

	Wasserbeschaffenheit Bestimmung von Parathion, Parathion-methyl und einigen anderen Organophosphor-Verbindungen in Wasser mittels Dichlormethan-Extraktion und gaschromatographischer Analyse Deutsche Fassung EN 12918 : 1999	DIN EN 12918
--	---	--

ICS 13.060.50

Water quality — Determination of parathion, parathion-methyl and some other organophosphorus compounds in water by dichloromethane extraction and gas chromatographic analysis; German version EN 12918 : 1999

Qualité de l'eau — Dosage du parathion, méthyl-parathion et certains autres composés organophosphorés dans les eaux après extraction avec dichlorométhane et analyse par spectrométrie en phase gazeuse; Version allemande EN 12918 : 1999

Die Europäische Norm EN 12918 : 1999 hat den Status einer Deutschen Norm.

Diese Norm ist Bestandteil der Reihe

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Gemeinsam erfaßbare Stoffgruppen (Gruppe F)

und beschreibt das Verfahren

Bestimmung von Parathion, Parathion-methyl und einigen anderen Organophosphor-Verbindungen in Wasser mittels Dichlormethan-Extraktion und gaschromatographischer Analyse (F 24)

Nationales Vorwort

Die Europäische Norm EN 12918, die vom CEN/TC 230 „Wasseranalytik“ (Sekretariat: DIN) erarbeitet wurde, wurde vom CEN aufgrund der Ergebnisse der formellen Abstimmung angenommen.

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 von zusätzlichen Randbedingungen erforderlich ist.

Die als DIN-Normen veröffentlichten Einheitsverfahren sind beim Beuth Verlag einzeln oder zusammengefaßt erhältlich. Außerdem werden die genormten Einheitsverfahren in der Loseblatt-Sammlung „Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung“ gemeinsam vom Beuth Verlag GmbH und von dem Wiley-VCH Verlag publiziert. Die für das Wasserhaushaltsgesetz (WHG) und für das Abwasserabgabengesetz (AbwAG) relevanten Einheitsverfahren sind zusammen mit dem WHG und allen bisher erschienenen Abwasserverwaltungsvorschriften als DIN-Taschenbuch (DIN-TAB 230) herausgegeben worden.

Fortsetzung Seite 2 und 3
und 30 Seiten EN

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

Normen oder Norm-Entwürfe mit dem Gruppentitel

„Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung“
sind in folgende Gebiete (Haupttitel) aufgeteilt:

Allgemeine Angaben (Gruppe A)	(DIN 38402)
Sensorische Verfahren (Gruppe B)	(DIN 38403)
Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C)	(DIN 38404)
Anionen (Gruppe D)	(DIN 38405)
Kationen (Gruppe E)	(DIN 38406)
Gemeinsam erfaßbare Stoffgruppen (Gruppe F)	(DIN 38407)
Gasförmige Bestandteile (Gruppe G)	(DIN 38408)
Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H)	(DIN 38409)
Biologisch-ökologische Gewässeruntersuchung (Gruppe M)	(DIN 38410)
Mikrobiologische Verfahren (Gruppe K)	(DIN 38411)
Testverfahren mit Wasserorganismen (Gruppe L)	(DIN 38412)
Einzelkomponenten (Gruppe P)	(DIN 38413)
Schlamm und Sedimente (Gruppe S)	(DIN 38414)
Suborganismische Testverfahren (Gruppe T)	(DIN 38415)

Außer den in der Reihe DIN 38402 bis DIN 38415 genormten Untersuchungsverfahren liegen eine Reihe Europäischer und Internationaler Normen als DIN-EN-, DIN-EN-ISO- und DIN-ISO-Normen vor, die ebenfalls Bestandteil der „Deutschen Einheitsverfahren“ sind.

Über die bisher erschienenen Teile dieser Normen gibt die Geschäftsstelle des Normenausschusses Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Telefon (0 30) 26 01 – 25 49, oder der Beuth Verlag GmbH, Burggrafenstraße 6, 10787 Berlin, Postanschrift 10772 Berlin, Auskunft.

