

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 3)

DIN
38 409
Teil 13

German standard methods for the examination of water, waste water and sludge; general measures of effects and substances (group H); determination of polynuclear aromatic hydrocarbons (PAH) in drinking-water (H 13 – 1 to 3)
Méthodes normalisées allemandes pour l'analyse des eaux, des eaux résiduaires et des boues; détermination générale des effets et dosage des substances (groupe H); dosage des hydrocarbures polycycliques aromatiques (HPA) dans l'eau potable (H 13 – 1 à 3)

Diese Norm wurde gemeinsam mit der Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker aufgestellt (siehe Erläuterungen).

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

1 Allgemeine Angaben

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) wirken z. T. cancerogen. Sie kommen in fast allen Gewässern sowohl ungelöst, an Feststoffe (Sedimente, Schwebstoffe) adsorbiert, als auch in Wasser gelöst vor. Bei einer wirksamen physikalisch-chemischen Wasseraufbereitung können die Konzentrationen der PAK merklich herabgesetzt werden.

Trinkwasser ist nach Erlaß der Trinkwasser-Verordnung [1] gemäß Anlage 1 zu § 3 der Verordnung auf „polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe“ zu untersuchen. Dafür werden sechs gut nachweisbare, für die Gruppe der polycyclischen Aromaten repräsentative Einzelverbindungen nach Tabelle 1 bestimmt und diese als Summenkonzentration, berechnet als Kohlenstoff (C), in mmol/m³ bzw. in mg/l angegeben. Eine Differenzierung zwischen ungelösten und gelösten PAK, die bei der Analyse von Oberflächenwasser oder Abwasser erwünscht sein kann, erfolgt bei der Trinkwasseranalyse nicht. Im einzelnen handelt es sich um fluoreszierende, im UV-Licht sichtbare Substanzen.

Als Summe der sechs PAK sind in der Regel im Grundwasser Massenkonzentrationen von 0,01 bis 0,05 µg/l, im Oberflächenwasser bis 1 µg/l und im Abwasser bis 100 µg/l zu erwarten. Für Trinkwasser setzt die genannte Trinkwasser-Verordnung den Summengrenzwert von 0,02 mmol/m³, entsprechend 0,25 µg/l fest; alle Werte sind auf Kohlenstoff (C) bezogen.

Fortsetzung Seite 2 bis 16

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

Nachdruck, auch auszugsweise, nur mit Genehmigung des DIN Deutsches Institut für Normung e. V., Berlin, gestattet.

Tabelle 1. **Benennung und Struktur der zu bestimmenden sechs polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe *)**

Benennung, Formel, molare Masse	Struktur	Benennung, Formel, molare Masse	Struktur
Fluoranthren $C_{16}H_{10}$, $M = 202,16 \text{ g/mol}$		Benzo(a)pyren [3,4-Benzpyren] $C_{20}H_{12}$, $M = 252,32 \text{ g/mol}$	
Benzo(b)fluoranthren [3,4-Benzfluoranthren] $C_{20}H_{12}$, $M = 252,32 \text{ g/mol}$		Benzo(ghi)perylene [1,12-Benzperylene] $C_{22}H_{12}$, $M = 276,34 \text{ g/mol}$	
Benzo(k)fluoranthren [11,12-Benzfluoranthren] $C_{20}H_{12}$, $M = 252,32 \text{ g/mol}$		Indeno (1, 2, 3-cd)pyren [2,3-o-Phenylenpyren] $C_{22}H_{12}$, $M = 276,34 \text{ g/mol}$	

nach IUPAC-Regel; alte Bezeichnung in Klammern

2 Nachweis von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK)

2.1 Bezeichnung

Bezeichnung des Verfahrens zum qualitativen Nachweis von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Trinkwasser mittels zweidimensionaler Dünnschicht-Chromatographie (H 13 – 1):

Verfahren DIN 38 409 – H 13 – 1

2.2 Durchführung

Nach Extraktion der PAK mit Cyclohexan aus der Wasserprobe und weiterer Anreicherung erfolgen Nachweis und Bestimmung der sechs Verbindungen mittels zweidimensionaler Dünnschicht-Chromatographie (siehe Abschnitt 3.6.2).

Unter einer UV-Lampe werden die einzelnen Flecken sichtbar (siehe Bild 3). Aufgrund ihrer charakteristischen Färbung sowie ihrer Lage zueinander können die Einzelsubstanzen durch Vergleich mit einem Testchromatogramm einer Standardmischung identifiziert werden.

