskopisch ist, Natriumsulfat zu der Probe geben, um ein rieselfähiges Material zu erhalten.

10.3 Einengen

Einen Siedestein (8.1.10) zum Extrakt geben und diesen durch Verdampfung in einem Verdampfer (8.1.9) auf etwa 10 ml einengen. Den eingeeengten Extrakt in ein graduiertes Reagenzglas (8.1.12) überführen und mithilfe eines schwachen Stroms von Stickstoff oder einem anderen inerten Gas bei Raumtemperatur weiter auf 1 ml einengen. Das Endvolumen des Extrakts aufzeichnen.

Das Einengen ist nicht immer erforderlich, wenn die relevanten Verbindungen in hohen Konzentrationen vorhanden sind oder ein großes Injektionsvolumen verwendet wird.

Bei stark kontaminierten Proben wird für die weitere Aufreinigung ein Aliquot verwendet. Die Fraktion *f* des für die weitere Aufreinigung verwendeten Extrakts herstellen. Falls nicht markierte Substanzen als interne Standards zu der Probe gegeben wurden, so ist eine bestimmte Menge der sekundären internen Standardlösung (7.6.2) hinzuzufügen.

Um Verluste der flüchtigsten OCP zu verhindern, darf die Verdampfung nicht bis zu vollständiger Trockenheit durchgeführt werden. Es ist ratsam, eine kleine Menge (ein Tropfen) Keeper-Substanz (7.2.8) hinzuzufügen.

10.4 Aufreinigung des Extrakts

10.4.1 Allgemeines

Ein Aufreinigungsverfahren muss angewendet werden, wenn Verbindungen vorliegen, die die relevanten OCP im Gaschromatogramm stören können oder das GC-Verfahren beeinflussen können (d. h. Kontamination des Chromatographiesystems). Falls keine oder nur vernachlässigbare Störsubstanzen vorliegen, ist keine Aufreinigung erforderlich. In Abhängigkeit von den Zielsubstanzen und den zu entfernenden Substanzen muss Tabelle 4 herangezogen werden. Wenn polare Verbindungen entfernt werden müssen, ist besonders auf die Wiederfindungsraten der polaren OCP zu achten.

Tabelle 4 — Aufreinigungsverfahren

Verfahren	Aufreinigung	Zur Entfernung von	Bemerkungen
Aufreinigungsverfahren A	Aluminiumoxid	polaren Verbindungen	es ist darauf zu achten, den Wassergehalt einzustellen und diesen konstant zu halten
Aufreinigungsverfahren B	Kieselgel	polaren Verbindungen	
Aufreinigungsverfahren C	Gelpermeation	hochmolekularen Verbindungen, Fetten	
Aufreinigungsverfahren D	Florisil® ²	polaren Verbindungen	

Weitere Aufreinigungsverfahren können ebenfalls verwendet werden, sofern sie für eine Entfernung der Störpeaks im Chromatogramm sorgen und die Wiederfindungsraten für alle relevanten Verbindungen (einschließlich interner Standards) nach Anwendung des Aufreinigungsverfahrens mindestens 80 % betragen.

Der in 10.3 erhaltene Extrakt wird quantitativ in das Aufreinigungssystem überführt. Alternativ kann ein Aliquot verwendet werden.

10.4.2 Aufreinigungsverfahren A — Aluminiumoxid

Eine Adsorptionssäule herstellen. Dazu einen kleinen Pfropfen Quarzwolle (8.1.11) in die Chromatographiesäule (8.1.13) geben und diese mit 2,0 g ± 0,1 g Aluminiumoxid (7.3.1.1) trocken packen.

Den Extrakt in die trocken gepackte Adsorptionssäule geben. Das Extraktgefäß zweimal mit 1 ml Petrolether (7.2.3) oder hexanähnlichem Lösemittel (7.2.4) spülen und die Spülflüssigkeiten mit derselben Pipette quantitativ in die Säule überführen, sobald die Flüssigkeit den oberen Rand der Säulenpackung erreicht hat. Mit etwa 20 ml Petrolether oder hexanähnlichem Lösemittel eluieren. Das gesamte Eluat auffangen.

Die Keeper-Substanz (7.2.8) zu dem Eluat geben und anschließend das Eluat auf das gewünschte Volumen eingengen (siehe 10.3).

Falls eine neue Charge Aluminiumoxid verwendet wird, muss das Volumen an Lösemittel, das für eine vollständige Eluierung der OCP aus der Säule benötigt wird, mithilfe einer geeigneten OCP-Standardlösung bestimmt werden.

ANMERKUNG Im Handel erhältliche Aluminiumoxid-Einwegkartuschen können auch verwendet werden, wenn ihre Eignung nachgewiesen wurde. Eine Säule gilt als geeignet, sofern die Leistungsfähigkeit des Verfahrens 10.7.5 und 10.8.6 entspricht.