

	Wasserbeschaffenheit Bestimmung von ausgewählten Phenoxyalkancarbonsäure-Herbiziden, einschließlich Bentazon und Hydroxynitrilen mittels Gaschromatographie und massenspektrometrischer Detektion nach Fest-Flüssig-Extraktion und Derivatisierung (ISO 15913:2000) Deutsche Fassung EN ISO 15913:2003	DIN EN ISO 15913
ICS 13.060.50	Ersatz für DIN 38407-20:2000-09 Water quality — Determination of selected phenoxyalkanoic herbicides, including bentazones and hydroxybenzonitriles by gas chromatography and mass spectrometry after solid phase extraction and derivatization (ISO 15913:2000); German version EN ISO 15913:2003 Qualité de l'eau — Dosage de certains herbicides phénoxyalcanoïques, y compris bentazones et hydroxybenzonitriles, par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de mass après extraction en phase solide et dérivatisation (ISO 15913:2000); Version allemande EN ISO 15913:2003 Die Europäische Norm EN ISO 15913:2003 hat den Status einer Deutschen Norm. Diese Norm ist Bestandteil der Reihe Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung Gemeinsame erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) und beschreibt das Verfahren Bestimmung von ausgewählten Phenoxyalkancarbonsäure-Herbiziden, einschließlich Bentazon und Hydroxynitrilen mittels Gaschromatographie und massenspektrometrischer Detektion nach Fest-Flüssig-Extraktion und Derivatisierung (F 20). Nationales Vorwort Die Internationale Norm ISO 15913, die vom ISO/TC 147 „Wasserbeschaffenheit“ (Sekretariat: Deutschland) erarbeitet wurde, wurde vom CEN aufgrund der Ergebnisse des Einstufigen Annahmeverfahrens (UAP) ohne Änderungen als Europäische Norm EN ISO 15913 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. Fortsetzung Seite 2 und 3 und 26 Seiten EN Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e. V.	

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 Abwasserverwaltungsvorschriften als Loseblattsammlung „Analyseverfahren in der Abwasserverordnung — 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 Untersuchungsverfahren liegen eine Reihe Internationaler und Europäischer 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 48, oder der Beuth Verlag GmbH, 10772 Berlin (Hausanschrift: Burggrafenstraße 6, 10787 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 5667-3	siehe DIN EN ISO 5667-3.

Änderungen

Gegenüber DIN 38407-20:2000-09 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Norm-Nummer geändert;
- b) Titel geändert;
- c) Änderungen hinsichtlich Aufbau, Durchführung und Auswertung des Analysenverfahrens.

Frühere Ausgaben

DIN 38407-20:2000-09

Nationaler Anhang NA (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 zu Probenahmetechniken (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.*

— Leerseite —

Deutsche Fassung

Wasserbeschaffenheit - Bestimmung ausgewählten
Phenoxyalkancarbonsäure-Herbiziden, einschließlich Bentazon
und Hydroxybenzonitrilen mittels Gaschromatographie und
massenspektrometrischer Detektion nach Fest-Flüssig-
Extraktion und Derivatisierung (ISO 15913:2000)

Water quality - Determination of selected phenoxyalkanoic herbicides, including bentazones and hydroxybenzonitriles by gas chromatography and mass spectrometry after solid phase extraction and derivatization (ISO 15913:2000)

Qualité de l'eau - Dosage de certains herbicides phénoxyalcanoïques, y compris bentazones et hydroxybenzonitriles, par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse après extraction en phase solide et dérivatisation (ISO 15913:2000)

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 9. Januar 2003 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 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, Dänemark, Deutschland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Luxemburg, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Portugal, Schweden, Schweiz, der Slowakischen Republik, Spanien, der Tschechischen Republik, Ungarn und dem Vereinigten Königreich.



