

DIN EN ISO 12010



ICS 13.060.50

Wasserbeschaffenheit –**Bestimmung von kurzkettigen Chloralkanen (SCCP) in Wasser –****Verfahren mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) und negativer chemischer Ionisation (NCI) (ISO 12010:2012);****Deutsche Fassung EN ISO 12010:2014**

Water quality –

Determination of short-chain polychlorinated alkanes (SCCPs) in water –

Method using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) and negative-ion chemical ionization (NCI) (ISO 12010:2012);

German version EN ISO 12010:2014

Qualité de l'eau –

Détermination des alcanes polychlorés à chaîne courte (SCCP) dans l'eau –

Méthode par chromatographie gazeuse-spectrométrie de masse (CG-SM) avec ionisation chimique négative (ICN) (ISO 12010:2012);

Version allemande EN ISO 12010:2014

Gesamtumfang 36 Seiten

Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN

Nationales Vorwort

Der Text von ISO 12010:2012 wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 147 „Water quality“ der Internationalen Organisation für Normung (ISO) erarbeitet und als EN ISO 12010:2014 durch das Technische Komitee CEN/TC 230 „Wasseranalytik“ übernommen, dessen Sekretariat vom DIN (Deutschland) gehalten wird.

Das zuständige deutsche Gremium ist der Arbeitskreis NA 119-01-03-02-11 AK „Chlorparaffine“ des Arbeitsausschusses NA 119-01-03 AA „Wasseruntersuchung“ im Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN.

Bezeichnung des Verfahrens:

Bestimmung von kurzkettigen Chloralkanen (SCCP) in Wasser — Verfahren mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) und negativer chemischer Ionisation (NCI) (H 47):

Verfahren DIN EN ISO 12010 — H 47

Diese Norm wurde unter dem Mandat M/424 „Entwicklung und Verbesserung von Europäischen Normen für die Bestimmung der chemischen und ökologischen Wasserqualität zur Unterstützung der Wasserrahmenrichtlinie“ (Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik^{*)}) erarbeitet, das die Europäische Kommission dem Europäischen Komitee für Normung (CEN) erteilt hat. Das in dieser Norm festgelegte Verfahren unterstützt die Überwachung der in Anhang I der Richtlinie 2008/105/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik^{*)} festgelegten Anforderungen für die mit diesem Verfahren bestimmbaren Stoffe.

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

ISO 5667-1	siehe	DIN EN ISO 5667-1
ISO 5667-3	siehe	DIN EN ISO 5667-3
ISO 8466-1	siehe	DIN 38402-51

^{*)} Nachgewiesen in der DITR-Datenbank der DIN Software GmbH, zu beziehen bei: Beuth Verlag GmbH, 10772 Berlin.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN 38402-51, *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser-, und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (Gruppe A) — Kalibrierung von Analysenverfahren, Auswertung von Analysenergebnissen und lineare Kalibrierfunktionen für die Bestimmung von Verfahrenskenngrößen (A 51)*

DIN EN ISO 5667-1, *Wasserbeschaffenheit — Probenahme — Teil 1: Anleitung zur Erstellung von Probenahmeprogrammen und Probenahmetechniken*

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

Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik

Richtlinie 2008/105/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien des Rates 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG und 86/280/EWG sowie zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG

— Leerseite —

Deutsche Fassung

Wasserbeschaffenheit —
Bestimmung von kurzkettigen Chloralkanen (SCCP) in Wasser —
Verfahren mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) und
negativer chemischer Ionisation (NCI)
(ISO 12010:2012)

Water quality —
Determination of short-chain polychlorinated
alkanes (SCCPs) in water —
Method using gas chromatography-mass spectrometry
(GC-MS) and negative-ion chemical ionization (NCI)
(ISO 12010:2012)

Qualité de l'eau —
Détermination des alcanes polychlorés à
chaîne courte (SCCP) dans l'eau —
Méthode par chromatographie gazeuse-spectrométrie de
masse (CG-SM) avec ionisation chimique négative (ICN)
(ISO 12010:2012)

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 11. April 2014 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

