

ICS 13.060.50

German standard methods for the examination of water, waste water and sludge
— Jointly determinable substances (group F) — Part 7: Determination of six
polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in drinking and mineral water by high
performance thin layer chromatography (HPTLC) (F 7)

Méthodes normalisées allemandes pour l'analyse des eaux, des eaux rési-
duaires et des boues — Substances déterminables ensemble (groupe F) —
Partie 7: Dosage de six hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans
l'eau potable et l'eau minérale par chromatographie sur couche mince à haute
performance (CCHP) (F 7)

Vorwort

Diese Norm wurde gemeinsam mit der Wasserchemischen Gesellschaft — eine
Fachgruppe in der Gesellschaft Deutscher Chemiker — aufgestellt (siehe
Anhang B).

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

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

Zu DIN 38407 „Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und
Schlammuntersuchung — Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F)“
gehören weitere Teile. Eine Übersicht der Gruppen A bis T der „Deutschen Ein-
heitsverfahren“ enthält Anhang B.

Die Anhänge A und B sind informativ.

Einleitung

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) kommen in fast allen
Gewässern sowohl ungelöst, an Feststoffe (Sedimente, Schwebstoffe) adsor-
biert als auch in Wasser gelöst vor.

1 Anwendungsbereich

Das in dieser Norm beschriebene Verfahren ist geeignet zur Bestimmung aus-
gewählter PAK (siehe Tabelle 1) in Trinkwasser [1] sowie Mineral- und Tafelwas-
ser [2]. Darüber hinaus kann das Verfahren auch zur Untersuchung von Grund-
wasser sowie von gering bis mäßig belastetem Oberflächenwasser angewandt
werden.

Fortsetzung Seite 2 bis 26

Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.

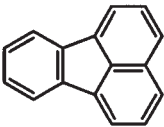
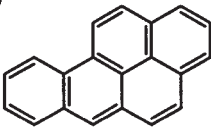
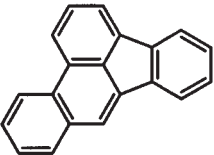
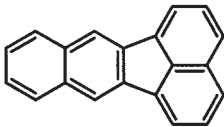
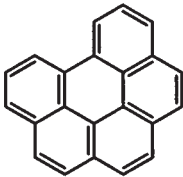
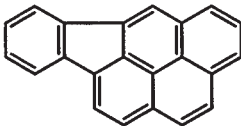
Nach diesem Verfahren wird die Gesamtprobe untersucht, da die PAK zu einem hohen Anteil an partikulärem Material adsorbiert vorliegen.

Das Verfahren F 7-1 ist eine Screening-Untersuchung, nach der diejenigen Proben ausgeschlossen werden können, die mit weniger als 25% des in [1] und [2] genannten Grenzwertes belastet sind.

Eine quantitative Auswertung wird nach Verfahren F 7-2 ausgeführt. Der Arbeitsbereich für das Verfahren F 7-2 beträgt 40 ng/l bis 240 ng/l (Summe der sechs PAK). Im Fall höherer Konzentrationen wird ein geringeres Teilvolumen aufgetragen (siehe 9.5.1).

ANMERKUNG: Für Trinkwasser sieht die Trinkwasserverordnung [1] den Summengrenzwert von $(0,20 \pm 0,04) \mu\text{g/l}$ vor; alle Werte sind auf Kohlenstoff (C) bezogen.

**Tabelle 1: Benennung und Struktur der zu bestimmenden sechs polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (siehe [1] bis [4])
(aus: DIN 38407-8 : 1995-10)**

Benennung Summenformel Molare Masse M Massenanteil an Kohlenstoff, in %	Strukturformel	Benennung Summenformel Molare Masse M Massenanteil an Kohlenstoff, in %	Strukturformel
Fluoranthen (F) $\text{C}_{16}\text{H}_{10}$ $M = 202,16 \text{ g/mol}$ 95,0% C		Benzo(a)pyren (BaP) $\text{C}_{20}\text{H}_{12}$ $M = 252,32 \text{ g/mol}$ 95,2% C	
Benzo(b)fluoranthen (BbF) $\text{C}_{20}\text{H}_{12}$ $M = 252,16 \text{ g/mol}$ 95,2% C		Benzo(k)fluoranthen (BkF) $\text{C}_{20}\text{H}_{12}$ $M = 252,32 \text{ g/mol}$ 95,2% C	
Benzo(ghi)perylene (BP) $\text{C}_{22}\text{H}_{12}$ $M = 276,34 \text{ g/mol}$ 95,6% C		Indeno(1,2,3-cd)pyren (IP) $\text{C}_{22}\text{H}_{12}$ $M = 276,34 \text{ g/mol}$ 95,6% C	