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

Management-Zentrum: rue de Stassart, 36 B-1050 Brüssel

Inhalt

	Seite
Vorwort	3
1 Anwendungsbereich.....	3
2 Normative Verweisungen	4
3 Begriffe, Abkürzungen und Indices	4
4 Grundlage des Verfahrens	5
5 Störungen	5
6 Reagenzien	6
7 Geräte.....	9
8 Probenahme	10
9 Durchführung	10
10 Auswertung	16
11 Präzision	18
12 Analysenbericht	18
Anhang A (informativ) Ergebnisse eines Ringversuchs	19
Anhang B (informativ) Weitere Substanzen, die nach diesem Verfahren analysiert werden können	20
Anhang C (informativ) Beispiel für die Hydrolyse von Phenoxyalkancarbonsäureestern	21
Anhang D (informativ) Massenspektren einiger Phenoxyalkancarbonsäure-Herbizide	22
Anhang ZA (normativ) Normative Verweisungen auf internationale Publikationen mit ihren entsprechenden europäischen Publikationen	26

Vorwort

Der Text von ISO 15913:2000 wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 147 „Wasserbeschaffenheit“ der International Organization for Standardization (ISO) erarbeitet und als EN ISO 15913:2003 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 September 2003 (DOP), und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis September 2003 (DOW) 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, Malta, die Niederlande, Norwegen, Österreich, Portugal, Schweden, die Schweiz, die Slowakei, Spanien, die Tschechische Republik, Ungarn und das Vereinigte Königreich.

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO 15913:2000 wurde vom CEN als EN ISO 15913:2003 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

ANMERKUNG Die normativen Verweisungen auf Internationale Normen sind im Anhang ZA (normativ) aufgeführt.

Die Anhänge A, B, C und D dieser Internationalen Norm sind nur zur Information.

WARNUNG — Diazomethan ist explosiv, extrem giftig und stark reizend. Wenn es in hohen Konzentrationen eingeatmet wird, verursacht es Lungenödeme. Ein Langzeit-Kontakt mit niedrigen Konzentrationen kann zu einer Sensibilisierung mit Asthma-ähnlichen Symptomen führen. Ferner werden Diazomethan und einige seiner Ausgangsprodukte als möglicherweise carcinogen genannt.

1 Anwendungsbereich

Diese Internationale Norm legt ein Verfahren zur Bestimmung von Phenoxyalkancarbonsäuren in Grund- und Trinkwasser in Massenkonzentrationen ≥ 50 ng/l fest (genauere Information siehe Tabelle A.1 in Anhang A). Beispiele für Phenoxyalkancarbonsäuren, die nach diesem Verfahren bestimmt werden können, siehe Tabelle 1.

Die Anwendbarkeit des Verfahrens auf weitere, in Tabelle 1 nicht genannte Verbindungen oder andere Wasserarten ist nicht ausgeschlossen; sie muss jedoch im Einzelfall geprüft werden (siehe Anhang B).

Tabelle 1 — Pflanzenbehandlungsmittel, deren Bestimmung nach diesem Verfahren erprobt wurde

Name	Summenformel	Relative molare Masse	CAS-Nr
(2,4-Dichlorphenoxy)essigsäure	$C_8H_6Cl_2O_3$	221,0	94-75-7
Mecoprop	$C_{10}H_{11}ClO_3$	214,65	93-65-2
Dichlorprop	$C_9H_8Cl_2O_3$	235,06	120-36-5
MCPA	$C_9H_9ClO_3$	200,6	94-74-6
MCPB	$C_{11}H_{13}ClO_3$	228,67	94-81-5
(2,4,5-Trichlorphenoxy)essigsäure	$C_8H_5Cl_3O_3$	255,5	93-76-5
Bentazon	$C_{10}H_{12}N_2O_3S$	240,3	25057-89-0
Bromoxynil	$C_7H_3Br_2NO$	276,9	1689-84-5
4-(2,4-Dichlorphenoxy)buttersäure	$C_{10}H_{10}Cl_2O_3$	249,1	94-82-6
Fenoprop	$C_9H_7Cl_3O_3$	269,51	93-72-1

