

	Wasserbeschaffenheit Bestimmung ausgewählter organischer Stickstoff- und Phosphorverbindungen Gaschromatographisches Verfahren (ISO 10695 : 2000) Deutsche Fassung EN ISO 10695 : 2000	DIN EN ISO 10695
--	--	---

ICS 13.060.50

Ersatz für
DIN V 38407-6 : 1995-04

Water quality — Determination of selected organic nitrogen and phosphorus compounds — Gas chromatographic methods (ISO 10695 : 2000); German version EN ISO 10695 : 2000

Qualité de l'eau — Dosage de certains composés organiques azotés et phosphorés sélectionnés — Méthodes par chromatographie en phase gazeuse (ISO 10695 : 2000); Version allemande EN ISO 10695 : 2000

Die Europäische Norm EN ISO 10695 : 2000 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 ausgewählter organischer Stickstoff- und Phosphorverbindungen
— Teil 1: Gaschromatographische Verfahren (F 6)

Nationales Vorwort

Die Internationale Norm ISO 10695, die vom ISO/TC 147 „Wasserbeschaffenheit“ (Sekretariat: DIN) erarbeitet wurde, wurde vom CEN aufgrund der Ergebnisse der auf der Basis der Wiener Vereinbarung durchgeführten Parallelumfrage und der formellen Abstimmung ohne Änderungen als Europäische Norm EN ISO 10695 übernommen.

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

Bei Anwendung der Norm ist im Einzelfall ja 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.

Alle für die Abwasserverordnung (AbwV) — enthalten in der neuen Verordnung zu § 7a des Gesetzes zur Ordnung des Wasserhaushaltes (WHG) über „Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer und zur Anpassung des Abwasserabgabengesetzes“ — relevanten Einheitsverfahren sind zusammen mit der AbwV und dem WHG und allen noch fortgeltenden Abwasserverwal-

Fortsetzung Seite 2 und 3
und 27 Seiten EN

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

tungsvorschriften als Loseblattsammlung „Analyseverfahren in der Abwasser-
verordnung — Rechtsvorschriften und Normen“ mit dem Ergänzungsband 1
(DIN-Normen) und dem Ergänzungsband 2 (DIN-EN- und DIN-EN-ISO-Normen)
herausgegeben worden.

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 Untersuchungs-
verfahren liegen eine Reihe Europäischer und Internationaler Normen als
DIN-ISO-, DIN-EN- und DIN-EN-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 5667-1 siehe DIN EN 25667-1
ISO 5667-2 siehe DIN EN 25667-2
ISO/TR 1530 siehe DIN V ENV ISO 13530

Änderungen

Gegenüber DIN 38407-6 : 1995-04 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Titel geändert.
- b) Inhalt hinsichtlich Aufbau, Durchführung und Darstellung des Analysen-
verfahrens. geändert.

Frühere Ausgaben

DIN V 38407-6: 1995-04

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN EN 25667-1

Wasserbeschaffenheit — Probenahme — Teil 1: Richtlinien zur Aufstellung von Probenahmeprogrammen (ISO 5667-1 : 1980);
Deutsche Fassung EN 25667-1 : 1993

DIN EN 25667-2

Wasserbeschaffenheit — Probenahme — Teil 2: Richtlinien zu Probenahmetechniken (ISO 5667-2 : 1991);
Deutsche Fassung EN 25667-2 : 1993

DIN V ENV ISO 13530

Wasserbeschaffenheit — Richtlinie zur analytischen Qualitätssicherung in der Wasseranalytik (ISO/TR 13530 : 1997);
Deutsche Fassung ENV ISO 13530 : 1998

— Leerseite —

Deutsche Fassung

Wasserbeschaffenheit
**Bestimmung ausgewählter organischer
Stickstoff- und Phosphorverbindungen**
Gaschromatographisches Verfahren
(ISO 10695 : 2000)

Water quality — Determination of selected organic nitrogen and phosphorus compounds — Gas chromatographic methods (ISO 10695 : 2000)

Qualité de l'eau — Dosage de certains composés organiques azotés et phosphorés sélectionnés — Méthodes par chromatographie en phase gazeuse (ISO 10695 : 2000)

Diese Europäische Norm wurde von CEN am 25. Februar 2000 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.

