

DIN EN ISO 22478

ICS 13.060.45

Ersatz für
DIN 38407-21:2001-12

**Wasserbeschaffenheit –
Bestimmung ausgewählter Explosivstoffe und verwandter
Verbindungen –
Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC)
mit UV-Detektion (ISO 22478:2006);
Deutsche Fassung EN ISO 22478:2006**

Water quality –
Determination of certain explosives and related compounds –
Method using high-performance liquid chromatography (HPLC) with UV detection
(ISO 22478:2006);
German version EN ISO 22478:2006

Qualité de l'eau –
Dosage de certains explosifs et de composés apparentés –
Méthode utilisant la chromatographie en phase liquide à haute performance (CLHP) avec
détection UV (ISO 22478:2006);
Version allemande EN ISO 22478:2006

Gesamtumfang 45 Seiten

Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN

Diese Norm ist Bestandteil der Reihe

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung

Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F)

und beschreibt das Verfahren

Bestimmung ausgewählter Explosivstoffe und verwandter Verbindungen
— Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC)
mit UV-Detektion (F 21).

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (DIN EN ISO 22478:2006) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 147 „Wasserbeschaffenheit“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 230 „Wasseranalytik“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom DIN (Deutschland) gehalten wird.

Das zuständige deutsche Gremium ist der NA 119-01-03 AA „Wasseruntersuchung“ des Normenausschusses Wasserwesen (NAW) im DIN.

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.

Die als DIN-Normen veröffentlichten Einheitsverfahren sind bei der Beuth Verlag GmbH einzeln oder zusammengefasst erhältlich. Außerdem werden die genormten Einheitsverfahren in der Loseblatt-Sammlung „Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung“ gemeinsam von der Beuth Verlag GmbH und 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 Stoffkenngößen (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 (030) 26 01 – 24 48, oder die Beuth Verlag GmbH, 10772 Berlin (Hausanschrift: Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin), Auskunft.

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

ISO 3696 siehe DIN ISO 3696

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 38407-21:2001-12 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Norm-Nummer geändert;
- b) Änderungen hinsichtlich Aufbau, Durchführung und Auswertung des Analysenverfahrens;
- c) die Norm wurde redaktionell überarbeitet.

Frühere Ausgaben

DIN 38407-21:2001-12

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN EN 25667-1, *Wasserbeschaffenheit — Probenahme — Teil 1: Anleitung zur Aufstellung von Probenahmeprogrammen*

DIN EN 25667-2, *Wasserbeschaffenheit — Probenahme — Teil 2: Anleitung zur Probenahmetechnik*

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

DIN ISO 3696, *Wasser für analytische Zwecke — Anforderungen und Prüfungen*

Deutsche Fassung

Wasserbeschaffenheit – Bestimmung ausgewählter
Explosivstoffe und verwandter Verbindungen –
Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie
(HPLC) mit UV-Detektion (ISO 22478:2006)

Water quality – Determination of certain explosives and
related compounds – Method using high-performance
liquid chromatography (HPLC) with UV detection
(ISO 22478:2006)

Qualité de l'eau – Dosage de certains explosifs et de
composés apparentés – Méthode utilisant la
chromatographie en phase liquide à haute performance
(CLHP) avec détection UV (ISO 22478:2006)

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 6. Februar 2006 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, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, den Niederlanden, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, der Schweiz, der Slowakei, Slowenien, Spanien, der Tschechischen Republik, Ungarn, dem Vereinigten Königreich und Zypern.



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
Einleitung	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen	5
3 Grundlage des Verfahrens	5
4 Störungen	9
5 Reagenzien	10
6 Geräte	11
7 Probenahme	13
8 Durchführung	13
9 Kalibrierung	15
10 Auswertung	20
11 Angabe der Ergebnisse	21
12 Analysenbericht	22
Anhang A (informativ) Beispiele für HPLC-Chromatogramme	23
Anhang B (informativ) UV-Spektren der Stoffe aus Tabelle 1	32
Anhang C (informativ) Störungen von Tetryl (CE) durch den Abbau bei Tageslichtexposition	37
Anhang D (informativ) Verfahrenskennndaten	40

Vorwort

Dieses Dokument (EN ISO 22478:2006) 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 August 2006, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis August 2006 zurückgezogen werden.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Texte dieses Dokuments Patentrechte berühren können. CEN [und/oder CENELEC] sind nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Entsprechend der CEN/CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen: Belgien, Dänemark, Deutschland, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, Schweiz, Slowakei, Slowenien, Spanien, Tschechische Republik, Ungarn, Vereinigtes Königreich und Zypern.