2 Normative Verweisungen

Die folgenden normativen Dokumente enthalten Festlegungen, die durch Verweisung in diesem Text Bestandteil dieser Internationalen Norm sind. Bei datierten Verweisungen gelten spätere Änderungen oder Überarbeitungen dieser Publikation nicht. Anwender dieser Internationalen Norm werden jedoch gebeten, die Möglichkeit zu prüfen, die jeweils neuesten Ausgaben der nachfolgend angegebenen normativen Dokumente anzuwenden. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen normativen Dokuments. Mitglieder von ISO und IEC führen Verzeichnisse der 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*.

3 Begriffe, Abkürzungen und Indices

3.1 Begriff

Für die Anwendung dieser Internationalen Norm gilt folgender Begriff.

3.1.1

Phenoxyalkancarbonsäure-Herbizide

Herbizide, die mit Diazomethan verestert sind und anschließend gaschromatographisch bestimmt werden können

BEISPIEL Zu den typischen Phenoxyalkancarbonsäure-Herbiziden gehören alkylhalogenierte Phenoxyssäuren, Hydroxybenzonitrile und Bentazon.

3.2 Abkürzungen

2,4-D	(2,4-Dichlorphenoxy)essigsäure
2,4-DB	4-(2,4-Dichlorphenoxy)buttersäure
2,4-DP	Dichlorprop

MCCP	Mecoprop
2,4,5-T	(2,4,5,-Trichlorphenoxy)essigsäure
2,4-TP	Fenoprop

3.3 Indices

c	Kalibrierung mit externem Standard
g	Gesamtverfahren
i	Identität der Substanz i
is	interner Standard
j	fortlaufende Nummerierung j für Paarwerte
sam	Probe
sol	Lösemittel

4 Grundlage des Verfahrens

Nach dem Ansäuern werden die Substanzen an einer festen Phase adsorbiert (z. B. RP¹⁾-C18-Material); angereichert, mit Lösemittel eluiert, mit Diazomethan methyliert und nach gaschromatographischer Auftrennung mit einem massenspektrometrischen Detektor quantitativ bestimmt. In einigen Fällen können die Substanzen als ihre Ester vorliegen, z. B. Octansäureester. Die Hydrolyse der Wasserprobe (siehe Anhang C) kann zu höheren Konzentrationen an freien Säuren führen.

5 Störungen

5.1 Vorkommen

Störungen können vor allem dann auftreten, wenn andere Wasserarten, z. B. Oberflächenwasser, untersucht werden.

5.2 Probenahme

Um Störungen zu vermeiden, die Probe, wie in Abschnitt 8 angegeben, nehmen.

5.3 Anreicherung

Die im Handel erhältlichen RP-C18-Materialien sind oft von unterschiedlicher Beschaffenheit. Auch können von Charge zu Charge beträchtliche Schwankungen in der Qualität und Selektivität der Materialien eines Herstellers auftreten. Die Wiederfindung einzelner Verbindungen kann in Abhängigkeit von der Konzentration schwanken. Diese daher regelmäßig bei verschiedenen Konzentrationen bestimmen. Kalibrierung und Analyse mit Material aus einer Charge durchführen. Fein disperse Stoffe in der Wasserprobe (z. B. Eisenhydroxid, Calciumcarbonat), die während der Probenahme, Lagerung und Vorbereitung auftreten, sowie eine erhöhte Anzahl an Mikroorganismen können die Packung verstopfen; in diesem Fall die Wasserprobe vor der Anreicherung über ein Glasfaserfilter filtrieren.

5.4 Gaschromatographie und Massenspektrometrie

Die Betriebsbedingungen des verwendeten Gerätes nach den Angaben des Herstellers einstellen und regelmäßig kontrollieren.

1) RP = Reversed Phase