

DIN EN 16693

ICS 13.060.50

Einsprüche bis 2014-02-13

Entwurf

**Wasserbeschaffenheit –
Bestimmung von Organochlorpestiziden (OCP) in Gesamtwasserproben
mittels Festphasenextraktion (SPE) mit SPE-Scheiben in Verbindung mit
Gaschromatographie –
Massenspektrometrie (GC-MS);
Deutsche Fassung prEN 16693:2013**

Water quality –

Determination of organochlorine pesticides (OCP) in whole water samples using solid phase extraction (SPE) with SPE-disks combined with gas chromatography mass spectrometry (GC-MS);

German version prEN 16693:2013

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 27 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 16693, der nach einem positiven Abstimmungsergebnis innerhalb der CEN-Mitglieder als Europäische Norm EN 16693 in Deutsch, Englisch und Französisch herausgegeben wird.

Die nationalen Normenorganisationen sind verpflichtet, diese Europäische Norm dann 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 Organochlorpestiziden (OCP) in Gesamtwasserproben mittels Festphasenextraktion (SPE) mit SPE-Scheiben in Verbindung mit Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS):

Verfahren DIN EN 16693

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

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)*

Wasserbeschaffenheit — Bestimmung von Organochlorpestiziden (OCP) in Gesamtwasserproben mittels Festphasenextraktion (SPE) mit SPE-Scheiben in Verbindung mit Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS)

Qualité d'Eau — — —

Water quality — Determination of organochlorine pesticides (OCP) in whole water samples using solid phase extraction (SPE) with SPE-disks 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	6
3 Grundlage des Verfahrens	6
4 Störungen	6
4.1 Störungen bei Probenahme und Extraktion	6
4.2 Störungen bei der GC-MS	6
5 Reagenzien	7
6 Geräte.....	8
6.1 Allgemeines	8
7 Probenahme	9
8 Durchführung	9
8.1 Probenvorbereitung und Extraktion	9
8.2 Extraktion mittels SPE-Scheiben	10
8.3 Aufkonzentrieren des Lösemittels	10
8.4 Gaschromatographie.....	10
8.5 Identifizierung einzelner Verbindungen mittels GC-MS.....	11
8.6 Blindwertmessung.....	11
9 Kalibrierung.....	13
9.1 Allgemeine Anforderungen.....	13
9.2 Kalibrierung des GC-Schritts	13
9.3 Kalibrierung des Gesamtverfahrens mit internem Standard	14
9.4 Bestimmung der verfahrensspezifischen Wiederfindungsraten	15
10 Berechnung	16
10.1 Berechnung der Ergebnisse.....	16
11 Angabe der Ergebnisse.....	16
12 Analysenbericht	17
Anhang A (informativ) Geeignete Bedingungen für die Gaschromatographie und Beispiel- Chromatogramme	18
A.1 GC-Bedingungen von Beispielchromatogrammen in Bild A.1	18
Anhang B (informativ) Daten zur Wiederhol- und Vergleichpräzision	22
Anhang C (informativ) Beispiele für geeignete Festphasen-Extraktionsscheiben (SPE-Scheiben).....	23
Anhang D (informativ) Beispiele für interne Standards.....	24
Literaturhinweise	25

Vorwort

Dieses Dokument (prEN 16693:2013) 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

Organochlorpestizide (OCP) 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 OCP 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.

Zu den Anhang X der WRRL angeführten prioritären Stoffe gehören mehrere OCP wie Alachlor, Endosulfan, Hexachlorbenzen, Hexachlorcyclohexan-Isomere, Pentachlorbenzen, Aldrin, Dieldrin, Endrin, Isodrin, DDT und deren Stoffwechselprodukte (Metaboliten). Die jährlichen Mittelwerte für die Umweltqualitätsnormen (AA-EQS, en: annual average EQS) für die einzelnen OCP reichen von 0,000 5 µg/l bis 3 µg/l und sind für die Konzentration in Gesamtwasserproben, einschließlich der in der Probe enthaltenen Schwebstoffe; festgelegt. Solange Verbindungen wie OCP, insbesondere die mit höherer Molekülmasse, in Wasserproben fest an Umweltfeststoffe „sorbiert“ auftreten, kann die an Partikel gebundene Fraktion wesentlich sein. Daher ist es wichtig, dass Gesamtwasserproben im analytischen Prozess bearbeitet werden können. Die qualitative und quantitative Bestimmung von OCP bei Spuren-Konzentrationsniveaus erfordert oft hochempfindliche Chromatographiegeräte und wirksame Anreicherungs-schritte.