*) Die aufgeführten sechs PAK entsprechen denjenigen, die in der Richtlinie des Rates über die Qualität von Wasser für menschlichen Gebrauch vom 15. 07. 1980 (Amtsblatt der EG, Nr L 229/11), aufgeführt sind.

2.3 Auswertung

Die auf der Dünnschicht-Chromatographie-Platte (DC-Platte) erhaltenen Flecken werden aufgrund ihrer Fluoreszenzfarben im UV-Licht ($\lambda = 366 \text{ nm}$) und ihrer R_F -Werte bzw. nach ihrer Lage zueinander anhand der Vergleichs-chromatogramme identifiziert ¹⁾. Eine Ermittlung der substanzspezifischen Spektren der einzelnen Flecken erübrigt sich.

Eine Identifizierung von zusätzlich auftretenden Flecken ist mit diesem Verfahren nicht möglich. Der qualitative Nachweis kann in manchen Fällen gestört sein, falls zu viele NebenkompONENTEN gefunden werden.

3 Auswahltest zur Unterscheidung zwischen belasteten und unbelasteten Wässern

3.1 Anwendungsbereich

Das Verfahren eignet sich zur schnellen Auswahl von Wasserproben, die nach der Trinkwasser-Verordnung auf die in der Tabelle 1 genannten sechs PAK zu untersuchen sind.

Es ist eine Voruntersuchung, mit der diejenigen Proben ausgeschaltet werden können, die mit weniger als 20% des in der genannten Verordnung angegebenen Grenzwertes der PAK (PAK-Gesamtgehalt 30 bis 50 ng/l) belastet sind. Bei einer höheren Massenkonzentration an polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen muß die quantitative Untersuchung mittels zweidimensionaler Dünnschicht-Chromatographie nach Abschnitt 4 durchgeführt werden.

3.2 Störungen

Extrakte bzw. Konzentrate, die eine braungelbe, braune oder schwärzliche Farbe zeigen und Begleitstoffe enthalten, die sich als sichtbare braungelbe Schlieren im Chromatogramm erkennbar machen, müssen nach Abschnitt 4 unter Verwendung einer säulenchromatographischen Vorreinigung untersucht werden.

3.3 Bezeichnung

Bezeichnung des Verfahrens zur Unterscheidung zwischen belasteten und unbelasteten Wässern mittels eindimensionaler Hochleistungs-Dünnschicht-Chromatographie (H 13 – 2):

Verfahren DIN 38 409 – H 13 – 2

3.4 Geräte

- Mikroseparator (Bild 1)
- Meßkolben, mit Kegelhülse und Stopfen NS 14/23, Nennvolumen 250 ml, z. B. Meßkolben DIN 12 664 – MS A 250
- Meßpipette, Nennvolumen 1 ml, z. B. Pipette DIN 12 697 – MPAS 1-001

¹⁾ R_F -Wert ist das Verhältnis von der Laufstrecke der Substanz zu der Laufstrecke der Front des Laufmittels. Näheres siehe in DIN 53 622 Teil 1.

