

	Wasserbeschaffenheit Bestimmung ausgewählter Pflanzenbehandlungsmittel Verfahren mit der Hochauflösungs-Flüssigkeitschromatographie mit UV-Detektion nach Fest-Flüssig-Extraktion (ISO 11369 : 1997) Deutsche Fassung EN ISO 11369 : 1997	DIN EN ISO 11369
--	--	--

ICS 13.060.01

Ersatz für

DIN V 38407-12 : 1993-12

Deskriptoren: Wasserbeschaffenheit, Trinkwasser, Grundwasser,
Prüfverfahren, HPLC

Water quality — Determination of selected plant treatment agents — Method using high performance liquid chromatography with UV detection after solid-liquid extraction (ISO 11369 : 1997); German version EN ISO 11369 : 1997

Qualité de l'eau — Dosage de certains agents de traitement des plants — Méthode par chromatographie en phase liquide à haute performance (CLHP) avec détection UV après extraction solide liquide (ISO 11369 : 1997); Version allemande EN ISO 11369 : 1997

Die Europäische Norm EN ISO 11369 : 1997 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 Pflanzenbehandlungsmittel mittels Verfahren mit der Hochauflösungs-Flüssigkeitschromatographie mit UV-Detektion nach Fest-Flüssig-Extraktion (F 12)

Nationales Vorwort

Die Internationale Norm ISO 11369, die vom ISO/TC 147 "Wasserbeschaffenheit" (Sekretariat: Deutschland) erarbeitet wurde, wurde von CEN aufgrund der Ergebnisse der auf Basis der Wiener Vereinbarung durchgeführten Parallelumfrage und der formellen Abstimmung ohne Änderungen als Europäische Norm EN ISO 11369 übernommen.

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 der VCH Verlagsgesellschaft Weinheim publiziert. Die für das

Fortsetzung Seite 2 und 3
und 23 Seiten EN

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

Wasserhaushaltsgesetz (WHG) und für das Abwasserabgabengesetz (AbwAG) relevanten Einheitsverfahren sind zusammen mit allen bisher erschienenen Abwasserverwaltungsvorschriften und dem WHG als DIN-Taschenbuch (DIN-TAB 230) 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)
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 01–24 23, oder der Beuth Verlag GmbH, Burggrafenstraße 6, 10787 Berlin; Postanschrift 10772 Berlin, Auskunft.

Für die im Abschnitt 3 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 5667-3	siehe DIN EN ISO 5667-3

Änderungen

Gegenüber DIN V 38407-12 : 1993-12 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Titel geringfügig geändert.
- b) Inhalt hinsichtlich Aufbau, Durchführung und Auswertung des Analyseverfahrens geringfügig geändert.

Frühere Ausgaben

DIN V 38407-12: 1993-12

Nationaler Anhang (informativ)

Literaturhinweise

DIN EN 25667-1

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

DIN EN 25667-2

Wasserbeschaffenheit — Probenahme — Teil 2: Anleitung zur Probenahmetechnik (ISO 5667-2 : 1991); Deutsche Fassung EN 25667-2 : 1993

DIN EN ISO 5667-3

Wasserbeschaffenheit — Probenahme — Teil 3: Anleitung zur Konservierung und Handhabung von Proben (ISO 5667-3 : 1994); Deutsche Fassung EN ISO 5667-3 : 1995

ICS 13.060.01

Deskriptoren: Wasser, Beschaffenheit, Wasserverunreinigung, Wasseruntersuchungen, chemische Analyse, Inhaltsbestimmung, Pflanzenbehandlungsmittel, Hochauflösungs-Flüssigkeitschromatographie

Deutsche Fassung

Wasserbeschaffenheit

Bestimmung ausgewählter Pflanzenbehandlungsmittel
Verfahren mit der Hochauflösungs-Flüssigkeitschromatographie
mit UV-Detektion nach Fest-Flüssig-Extraktion
(ISO 11369 : 1997)

Water quality — Determination of selected plant treatment agents — Method using high performance liquid chromatography with UV detection after solid-liquid extraction (ISO 11369 : 1997)

Qualité de l'eau — Dosage des agents de traitement des plants — Méthode par chromatographie en phase liquide à haute performance avec détection UV après extraction solide-liquide (ISO 11369 : 1997)

Diese Europäische Norm wurde von CEN am 1997-07-13 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, Tschechische 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

