

DIN EN 16691



ICS 13.060.50

**Wasserbeschaffenheit –
Bestimmung von ausgewählten polycyclischen aromatischen
Kohlenwasserstoffen (PAK) in Gesamtwasserproben –
Verfahren mittels Festphasenextraktion (SPE) mit SPE-Disks in
Verbindung mit Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS);
Deutsche Fassung EN 16691:2015**

Water quality –

Determination of selected polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in whole water samples –
Method using solid phase extraction (SPE) with SPE-disks combined with
gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS);
German version EN 16691:2015

Qualite de l'eau –

Dosage des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) selectionnés dans des
échantillons d'eau totale –
Méthode par extraction en phase solide (SPE) avec disques SPE, avec couplage
chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (CG-SM);
Version allemande EN 16691:2015

Gesamtumfang 33 Seiten

DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (EN 16691:2015) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 230 „Wasseranalytik“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom DIN (Deutschland) gehalten wird.

Das zuständige deutsche Gremium ist der Unterausschuss NA 119-01-03-02 UA „Organische Verbindungen“ des Arbeitsausschusses NA 119-01-03 AA „Wasseruntersuchung“ im DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW).

Bezeichnung des Verfahrens:

Bestimmung von ausgewählten polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Gesamtwasserproben — Verfahren mittels Festphasenextraktion (SPE) mit SPE-Disks in Verbindung mit Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS):

Verfahren DIN EN 16691 — F 50

Diese Norm wurde unter dem Mandat M/424 erarbeitet, das die Europäische Kommission dem Europäischen Komitee für Normung (CEN) erteilt hat, um genormte Verfahren zur Unterstützung der EU-Wasserrahmenrichtlinie (2000/60/EG) zu entwickeln oder zu verbessern. Das in dieser Norm festgelegte Verfahren unterstützt die im Anhang X der Wasserrahmenrichtlinie festgelegten Anforderungen.

Zur Verwendung von Dichlormethan als Lösemittel (siehe 8.1.2 und 8.1.3)

Bei der Erarbeitung dieser Europäischen Norm wurden die Möglichkeiten zum Verzicht auf Dichlormethan als Lösemittel zur Extraktion beraten. Bei der Entwicklung des Verfahrens zeigten die durchgeführten Robustheitsuntersuchungen jedoch die besten Ergebnisse bei der Verwendung von Dichlormethan als Extraktionsmittel, so dass das Verfahren mit diesem Lösemittel in einem internationalen Ringversuch validiert wurde.

Der deutsche Einspruch zu dem europäischen Norm-Entwurf beinhaltete auch den Hinweis auf gesundheits- und umweltgefährdende Wirkungen von Dichlormethan. Andere Lösemittel zur Extraktion und Konditionierung der SPE-Disks wurden daraufhin zusätzlich in die Liste der Reagenzien aufgenommen (siehe 5.4). Bei der Beschreibung der Durchführung der Konditionierung und Extraktion im Abschnitt 8 wird jedoch nicht ausreichend deutlich, dass auch die Verwendung anderer Lösemittel als Dichlormethan bei der Extraktion (z. B. nach den Verfahren Werres et al. und Erger et al., siehe Nationaler Anhang NA Literaturhinweise) zu vergleichbaren Analyseergebnissen führt. Grundsätzlich ermöglicht das Verfahren den Einsatz alternativer Extraktionsmethoden, sofern das Labor die Eignung der eingesetzten Methode nachweisen kann (Anforderungen siehe Abschnitt 11). Die entsprechende Öffnung des Verfahrens ist in 5.4 und Abschnitt 14 enthalten.

Für die in diesem Dokument zitierten Internationalen Normen wird im Folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen hingewiesen:

ISO 5725-2	siehe	DIN ISO 5725-2
ISO 28540	siehe	DIN ISO 28540

Es ist erforderlich, bei den Untersuchungen nach dieser Norm Fachleute oder Facheinrichtungen einzuschalten und bestehende Sicherheitsvorschriften zu beachten.