2 Normative Verweisungen

Diese Norm enthält durch datierte oder undatierte Verweisungen Festlegungen aus anderen Publikationen. Diese normativen Verweisungen sind an den jeweiligen Stellen im Text zitiert, und die Publikationen sind nachstehend aufgeführt. Bei datierten Verweisungen gehören spätere Änderungen oder Überarbeitungen dieser Publikationen nur zu dieser Norm, falls sie durch Änderung oder Überarbeitung eingearbeitet sind. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe der in Bezug genommenen Publikation.

DIN 12036

Laborgeräte aus Glas — Enghals-Standflaschen mit Kegelschliff und Stopfen

DIN 12242-1

Laborgeräte aus Glas — Kegelschliffe für austauschbare Verbindungen — Maße, Toleranzen

DIN 12252

Laborgeräte aus Glas — Stopfen mit Kegelschliff

DIN 12680-2

Laborgeräte aus Glas — Messzylinder mit Hauptpunkte-Ringteilung

DIN 38402-12

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (Gruppe A) — Probenahme aus stehenden Gewässern (A 12)

DIN 38402-13

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (Gruppe A) — Probenahme aus Grundwasserleitern (A 13)

DIN 38402-14

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (Gruppe A) — Probenahme von Rohwasser und Trinkwasser (A 14)

DIN 38402-15

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (Gruppe A) — Probenahme aus Fließgewässern (A 15)

DIN 38402-51

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (Gruppe A) — Kalibrierung von Analyseverfahren, Auswertung von Analyseergebnissen und lineare Kalibrierfunktionen für die Bestimmung von Verfahrenskenngrößen (A 51)

DIN 38407-8 : 1995-10

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) — Teil 8: Bestimmung von sechs polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Wasser mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) mit Fluoreszenzdetektion (F 8)

DIN 38409-13

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H) — Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Trinkwasser (H 13-1 bis H 13-3)

DIN EN ISO 1042

Laborgeräte aus Glas — Messkolben (ISO 1042 : 1998); Deutsche Fassung EN ISO 1042 : 1999

- [1] Verordnung über Trinkwasser und über Wasser für Lebensmittelbetriebe (Trinkwasser-Verordnung — TrinkwV) vom 5. Dezember 1990 (BGBl. I, S. 760)
- [2] Verordnung über natürliches Mineralwasser, Quellwasser und Tafelwasser (Mineral- und Tafelwasser-Verordnung), BGBl. I, 1984, S. 1036–1045
- [3] 80/778/EWG Richtlinie des Rates der Europäischen Gemeinschaft über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch vom 15. 07. 1980 (Amtsblatt der EG Nr. 299/11 vom 30. 08. 1980)
- [4] World Health Organization „Guidelines for Drinking Water Quality“, Vol. 1 und 2, Genf 1984
- [5] Funk, W., Glück, V., Schuch, B., Donnevert, G.: Polynuclear Aromatic Hydrocarbons (PAH): Charge Transfer Chromatography and Fluorimetric Determination. J. Planar Chromatogr. 2, S. 28–32 (1989)
- [6] Funk, W., Donnevert, G., Schuch, B., Becker, J.: Quantitative HPTLC-determination of 6 polynuclear aromatic hydrocarbons (PAH) in water. J. Planar Chromatogr. 2, S. 317–320 (1989)

3 Grundlage des Verfahrens

Die PAK werden mit Cyclohexan aus der Wasserprobe extrahiert. Der Extrakt wird zur Trockne eingeeengt und der Rückstand in Lösemittel aufgenommen. Extrakte von Oberflächenwasser und anderen belasteten Wasserproben werden zuvor zur Abtrennung von Begleitstoffen an Kieselgel gereinigt. Die PAK werden durch Hochleistungs-Dünnschicht-Chromatographie (HPTLC) an geeigneten stationären Phasen getrennt und visuell bzw. durch in situ-Fluoreszenzmessung fluorimetrisch bei gleicher bzw. unterschiedlicher Wellenlängenkombination detektiert [5], [6].

