

DIN EN 16693



ICS 13.060.50

**Wasserbeschaffenheit –
Bestimmung von Organochlorpestiziden (OCP) in Gesamtwasserproben –
Verfahren mittels Festphasenextraktion (SPE) mit SPE-Disks in
Verbindung mit Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS);
Deutsche Fassung EN 16693:2015**

Water quality –

Determination of organochlorine pesticides (OCP) in whole water samples –

Method using solid phase extraction (SPE) with SPE-disks combined with
gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS);

German version EN 16693:2015

Qualite de l'eau –

Dosage des pesticides organochlorés (POC) dans la totalité de l'échantillon d'eau –

Méthode par extraction en phase solide (SPE) avec disques SPE, avec couplage
chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (CG-SM);

Version allemande EN 16693:2015

Gesamtumfang 33 Seiten

DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (EN 16693:2015) 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 Organochlorpestiziden (OCP) in Gesamtwasserproben — Verfahren mittels Festphasenextraktion (SPE) mit SPE-Disks in Verbindung mit Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS):

Verfahren DIN EN 16693 — F 51

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.

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

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 Organochlorpestiziden (OCP) in Gesamtwasserproben — Verfahren mittels Festphasenextraktion (SPE) mit SPE-Disks in Verbindung mit Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) (F 51).

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 Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens*

Deutsche Fassung

Wasserbeschaffenheit —
Bestimmung von Organochlorpestiziden (OCP) in
Gesamtwasserproben —
Verfahren mittels Festphasenextraktion (SPE) mit SPE-Disks
in Verbindung mit Gaschromatographie-Massenspektrometrie
(GC-MS)

Water quality —
Determination of organochlorine pesticides (OCP) 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 pesticides organochlorés (POC) dans la
totalité de l'échantillon d'eau —
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 und Extraktion	6
4.2 Störungen bei der GC-MS	7
5 Reagenzien	7
6 Geräte	9
7 Probenahme	9
8 Durchführung	10
8.1 Probenvorbereitung und Extraktion	10
8.2 Extraktion mittels SPE-Disks	10
8.3 Aufkonzentrieren des Lösemittels	11
8.4 Gaschromatographie	11
8.5 Identifizierung einzelner Verbindungen mittels GC-MS	11
8.6 Blindwertmessung	12
9 Kalibrierung	14
9.1 Allgemeine Anforderungen	14
9.2 Kalibrierung des GC-Schritts	14
9.3 Kalibrierung des Gesamtverfahrens mit internem Standard	15
9.4 Bestimmung der verfahrensspezifischen Wiederfindungsraten	16
10 Berechnung der Ergebnisse	17
11 Angabe der Ergebnisse	17
12 Analysenbericht	17
Anhang A (informativ) Geeignete gaschromatographische Bedingungen und Beispiel-Chromatogramme – GC-Bedingungen für Beispiel-Chromatogramme in Bild A.1	18
Anhang B (informativ) Daten zur Wiederhol- und Vergleichpräzision	23
Anhang C (informativ) Beispiele für geeignete SPE-Disks	27
Anhang D (informativ) Beispiele für interne Standards	28
Literaturhinweise	29

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (EN 16693:2015) 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.

Organochlorpestizide (OCP) sind in Anhang X der EU-Wasserrahmenrichtlinie (WRRL, Richtlinie 2000/60/EG) angeführte prioritäre Stoffe, für die auf EU-Ebene Umweltqualitätsnormen (UQN, en: EQS, environmental quality standards) für Binnenoberflächengewässer sowie sonstige Oberflächengewässer 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 OCP 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.

Die Richtlinie 2008/105/EG wurde inzwischen durch die Richtlinie 2013/39/EU ersetzt. Diese Norm wurde jedoch für die OCP entwickelt, die im Anhang A der Richtlinie 2008/105/EG aufgeführt werden.

