

DIN EN ISO 17993



ICS 13.060.50

Ersatz für
DIN 38407-18:1999-05

**Wasserbeschaffenheit –
Bestimmung von 15 polycyclischen aromatischen
Kohlenwasserstoffen (PAK) in Wasser durch HPLC mit
Fluoreszenzdetektion nach Flüssig-Flüssig-Extraktion
(ISO 17993:2002);
Deutsche Fassung EN ISO 17993:2003**

Water quality –
Determination of 15 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in water
by HPLC with fluorescence detection after liquid-liquid extraction
(ISO 17993:2002);
German version EN ISO 17993:2003

Qualité de l'eau –
Dosage de 15 hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)
dans l'eau par HPLC avec détection par fluorescence après extraction
liquide-liquide
(ISO 17993:2002);
Version allemande EN ISO 17993:2003

Gesamtumfang 32 Seiten

Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN

Die Europäische Norm EN ISO 17993:2003 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 von 15 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Wasser durch HPLC mit Fluoreszenzdetektion nach Flüssig-Flüssig-Extraktion (F 18).

Nationales Vorwort

Die Internationale Norm ISO 17993, 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 17993 übernommen.

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.

Anmerkung zu Abschnitt 4.2, 3. Absatz 3

Die Trennung zwischen Dibenzo(ah)anthracen und Indeno(1,2,3-cd)pyren ist unproblematisch. Je nach Selektivität des Phasensystems können jedoch durch Begleitsubstanzen Störungen bei den Substanzen Benzo(a)anthracen, Chrysen, Dibenzo(ah)anthracen und Indeno(1,2,3-cd)pyren auftreten.

Anmerkung zu Abschnitt 8.5.2, Absatz 1

Um die Abtrennung von Begleitsubstanzen im Bereich von Naphthalin, Fluoren, Phenanthren, Benzo(a)anthracen, Chrysen und Indenopyren sicherzustellen, sollte die Trennsäule im verwendeten Gerät eine theoretische Bodenzahl von mindestens 12 000 im K-Bereich von 2 bis 5 aufweisen. Weiterhin sollte der Faktor der Peakasymmetrie im gleichen Gerät zwischen 0,8 und 1,2 liegen. Die Bodenzahl und die Peakasymmetrie sind nur in isokratischen Systemen definiert. Die Bestimmung dieser Parameter ist in HPLC-Handbüchern beschrieben.

Anmerkung zu Abschnitt 8.6.4

Die zur Prüfung der Gültigkeit der Routinekalibrierung vorgeschlagene Sequenz für die Standardlösung (nach jeder 10. Probe) ist zu hoch. Je nach Stabilität des Messsystems sollte jeweils nach der Messung von 3 bis 5 Proben eine Bezugslösung zur Kontrolle injiziert werden. Gegebenenfalls sind die Retentionszeiten für die Peakzuordnung sowie die Schaltzeiten für das Wellenlängenprogramm den aktuellen Retentionszeiten anzupassen.

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 Abwasserverwaltungsvorschriften als Loseblattsammlung „Analysenverfahren in der Abwasserverordnung — Rechtsvorschriften und Normen“ mit dem Ergänzungsband 1 (DIN-Normen), Ergänzungsband 2 (DIN-EN- und DIN-EN-ISO-Normen) und dem Ergänzungsband 3 (DIN-, 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, Burggrafenstraße 6, 10787 Berlin, Postanschrift 10772, Auskunft.