CEN

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

Zentralsekretariat: rue de Stassart 36, B-1050 Brüssel

Vorwort

Der Text der Internationalen Norm ISO 10695 : 2000 wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 147 „Water quality“ in Zusammenarbeit mit CEN/TC 230 „Wasseranalytik“, dessen Sekretariat vom DIN gehalten wird, erarbeitet.

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

Anerkennungsnotiz

Der Text der Internationalen Norm ISO 10695 : 2000 wurde von CEN ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

ANMERKUNG: Die normativen Verweisungen auf internationale Publikationen sind im Anhang ZA (normativ) aufgeführt.

Warnhinweis: Bei den Verfahren nach dieser Internationalen Norm werden entflammbare und toxische organische Lösemittel verwendet. Die geltenden Sicherheitsvorschriften beachten.

1 Anwendungsbereich

Diese Norm legt zwei Verfahren zur Bestimmung ausgewählter organischer Stickstoff- und Phosphorverbindungen in Wasser mittels Gaschromatographie (siehe Tabelle 1) fest.

Die Verfahren können erweitert werden, um zusätzliche Substanzen zu bestimmen, vorausgesetzt, die Verfahren sind für jeden Einzelfall gültig.

Abschnitt 3 beschreibt die Flüssig-Flüssig-Extraktion, die für die Probenahme von Trink-, Grund-, Oberflächen- und Abwasser, mit einem Gehalt von bis zu 0,05 g/l suspendierter Feststoffe, angewendet werden kann. Da in Gegenwart von organischen Stoffen, suspendierten Stoffen und Kolloiden Störungen zahlreicher sind, können die Nachweisgrenzen nach diesem Verfahren höher sein.

ANMERKUNG: Wegen der sehr geringen Konzentrationen, in der die Stoffe üblicherweise im Wasser vorhanden sind, ist das Problem der Kontamination äußerst wichtig. Je geringer die gemessene Konzentration ist, desto mehr Vorkehrungen sind zu treffen.

Abschnitt 4 beschreibt die Flüssig-Fest-Extraktion, die für die Probenahme von Grund-, Oberflächen- und Trinkwasser mit einer Massenkonzentration von $\geq 0,05 \mu\text{g/l}$ angewendet werden kann. Störungen, die bei der Untersuchung von einigen Arten von Oberflächenwasser auftreten, können die Anwendung dieses Verfahrens verhindern.

Nachweisgrenzen sind in Anhang A enthalten.

ANMERKUNG: Bei der Anwendung dieses Verfahrens sollte die Anleitung zur Analytischen Qualitätskontrolle (ISO/TR 13530) befolgt werden.

Tabelle 1 — Organische Stickstoff- und Phosphorverbindungen, die nach diesen Verfahren analysiert werden

Name	Molekularformel	Molmasse	CAS-Nr. ¹⁾
Atrazin	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{ClN}_5$	215,7	001912-24-9
Cyanazin	$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{ClN}_6$	240,7	021725-46-2
Metazachlor	$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{ClN}_3\text{O}$	277,8	067129-08-2
Parathion(ethyl)	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{NO}_5\text{PS}$	291,3	00056-38-2
Parathion(methyl)	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{NO}_5\text{PS}$	263,2	298-00-0
Pendimethalin	$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_4$	281,3	040487-42-1
Propazin	$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{ClN}_5$	229,7	000139-40-2
Sebuthylazin	$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{ClN}_5$	229,7	007286-69-3
Simazin	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{ClN}_5$	201,7	000122-34-9
Terbuthylazin	$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{ClN}_5$	229,7	005915-41-3
Trifluralin	$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_4$	335,5	001582-09-8
Vinclozolin	$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{Cl}_2\text{NO}_3$	286,1	050471-44-8
¹⁾ Chemical-Abstracts-Number			

2 Normative Verweisungen

Die folgenden normativen Dokumente enthalten Festlegungen, die durch Verweisung in diesem Text Bestandteil der vorliegenden Internationalen Norm sind. Zum Zeitpunkt der Veröffentlichung dieser Internationalen Norm waren die angegebenen Ausgaben gültig. Alle normativen Dokumente unterliegen der Überarbeitung. Vertragspartner, deren Vereinbarungen auf dieser Internationalen Norm beruhen, werden gebeten, die Möglichkeit zu prüfen, ob die jeweils neuesten Ausgaben der im folgenden genannten Normen angewendet werden können. Mitglieder von IEC und ISO führen Verzeichnisse der gegenwärtig gültigen Internationalen Normen.