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

Die vorliegende Norm enthält das vom DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW) und von der Wasserchemischen Gesellschaft – eine Fachgruppe in der Gesellschaft Deutscher Chemiker – gemeinsam erarbeitete Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung:

Bestimmung von ausgewählten polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in
Gesamtwasserproben — Verfahren mittels Festphasenextraktion (SPE) mit SPE-Disks in Verbindung mit
Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) (F 50).

Die als DIN-Normen veröffentlichten Deutschen Einheitsverfahren sind bei der Beuth Verlag GmbH einzeln oder zusammengefasst erhältlich. Außerdem werden die genormten Deutschen Einheitsverfahren in der Loseblattsammlung „Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung“ gemeinsam von der Beuth Verlag GmbH und der Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA publiziert.

Normen oder Norm-Entwürfe mit dem Gruppentitel „*Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung*“ sind in folgende Gebiete (Haupttitel) aufgeteilt:

Allgemeine Angaben (Gruppe A)

Sensorische Verfahren (Gruppe B)

Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C)

Anionen (Gruppe D)

Kationen (Gruppe E)

Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F)

Gasförmige Bestandteile (Gruppe G)

Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H)

Mikrobiologische Verfahren (Gruppe K)

Testverfahren mit Wasserorganismen (Gruppe L)

Biologisch-ökologische Gewässeruntersuchung (Gruppe M)

Einzelkomponenten (Gruppe P)

Schlamm und Sedimente (Gruppe S)

Suborganismische Testverfahren (Gruppe T)

Über die bisher erschienenen Teile dieser Normen gibt die Geschäftsstelle des Normenausschusses Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Telefon 030 2601-2448, oder die Beuth Verlag GmbH, 10772 Berlin (Hausanschrift: Am DIN-Platz, Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin), Auskunft.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

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 28540, *Wasserbeschaffenheit — Bestimmung von 16 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Wasser — Verfahren mittels Gaschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (GC-MS)*

Werres F., Balsaa P., Schmidt T.C.: *Total concentration analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous samples with high suspended matter content*. J. Chromatogr. A. 2009, 1216 S. 2235–2240

Erger C., Balsaa P., Werres F., Schmidt T.C.: *Multi-component trace analysis of organic xenobiotics in surface water containing suspended particular matter by solid phase extraction/gas chromatography–mass spectrometry*. J. Chromatogr. A. 2012, 1249 S. 181–189

Deutsche Fassung

**Wasserbeschaffenheit —
Bestimmung von ausgewählten polycyclischen aromatischen
Kohlenwasserstoffen (PAK) in Gesamtwasserproben —
Verfahren mittels Festphasenextraktion (SPE) mit SPE-Disks
in Verbindung mit Gaschromatographie-Massenspektrometrie
(GC-MS)**

Water quality —
Determination of selected polycyclic aromatic
hydrocarbons (PAH) in whole water samples —
Method using solid phase extraction (SPE) with
SPE-disks combined with gas chromatography-mass
spectrometry (GC-MS)

Qualité de l'eau —
Dosage des hydrocarbures aromatiques polycycliques
(HAP) sélectionnés dans des échantillons d'eau totale —
Méthode par extraction en phase solide (SPE) avec
disques SPE, avec couplage chromatographie en phase
gazeuse-spectrométrie de masse (CG-SM)

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 27. Juni 2015 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 Management-Zentrum des CEN-CENELEC 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 Management-Zentrum mitgeteilt worden ist, hat den gleichen Status wie die offiziellen Fassungen.

CEN-Mitglieder sind die nationalen Normungsinstitute von Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, der ehemaligen jugoslawischen Republik Mazedonien, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, den Niederlanden, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, der Schweiz, der Slowakei, Slowenien, Spanien, der Tschechischen Republik, der Türkei, Ungarn, dem Vereinigten Königreich und Zypern.



EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG
EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION
COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION

CEN-CENELEC Management-Zentrum: Avenue Marnix 17, B-1000 Brüssel

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	3
Einleitung	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen	6
3 Grundlage des Verfahrens	6
4 Störungen	6
4.1 Störungen bei Probenahme, Extraktion und Einengung	6
4.2 Störungen bei GC	7
5 Reagenzien	8
6 Geräte	10
7 Probenahme	11
8 Durchführung	11
8.1 Probenvorbereitung und Extraktion	11
8.2 Gaschromatographische Bedingungen	13
8.3 Blindwertmessung	13
9 Kalibrierung	13
9.1 Allgemeines	13
9.2 Kalibrierung mit internen Standard	13
10 Messung der Proben	15
10.1 Massenspektrometrische Bedingungen (MS)	15
10.2 Messung der Proben	15
11 Identifizierung der einzelnen Verbindungen mit GC-MS (SIM)	15
12 Berechnung	17
12.1 Wiederfindungsrate der internen Standards	17
12.2 Konzentration in der Probe	18
13 Angabe der Ergebnisse	18
14 Analysenbericht	18
Anhang A (informativ) Geeignete Bedingungen für die Gaschromatographie und Beispiel- Chromatogramme	19
Anhang B (informativ) Daten zur Wiederhol- und Vergleichpräzision	22
Anhang C (informativ) Verdünnungspläne für Standards	26
Anhang D (informativ) Reinigung mit Kieselgel	27
Anhang E (informativ) Beispiele für geeignete Festphasen-Extraktionsscheiben (SPE-Disks)	28
Literaturhinweise	29

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (EN 16691:2015) 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 März 2016, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis März 2016 zurückgezogen werden.

Dieses Dokument wurde unter einem Mandat erarbeitet, das die Europäische Kommission und die Europäische Freihandelszone dem CEN erteilt haben.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. CEN [und/oder CENELEC] sind nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Entsprechend der CEN-CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen: Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, Schweiz, Slowakei, Slowenien, Spanien, Tschechische Republik, Türkei, Ungarn, Vereinigtes Königreich und Zypern.

Einleitung

WARNUNG — Anwender dieser Europäischen Norm sollten mit der üblichen Laborpraxis vertraut sein. Diese Europäische Norm gibt nicht vor, alle unter Umständen mit der Anwendung des Verfahrens verbundenen Sicherheitsaspekte anzusprechen. Es liegt in der Verantwortung des Arbeitgebers, angemessene Sicherheits- und Schutzmaßnahmen zu treffen und sicherzustellen, dass diese mit nationalen Festlegungen übereinstimmen.

WICHTIG — Es ist unbedingt erforderlich, bei den Untersuchungen nach dieser Europäischen Norm Fachleute oder Facheinrichtungen einzuschalten.

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) sind in Anhang X der EU-Wasserrahmenrichtlinie (WRRL, Richtlinie 2000/60/EG) angeführte prioritäre Stoffe, für die auf EU-Ebene Umweltqualitätsnormen (UQN) für Binnenoberflächengewässer sowie sonstige Oberflächenwässer erstellt wurden, um die aquatische Umwelt vor chemischer Verschmutzung zu schützen (Richtlinie 2008/105/EG). Mit Ausnahme von Metallen werden die UQN als Gesamtkonzentrationen in der Gesamtwasserprobe angegeben. Des Weiteren müssen die im Rahmen der Überwachung nach WRRL angewendeten Analysenverfahren bestimmte Anforderungen hinsichtlich der Mindest-Bestimmungsgrenze und der höchstzulässigen Messunsicherheit erfüllen (Richtlinie 2009/90/EG). Für die Bestimmung von PAK in Gesamtwasserproben gibt es bisher kein genormtes Verfahren, das diese Anforderungen erfüllt. Daher hat die Europäische Kommission dem CEN ein Mandat erteilt, Normen zur Unterstützung der Umsetzung der Überwachungsanforderungen nach der WRRL zu erarbeiten oder zu verbessern.

Richtlinie 2008/105/EG wurde durch Richtlinie 2013/39/EU ersetzt, diese Norm wurde jedoch zur Bestimmung von PAK auf Grundlage des Anhangs A der Richtlinie 2008/105/EG erarbeitet.