Inhalt

	Seite
Vorwort	2
1 Anwendungsbereich	3
2 Störungen	4
3 Normative Verweisungen	4
4 Grundlage des Verfahrens	5
5 Reagenzien	5
6 Geräte	6
7 Probenahme und Proben	7
8 Durchführung	8
9 Kalibrierung	14
10 Auswertung	17
11 Angabe der Ergebnisse	18
12 Analysenbericht	18
13 Verfahrenskenndaten	18
Anhang A (informativ) Wiederfindungsraten	19
Anhang B (informativ) Ringversuchsergebnisse	20
Anhang ZA (normativ) Normative Verweisungen auf internationale Publikationen mit ihren entsprechenden europäischen Publikationen	23

Vorwort

Der Text der Internationalen Norm 11369 : 1997 wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 147 "Water quality" in Zusammenarbeit mit dem CEN/TC 230 "Wasseranalytik" erarbeitet, deren Sekretariate vom DIN gehalten werden.

Diese Europäische Norm muß den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis Februar 1998, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Februar 1998 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 11369 : 1997 wurde von CEN als Europäische Norm ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

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

1 Anwendungsbereich

Diese Internationale Norm beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung organischer Pflanzenbehandlungsmittel in Trink- und Grundwasser unter Verwendung von Hochauflösungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) mit UV-Detektion nach Fest-Flüssig-Extraktion.

Das in dieser Norm beschriebene Verfahren ist anwendbar auf die Bestimmung ausgewählter Pflanzenbehandlungsmittel und einige ihrer Hauptabbauprodukte (Metaboliten) in Trinkwasser für eine abgesicherte Ergebnissgrenze von etwa 0,1 µg/l. Bekannte zusätzliche Daten zeigen, daß diese Grenze auf 0,05 µg/l erweitert werden kann (Beispiele siehe Tabelle 1). Das Verfahren kann auch auf weitere, hier nicht genannte Substanzen und auf die Untersuchung von Grundwasser ausgedehnt werden, vorausgesetzt, daß die Richtigkeit jeweils abgesichert wird.

Die Auswahl der Stoffe und Abbauprodukte in Tabelle 1 wurde nach dem Kenntnisstand des Ringversuchs von 1992 getroffen. Die Liste wurde von einigen Laboratorien um weitere Substanzen ergänzt (siehe Anhang A).

Tabelle 1: Pflanzenbehandlungsmittel, die nach diesem Verfahren bestimmbar sind

Name	Summenformel	Molare Masse	CAS-Nr ¹⁾	Substanzklasse ²⁾
Atrazin	C ₈ H ₁₄ ClN ₅	215.7	001912-24-9	T
Chlortoluron	C ₁₀ H ₁₃ ClN ₂ O	212.7	015545-48-9	H
Cyanazin **)	C ₉ H ₁₃ ClN ₆	240.7	021725-46-2	T
Desethylatrazin *)	C ₆ H ₉ ClN ₅	186.6	006190-65-4	T
Diuron	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O	233.1	000330-54-1	H
Hexazinon **)	C ₁₂ H ₂₀ N ₄ O ₂	252.3	051235-04-2	T
Isoproturon	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O	206.3	034123-59-6	H
Linuron	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O ₂	249.1	000330-55-2	H
Metazachlor	C ₁₄ H ₁₆ ClN ₂ O ₃	277.8	067129-08-2	A
Methabenzthiazuron	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ OS	221.3	018691-97-9	H
Metobromuron **)	C ₉ H ₁₁ BrN ₂ O ₂	259.1	003060-89-7	H
Metolachlor	C ₁₅ H ₂₂ ClNO ₂	283.8	051218-45-2	A
Metoxuron **)	C ₁₀ H ₁₃ ClN ₂ O ₂	228.7	019937-59-8	H
Monolinuron	C ₉ H ₁₁ ClN ₂ O ₂	214.6	001746-81-2	H
Sebuthylazin **)	C ₉ H ₁₅ ClN ₅	228.7	000728-69-3	T
Simazin	C ₇ H ₁₂ ClN ₅	201.7	000122-34-9	T
Terbuthylazin	C ₉ H ₁₆ ClN ₅	229.7	005915-41-3	T
¹⁾ CAS-Nr: Chemical abstracts number ²⁾ Substanzklasse: T: Triazin; H: Phenylharnstoffherbizid; A: substituiertes Anilid *) Hauptabbauprodukt von Atrazin **) In den Ringversuchsdaten nicht enthalten				