Zu den im Anhang X der WRRL angeführten Liste prioritärer Stoffe gehören mehrere OCP wie Alachlor, Endosulfan, Hexachlorbenzol, Hexachlorcyclohexan-Isomere, Pentachlorbenzol, Aldrin, Dieldrin, Endrin, Isodrin, DDT und deren Metaboliten. Die jährlichen Mittelwerte für die Umweltqualitätsnormen (JD-UQN) für die einzelnen OCP reichen von 0,000 5 µg/l bis 3 µg/l und sind für die Konzentration in Gesamtwasserproben, einschließlich der in der Probe enthaltenen Schwebstoffe festgelegt. Solange Verbindungen wie OCP, insbesondere die mit höherer Molekülmasse, in Wasserproben fest an Umweltfeststoffe „sorbiert“ auftreten, kann die an Partikel gebundene Fraktion wesentlich sein. Daher ist es wichtig, dass Gesamtwasserproben im analytischen Prozess bearbeitet werden können. Die qualitative und quantitative Bestimmung von OCP bei Spuren-Konzentrationsniveaus erfordert oft hochempfindliche Chromatographiegeräte und wirksame Anreicherungs-schritte.

1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm legt ein Verfahren für die Bestimmung von ausgewählten Organochlorpestiziden (OCP) (siehe Tabelle 1) in Wasserproben fest. Das Verfahren nutzt die Festphasenextraktion mit Extraktions-Scheiben (SPE-Disk, en: solid-phase extraction disk), gefolgt von Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS). Das verfahren ist anwendbar für die Analyse von OCP in Oberflächenwasser, mit einem Schwebstoffanteil bis zu 500 mg/l (Gesamtwasserproben), Trinkwasser und Grundwasser. Der untere Grenzwert des Arbeitsbereiches hängt von der Matrix, der jeweils zu untersuchenden Verbindung und der Empfindlichkeit der Detektoreinheit des Massenspektrometers ab. Für die in Tabelle 1 angeführten Verbindungen beträgt die Bestimmungsgrenze (BG) mindestens 30 % des jeweiligen JD-UQN-Werts (0,000 15 µg/l bis 0,1 µg/l) für Binnengewässer und andere Oberflächengewässer entsprechend den Anforderungen der Europäischen Richtlinie 2008/105/EG über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik.

Dieses Verfahren darf für die Analyse weiterer OCP, die nicht in Tabelle 1 angeführt sind, oder andere Arten von Wasser angewendet werden, dies muss jedoch vorher verifiziert werden.

Tabelle 1 — Nach diesem Verfahren bestimmbare Organochlorpestizide (OCP)

Substanz	Summenformel	Molare Masse g/mol	EC-Nummer ^a	CAS-RN ^b
Alachlor	C ₁₄ H ₂₀ ClNO ₂	269,77	240-110-8	15972-60-8
<u>Cyclodien-Pestizide:</u>				
Aldrin	C ₁₂ H ₈ Cl ₆	364,91	206-215-8	309-00-2
Dieldrin	C ₁₂ H ₈ Cl ₆ O	380,91	200-484-5	60-57-1
Endrin	C ₁₂ H ₈ Cl ₆ O	380,91	200-775-7	72-20-8
Isodrin	C ₁₂ H ₈ Cl ₆	364,91	207-366-2	465-73-6
<u>Gesamt-DDT:</u>				
op'-DDT	C ₁₄ H ₉ Cl ₅	354,49	212-332-5	789-02-6
pp'-DDT	C ₁₄ H ₉ Cl ₅	354,49	200-024-3	50-29-3
pp'-DDD	C ₁₄ H ₉ Cl ₄	320,04	200-783-0	72-54-8
pp'-DDE	C ₁₄ H ₉ Cl ₄	318,03	200-784-6	72-55-9
Hexachlorbenzol (HCB)	C ₆ Cl ₆	284,80	204-273-9	118-74-1
Hexachlorbutadien (HCBD)	C ₄ Cl ₆	260,76	201-765-5	87-68-3
<u>Hexachlorcyclohexan^c:</u>				
alpha-HCH	C ₆ H ₆ Cl ₆	290,83	206-270-8	319-84-6
beta-HCH	C ₆ H ₆ Cl ₆	290,83	206-271-3	319-85-7
delta-HCH	C ₆ H ₆ Cl ₆	290,83	206-272-9	319-86-8
gamma-HCH	C ₆ H ₆ Cl ₆	290,83	200-401-2	58-89-9
Pentachlorbenzol	C ₆ HCl ₅	250,34	210-172-0	608-93-5
<u>Trichlorbenzol^c:</u>				
1,2,3-TCB	C ₆ H ₃ Cl ₃	181,45	201-757-1	87-61-6
1,2,4-TCB	C ₆ H ₃ Cl ₃	181,45	204-428-0	120-82-1
1,3,5-TCB	C ₆ H ₃ Cl ₃	181,45	203-608-6	108-70-3
<u>Endosulfan^c:</u>				
Endosulfan-I (alpha)	C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₃ S	406,93	—	959-98-8
Endosulfan-II (beta)	C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₃ S	406,93	—	33213-65-9
^a EC-Nummer: Europäisches Verzeichnis der auf dem Markt befindlichen Stoffe (EINECS, en: European inventory of existing commercial substances) oder Europäische Liste der angemeldeten chemischen Stoffe (ELINCS, en: European list of notified chemical substances) ^b CAS-RN: Chemical Abstracts Service Registry Number ^c Isomergemisch				