Maße in mm

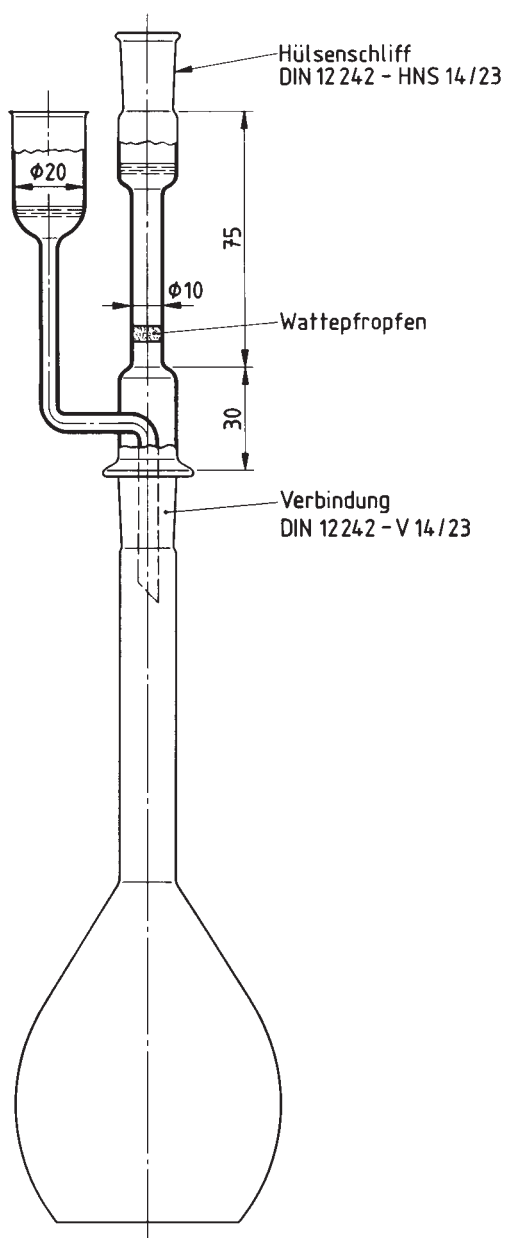


Bild 1. Mikroseparator mit einem Kegelkern NS 14/23, aufgesetzt auf einen Meßkolben

- kurzes Reagenzglas, Nennvolumen 10 ml, z. B. Reagenzglas DIN 12 395 – 16
- Stickstoff-Druckgasflasche mit einem Druckminderer für Stickstoff, für feine Einstellung, z. B. mit Hinterdruckanzeige 8 bar nach DIN 8546
- Präzisionsspritze, Nennvolumen 10 µl, oder Vollpipette z. B. Pipette DIN 12 687 – VP 1 – 10 oder Kolbenhubpipette nach DIN 12 650 Teil 2
- DC-Platten für Hochleistungs-Dünnschicht-Chromatographie (HPDC), RP 18, ohne Fluoreszenzindikator, 100 mm × 200 mm, mit Konzentrierungszone 25 mm × 200 mm
- Trennkammer, mit Schliffdeckel; zu empfehlen sind solche mit Rillen für 5 Platten, 220 mm × 100 mm × 220 mm
- UV-Lampe, $\lambda = 366 \text{ nm}$

3.5 Chemikalien

- Cyclohexan, C_6H_{12} , zur Analyse, fluoreszenzfrei
- Polycyclen-Standardlösung ²⁾
- Acetonitril, CH_3CN , zur Analyse
- Dichlormethan, CH_2Cl_2 , zur Analyse

3.6 Durchführung

3.6.1 Extraktion

250 ml der Wasserprobe werden in den Meßkolben gefüllt, mit 1 ml Cyclohexan versetzt und 5 Minuten intensiv von Hand geschüttelt (oder mit einem Magnetrührer mit hoher Drehzahl gerührt). Nachdem die Lösung 10 Minuten lang gestanden hat, hat sich eine klare Cyclohexanschicht über dem Wasser abgesetzt. Der Stopfen wird gegen den Mikroseparator ausgewechselt. Das seitliche, mit einem trichterförmigen Aufsatz versehene Rohr des Mikroseparator wird so lange mit destilliertem Wasser gefüllt, bis die Cyclohexanphase im anderen Steigrohr so weit angestiegen ist, daß diese mit der Meßpipette entnommen werden kann.

3.6.2 Dünnschicht-Chromatographie

0,5 ml der Cyclohexanphase werden aus dem Steigrohr des Mikroseparator in ein Reagenzglas pipettiert. Das Lösungsmittel wird bis auf einen kleinen Tropfen (etwa 10 bis 50 µl) durch Überleiten von Stickstoff eingengt; der Rückstand wird mittels einer Präzisionsspritze punktförmig (Flecken-Durchmesser höchstens 5 mm) auf die Konzentrierungszone der DC-Platte (siehe Bild 2) aufgetragen. Anschließend wird das Reagenzglas mit etwa 20 µl Cyclohexan nachgespült und die Lösung auf den gleichen Punkt aufgetragen. Auf einer DC-Platte können 8 Proben analysiert werden. Dabei sollten zwei Vergleichslösungen mitlaufen, die 12 bzw. 3 ng Gesamt-PAK (entsprechend 6 bzw. 1,5 µl der im Volumenverhältnis 1 : 10 mit Cyclohexan verdünnten

²⁾ Wegen der Gefährlichkeit ist jeder Hautkontakt zu vermeiden. Lieferfirmen auf Anfrage beim NAW (Adresse siehe Erläuterungen)