1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm legt ein Verfahren für die Bestimmung von ausgewählten Organochlorpestiziden (OCP, siehe Tabelle 1) in Wasserproben fest. Das Verfahren nutzt die Festphasenextraktion mit SPE-Scheiben, gefolgt von Gaschromatographie-Massenspektroskopie (GC-MS). Die Norm gilt für die Analyse von OCP in Oberflächenwasser, mit einem Schwebstoffanteil bis zu 500 mg/l (Gesamtwasserproben), Trinkwasser und Grundwasser. Der untere Grenzwert des Arbeitsbereiches hängt von der Matrix, der jeweils zu untersuchenden Verbindung und der Empfindlichkeit der Detektoreinheit des Massenspektrometers ab. Für die in Tabelle 1 angeführten Verbindungen beträgt die Bestimmungsgrenze mindestens 30 % des jeweiligen AA-EQS-Werts (0,000 15 µg/l bis 0,1 µg/l) entsprechend den Anforderungen der Europäischen Richtlinie über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik (2008/105/EG).

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

Tabelle 1 — Nach diesem Verfahren bestimmbare Organochlorpestizide (OCP)

Substanz	Summenformel	Molare Masse g/mol	EC-Nummer ^a	CAS RN ^b
Alachlor	C ₁₄ H ₂₀ ClNO ₂	269,77	240-110-8	15972-60-8
<u>Cyclodien-Pestizide:</u>				
Aldrin	C ₁₂ H ₈ Cl ₆	364,91	206-215-8	309-00-2
Dieldrin	C ₁₂ H ₈ Cl ₆ O	380,91	200-484-5	60-57-1
Endrin	C ₁₂ H ₈ Cl ₆ O	380,91	200-775-7	72-20-8
Isodrin	C ₁₂ H ₈ Cl ₆	364,91	207-366-2	465-73-6
<u>Gesamt-DDT:</u>				
op'-DDT	C ₁₄ H ₉ Cl ₅	354,49	212-332-5	789-02-6
pp'-DDT	C ₁₄ H ₉ Cl ₅	354,49	200-024-3	50-29-3
pp'-DDD	C ₁₄ H ₉ Cl ₄	320,04	200-783-0	72-54-8
pp'-DDE	C ₁₄ H ₉ Cl ₄	318,03	200-784-6	72-55-9
Hexachlorbenzen (HCB)	C ₆ Cl ₆	284,80	204-273-9	118-74-1
Hexachlorbutadien (HCBd)	C ₄ Cl ₆	260,76	201-765-5	87-68-3
<u>Hexachlorcyclohexan^c:</u>				
alpha-HCH	C ₆ H ₆ Cl ₆	290,83	206-270-8	319-84-6
beta-HCH	C ₆ H ₆ Cl ₆	290,83	206-271-3	319-85-7
delta-HCH	C ₆ H ₆ Cl ₆	290,83	206-272-9	319-86-8
gamma-HCH	C ₆ H ₆ Cl ₆	290,83	200-401-2	58-89-9
Pentachlorbenzen	C ₆ HCl ₅	250,34	210-172-0	608-93-5
<u>Trichlorbenzen^c:</u>				
1,2,3-TCB	C ₆ H ₃ Cl ₃	181,45	201-757-1	87-61-6
1,2,4-TCB	C ₆ H ₃ Cl ₃	181,45	204-428-0	120-82-1
1,3,5-TCB	C ₆ H ₃ Cl ₃	181,45	203-608-6	108-70-3
<u>Endosulfan^c:</u>				
Endosulfan-I (alpha)	C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₃ S	406,93	—	959-98-8
Endosulfan-II (beta)	C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₃ S	406,93	—	33213-65-9

^a EC-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

^c Isomergemisch

2 Normative Verweisungen

Nicht zutreffend.

3 Grundlage des Verfahrens

Die in der Gesamtwasserprobe enthaltenen Organochlorpestizide werden mittels Festphasenextraktion unter Verwendung von Festphasen-Extraktionsscheiben (SPE-Scheiben, en: solid-phase extraction) extrahiert. Die Proben dürfen nicht filtriert werden. Vor der Extraktion wird die Probe mit einem Gemisch interner Standards versetzt. Die Extraktion mit SPE-Scheiben ist ein vollautomatisches Verfahren. Es umfasst eine kombinierte Extraktion der in der Flüssigphase der Probe gelösten und der an Schwebstoffen adsorbierten Analyten. Letztgenannte werden im Elutionsschritt des Verfahrens extrahiert.