Für die im Abschnitt 2 zitierten Internationalen Normen wird im Folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen hingewiesen:

ISO 5667-2	siehe DIN EN 25667-2
ISO 5667-3	siehe DIN EN ISO 5667-3
ISO 8466-1	siehe DIN 38402-51

Änderungen

Gegenüber DIN 38407-18:1999-05 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

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

Frühere Ausgaben

DIN 38407-18: 1999-05

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN EN 25667-2, *Wasserbeschaffenheit — Probenahme — Teil 2: Richtlinien 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.*

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

Deutsche Fassung

Wasserbeschaffenheit — Bestimmung von 15 polycyclischen
aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Wasser durch
HPLC mit Fluoreszenzdetektion nach Flüssig-Flüssig-Extraktion
(ISO 17993:2002)

Water quality — Determination of 15 polycyclic aromatic
hydrocarbons (PAH) in water by HPLC with fluorescence
detection after liquid-liquid extraction (ISO 17993:2002)

Qualité de l'eau — Dosage de 15 hydrocarbures aromatiques
polycycliques (HAP) dans l'eau par HPLC avec détection
par fluorescence après extraction liquide-liquide
(ISO 17993:2002)

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 3. November 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 Slowakei, 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

Vorwort

Dieses Dokument EN ISO 17993:2003 wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 147 „Wasserbeschaffenheit“ in Zusammenarbeit mit dem 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 Mai 2004, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Mai 2004 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, Niederlande, Norwegen, Österreich, Portugal, Schweden, Schweiz, Slowakei, Spanien, Tschechische Republik, Ungarn und Vereinigtes Königreich.

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO 17993:2002 wurde vom CEN als EN ISO 17993:2003 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

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

Inhalt

	Seite
Vorwort	2
Einleitung	3
1 Anwendungsbereich	4
2 Normative Verweisungen	4
3 Grundlage des Verfahrens	4
4 Störungen	7
5 Reagenzien	8
6 Geräte	9
7 Probenahme	11
8 Durchführung	11
9 Berechnung	17
10 Verfahrenskenndaten	17
11 Analysenbericht	20
Anhang A (informativ) Beispiele für Chromatographiebedingungen und Säulen	21
Anhang B (informativ) Beispiel für spezielle Bauteile	25
Anhang ZA (normativ) Normative Verweisungen auf internationale Publikationen mit ihren entsprechenden europäischen Publikationen	28

Einleitung

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) kommen in nahezu allen Wässern vor. Diese Verbindungen werden an Feststoffe (Sedimente, suspendierte Stoffe) adsorbiert und liegen auch gelöst in der flüssigen Phase vor.

Einige PAK werden als cancerogen oder cancerogenverdächtig angesehen. Die Richtlinie 98/83/EG des Rates zur Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch hat für Benzo(a)pyren einen maximal tolerierbaren Grenzwert von 0,010 µg/l und für die Summe der vier PAK Benzo(b)fluoranthren, Benzo(k)-fluoranthren, Benzo(ghi)perylen und Indeno(1,2,3-cd)pyren von 0,100 µg/l festgelegt.

WARNUNG — Einige der zu analysierenden Substanzen gelten als cancerogenverdächtig. Acetonitril und Hexan sind giftig.

Anwender dieser 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 Anwenders, angemessene Sicherheits- und Schutzmaßnahmen zu treffen und sicherzustellen, dass diese mit nationalen Festlegungen übereinstimmen.

1 Anwendungsbereich

Diese Internationale Norm legt ein Verfahren zur Bestimmung von 15 ausgewählten PAK (siehe Tabelle 1) mit Hilfe der Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie nach Flüssig-Flüssig-Extraktion und Fluoreszenzdetektion fest. Das Verfahren wird angewendet auf Trink- und Grundwasser in Massenkonzentrationen oberhalb 0,005 µg/l (Einzelsubstanz) und auf Oberflächenwasser in Massenkonzentrationen oberhalb 0,01 µg/l.

Das Verfahren ist nach Anpassung auch geeignet für die Untersuchung von Abwasser. Das Verfahren darf auch auf andere PAK angewendet werden, vorausgesetzt, es wird in jedem Einzelfall validiert.

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 Publikationen 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 5667-2, *Water quality — Sampling — Part 2: Guidance on sampling techniques*.

ISO 5667-3, *Water quality — Sampling — Part 3: Guidance on the preservation and handling of 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*.

3 Grundlage des Verfahrens

Die PAK werden mit Hexan aus der Wasserprobe extrahiert. Der Extrakt wird eingedampft und der Rückstand in einem für die HPLC geeigneten Lösemittel aufgenommen.