ISO 5667-1 : 1980

Water quality — Sampling — Part 1: Guidance on the design of sampling programmes

ISO 5667-2 : 1991

Water quality — Sampling — Part 2: Guidance on sampling techniques

ISO/TR 13530 : 1997

Water quality — Guide to analytical quality control for water analysis

3 Verfahren unter Anwendung der Flüssig-Flüssig-Extraktion

3.1 Grundlagen des Verfahrens

Die organischen Stickstoff- und Phosphorverbindungen in der Wasserprobe werden, gegebenenfalls nach Neutralisation, mit Dichlormethan mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion extrahiert. Nach Einengen werden die Probenextrakte gaschromatographisch analysiert und mit einem Stickstoff-Phosphor-Detektor bestimmt.

3.2 Reagenzien

Alle Chemikalien, einschließlich des Wassers, müssen von ausreichender Reinheit sein, damit sie in den Gaschromatogrammen der Blindwertmessungen keinen signifikanten Anstieg von Störpeaks hervorrufen. Die Reinheit der für das Verfahren eingesetzten Chemikalien muss für jede neue Charge mit einer Blindwertbestimmung geprüft werden (3.5.6).

Die Chemikalien müssen in Glasgefäßen aufbewahrt werden.

ANMERKUNG: Im Handel sind Lösemittel mit dem Reinheitsgrad „zur Pestizidanalyse“ erhältlich. Die Verwendung dieser Produkte ist nur nach Prüfung ihrer Qualität zu empfehlen. Der Reinheitsgrad eines Lösemittels wird durch Eindampfen von etwa 200 ml Lösemittel auf 1 ml und analytische Untersuchung des Konzentrates zur Bestimmung der anschließend analysierten Verbindungen geprüft. Das Lösemittel gilt als annehmbar, wenn es im Chromatogramm keine nachweisbaren Störpeaks der gesuchten Substanzen ergibt.

3.2.1 Gereinigtes Wasser, z. B. mittels Ionenaustausch oder Adsorption an Aktivkohle.

3.2.2 Dichlormethan (CH_2Cl_2) als Extraktionsmittel

3.2.3 Lösemittel zum Auflösen der Reinsubstanzen, z. B. Aceton oder Ethylacetat.

3.2.4 Natriumsulfat, wasserfrei

Na_2SO_4 -Pulver 4 h $\pm$ 30 min auf eine Temperatur von $(500 \pm 20)^\circ\text{C}$ erhitzen, in einem Muffelofen auf etwa 200°C und anschließend in einem Exsikkator, der Magnesiumperchlorat oder als Alternative ein gleichwertiges Mittel enthält, auf Raumtemperatur abkühlen.

3.2.5 Neutralisationslösungen

- a) **Wässrige Natriumhydroxid-Lösung**, $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/l}$.
b) **Salzsäure**, $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/l}$.

3.2.6 Stammlösungen

Stammlösungen müssen durch Auflösen von reinen oder, falls verfügbar, zertifizierten Stickstoff- und Phosphorverbindungen in Aceton (3.2.3) hergestellt werden.

Sofern Anweisungen des Herstellers oder Stabilitätsprüfungen nichts anderes verlangen, die Lösungen lichtgeschützt bei etwa $+4^\circ\text{C}$ aufbewahren (sie können bei etwa -18°C aufbewahrt werden, einige Septa können jedoch bei derartigen Temperaturen unter möglichen Lösemittelverlusten härten).

Bei den in Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen sind die Stammlösungen etwa 6 Monate stabil. Bei anderen Verbindungen muss die Stabilität der Lösungen im Labor geprüft werden.

Vor der Verwendung müssen die Lösungen auf Raumtemperatur gebracht werden.

ANMERKUNG 1: Durch genaues Einwiegen von etwa 50,0 mg Referenzsubstanz von jeder zu bestimmenden Verbindung und Auflösen in 100 ml Aceton wird eine geeignete Stammlösung hergestellt.

ANMERKUNG 2: Handelsübliche zertifizierte Standards dürfen verwendet werden.

3.2.7 Zwischen-Standardlösungen

Zwischen-Standardlösungen durch entsprechendes Verdünnen der Stammlösung (3.2.6) mit dem zum Auflösen verwendeten Lösemittel (3.2.3) herstellen. Ein typischer Wert ist 1 mg je 100 ml.