Für die im Abschnitt 2 zitierten Internationalen Normen wird im folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen hingewiesen:

ISO 5667-5	siehe DIN 38402-14
ISO 5667-6	siehe DIN 38402-15
ISO 5667-8	siehe DIN V 38402-17
ISO 5667-9	siehe DIN 38402-16
ISO 5667-10	siehe DIN 38402-11
ISO 5667-11	siehe DIN 38402-13

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN 38402-11

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (Gruppe A) — Teil 11: Probenahme von Abwasser (A 11)

DIN 38402-13

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

DIN 38402-14

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

DIN 38402-15

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

DIN 38402-16

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (Gruppe A) — Teil 16: Probenahme aus dem Meer (A 16)

DIN V 38402-17

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (Gruppe A) — Teil 17: Probenahme von fallenden, nassen Niederschlägen in flüssigem Aggregatzustand (A 17)

— Leerseite —

Deutsche Fassung

Wasserbeschaffenheit

**Bestimmung von Parathion, Parathion-methyl und einigen anderen
Organophosphor-Verbindungen in Wasser mittels Dichlormethan-
Extraktion und gaschromatographischer Analyse**

Water quality — Determination of parathion, parathion-methyl and some other organophosphorus compounds in water by dichloromethane extraction and gas chromatographic analysis

Qualité de l'eau — Dosage du parathion, méthyl-parathion et certains autres composés organophosphorés dans les eaux après extraction avec dichlorométhane et analyse par spectrométrie en phase gazeuse

Diese Europäische Norm wurde von CEN am 23. Juli 1999 angenommen.

Die CEN-Mitglieder sind gehalten, die CEN/CENELEC-Geschäftsordnung zu erfüllen, in der die Bedingungen festgelegt sind, unter denen dieser Europäischen Norm ohne jede Änderung der Status einer nationalen Norm zu geben ist.

Auf dem letzten Stand befindliche Listen dieser nationalen Normen mit ihren bibliographischen Angaben sind beim Zentralsekretariat oder bei jedem CEN-Mitglied auf Anfrage erhältlich.

Diese Europäische Norm besteht in drei offiziellen Fassungen (Deutsch, Englisch, Französisch). Eine Fassung in einer anderen Sprache, die von einem CEN-Mitglied in eigener Verantwortung durch Übersetzung in seine Landessprache gemacht und dem Zentralsekretariat mitgeteilt worden ist, hat den gleichen Status wie die offiziellen Fassungen.

CEN-Mitglieder sind die nationalen Normungsinstitute von Belgien, Dänemark, Deutschland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Luxemburg, Niederlande, Norwegen, Österreich, Portugal, Schweden, Schweiz, Spanien, der Tschechischen Republik und dem Vereinigten Königreich.



EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG
European Committee for Standardization
Comité Européen de Normalisation

Zentralsekretariat: rue de Stassart 36, B-1050 Brüssel

Vorwort

Diese Europäische Norm wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 230 „Wasseranalytik“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom DIN gehalten wird.

Diese Europäische Norm muß den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis Februar 2000, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Februar 2000 zurückgezogen werden.

Entsprechend der CEN/CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen: Belgien, Dänemark, Deutschland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Luxemburg, Niederlande, Norwegen, Österreich, Portugal, Schweden, Schweiz, Spanien, die Tschechische Republik und das Vereinigte Königreich.

Anhänge, die mit „informativ“ bezeichnet werden, sind nur zur Information angegeben. In dieser Norm sind die Anhänge A, B und C informativ.

1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm legt ein Verfahren zur Bestimmung von Parathion, Parathion-methyl und einigen anderen Organophosphorverbindungen in Trink-, Oberflächen- und Abwasser nach Extraktion und Gaschromatographie (GC) fest. Diese Norm kann auch zur Bestimmung anderer organischer Verbindungen geeignet sein.

Der Anwendungsbereich hängt von der zu bestimmenden Substanz und der Herkunft des Wassers ab und beträgt üblicherweise bis zu 1 µg/l mit einer unteren Angabegrenze von 0,01 µg/l für Trinkwasser bei einem Extraktionsverhältnis von 1 000 : 1.

Die Extraktionsausbeute beträgt üblicherweise < 100 %. Der zufällige Fehler variiert mit der Extraktionsausbeute der zu bestimmenden Substanz, der Wassermatrix und dem angewendeten Verfahren.

Anhang A enthält eine Liste von Organophosphorverbindungen und ihre Wiederfindungsraten.

2 Normative Verweisungen

Diese Europäische 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 Europäischen Norm, falls sie durch Änderung oder Überarbeitung eingearbeitet sind. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe der in Bezug genommenen Publikation.