Organische Verbindungen, wie in der WRRL festgelegt, treten in nahezu allen Typen von Wasserproben auf. Diese Substanzen sind an Feststoffen (Sedimenten, Schwebstoffen) adsorbiert oder in der Flüssigphase gelöst. Eine große Gruppe dieser Verbindungen sind die polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK). Es gibt weitere internationale Normen für die analytische Bestimmung von PAK in Wasser und Abwasser:

- EN ISO 17993 beschreibt ein Verfahren für die Bestimmung von 15 PAK in Trinkwasser, Grundwasser und Oberflächenwasser durch Hochleistungs-Flüssigchromatographie/Fluoreszenz-Detektion;
- ISO 7981-1 und ISO 7981-2 beschreiben Verfahren für die Bestimmung von 6 PAK mit der hochauflösenden Dünnschichtchromatographie oder hochauflösenden Flüssigchromatographie in Trinkwasser und Grundwasser;
- ISO 28540 beschreibt ein Verfahren für mindestens 16 PAK mittels Gaschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (GC-MS) in Trinkwasser, Grundwasser und Oberflächenwasser;
- ISO/TS 28581 beschreibt ein Verfahren für die Bestimmung von polycyclischen Kohlenwasserstoffen und Pestizidrückständen in Trinkwasser, Grundwasser, Oberflächenwasser und Abwasser.

1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm legt ein Verfahren für die Bestimmung von 7 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Gesamtwasserproben fest, wie in Tabelle 1 angegeben. Das Verfahren verwendet Festphasenextraktions-Scheiben (SPE-Disk, en: solid-phase extraction disk) in Kombination mit Gaschromatographie Massenspektrometrie (GC-MS). Die Norm gilt für die Analyse von PAK in Oberflächenwasser, mit einem Schwebstoffanteil bis zu 500 mg/l (Gesamtwasserproben), Trinkwasser und Grundwasser.

Die untere und obere Grenze des Arbeitsbereichs hängt von der Matrix, der zu bestimmenden Substanz und der Empfindlichkeit des Massenspektrometers ab. Die Bestimmungsgrenze (BG) nach der Validierung des Verfahrens ist in Tabelle 1 angegeben. Die obere Arbeitsgrenze beträgt ungefähr 2 000 ng/l.

Dieses Verfahren ist mit einigen Modifikationen auch für die Untersuchung von Abwasser geeignet. Dieses Verfahren ist zur Bestimmung weiterer PAK anwendbar¹⁾, wenn es für diese PAK jeweils validiert wurde.

Tabelle 1 — Nach diesem Verfahren bestimmbare polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Substanz	Summenformel	Molare Masse g/mol	EG-Nummer ^a	CAS-RN ^b	Bestimmungsgrenze (BG) ^c ng/l
Anthracen	C ₁₄ H ₁₀	178,23	204-371-1	120-12-7	0,24
Fluoranthen	C ₁₆ H ₁₀	202,26	205-912-4	206-44-0	2,1
Benzo[<i>b</i>]fluoranthen	C ₂₀ H ₁₂	252,32	205-911-9	205-99-2	0,56
Benzo[<i>k</i>]fluoranthen	C ₂₀ H ₁₂	252,32	205-916-6	207-08-9	0,44
Benzo[<i>a</i>]pyren	C ₂₀ H ₁₂	252,32	200-028-5	50-32-8	0,33
Benzo[<i>g,h,i</i>]perylene	C ₂₂ H ₁₂	276,34	205-883-8	191-24-2	0,44
Indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pyren	C ₂₂ H ₁₂	276,34	205-893-2	193-39-5	0,42
^a EG-Nummer: Europäisches Verzeichnis der auf dem Markt befindlichen Substanzen (EINECS, en: European inventory of existing commercial substances) oder Europäische Liste der angemeldeten chemischen Substanzen (ELINCS, en: European list of notified chemical substances) ^b CAS-RN: Chemical Abstracts Service Registry Number. ^c Für die Ermittlung der Bestimmungsgrenze wurde nach NEN 7777+C1:2012 [12] verfahren.					