Vorwort	3
Einleitung.....	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen	5
3 Grundlage des Verfahrens	5
4 Störungen	6
5 Reagenzien und Standards.....	6
6 Geräte.....	10
7 Probenahme und Probenvorbehandlung.....	11
8 Durchführung	11
8.1 Extraktion mittels Flüssig-Flüssig-Extraktionsverfahren.....	11
8.2 Extraktion von Proben mit einem höheren Gehalt an Schwebstoffen	12
8.3 Reinigung des Extrakts	12
8.4 Messung und Integration des Chromatogramms.....	13
8.5 Kalibrierung.....	14
8.5.1 Allgemeines.....	14
8.5.2 Grundkalibrierung.....	14
8.5.3 Bestimmung und Quantifizierung mittels der Kombination von Massenfragmenten	15
8.5.4 Berechnung der Ergebnisse.....	16
8.5.5 Qualitätsprüfungen der internen Standards	16
9 Angabe der Ergebnisse.....	16
10 Analysenbericht.....	16
Anhang A (informativ) Zusätzliche Prüflösungen zur Qualitätssicherung	17
Anhang B (informativ) Erläuterung zur Kalibrierung der Summe der SCCP durch multiple lineare Regression	18
B.1 Häufig angewendete Kalibrierung mit linearer Regression und inverser Kalibrierung	18
B.2 Kalibrierung durch multiple lineare Regression	19
B.3 Kalibrierung für die Summe der SCCP durch multiple Regression	21
B.4 Massenspektrometrische Interpretation der ausgewählten Ionenmassen	21
Anhang C (informativ) Typische GC-MS-Einstellungen	24
C.1 Beispiel 1	24
C.2 Beispiel 2	24
C.3 Beispiel 3	25
C.4 Beispiel 4	25
Anhang D (informativ) Typische Chromatogramme von Standardlösungen 1 µg/ml	26
Anhang E (informativ) Darstellung der Güte der Anpassung	27
Anhang F (informativ) Beispiel für Wiederfindungen der Lösungen zur Qualitätssicherung	28
Anhang G (informativ) Chromatogramm einer realen Wasserprobe mit der SCCP-Konzentration von 2,59 µg/l	29
Anhang H (informativ) Verfahrenskennndaten	31
Literaturhinweise	32

Vorwort

Der Text von ISO 12010:2012 wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 147 „Water quality“ der Internationalen Organisation für Normung (ISO) erarbeitet und als EN ISO 12010:2014 durch das Technische Komitee CEN/TC 230 „Wasseranalytik“ übernommen, 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 Oktober 2014, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Oktober 2014 zurückgezogen werden.

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.

Dieses Dokument wurde unter einem Mandat erarbeitet, das die Europäische Kommission und die Europäische Freihandelszone dem CEN erteilt haben, und unterstützt grundlegende Anforderungen der EU-Richtlinien.

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.

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO 12010:2012 wurde vom CEN als EN ISO 12010:2014 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

Einleitung

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

WARNUNG — Anwender dieser Internationalen Norm sollten mit der üblichen Laborpraxis vertraut sein. Diese 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 erforderlich, bei den Untersuchungen nach dieser Internationalen Norm Fachleute oder Facheinrichtungen einzuschalten.

1 Anwendungsbereich

Diese Internationale Norm legt ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Summe kurzkettiger polychlorierter *n*-Alkane oder kurzkettiger polychlorierter Paraffine (Abk.: SCCP) mit einer Kohlenstoff-Kettenlänge zwischen *n*-C₁₀ bis einschließlich *n*-C₁₃ in Gemischen mit Chlorgehalten zwischen 49 % und 67 % fest, die ungefähr 6 300 der etwa 8 000 Kongenere umfassen.

Dieses Verfahren ist zur Bestimmung der Summe von SCCP in ungefiltertem Oberflächenwasser, Grundwasser, Trinkwasser und Abwasser unter Verwendung der Gaschromatographie-Massenspektrometrie mit Elektroneneinfang nach negativer chemischer Ionisierung (GC-ECNI-MS) geeignet.

Das Verfahren kann für Proben mit einem Gehalt von 0,1 µg/l bis 10 µg/l angewendet werden. In Abhängigkeit von der Abwasser-Matrix kann die niedrigste nachweisbare Konzentration > 0,1 µg/l betragen.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden zitierten Dokumente 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).

ISO 5667-1, *Water quality — Sampling — Part 1: Guidance on the design of sampling programmes and sampling techniques*

ISO 5667-3, *Water quality — Sampling — Part 3: Preservation and handling of water samples*

ISO 8466-1, *Water quality — Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics — Part 1: Statistical evaluation of the linear calibration function*

ISO/TS 13530, *Water quality — Guidance on analytical quality control for chemical and physicochemical water analysis*

3 Grundlage des Verfahrens

Bestimmung der Summe von SCCP mit einer Kohlenstoff-Kettenlänge zwischen *n*-C₁₀ bis einschließlich *n*-C₁₃ in technischen und umweltbedingt transponierten Gemischen mit einem Massegehalt an Chlor zwischen 49 % und 67 % (ungefähr 3 bis 10 Chloratome je Molekül) und unabhängig vom Verteilungsmuster der Kohlenstoff-Kettenlängen in den Kongeneren. Eine Identifizierung des Chlorgehalts ist nicht erforderlich.