4 Störungen

4.1 Störungen bei der Probenahme und der Extraktion

Probenahmegeräte müssen aus Werkstoffen bestehen, welche die Probe während der auftretenden Kontaktzeiten nicht verändern. Vorzugsweise werden nichtrostender Stahl und Glas eingesetzt. Materialien aus Kunststoff sollten bei der Probenahme möglichst nicht verwendet werden, da durch Adsorption an der Gefäßwand Verluste entstehen können.

Bei Einsatz automatischer Probenahmegeräte ist die Verwendung von Schläuchen in der Regel unumgänglich. Diese dürfen wegen Adsorptionseffekten nicht aus Gummi oder Silicon bestehen, müssen möglichst kurz sein und vor der Probenahme ausreichend lange oder kontinuierlich durchgespült werden.

Bei der Lagerung der Proben treten Verluste an PAK durch Adsorption an die Gefäßwandung auf. Das Ausmaß der Verluste ist abhängig von der Lagerzeit (siehe Abschnitt 8).

Bei der Extraktion der Probe dürfen Materialien aus Kunststoff nicht verwendet werden. Bei allen Verfahrensschritten ist darauf zu achten, dass die Probe vor direkter Sonneneinstrahlung geschützt ist. Durch länger anhaltende Lichteinstrahlung können PAK abgebaut werden.

4.2 Störungen bei der HPTLC

Substanzen, die fluoreszieren oder die Fluoreszenz unterdrücken und ähnliche chromatographische Eigenschaften wie die zu bestimmenden PAK haben, stören die Bestimmung. Diese Störungen können zu unvollständig aufgelösten Signalen führen und je nach Ausmaß die Richtigkeit und Präzision des Ergebnisses beeinflussen. Bei Peaküberlagerung ist eine Interpretation des Signals nicht möglich. Unsymmetrische und gegenüber den Referenzsubstanzen verbreiterte Peaks weisen auf diese Störungen hin. Durch Variation von Anregungs- und Emissionswellenlänge kann die Identität abgesichert werden (siehe Abschnitt 15).

5 Bezeichnung

5.1 Screening-Verfahren

Bezeichnung des Verfahrens zum qualitativen Nachweis von sechs polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Trink-, Mineral- und Tafelwasser sowie zur Unterscheidung zwischen belasteten und unbelasteten Wässern mittels Hochleistungs-Dünnschicht-Chromatographie (HPTLC) (F 7-1):

Verfahren DIN 38407 — F 7-1

5.2 Quantitatives Verfahren

Bezeichnung des Verfahrens zur quantitativen Bestimmung von sechs polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Trink-, Mineral- und Tafelwasser mittels Hochleistungs-Dünnschicht-Chromatographie (HPTLC) (F 7-2):

Verfahren DIN 38407 — F 7-2

6 Geräte

Die verwendeten Geräte müssen frei von PAK sein. Bei Glasgeräten ist hierzu eine Behandlung mit Wasser unter Zusatz eines Tensids und anschließendes Spülen mit Aceton üblicherweise ausreichend. Zusätzlich werden die nicht kalibrierten Glasgeräte bei 200 °C ausgeheizt.

- Enghals-Standflasche aus braunem Glas, Nennvolumen 1 000 ml, z. B. Standflasche DIN 12036 — E 1000-G, mit Glasstopfen NS 29/32, z. B. nach DIN 12252;
- Waage, Wägebereich bis etwa 2 000 g;
- Messzylinder, Nennvolumen 5 ml, 10 ml und 25 ml, z. B. Messzylinder DIN 12680 — MH 5.