EN 1528-3 : 1996

Fettreiche Lebensmittel — Bestimmung von Pestiziden und polychlorierten Biphenylen (PCB) — Teil 3: Reinigungsverfahren

ENV ISO 13530

Wasserbeschaffenheit — Richtlinie zur analytischen Qualitätssicherung in der Wasseranalytik (ISO/TR 13530 : 1997)

EN 25667-1

Wasserbeschaffenheit — Probenahme — Teil 1: Anleitung zur Aufstellung von Probenahmeprogrammen (ISO 5667-1 : 1980)

EN 25667-2

Wasserbeschaffenheit — Probenahme — Teil 2: Anleitung zur Probenahmetechnik (ISO 5667-2 : 1991)

ISO 5667-5

Water quality — Sampling — Part 5: Guidance on sampling of drinking water and water used for food and beverage processing

ISO 5667-6

Water quality — Sampling — Part 6: Guidance on sampling of rivers and streams

ISO 5667-8

Water quality — Sampling — Part 8: Guidance on sampling of wet deposition

ISO 5667-9

Water quality — Sampling — Part 9: Guidance on sampling from marine waters

ISO 5667-10

Water quality — Sampling — Part 10: Guidance on sampling from waste waters

ISO 5667-11

Water quality — Sampling — Part 11: Guidance on sampling from groundwaters

3 Grundlagen des Verfahrens

Die Organophosphorverbindungen werden mit Dichlormethan extrahiert.

Die getrockneten Extrakte werden auf ein geeignetes Volumen eingeeengt, bevor sie zur Quantifizierung in einen Gaschromatographen eingespritzt werden.

4 Störungen

Oberflächenaktive Stoffe, Emulgatoren, Chelatbildner und Lösemittel können den Extraktionsschritt stören.

Suspendierte Stoffe im Wasser können die Wiederfindung herabsetzen.

Andere flüssige Phasen in der Probe (z. B. Mineralöle, Kohlenwasserstoffe, emulgierte Fette und Wachse) können die Probenahme, die Extraktion und die Anreicherung beeinflussen. In diesen Fällen ist die Untersuchung auf die wäßrige Phase beschränkt, und der Anteil in der nichtwäßrigen Phase wird gesondert angegeben.

5 Reagenzien

5.1 Allgemeines

Alle Reagenzien müssen von ausreichender Reinheit sein, so daß sie bei der gaschromatographischen Untersuchung der Extrakte keine störenden Peaks zeigen. Dies muß für jede Charge eines verwendeten Materials sichergestellt werden, indem Blindwerte untersucht werden. Die Reagenzien müssen in Glasbehältern aufbewahrt werden.

Alle unter Kühlung aufbewahrten Lösungen müssen vor ihrer Verwendung auf Raumtemperatur gebracht werden.

5.2 Standardlösungen von Organophosphorverbindungen

WARNHINWEIS: Einige Organophosphor-Pestizide sind sehr toxisch. Bei der Herstellung der Stammlösung muß entsprechend vorsichtig vorgegangen werden. Hautkontakt, Verschlucken und Einatmen muß vermieden werden.

5.2.1 Stammlösungen

Stammlösungen durch Auflösen reiner oder zertifizierter Substanzen in Aceton herstellen. Eine Konzentration von 50 mg in 100 ml ist geeignet. Wenn vom Hersteller nicht anders angegeben, oder wenn Stabilitätsuntersuchungen nichts anderes ergeben haben, die Lösungen bei $\leq -18^{\circ}\text{C}$ unter Lichtausschluß aufbewahren. Die Konzentration und die Identität vor dem Einsatz prüfen.

ANMERKUNG: Bei dieser tiefen Temperatur können die Septen härten, was zu Verlusten führen kann.

5.2.2 Zwischenstandardlösungen

Diese durch geeignete Verdünnung der Stammlösungen (5.2.1) mit Aceton herstellen. Eine Konzentration von 10 mg in 100 ml ist geeignet. Die Lösungen bei 4°C lichtgeschützt aufbewahren. Die Konzentration und die Identität vor dem Einsatz prüfen.

5.2.3 Standardlösungen

Diese durch geeignete Verdünnung der Zwischenstandardlösungen (5.2) mit dem Lösemittel, das zur Einspritzung verwendet wird, herstellen. Eine Konzentration von $1\text{ }\mu\text{g je 100 ml}$ bis $100\text{ }\mu\text{g je 100 ml}$ ist geeignet.