2 Störungen

2.1 Störungen bei der Anreicherung

Die im Handel erhältlichen RP-C18-Materialien sind oft von unterschiedlicher Beschaffenheit. Auch können von Charge zu Charge beträchtliche Schwankungen bei der Qualität eines Herstellers auftreten. Die Wiederfindungsrate kann von der Konzentration abhängig sein. Verunreinigungen, die vom Sorbens eluiert werden, können die Wiederfindung und den Blindwert beeinflussen. Daher werden Kalibrierung und Analyse mit dem Material aus einer Charge durchgeführt. Im Wasser vorliegendes UV-adsorbierendes Material, das während der Analyse nicht entfernt wird und eine ähnliche Retentionszeit wie die Standardsubstanz hat, stört die Bestimmung. Schwebstoffe in der Wasserprobe können die Packung verstopfen; in diesem Fall wird die Wasserprobe vor der Anreicherung über ein Glasfaserfilter filtriert.

2.2 Störungen bei der HPLC-Messung

Substanzen, die bei den Detektionswellenlängen absorbieren und ähnliche Retentionszeiten wie die zu bestimmenden Pflanzenbehandlungsmittel und Hauptabbauprodukte aufweisen, stören die Bestimmung. Damit ist insbesondere zu rechnen, wenn andere Proben als Trink- und Oberflächenwasser untersucht werden.

3 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 basieren, werden gebeten, die Möglichkeit zu prüfen, ob die jeweils neuesten Ausgaben der im folgenden genannten Normen angewendet werden können. Die 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 5667-3 : 1994

Water quality — Sampling — Part 3: Guidance on the preservation and handling of samples

ISO 8466-1 : 1990

Water quality — Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics — Part 1: Statistical evaluation of the linear calibration function

ENV 13 530¹⁾

Wasserbeschaffenheit — Richtlinien zur analytischen Qualitätskontrolle

¹⁾ in Vorbereitung

4 Grundlage des Verfahrens

Die in der Wasserprobe enthaltenen Pflanzenbehandlungsmittel werden durch Fest-Flüssig-Extraktion an RP-C18-Material (RP = reversed phase) angereichert, mit Lösemittel eluiert und anschließend mit Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) unter Anwendung der UV-Detektion identifiziert und quantifiziert.

5 Reagenzien

5.1 Allgemeine Anforderungen

Wasser, Lösemittel und Reagenzien müssen, soweit erhältlich, von ausreichender Reinheit sein ("zur Rückstandsanalyse" oder "zur HPLC") und dürfen keine meßbaren UV-absorbierenden Stoffe enthalten, die das Verfahren stören.

5.2 Stickstoff, hochrein, zum Trocknen des Sorbens, und, falls nötig, zur Konzentration der Eluate

5.3 Helium, hochrein, zur Entgasung von HPLC-Lösungen (siehe auch 6.13)

5.4 Mineralsäure, z. B. Phosphorsäure $c(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1 \text{ mol/l}$

5.5 Natriumhydroxid-Lösung $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/l}$

5.6 RP-C18 Adsorptionsmaterial, für die Festphasenextraktion. Qualität und Selektivität des Materials siehe 2.1.

ANMERKUNG: Anderes Adsorptionsmaterial darf verwendet werden, wenn die Eigenschaften ähnlich dem genannten sind und wenn seine Eignung geprüft worden ist; siehe 2.1.

5.7 Lösemittel, z. B. Methanol, CH_3OH , Acetonitril, CH_3CN , Aceton $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$

Achtung!

Diese Lösemittel, vor allem Acetonitril, sind giftig; entsprechende Vorkehrungen müssen getroffen werden.

5.8 Referenzsubstanzen (siehe Tabelle 1), hochrein oder zertifiziertes Material.

5.9 Lösungen der Einzelsubstanzen

— Z. B. 50 mg einer Referenzsubstanz (siehe 5.8) in einen 100-ml-Meßkolben geben, in Methanol oder einem anderen Lösemittel (siehe 5.7) auflösen und mit diesem Lösemittel bis zur Marke auffüllen.

ANMERKUNG: Simazin ist in Acetonitril nur schwer löslich.

Die Lösungen bei etwa 4°C lichtgeschützt aufbewahren; sie sind, je nach Einzelsubstanz, mindestens 1 Monat haltbar. Im Fall von längerer Verwendung die Substanzen mit einer unabhängigen, vorzugsweise zertifizierten Standardlösung prüfen.