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO 22478:2006 wurde vom CEN als EN ISO 22478:2006 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

Einleitung

Explosivstoffe und verwandte Verbindungen treten häufig im Grundwasser im Einzugsbereich von Rüstungsaltslasten auf und können auch im Trinkwasser vorkommen, wenn das Einzugsgebiet sich in der Nähe befindet. Das Schadstoffspektrum hängt von der jeweiligen Altlast ab und wird in der Regel nicht alle in Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen umfassen. Andererseits können in Grundwasserproben von Rüstungsaltslasten auch zahlreiche andere Stoffe vorkommen, wie Nitro- und Dibenzoesäuren, Nitrophenole und aromatische Amine. Die in Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen dienen häufig für orientierende Untersuchungen von Rüstungsaltslasten.

Bei Anwendung dieser Internationalen Norm ist im Einzelfall je nach Aufgabenstellung zu prüfen, ob und inwieweit die Festlegung von zusätzlichen 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 Anwenders, 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 Bestimmung ausgewählter Explosivstoffe, insbesondere Nitrotoluole, Nitramine, Nitratester und verwandte Verbindungen (Nebenprodukte, Abbauprodukte) fest, wie sie in der Tabelle 1 angegeben sind, und zwar in Trink-, Grund- und Oberflächenwasser.

In Abhängigkeit von der Matrix kann für Nitroaromaten und Nitramine von einem Arbeitsbereich zwischen 0,1 µg/l und 0,5 µg/l ausgegangen werden (in einigen Fällen können niedrigere Konzentrationen als 0,05 µg/l bestimmt werden); für Nitratester kann der Anwendungsbereich auch darüber liegen (0,5 µg/l oder darüber).

Ähnliche Verbindungen, insbesondere andere Nitroaromaten, können nach diesem Verfahren ebenfalls bestimmt werden, die Anwendbarkeit des Verfahrens ist jedoch im Einzelfall zu prüfen.

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 3696, *Water for analytical laboratory use — Specification and test methods*

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

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 water samples*

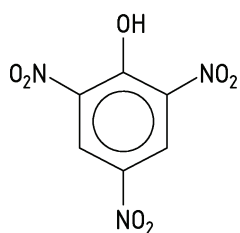
3 Grundlage des Verfahrens

Die Substanzen werden durch Fest-Flüssig-Extraktion über ein Adsorbens auf Polystyrol-Divinylbenzol-Basis aus der Wasserprobe angereichert. Nach Elution mit einem Lösemittelgemisch wird das Eluat konzentriert, die Substanzen durch Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) aufgetrennt und mittels UV-Diodenarray-Detektor (UV-DAD-Detektion) bestimmt.

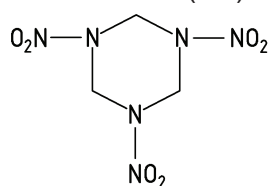
**Tabelle 1 — Explosivstoffe und verwandte Verbindungen,
bestimmt nach diesem Verfahren**
(die hier aufgeführten Verbindungen können insbesondere in Wasserproben
von Rüstungsaltslasten auftreten)