Sofern Anweisungen des Herstellers oder Stabilitätsprüfungen nichts anderes verlangen, diese Lösungen lichtgeschützt bei etwa $+4^\circ\text{C}$ aufbewahren.

Bei den in Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen sind die Zwischen-Standardlösungen in Aceton mit Ausnahme von Cyanazin und Vinclozolin (1 Woche) bis zu 2 Monaten stabil. Bei anderen Verbindungen muss das Laboratorium die Stabilität der Lösungen prüfen.

3.2.8 Standard-Bezugslösungen

Durch geeignetes Verdünnen der Zwischen-Standardlösungen (3.2.7) mit dem zum Auflösen vorgesehenen Lösemittel (3.2.3) mindestens fünf unterschiedliche Konzentrationen herstellen. Eine geeignete Konzentration liegt im Bereich zwischen $1 \mu\text{g}$ je 100 ml bis $100 \mu\text{g}$ je 100 ml.

Sofern Anweisungen des Herstellers oder Stabilitätsprüfungen nichts anderes verlangen, diese Lösungen lichtgeschützt bei etwa $+4^\circ\text{C}$ aufbewahren.

Die Haltbarkeit dieser Lösungen beträgt bei den in Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen eine Woche. Bei anderen Verbindungen muss das Laboratorium die Stabilität der Lösungen prüfen.

ANMERKUNG: Bei diesen niedrigen Konzentrationen wird die Zersetzung durch Licht und Adsorption auf der Glasoberfläche deutlicher erkennbar.

3.3 Geräte

3.3.1 Gaschromatograph, ausgestattet mit einer Kapillarsäule, einem Stickstoff-Phosphor-Detektor und Aufzeichnungssystem.

Benötigt werden mindestens zwei Glas- oder Quarzglas-Kapillarsäulen mit einem Innendurchmesser von weniger als 0,4 mm und einer Länge von 25 m bis 60 m, beschichtet mit stationären Phasen verschiedener Polarität, die die Trennung der gesuchten Verbindungen ermöglichen.

ANMERKUNG: Wird ein Massenspektrometer zur Verifizierung verwendet, ist üblicherweise eine Kapillarsäule ausreichend.

Anhang B gibt Beispiele von gaschromatographischen Bedingungen und die entsprechenden Chromatogramme.

3.3.2 Scheidetrichter, 1 l bis 5 l, mit fettfreiem Hahn aus Glas oder Polytetrafluorethen (PTFE).

3.3.3 Hochgeschwindigkeitsrührwerk mit in Dichlormethan gewaschenem Magnetrührstab, beschichtet mit Polytetrafluorethen (PTFE).

3.3.4 Geeignetes Verdampfungssystem

3.3.5 Mikroliter-Spritzen

3.3.6 Verschiedene Glasgeräte

Laborglasgeräte müssen mit einem Reinigungsmittel gereinigt werden (Reinigungsmittel für Laborzwecke) und anschließend z. B. mit einem Gemisch aus Dichromat/Schwefelsäure oder Peroxodisulfat/Schwefelsäure behandelt und dann mit Wasser gespült und anschließend mit Dichlormethan gewaschen werden.

Die Wirksamkeit der Behandlung muss nach dem Zufallsprinzip experimentell mit Blindwertbestimmungen nachgewiesen werden, damit sichergestellt ist, dass keine störenden Kontaminationen auftreten.

3.4 Probenahme und Probenvorbereitung

Die Probenahme nach ISO 5667-1 und ISO 5667-2 vornehmen.

Manche organischen Stickstoff- und Phosphorverbindungen können in wässrigem Milieu schnell abgebaut werden; deshalb die Probe, sofern Stabilitätsprüfungen nichts anderes verlangen, innerhalb eines Tages nach der Probenahme extrahieren. Falls später als innerhalb eines Tages extrahiert wird, muss das Ausmaß der Verzögerung im Analysenbericht angegeben werden.

Wasserproben in nach 3.3.6 gereinigten Glasflaschen mit Schliffstopfen oder Schraubverschluss mit einer Beschichtung aus Polytetrafluorethen (PTFE) sammeln (Kunststoffflaschen nicht verwenden). Die Flaschen bis zum Hals füllen.

Die Proben müssen lichtgeschützt gelagert werden, z. B. durch Verwendung von Braunglasflaschen, Aluminiumfolie usw.