SCCP in Gesamtwasserproben werden mit einem internen Standard dotiert und durch Flüssig-Flüssig-Extraktion mit einem organischen Lösemittel extrahiert. Nach der Anreicherung erfolgt eine Aufreinigung zur Beseitigung störender Verbindungen. Die Gaschromatographie (GC) erfolgt unter Verwendung einer kurzen Kapillarsäule mit kurzer Verweildauer der Analyten. Die Detektion ausgewählter Massenfragmente erfolgt mittels Massenspektrometrie (MS) im Einzelionenmodus unter Verwendung des Elektroneneinfangs nach negativer chemischer Ionisation (ECNI). Die Auswahl der Massenfragmente für die Quantifizierung widerspiegelt die Vielfalt der technischen Gemische, deren Chlorgehalt und Verteilungsmuster der Kohlenstoff-Kettenlängen. In dieser Internationalen Norm werden gleichfalls alternative Kombinationen von Massenfragmenten angegeben.

Das Chromatogramm (SIM, en: selected ion mode) wird über den gesamten Bereich der Retentionszeit der SCCP integriert. Die Quantifizierung der Summe von SCCP erfolgt nach der Kalibrierung durch ein multiples lineares Regressionsverfahren. Dafür werden Lösungen verschiedener technischer Gemische gemessen, die mit einem internen Standard dotiert wurden.

Die Kalibrierung erfordert mindestens drei unterschiedlich zusammengesetzte Standardgemische, wobei jedes von diesen bezüglich der Verteilungsmuster der Kohlenstoff-Kettenlängen und des Chlorgehalts verschiedenen technischen Gemischen ähnelt. Somit wird die Vielfalt im Chlorgehalt und im Verteilungsmuster der Kohlenstoff-Kettenlängen widerspiegelt, die in technischen SCCP-Gemischen und in Umweltproben gefunden wurden. Diese Vielfalt kann nicht durch eine einzige definierte Referenzsubstanz beschrieben werden.

Das Verfahren ermöglicht die quantitative Bestimmung der Summe von SCCP, innerhalb einer erweiterten Messunsicherheit von weniger als 50 %.

4 Störungen

Nicht spezifische Matrixstörungen sowie Störungen durch andere umweltbezogene Gegebenheiten werden durch das vorgegebene Aufreinigungsverfahren behandelt. Nach Durchführung des gesamten Verfahrens einschließlich eines Konzentrationsfaktors von ungefähr 5 000 wurden die folgenden Schadstoffe geprüft und keine Störungen unterhalb der folgenden Konzentrationen festgestellt.

Potenziell störende Substanzen	Höchste Konzentrationsstufe, bei der keine Störungen oberhalb der Nachweisgrenze nachweisbar sind
Aroclor 1262 ^a	0,5 µg/l
Aroclor 1242 ^a	0,5 µg/l
Aroclor 1221 ^a	1 µg/l
Camphechlor	0,2 µg/l
Halowax 1014 ^a	1 µg/l
Halowax 1051 ^a	1 µg/l
technisches Chlordan	0,5 µg/l
MCCP (mittelkettige chlorierte <i>n</i> -Alkane) 42 %	0,2 µg/l
MCCP (mittelkettige chlorierte <i>n</i> -Alkane) 52 %	0,2 µg/l
MCCP (mittelkettige chlorierte <i>n</i> -Alkane) 57 %	0,2 µg/l

^a Das Produkt ist im Handel erhältlich. Diese Angabe dient nur zur Unterrichtung der Anwender dieser Internationalen Norm und bedeutet keine Anerkennung dieses genannten Produktes durch ISO.

Falls das Reinigungsverfahren wiederholt wird, können die Störungen weiter vermindert werden.

5 Reagenzien und Standards

Es sind Lösungsmittel und Reagenzien von ausreichender Reinheit zu verwenden. Die Konzentration an SCCP muss vernachlässigbar sein (d. h. geringer, als die Nachweisgrenze des Verfahrens).

ANMERKUNG Blindwerte regelmäßig über das Gesamtverfahren analysieren, um sicherzustellen, dass Lösemittel und Reagenzien geeignet sind und eine korrekte analytische Kontrolle stattfindet.