Name	Abkürzung ^a	Trivial- name	CAS-Nr ^b	Molare Masse g/mol	Referenz im Anhang			
					A.1	A.2	A.3	B.1
2,4,6-Trinitrophenol	PA	Pikrinsäure	88-89-1	229,1	1	2	1	a
1,3,5,7-Tetranitro-octa- hydro-1,3,5,7-tetrazocin	HMX	Oktogen	2691-41-0	296,2	2	1	2	b
1,3,5-Trinitro-hexahydro- 1,3,5-triazin	RDX	Hexogen	121-82-4	222,1	3	3	4	d
2,2',4,4',6,6'- Hexanitrodiphenylamin	—	Hexyl	131-73-7	439,2	4	19	3	c
Ethylenglykoldinitrat	EGDN	—	628-96-6	152,1	5	4	5	e
Diethylenglykoldinitrat	DEGN	—	693-21-0	196,1	6	5	6	f
1,3,5-Trinitrobenzol	1,3,5-TNB	—	99-35-4	213,1	7	6	7	g
1,3-Dinitrobenzol	1,3-DNB	—	99-65-0	168,1	8	7	9	i
N-Methyl-N-2,4,6- tetranitroanilin	CE	Tetryl	479-45-8	287,2	9	8	8	h
Glycerintrinitrat	NG	Nitroglycerin	55-63-0	227,1	10	9	10	j
2,4,6-Trinitrotoluol	2,4,6-TNT	TNT	118-96-7	227,1	11	10	11	k
4-Amino-2,6-dinitrotoluol	4-A-2,6-DNT	—	19406-51-6	197,1	12	11	12	l
2-Amino-4,6-dinitrotoluol	2-A-4,6-DNT	—	35572-78-2	197,1	13	12	13	m
2,6-Dinitrotoluol	2,6-DNT	—	606-20-2	182,1	14	13	14	n
2,4-Dinitrotoluol	2,4-DNT	—	121-14-2	182,1	15	14	15	o
2-Nitrotoluol	2-NT	—	88-72-2	137,1	16	15	17	q
Pentaerythritetranitrat	PETN	Nitropenta	78-11-5	316,2	17	18	16	p
4-Nitrotoluol	4-NT	—	99-99-0	137,1	18	16	18	r
3-Nitrotoluol	3-NT	—	99-08-1	137,1	19	17	19	s
Diphenylamin	DPA	—	122-39-4	169,24	20	—	—	—
^a gebräuchliche, z. T. aus dem Englischen stammende Abkürzungen								
^b CAS: Chemical Abstracts Service								

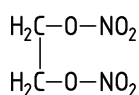
Die Strukturformeln einige ausgewählter Verbindungen sind in Bild 1 wieder-
gegeben.



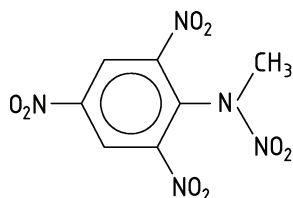
Pikrinsäure (PA)



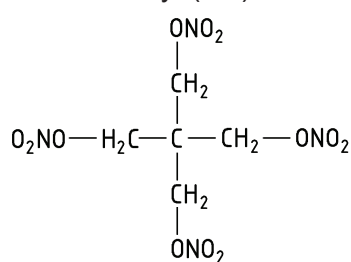
Hexogen (RDX)



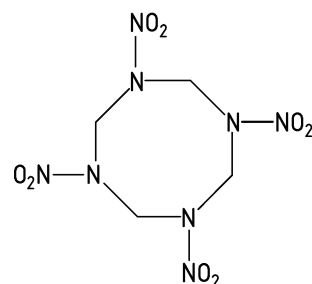
Ethyleneglyoldinitrat (EGDN)



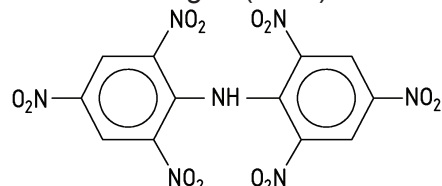
Tetryl (CE)



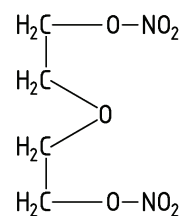
Nitropenta (PETN)



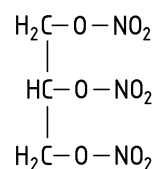
Oktogen (HMX)



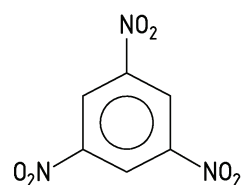
Hexyl



Diethyleneglyoldinitrat (DEGN)



