

DIN EN 16691

ICS 13.060.50

Einsprüche bis 2014-02-13

Entwurf

**Wasserbeschaffenheit –
Bestimmung von polyzyklischen aromatischen
Kohlenwasserstoffen (PAK) in Gesamtwasserproben mittels
Flüssig/Fest-Extraktion in Verbindung mit Gaschromatographie –
Massenspektrometrie (GC-MS);
Deutsche Fassung prEN 16691:2013**

Water quality –

Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in whole water samples using liquid solid extraction combined with gas chromatography mass spectrometry (GC-MS), German version prEN 16691:2013

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2013-12-13 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfes besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal des DIN unter www.entwuerfe.din.de bzw. für Norm-Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter www.entwuerfe.normenbibliothek.de, sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an naw@din.de möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/stellungnahme oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an den Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN, 10772 Berlin (Hausanschrift: Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin).

Die Empfänger dieses Norm-Entwurfs werden gebeten, mit ihren Kommentaren jegliche relevanten Patentrechte, die sie kennen, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 26 Seiten

Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN

Nationales Vorwort

Der hiermit der Öffentlichkeit zur Stellungnahme vorgelegte europäische Norm-Entwurf ist die Deutsche Fassung des vom Technischen Komitee TC 230 „Wasseranalytik“ (Sekretariat: DIN, Deutschland) des Europäischen Komitees für Normung (CEN) ausgearbeiteten Entwurfes prEN 16691, der nach einem positiven Abstimmungsergebnis innerhalb der CEN-Mitglieder als Europäische Norm EN 16691 in Deutsch, Englisch und Französisch herausgegeben wird.

Die nationalen Normenorganisationen sind verpflichtet, diese Europäische Norm vollständig und unverändert in ihr nationales Normenwerk zu übernehmen.

Die vorbereitenden Arbeiten wurden von der Arbeitsgruppe „Physikalische und chemische Verfahren“ (WG 1) des CEN/TC 230 durchgeführt, deren Federführung beim DIN (Sekretariat: Deutschland) lag. Für Deutschland war der Unterausschuss NA 119-01-03-02 UA „Organische Verbindungen“ des Arbeitsausschusses NA 119-01-03 AA „Wasseruntersuchung“ im Normenausschuss Wasserwesen (NAW) an der Bearbeitung beteiligt.

Bezeichnung des Verfahrens:

Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Gesamtwasserproben mittels Flüssig/Fest-Extraktion in Verbindung mit Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS):

Verfahren DIN EN 16691

Diese Norm wurde unter dem Mandat M/424 erarbeitet, das die Europäische Kommission dem Europäischen Komitee für Normung (CEN) erteilt hat, um genormte Verfahren zur Unterstützung der EU-Wasserrahmenrichtlinie (2000/60/EG) zu entwickeln oder zu verbessern. Das in dieser Norm festgelegte Verfahren unterstützt die im Anhang X der Wasserrahmenrichtlinie festgelegten Anforderungen.

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

ISO 8466-1	siehe	DIN 38402-51
ISO 28540	siehe	DIN ISO 28540

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

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)*

DIN ISO 28540, *Wasserbeschaffenheit — Bestimmung von 16 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Wasser — Verfahren mittels Gaschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (GC-MS) (ISO 28540)*

Wasserbeschaffenheit — Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Gesamtwasserproben mittels Flüssig/Fest-Extraktion in Verbindung mit Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS)

Qualité d'Eau — — —

Water quality — Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in whole water samples using liquid solid extraction combined with gas chromatography mass spectrometry (GC-MS)

ICS:

Deskriptoren

Dokument-Typ: Europäische Norm
Dokument-Untertyp:
Dokument-Stage: CEN-Umfrage
Dokument-Sprache: D

STD Version 2.5a

Inhalt

Seite

Vorwort	3
Einleitung.....	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen	5
3 Grundlage des Verfahrens	5
4 Störungen	6
4.1 Störungen bei Probenahme, Extraktion und Einengung	6
4.2 Störungen bei GC	6
4.3 Störungen bei der GC-MS	6
5 Reagenzien	7
5.1 Feststoffe	7
5.2 Lösemittel	7
5.3 Gase	7
5.4 Stammlösungen	7
5.5 Standards	8
6 Geräte.....	8
6.1 Allgemeines	8
7 Probenahme	9
8 Durchführung	9
8.1 Probenvorbereitung und Extraktion	9
8.2 Gaschromatographische Bedingungen	11
8.3 Massenspektrometrische (MS) Bedingungen.....	11
8.4 Blindwertmessung.....	12
9 Kalibrierung	12
9.1 Allgemeines	12
9.2 Kalibrierung mit internen Standard	12
10 Messung der Proben	13
11 Identifizierung der einzelnen Verbindungen mit GC-MS (SIM)	13
12 Berechnung	14
12.1 Quantifizierung mit internen Standards	14
12.2 Wiederfindungsrate der internen Standards	15
12.3 Konzentration in der Probe.....	15
13 Angabe der Ergebnisse.....	16
14 Analysenbericht	16
Anhang A (informativ) Geeignete Bedingungen für die Gaschromatographie und Beispiel- Chromatogramme	17
A.1 GC-Bedingungen	17
Anhang B (informativ) Daten zur Wiederhol- und Vergleichpräzision	20
Anhang C (informativ) Verdünnungspläne für Standards	21
Anhang D (informativ) Reinigung mit Kieselgel	22
Anhang E (informativ) Beispiele für geeignete Festphasen-Extraktionsscheiben (SPE-Scheiben)	23
Literaturhinweise	24

Vorwort

Dieses Dokument (prEN 16691:2013) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 230 „Wasseranalytik“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom DIN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

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-Wasserrahmenrichtlinie (2000/60/EG) und der Europäischen Richtlinie über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik (2008/105/EG).