ANMERKUNG 1: Um die Chromatographie und die Detektion nicht zu stören, sollte die Konzentration an Aceton $\leq 1\%$ des Injektionslösemittels betragen.

Die Lösungen bei 4°C lichtgeschützt aufbewahren. Wenn vom Hersteller nicht anders angegeben oder Stabilitätsuntersuchungen nichts anderes ergeben haben, sind die Lösungen eine Woche haltbar. Die Konzentration und die Identität vor dem Einsatz prüfen.

ANMERKUNG 2: Lösungen dieser Konzentration werden leichter durch Licht abgebaut, und die Adsorption an den Gefäßwänden ist von größerer Bedeutung.

5.3 Gase

5.3.1 Stickstoff, N_2 , frei von störenden Substanzen, zum Trocknen und Einengen.

5.3.2 Gase für die Gaschromatographie, einschließlich Luft, Wasserstoff H_2 , Stickstoff N_2 und Helium He . Ihre Reinheit muß den Anforderungen des Geräteherstellers entsprechen.

5.4 Wasser, H_2O , frei von Störungen.

5.5 Propan-2-on (Aceton), C_2H_6O .

5.6 Salzsäure, $c(HCl) = 0,1 \text{ mol/L}$.

5.7 Natriumhydroxid-Lösung, $c(NaOH) = 0,1 \text{ mol/L}$.

5.8 Dichlormethan, CH_2Cl_2 .

5.9 Methanol, CH_3OH .

5.10 2,2,4-Trimethylpentan, Isooctan, C_8H_{18} .

5.11 Natriumsulfat, Na_2SO_4 , wasserfrei, granuliert, neutral. Das Salz in einem Muffelofen $4 \text{ h} \pm 30 \text{ min}$ auf $(500 \pm 20)^\circ\text{C}$ erhitzen. Abkühlen lassen und in einem Exsikkator aufbewahren.

ANMERKUNG: Einige Chargen Natriumsulfat sind alkalisch. In diesem Fall sollte das Salz vor dem Erhitzen mit Methanol, das 0,5 ml konzentrierte Salzsäure je Liter enthält, gewaschen und auf dem Dampfbad getrocknet werden.

5.12 Siedesteine, mit Aceton oder Dichlormethan gewaschen.

5.13 Natriumchlorid, $NaCl$, wasserfrei, granuliert, neutral. Das Salz $4 \text{ h} \pm 30 \text{ min}$ bei $(500 \pm 20)^\circ\text{C}$ glühen. Abkühlen lassen und im Exsikkator aufbewahren.

6 Geräte

6.1 Allgemeines

Die Glasgeräte müssen sauber, trocken und fettfrei sein.

ANMERKUNG: Es ist zweckmäßig, die Glasgeräte vor der Verwendung mit Aceton zu spülen, da hierdurch mögliche Verunreinigungen beseitigt werden können.

6.2 Probenahmeflaschen, aus Glas, Volumen 1 l bis 5 l, mit Glasstopfen oder mit Polytetrafluorethen (PTFE) ummantelten Stopfen. Aus jeder Flaschencharge eine zufällig ausgewählte Flasche vor der Verwendung durch eine Blindwertuntersuchung auf die Abwesenheit störender Verunreinigungen prüfen.

6.3 Meßkolben, aus Glas.

6.4 Kapillargaschromatograph, ausgerüstet mit einem Injektorsystem, das die Zersetzung der Probe limitiert (on-column-Injektor oder Injektor mit temperaturprogrammierbarem Verdampfer), Detektor (Flammenphotometer, Stickstoff-Phosphor-Detektor, Massenspektrometer, Atomemissionsdetektor oder Elektro-neneinfangdetektor) und Registriereinheit (Integrator, Rechner usw.).

6.5 Kapillarsäulen, mindestens 2 Säulen mit stationären Phasen verschiedener Polarität. Im Anhang C werden Beispiele für Chromatographiebedingungen und die entsprechenden Gaschromatogramme angegeben. Wird ein Massenspektrometer als Detektor verwendet, ist üblicherweise eine Kapillarsäule ausreichend.