1) Im Validierungsringversuch wurde das Verfahren mit allen 16 EPA-PAK getestet (siehe Anhang B).

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente, die in diesem Dokument teilweise oder als Ganzes zitiert werden, sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. 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).

EN ISO 1042, *Laborgeräte aus Glas — Messkolben (ISO 1042)*

EN ISO 3696, *Wasser für analytische Laborzwecke — Spezifikation und Prüfverfahren (ISO 3696)*

EN ISO 5667-1, *Wasserbeschaffenheit — Probenahme — Teil 1: Anleitung zur Erstellung von Probenahme-programmen und Probenahmetechniken (ISO 5667-1)*

EN ISO 5667-3, *Wasserbeschaffenheit — Probenahme — Teil 3: Konservierung und Handhabung von Wasserproben (ISO 5667-3)*

3 Grundlage des Verfahrens

Die in der wässrigen Probe vorliegenden PAK (siehe Tabelle 1) werden mittels Flüssig-Fest-Extraktion unter Verwendung einer Extraktionsscheibe extrahiert. Vor der Extraktion wird die Probe mit einem Gemisch interner Standards versetzt. Der Extrakt wird durch Verdampfen eingeeengt, und der Rückstand wird mit einem für die Reinigung (Clean-up) oder die GC-Analyse geeigneten Lösemittel gelöst. Der Extrakt wird durch gaschromatographische Trennung mit einem niedrigauflösenden Massenspektrometer mit Elektronenstoß-Ionisation (EI, en: electron ionization) (6.4) analysiert. Die Konzentration der Substanz wird mithilfe von Kalibriergeraden (siehe Abschnitt 9) und mit den vor der Extraktion hinzugegebenen internen Standards berechnet mit einer Korrektur für die Wiederfindungsrate, das Endvolumen und das Ansprechvermögen des Detektors.

Erforderlichenfalls können die Extrakte (von Oberflächenwasserproben) vor der Analyse säulenchromatographisch gereinigt werden (Anhang D). Vor der Einspritzung wird jedem Extrakt ein Injektionsstandard zugemischt, ein Aliquot des Extraktes wird in den Gaschromatographen eingespritzt.

Die Trennung der PAK erfolgt auf einer geeigneten Quarzkapillarsäule mit effizienter Trennleistung (6.5), die z. B. mit vernetztem unpolarem Polysiloxan oder leicht polar modifiziertem Polysiloxan belegt ist. Die Trennsäule muss in der Lage sein, Benzo[a]pyren und Benzo[e]pyren zu trennen. Die qualitative und quantitative Bestimmung erfolgen durch Massenspektrometrie mit Elektronenstoß-Ionisation (EI) (6.4).

4 Störungen

4.1 Störungen bei Probenahme, Extraktion und Einengung

Es sind Probenahmegefäße aus Werkstoffen (6.1), vorzugsweise aus nichtrostendem Stahl oder Glas, zu verwenden, die den Analytengehalt während der Kontaktdauer nicht beeinflussen. Bei der Probenahme, Probenaufbewahrung bei $(3 \pm 2)^\circ\text{C}$ oder Extraktion sind Kunststoffe und andere organische Werkstoffe als Polytetrafluorethylen (PTFE) zu vermeiden.

Wenn automatische Probenahmegeräte verwendet werden, ist die Verwendung von Silikon- oder Gummiwerkstoffen für die Schläuche zu vermeiden. Wenn diese Werkstoffe eingesetzt werden, ist die Kontaktdauer zu minimieren. Die Probenahmeleitung ist mit dem zu beprobenden Wasser zu spülen, bevor die Prüfprobe genommen wird. Siehe auch EN ISO 5667-1 und EN ISO 5667-3. Die Temperatur zur Probenaufbewahrung beträgt $(3 \pm 2)^\circ\text{C}$. Zur Probenahme und Probenkonservierung siehe Abschnitt 7. Während der Probenlagerung können Verluste an Bestandteilen durch Adsorption an der Gefäßwand auftreten. Das Ausmaß dieser Verluste kann von der Lagerungsdauer abhängen.