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

Einleitung

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) sind in Anhang X der EU-Wasserrahmenrichtlinie (WRRL, Richtlinie 2000/60/EG) angeführte prioritäre Stoffe, für die auf EU Ebene Umweltqualitätsnormen (EQS, en: environmental quality standards) für Binnengewässer sowie andere Oberflächenwässer erstellt wurden, um die aquatische Umwelt vor chemischer Verschmutzung zu schützen (Richtlinie 2008/105/EG). Mit Ausnahme von Metallen werden die EQS als Gesamtkonzentrationen in der Gesamtwasserprobe angegeben. Des Weiteren müssen die im Rahmen der Überwachung nach WRRL angewendeten Analysenverfahren bestimmte Anforderungen hinsichtlich der Mindest-Bestimmungsgrenze und der höchstzulässigen Messunsicherheit erfüllen (Richtlinie 2009/90/EG). Für die Bestimmung von PAK in Gesamtwasserproben gibt es bisher kein genormtes Verfahren, das diese Anforderungen erfüllt. Daher hat die Europäische Kommission dem CEN ein Mandat erteilt, Normen zur Unterstützung der Umsetzung der Überwachungsanforderungen nach der WRRL zu erarbeiten oder zu verbessern.

Organische Verbindungen, wie in der WRRL festgelegt, treten in nahezu allen Typen von Wasserproben auf. Diese Stoffe sind an Feststoffen (Sedimenten, Schwebstoffen) adsorbiert oder in der Flüssigphase gelöst. Eine große Gruppe dieser Verbindungen sind die polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK). Es gibt weitere internationale Normen für die analytische Bestimmung von PAK in Wasser und Abwasser:

- EN ISO 17993 beschreibt Verfahren für die Bestimmung von 15 PAK in Trinkwasser, Grundwasser und Oberflächenwasser durch Hochleistungs-Flüssigchromatographie;
- EN ISO 7981-1 und EN ISO 7981-2 beschreiben Verfahren für die Bestimmung von 6 PAK mit der hochauflösenden Dünnschichtchromatographie oder hochauflösenden Flüssigchromatographie in Trinkwasser und Grundwasser;
- ISO 28540 beschreibt ein Verfahren für mindestens 16 PAK mittels Gaschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (GC-MS) in Trinkwasser, Grundwasser und Oberflächenwasser;
- ISO/TS 28581 beschreibt ein Verfahren für die Bestimmung von polycyclischen Kohlenwasserstoffen und Pestizidrückständen in Trinkwasser, Grundwasser, Oberflächenwasser und Abwasser.

1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm legt ein Verfahren für die Bestimmung von 7 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Gesamtwasserproben fest, wie in Tabelle 1 angegeben. Die Norm gilt für die Analyse von PAK in Oberflächenwasser, mit einem Schwebstoffanteil bis zu 500 mg/l (Gesamtwasserproben), Trinkwasser und Grundwasser.

Dieses Verfahren kann für die Analyse weiterer PAK, die nicht in Tabelle 1 angegeben sind, oder andere Arten von Wasser angewendet werden, dies muss jedoch vorher verifiziert werden.

Tabelle 1 — Nach dieser Norm bestimmbare polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Substanz	Summenformel	Molare Masse g/mol	EC-Nummer ^a	CAS-RN ^b
Anthracen	C ₁₂ H ₈	152,20	204-371-1	120-12-7
Fluoranthren	C ₁₆ H ₁₀	202,26	205-912-4	206-44-0
Benzo(b)fluoranthren	C ₂₀ H ₁₂	252,32	205-911-9	205-99-2
Benzo(k)fluoranthren	C ₂₀ H ₁₂	252,32	205-916-6	207-08-9
Benzo(a)pyren	C ₂₀ H ₁₂	252,32	200-028-5	50-32-8
Benzo(ghi)perylene	C ₂₂ H ₁₂	276,34	205-883-8	191-24-2
Indeno(1,2,3-cd)pyren	C ₂₂ H ₁₂	276,34	205-893-2	193-39-5

^a EU-Nummer: Europäisches Verzeichnis der auf dem Markt befindlichen Stoffe (EINECS, en: European inventory of existing commercial substances) oder Europäische Liste der angemeldeten chemischen Stoffe (ELINCS, en: European list of notified chemical substances)

^b CAS RN: Chemical Abstracts Service Registry Number

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente, die in diesem Dokument teilweise oder als Ganzes zitiert werden, 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).