Nitroglycerin (NG)



1,3,5-Trinitrobenzol

Bild 1 — Strukturformeln ausgewählter Explosivstoffe

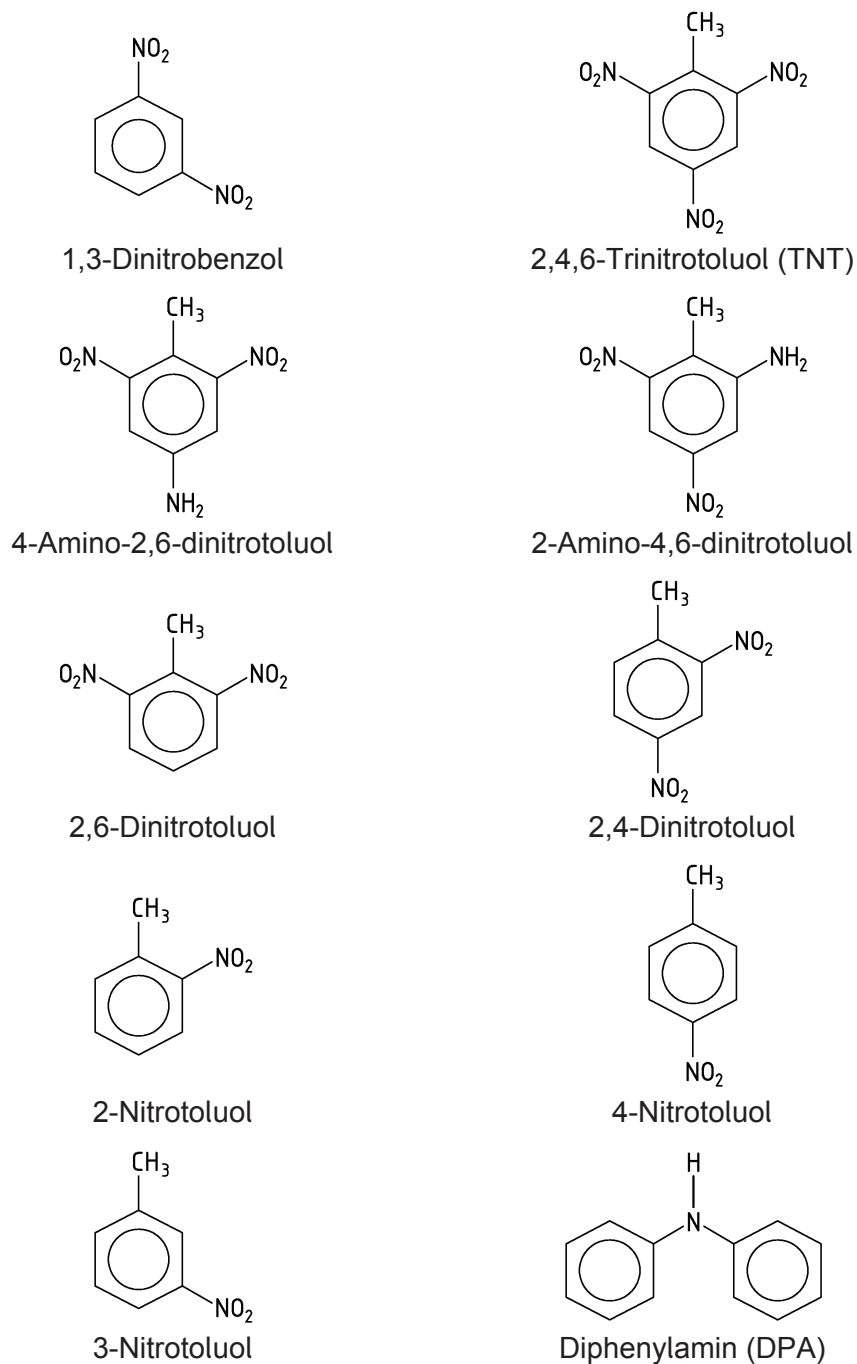


Bild 2 — Strukturformeln ausgewählter Explosivstoffe (fortgesetzt)

4 Störungen

4.1 Probenahme

Um Störungen zu vermeiden, die Probe wie in Abschnitt 7 angegeben unter Berücksichtigung der Festlegungen in ISO 5667-1, ISO 5667-2 und ISO 5667-3 nehmen.