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

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

3 Grundlage des Verfahrens

Die in der Gesamtwasserprobe enthaltenen Organochlorpestizide werden mittels Festphasenextraktion unter Verwendung von SPE-Disks extrahiert. Die Proben dürfen nicht filtriert werden. Vor der Extraktion wird die Probe mit einem Gemisch interner Standards versetzt. Die Extraktion mit SPE-Disks ist ein vollständig automatisierbares Verfahren. Es umfasst eine kombinierte Extraktion der in der Flüssigphase der Probe gelösten und der an Schwebstoffen adsorbierten Analyten. Letztgenannte werden im Elutionsschritt des Verfahrens extrahiert.

Der Extrakt wird durch Verdampfen eingeeengt und die Analyten werden mittels Kapillar-Gaschromatographie getrennt und massenspektrometrisch im Elektronenstoß-Ionisationsmodus (EI) qualitativ und quantitativ bestimmt (GC-MS). Die Verbindungen Endosulfan-I (alpha) und Endosulfan-II (beta) können einen zusätzlichen Aufwand erforderlich machen, wie höhere Probenanreicherung und/oder Einspritzung eines großen Volumen (LVI, en: large volume injection) des Probenextrakts. Die höhere Probenanreicherung kann mit einem Probenvolumen von 2 000 µl und/oder einer Eindampfung der Lösemittelextrakte auf ein Endvolumen von 0,2 µl oder 0,1 µl erreicht werden.

4 Störungen

4.1 Störungen bei Probenahme und Extraktion

Zur Vermeidung von Störungen, sind die Proben entsprechend den Anweisungen nach Abschnitt 7 zu nehmen. Die Probenahmegefäße müssen aus Werkstoffen bestehen, die die Probe während der Kontaktdauer nicht beeinflussen. Bei der Probenahme oder Probenaufbewahrung sind Kunststoffe und andere organische Materialien zu vermeiden.

Die im Handel erhältlichen SPE-Disks sind oft von unterschiedlicher Beschaffenheit. Auch können von Charge zu Charge Schwankungen in der Selektivität der Materialien auftreten, so dass unter Umständen signifikant abweichende Extraktionsausbeuten erhalten werden. Dies beeinträchtigt prinzipiell nicht deren Eignung, abgesehen von einer daraus resultierenden etwaigen höheren Nachweisgrenze einzelner Substanzen. Um eine hohe Genauigkeit und Präzision der Messergebnisse sicherzustellen, ist bei der Messung und Kalibrierung dieselbe Charge Materialien zu verwenden. Bei der Analyse der Proben sind bei den Extraktionszeiten und Elutionsverfahren innerhalb einer Probenserie größere Schwankungen zu vermeiden.

Es ist darauf zu achten, dass die Disks wirkungsvoll getrocknet werden. Dies kann z. B. mittels eines Vakuumgeräts erreicht werden, dem eine Trockenflasche vorgeschaltet ist, der den Stickstoff- oder Luftstrom trocknet, bevor er auf die Disk gelangt. Falls die auf der Basis von Vakuum arbeitende automatisch betriebene oder manuelle Einrichtung die Umgebungsluft aus dem Laboratorium nutzt, die oft einen gewissen Grad an Feuchtigkeit aufweist, ist die Trocknung der Disk, in Abhängigkeit von dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft, nicht wirkungsvoll und führt oft zu einer hohen Restwassermenge in der Disk (z. B. > 200 µl). Daher ist eine zusätzliche Trocknung der Luft erforderlich, bevor diese auf die Disk gelangt, z. B. durch Vorschalten einer Trockenflasche, die Calciumchlorid (5.9.) oder ein anderes Trockenmittel enthält. Dieses Verfahren führt zu sehr gut getrockneten Disks mit geringer Restfeuchtigkeit (< 10 µl je Disk).