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

ISO/TS 13530:2009, *Water quality — Guidance on analytical quality control for chemical and physicochemical water analysis*

3 Grundlage des Verfahrens

Die in der wässrigen Probe vorliegenden PAK (siehe Tabelle 1) werden mittels Flüssig/Fest-Extraktion unter Verwendung einer Adsorptionsscheibe extrahiert. Vor der Extraktion wird die Probe mit einem Gemisch interner Standards versetzt. Der Extrakt wird durch Verdampfung eingengt, und der Rückstand wird mit einem für die Reinigung (Clean-up) oder die GC-Analyse geeigneten Lösemittel gelöst. Der Extrakt wird durch gaschromatographische Trennung mit einer Einzel-Quadrupol-Massenspektrometriedetektion im Modus der selektiven Ionenregistrierung (SIM, Selected Ion Monitoring) (7.5) analysiert. Der Gehalt der Substanz wird mit

Hilfe von Kalibriergeraden (9) und mit den vor der Extraktion hinzugegebenen internen Standards berechnet mit einer Korrektur für die Wiederfindungsrate, das Endvolumen und das Ansprechvermögen des Detektors.

Erforderlichenfalls können die Extrakte (von Oberflächenwasserproben) vor der Analyse säulenchromatographisch gereinigt werden (Anhang D). Vor der Einspritzung werden jedem Extrakt Injektionsstandards zugemischt, ein Aliquot des Extraktes wird in den Gaschromatographen eingespritzt.

PAK werden auf einer geeigneten Quarzkapillarsäule (7.6) getrennt, die mit vernetztem unpolarem Polysiloxan oder leicht polar modifiziertem Polysiloxan belegt ist und die über eine gute Trennleistung verfügt. Die Trennsäule muss in der Lage sein, Benzo(a)pyren und Benzo(e)pyren zu trennen. Die qualitative und quantitative Bestimmung erfolgen durch Massenspektrometrie mit Elektronenstoßionisation (EI) (7.5).

4 Störungen

4.1 Störungen bei Probenahme, Extraktion und Einengung

Es sind Probenahmegefäße aus Werkstoffen (6.2), vorzugsweise aus nichtrostendem Stahl oder Glas, zu verwenden, die den Analytengehalt während der Kontaktdauer nicht beeinflussen. Bei der Probenahme, Probenaufbewahrung oder Extraktion sind Kunststoffe und andere organische Werkstoffe als Polytetrafluorethylen (PTFE) zu vermeiden.

Wenn automatische Probenahmegeräte verwendet werden, ist die Verwendung von Silikon- oder Gummierwerkstoffen für die Schläuche zu vermeiden. Wenn diese Werkstoffe vorliegen, ist eine minimale Kontaktdauer sicherzustellen. Der Probenahmeschlauch ist mit dem zu beprobenden Wasser zu spülen, bevor die Untersuchungsprobe genommen wird. Siehe auch EN ISO 5667-1 und EN ISO 5667-3.

Die Untersuchungsproben sind vor direktem Sonnenlicht und längerer Lichteinwirkung zu schützen. Die Proben sind in farbigen Behältern aufzubewahren. Klarglasflaschen sind ebenfalls geeignet, jedoch sind bei deren Gebrauch die Proben in einem dunklen Behälter aufzubewahren, wie in EN ISO 5667-3 beschrieben.

Während der Probenlagerung können Verluste an Bestandteilen durch Adsorption an der Gefäßwand auftreten. Das Ausmaß dieser Verluste kann von der Lagerungsdauer abhängen.

4.2 Störungen bei GC

Stoffe, die mit dem Ziel-PAK ko-eluierten, können die Bestimmung stören. Diese Störungen können zu unvollständig aufgelösten Signalen führen und in Abhängigkeit von ihrer Größenordnung die Genauigkeit und Präzision der Analysenergebnisse beeinträchtigen. Unsymmetrische Peaks und breitere Peaks als die zugehörigen Peaks der Referenzsubstanz deuten auf Störungen hin.

4.3 Störungen bei der GC-MS

Die chromatographische Trennung von Dibenzo(a,h)anthracen und Indeno(1,2,3-cd)pyren ist am kritischsten. Aufgrund der Unterschiede ihrer molaren Massen kann die quantitative Bestimmung durch massenselektive Detektion erfolgen. Beim Auftreten einer unvollständigen Auflösung muss die Peakflächenintegration überprüft und, gegebenenfalls, die Basislinie korrigiert werden. Als Qualitätskriterium für die Kapillarsäule ist eine ausreichende Auflösung von mindestens $R = 0,8$ zwischen den Peaks von Benzo(b)fluoranthren und Benzo(k)fluoranthren sowie von Benzo(a)pyren und Benzo(e)pyren einzustellen. Benzo(j)fluoranthren kann von Benzo(k)fluoranthren und Benzo(b)fluoranthren nicht getrennt werden.

ANMERKUNG Benzo(j)fluoranthren, Benzo(e)pyren, Dibenzo(a,h)anthracen gehören nicht zu den 7 Zielanalyten.