6.6 Meßgefäß aus Glas, Volumen mindestens 10 ml, graduiert auf 0,1 ml, mit Glas- oder PTFE-Stopfen.

6.7 Vorrichtung zur Konzentrierung, Kuderna-Danish-Evaporator oder Rotations- oder Hochgeschwindigkeits-Verdampfer mit Stickstoff, Stickstoff-Ausblasapparatur, Dampf- oder Wasserbad.

6.8 Scheidetrichter aus Glas, Volumen 1 l bis 5 l, mit fettfreiem Glas- oder PTFE-Hahn.

6.9 Trockensäulen, Glassäulen zum Trocknen der Extrakte mit Natriumsulfat (5.11) (z. B. eine Säule, Länge etwa 130 mm, innerer Durchmesser 5 mm bis 6 mm, mit einem Vorratsgefäß oben und einem Auslaß unten. Der Auslaß muß mit einem mit Aceton gewaschenen Watte- oder Glaswattestopfen lose verschlossen sein; die Säule muß zur Hälfte mit Natriumsulfat gefüllt sein).

6.10 Muffelofen, einstellbar auf $(500 \pm 20)^\circ\text{C}$.

6.11 Schüttelmaschine

7 Probenahme und Probenkonservierung

Einige Organophosphorverbindungen können in wäßriger Umgebung sehr schnell zersetzt werden; daher, wenn experimentelle Stabilitätsuntersuchungen keine anderen Hinweise geben, die Probe innerhalb eines Tages nach der

Probenahme extrahieren. Wird die Extraktion über einen Tag hinaus verschoben, muß die Zeitspanne zwischen Probenahme und Extraktion im Untersuchungsbericht angegeben werden.

Zur Anleitung bezüglich der Probenahme wird auf EN 25667 Teile 1 und 2 sowie auf ISO 5667 Teile 5, 6, 8, 9, 10 und 11 verwiesen.

Die Flaschen vollständig mit der Wasserprobe füllen und verschließen.

Bei der Probenahme darauf achten, daß die Probe nicht durch Fremdstoffe verunreinigt wird und daß keine Verluste an den zu bestimmenden Stoffen auftreten. Das ist vor allem wichtig, wenn im Probenahmegerät Kunststoffschläuche verwendet werden. Wenn nötig, muß durch Kontrolluntersuchungen sichergestellt werden, daß keine Verluste durch Adsorption auftreten.

Vorzugsweise Teile aus Glas und nichtrostendem Stahl verwenden.

Den pH-Wert messen. Wenn nötig, den pH-Wert sofort nach der Probenahme mit Salzsäure (5.6) oder Natriumhydroxid-Lösung (5.7) auf 3,5 bis 4,5 einstellen. Wird der pH-Wert zum Zeitpunkt der Probenahme nicht kontrolliert, muß dies im Analysenbericht angegeben werden. Das Volumen der Säure bzw. Lauge notieren.

ANMERKUNG: Einige Organophosphorverbindungen können unter alkalischen Bedingungen hydrolysiert werden. Dies ist am Beispiel des Dimethoats festgestellt worden.

Den Flaschenhals und den Stopfen der Probenahmeflasche mit Aluminiumfolie abdecken, um Kontamination zu vermeiden.

Die Probe zur Vermeidung von Zersetzung dunkel transportieren. Wenn eine Aufbewahrung notwendig ist, die Probe bei 4°C unter Vermeidung von Zersetzung lagern.

8 Durchführung

8.1 Allgemeines

In Abhängigkeit von der Probenmatrix können unterschiedliche Wiederfindungen und Reproduzierbarkeiten erhalten werden. Die Ausbeuten prüfen und die Anzahl der Extraktionsschritte kontrollieren, um zufriedenstellende Ausbeuten zu erhalten; sie betragen $\geq 60\%$ (siehe 8.6) und müssen vom Laboratorium bestimmt werden. Mindestens zwei Extraktionsschritte vornehmen.

ANMERKUNG: Das Volumen der extrahierten Wasserprobe hängt von der zu erreichenden Nachweisgrenze ab. Üblicherweise wird ein Probenvolumen von 1 l und ein Extraktvolumen von 1 ml verwendet. Die Matrix, die Empfindlichkeit des Detektors und das Extrakt-Endvolumen beeinflussen die Nachweisgrenze.

8.2 Extraktion

Durch Schütteln der Flasche den Inhalt homogenisieren.

Ein abgemessenes Volumen der Wasserprobe, üblicherweise 1 l, in einen Scheidetrichter geben.