4.2 Extraktion

Enthält die Probe Schwebstoffe, zunächst durch ein Borosilicat-Glasfaserfilter filtrieren, um eine Verstopfen der die Festphase enthaltenden Kartusche zu vermeiden. Diesen Schritt im Analysenbericht angeben.

4.3 Konzentration durch Einengen

Beim Einengen nach 8.2 kann es zu Verlusten an Mononitrotoluolen kommen.

4.4 Chromatographie

Das Auftreten asymmetrischer Peaks oder verbreiteter Peaks kann auf unvollständige Trennung oder Peaküberlappung durch Anwesenheit von Substanzen ähnlicher Retentionszeit und/oder Adsorption bei derselben oder einer ähnlichen Wellenlänge hinweisen. Um Peaküberlappungen zu erkennen, auch die Peakreinheit prüfen und das UV-Spektrum mit dem eines Referenzmaterials vergleichen.

In Gegenwart von Huminstoffen kann die Bestimmung der Analyten, die im Elutionsbereich der Huminstoffe eluieren, gestört werden.

4.5 Lichteinflüsse

Bezugslösungen, Proben und ihre Extrakte können unter Lichteinwirkung zersetzt werden. Dies ist vor allem wichtig bei Tetryl (siehe Anhang C). Deshalb sollten Untersuchungen zur Wiederfindung von Tetryl vorgenommen werden.

4.6 Bestimmung von Hexogen

Bei der Bestimmung geringer Hexogen-Konzentrationen können in Gegenwart hoher Konzentrationen an Nitroaromaten Störungen auftreten.

5 Reagenzien

Die Reagenzien dürfen keine Blindwerte bei der HPLC-Bestimmung verursachen.

Als Reagenzien werden, soweit erhältlich, solche des Reinheitsgrades „zur Rückstandsanalyse“ oder „zur HPLC“ eingesetzt. Die Lösemittel dürfen keine messbaren, UV-absorbierenden Substanzen enthalten, die das Verfahren stören.

5.1 Wasser, nach ISO 3696 Qualität 1. Das Wasser darf keine messbaren UV-absorbierenden Stoffe enthalten, die das Verfahren stören.

5.2 Stickstoff, mindestens 99,996 % Volumenanteil zum Trocknen des Sorbens und gegebenenfalls zum Einengen der Eluate.

5.3 Helium, mindestens 99,996 % Volumenanteil, zum Entgasen der Elutionsmittel, soweit kein Vakuumentgaser verwendet wird.

5.4 Adsorbens, aus mikroporösem Polystyrol/Divinylbenzol-Polymerisat mit hoher spezifischer Oberfläche (z. B. größer 900 m²/g). Andere Adsorbentien können auch verwendet werden, vorausgesetzt, die Wiederfindung für Oktogen (HMX) ist bei einer Konzentration von 1 µg/l in einer 1-l-Probe größer als 85 %.

5.5 Methanol, CH₃OH.

5.6 Acetonitril, CH₃CN.

5.7 Natriumchlorid, NaCl.

5.8 Kaliumdihydrogenphosphat-Lösung, $c(\text{KH}_2\text{PO}_4) = 0,025 \text{ mol/l}$ (3,40 g/l).

5.9 Orthophosphorsäure, $w(\text{H}_3\text{PO}_4) = 85 \%$.

5.10 Referenzverbindungen, wie in Tabelle 1; einige sind nur als fertige Bezugslösungen mit definierter Massenkonzentration erhältlich.

5.11 Lösungen der Referenzsubstanzen

In einem 100-ml-Messkolben 100 mg Referenzsubstanz vorlegen, in Methanol (5.5) lösen und mit Methanol bis zur Marke auffüllen.