Falls notwendig, werden Extrakte von Oberflächenwasserproben oder stärker belasteten Wasserproben einer chromatographischen Vorreinigung über Silicagel unterworfen.

Die PAK werden über geeignete Trennsäulen durch HPLC mit Gradientenelution getrennt. Die Einzelsubstanzen werden durch Fluoreszenzdetektion mit einem Wellenlängenprogramm sowohl für die Anregungs- als auch die Emissionswellenlänge identifiziert und quantifiziert.

ANMERKUNG Wird nur eine begrenzte Anzahl an PAK bestimmt, so kann die Trennung auch unter isokratischen Bedingungen vorgenommen werden.

Tabelle 1 — Nach diesem Verfahren bestimmbare polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe

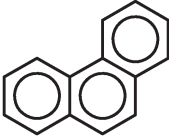
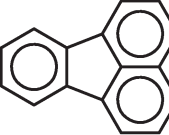
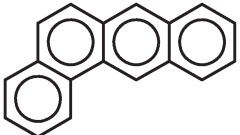
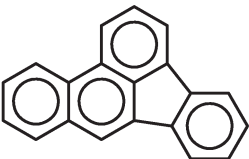
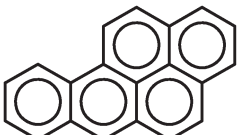
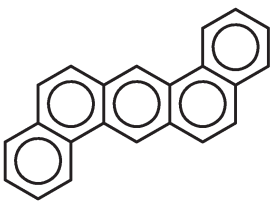
Name	Summenformel	Molare Masse	Prozent an Kohlenstoff	CAS-Nummer	Struktur
Naphthalin	$C_{10}H_8$	128,17 g/mol	93,75 % C	091-20-3	
Acenaphthen	$C_{12}H_{10}$	154,21 g/mol	93,05 % C	083-32-9	
Phenanthren	$C_{14}H_{10}$	178,23 g/mol	94,05 % C	085-01-8	
Fluoranthen	$C_{16}H_{10}$	202,26 g/mol	95,0 % C	206-44-0	
Benzo(a)-anthracen	$C_{18}H_{12}$	228,29 g/mol	94,45 % C	056-55-3	
Benzo(b)-fluoranthen ^a	$C_{20}H_{12}$	252,32 g/mol	95,2 % C	205-99-2	
Benzo(a)pyren ^a	$C_{20}H_{12}$	252,32 g/mol	95,2 % C	050-32-8	
Dibenzo(a,h)-anthracen	$C_{22}H_{14}$	278,35 g/mol	94,7 % C	053-70-3	

Tabelle 1 (fortgesetzt)

Name	Summenformel	Molare Masse	Prozent an Kohlenstoff	CAS-Nummer	Struktur
Fluoren	$C_{13}H_{10}$	166,22 g/mol	93,59 % C	086-73-7	
Anthracen	$C_{14}H_{10}$	178,23 g/mol	94,05 % C	120-12-7	
Pyren	$C_{16}H_{10}$	202,26 g/mol	95,0 % C	129-00-0	
Chrysen	$C_{18}H_{12}$	228,29 g/mol	94,45 % C	218-01-9	
Benzo(k)-fluoranthen ^a	$C_{20}H_{12}$	252,32 g/mol	95,2 % C	207-08-9	
Indeno-(1,2,3-cd)-pyren ^a	$C_{22}H_{12}$	276,34 g/mol	95,6 % C	193-39-5	
Benzo(ghi)-perylene ^a	$C_{22}H_{12}$	276,34 g/mol	95,6 % C	191-24-2	
ANMERKUNG Die Auswahl der 15 PAK entspricht der US EPA-Liste, unter Auslassung von Acenaphthylen, das nach diesem Verfahren nicht bestimmbar ist, da es nicht fluoreszenzaktiv ist.					
^a Verbindungen, die in der Richtlinie 98/83/EG genannt sind.					