5.1 Lösungen für die Extraktion und die Zubereitung von Stammlösungen. Das Lösemittel für die Extraktion ist *n*-Heptan. Andere, unpolare Lösemittel z. B. *n*-Hexan (C₆H₁₄) oder Cyclohexan (C₆H₁₂) können verwendet werden, wenn die Extraktionsausbeute mit derjenigen von *n*-Heptan vergleichbar ist.

Zur Konditionierung der Glasflaschen (6.1) ist 2,2,4-Trimethylpentan (C₈H₁₈, Isooctan) zu verwenden.

Verdünnungen der Stammlösungen sind in Propanon (Aceton), C₃H₆O herzustellen.

Zur Konditionierung der Reinigungssäulen sind Gemische aus *n*-Heptan und Propanon (Aceton) zu verwenden.

Für den ersten Elutionsschritt der filtrierten Schwebstoffe ist Methanol (CH₃OH) zu verwenden.

5.2 SCCP-Referenzstammlösungen. Es sind im Handel erhältliche Lösungen, z. B. in Cyclohexan oder *n*-Hexan von Einzelgemischen von SCCP-Kongeneren mit definierter Kohlenstoff-Kettenlänge und mit verschiedenen, definierten Chlorgehalten zu verwenden (siehe Tabelle 1, Spalte 1 und 2). Alternativ können handelsübliche vorgemischte Fertiglösungen, wie in Tabelle 1 beschrieben, verwendet werden.

Es sind die Lösungen Hordalub 17¹⁾-s1, SCCP 51,5 % -s1, Hordalub 80¹⁾-s1, Cereclor 60¹⁾-s1, Hordalub 500¹⁾-s1 und Cereclor 70¹⁾-s1 nach Tabelle 1 zuzubereiten. Der Zusatz „-s1“ bezeichnet dabei synthetische, gemischte Standardlösungen, die den technischen Gemischen gleichen.

Der Chlorgehalt (siehe Tabelle 1, dritte Spalte) der Gemische ist als gewichteter Mittelwert berechnet.

Die zubereiteten Lösungen sind im Kühlschrank bei einer Temperatur zwischen 2 °C und 6 °C zu lagern.

5.3 Interne Standardstammlösungen aus einzelnen Kongeneren. Es sind handelsübliche Standardlösungen aus einzelnen Kongeneren zu verwenden und eine Stammlösung in Propanon (Aceton) (5.1) von z. B. 1 µg/l zuzubereiten.

Einzelne SCCP-Kongeneren mit Chlorgehalten zwischen 49 % und 67 % sind als interne Standards geeignet, z. B.:

- 1,1,1,3,10,11-Hexachlorundecan, mit z. B. 0,1 µg/ml;
- 1,1,1,3,11,13,13,13-Octachlortridecan, mit z. B. 0,1 µg/ml;
- 1,2,5,5,6,9,10-Heptachlordecan, mit z. B. 0,01 µg/ml.

ANMERKUNG 1 Die verschiedenen einzelnen SCCP-Kongeneren, die als interne Standardsubstanzen verwendet werden, tragen wahrscheinlich zur Summe der SCCP in den der Umwelt entnommenen Proben bei. Gleichwohl beträgt der Beitrag weniger als 1 %, was bedeutet, dass die Vergrößerung der Messunsicherheit vernachlässigt werden kann.

ANMERKUNG 2 Verschiedene einzelne SCCP-Kongeneren können unterschiedliche Responsefaktoren erzeugen, daher kann es notwendig sein, unterschiedliche Konzentrationen zu verwenden.

Falls validiert, können andere SCCP-Einzelkongeneren als interne Standards verwendet werden, wenn das Kongener während des gesamten analytischen Verfahrens dieselben Eigenschaften aufweist, wie die festgelegten SCCP.

Die Lösungen können in einem Kühlschrank bei einer Temperatur zwischen 2 °C und 6 °C gelagert werden.

5.4 Kupferpulver, Korngröße < 63 µm. Kupferpulver wird während des Reinigungsverfahrens verwendet, um Schwefel und schwefelhaltige Bestandteile der Matrix zu entfernen.

5.5 Salzsäure, 2 mol/l. Verwendet zur Aktivierung des Kupfers in der Aufreinigungssäule.

1) Das Produkt ist im Handel erhältlich. Diese Angabe dient nur zur Unterrichtung der Anwender dieser Internationalen Norm und bedeutet keine Anerkennung dieses genannten Produktes durch ISO.