ANMERKUNG 1: Anstelle von Messzylindern können auch Flaschenaufsatz-Dosiergeräte aus Glas/PTFE (Polytetrafluorethen) verwendet werden.

- Magnetrührstab, Länge etwa 40 mm, PTFE-ummantelt, aufbewahrt unter Cyclohexan;
- Mikroseparator, z. B. nach Bild 1;
- Magnetrührer;
- Erlenmeyerkolben, Nennvolumen 100 ml, mit Glasstopfen NS 29/32, z. B. nach DIN 12252;
- Rundfilter aus Borosilicatglas, z. B. 45 mm, bindemittelfrei;
- Glaswolle;
- Schlitzsiebnutsche, Siebplatte z. B. 48 mm;
- Reduzierkolben, Nennvolumen 50 ml, z. B. nach Bild 2;
- Zentrifugengläser mit Spitzboden, Nennvolumen etwa 50 ml (mit Schraubkappe mit PTFE-beschichteter Dichtung oder Normschliff mit Glasstopfen);
- Zentrifuge mit Rotor zur Aufnahme von Zentrifugengläsern mit einem Nennvolumen von etwa 50 ml;
- Vakuumbox mit Absperrhähnen zum Aufstecken von Kieselgel-Kartuschen;
- Kartuschen aus Polypropylen oder Glas, gefüllt mit 0,5 g Kieselgel (siehe 7.7);
ANMERKUNG 2: Fertigkartuschen sind im Handel erhältlich.
- Die Kartuschen vor ihrer Verwendung über aktiviertem Blaugel im Exsikkator lagern, um eine gleichmäßige Aktivität sicherzustellen;
- Pasteurpipetten;
- Glasgefäße zum Auffangen und Einengen der Eluate, z. B. Spitzzentrifugengläser, Nennvolumen 10 ml, mit Glasstopfen NS 14/23 oder Spitzkolben, Nennvolumen 10 ml;
- Vorrichtung zum Einengen der Extrakte, z. B. Rotationsverdampfer mit Vakuumkonstanthalter und thermostatisierbarem Wasserbad;
- Abblasvorrichtung, z. B. Stickstoff-Druckgasflasche mit Druckminderer und Nadelventil zur Feineinstellung;
- Schüttelgerät, geeignet zur Aufnahme von Reagenzgläsern;
- verschließbare Glasgefäße zum Aufbewahren des Extraktes;
- HPTLC-Fertigplatten Kieselgel 60 (HPTLC-KG60-Platten), coffeinimprägniert, mit Fluoreszenzindikator;

ANMERKUNG 3: HPTLC-KG60-Platten können auch selbst imprägniert werden.
Die HPTLC-Fertigplatte Kieselgel 60 wird mit einem mechanisierten Tauchgerät 4 s in eine Lösung von 4 g Coffein, gelöst in 96 g Dichlormethan, getaucht. Anschließend wird diese Platte 30 min bei 110 °C getrocknet und in einem Exsikkator bis zur Verwendung aufbewahrt.

Maße in mm
Grenzabmaße $\pm 0,5$ mm

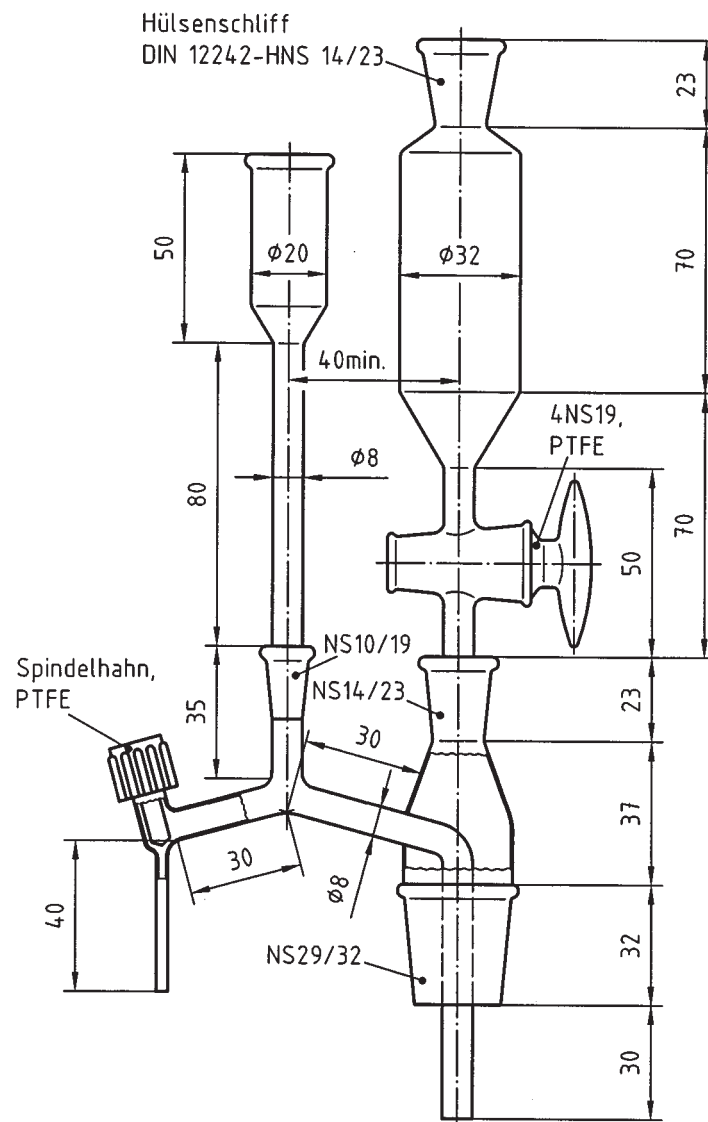


**Bild 1: Mikroseparator mit Kernschliff
DIN 12242 — KNS 29/32
zum Aufsetzen auf die Enghalsflasche
(Maße sind Ungefährwerte)**

Maße in mm
Grenzabmaße $\pm 0,5$ mm

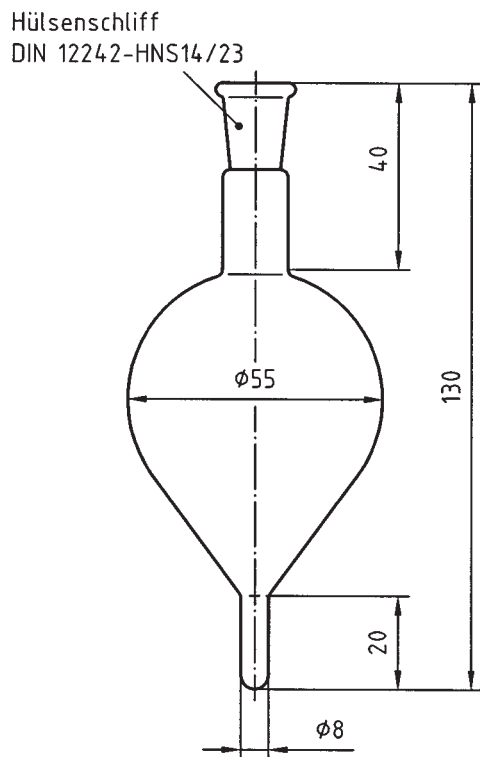


**Bild 2: Reduzierkolben mit zylindrischem Ansatz, Nennvolumen 50 ml
(Maße sind Ungefährwerte)**

Für quantitatives Arbeiten wird vor dem Auftragen der Proben die so vorbehandelte Platte durch Leerchromatographie bis zum oberen Plattenrand im Fließmittel gereinigt. Anschließend wird diese Platte 30 min bei 110 °C getrocknet und bis zur Verwendung in einem Exsikkator aufbewahrt.

- HPTLC-Fertigplatten Reversed Phase 18 (HPTLC-RP-18-Platten), mit Fluoreszenzindikator, gegebenenfalls mit Konzentrierungszone;
- Entwicklungskammer für geringen Fließmittel-Verbrauch, geeignet für die Spurenanalyse (Tank-Konfiguration oder horizontale Anordnung, wie z. B. Horizontal-kammer);
- mechanisiertes Volumendosier- und Auftragegerät zum punkt- oder strichförmigen Auftragen von Probenvolumina;
- mechanisiertes Tauchgerät;