Der Extrakt wird durch Verdampfen eingeeengt und die Analyten werden mittels Kapillar-Gaschromatographie getrennt und massenspektrometrisch im Elektronenstoß-Ionisationsmodus (EI) qualitativ und quantitativ bestimmt (GC-MS). Die Verbindungen Endosulfan-I (alpha) und Endosulfan-II (beta) können einen zusätzlichen Aufwand zur weiteren Probenanreicherung und/oder zur Einspritzung eines großen Volumen (LVI, en: large volume injection) des Probenextrakts erfordern. Die erweiterte Probenanreicherung kann mit einem Probenvolumen von 2 000 ml und/oder einer Eindampfung der Lösemittelextrakte auf ein Endvolumen von 0,2 ml oder 0,1 ml erreicht werden.

4 Störungen

4.1 Störungen bei Probenahme und Extraktion

Zur Vermeidung von Störungen, sind die Proben entsprechend den Anweisungen nach Abschnitt 7 zu nehmen. Die Probenahmegefäße müssen aus Werkstoffen bestehen, die die Probe während der Kontaktdauer nicht beeinflussen. Bei der Probenahme oder Probenaufbewahrung sind Kunststoffe und andere organische Materialien zu vermeiden.

Die im Handel erhältlichen SPE-Scheiben sind oft von unterschiedlicher Beschaffenheit. Auch können von Charge zu Charge Schwankungen in der Selektivität der Materialien auftreten, so dass unter Umständen signifikant abweichende Extraktionsausbeuten erhalten werden. Dies beeinträchtigt prinzipiell nicht deren Eignung, abgesehen von einer daraus resultierenden etwaigen höheren Nachweisgrenze einzelner Stoffe. Um eine hohe Genauigkeit und Präzision der Messergebnisse sicherzustellen, ist bei der Messung und Kalibrierung dieselbe Charge Materialien zu verwenden. Bei der Analyse der Proben sind bei den Extraktionszeiten und Elutionsverfahren innerhalb einer Probenserie größere Schwankungen zu vermeiden.

4.2 Störungen bei der GC-MS

Störungen können z. B. durch das verwendete Injektionssystem oder durch unzureichende Trennung hervorgerufen werden. Stoffe, die im Vergleich zu den Analyten ähnliche Retentionszeiten haben oder ähnliche Massen erzeugen, können die Bestimmung stören. Diese Störungen können zu unvollständig aufgelösten Signalen führen. Erfahrene Bediener können mit Hilfe der Informationen in den Gerätehandbüchern diese Art von Störungen minimieren. Zur Aufrechterhaltung der Leistungsfähigkeit sind die chromatographische und die spektrometrische Einheit des Analysensystems regelmäßig zu überprüfen. Die notwendige Stabilität des Systems sollte regelmäßig mithilfe eines GC-Messstandards geprüft werden.

5 Reagenzien

Reagenzien dürfen keine Blindwerte bei der GC-MS-Bestimmung verursachen.

Reagenzien von hinreichender Reinheit verwenden, d.h. der Gehalt der Reagenzien an Verunreinigungen, die zum Blindwert beitragen, muss im Vergleich zur Konzentration der zu bestimmenden Analyten vernachlässigbar klein sein. Als Reagenzien werden, soweit erhältlich, solche des Reinheitsgrades „zur Rückstandsanalyse“, „Picograde“ oder besser verwendet, um den Einfluss störender Blindwerte zu vermeiden. Den Blindwerteinfluss regelmäßig durch Messungen prüfen und, soweit erforderlich, zusätzliche Reinigungsschritte durchführen.

5.1 Wasser, Qualität 1 nach ISO 3696 oder gleichwertig.

5.2 Betriebsgase für die Gaschromatographie-Massenspektrometrie, hoher Reinheit und nach den Angaben des Geräteherstellers.

5.3 Stickstoff, hochrein, d. h. mindestens 99,996 % (Volumenanteil), zur Aufkonzentrierung durch Eindampfen.

5.4 Lösemittel für die Extraktion, Chromatographie und Herstellung der Referenzlösungen.

In Abhängigkeit vom Verfahrensschritt und der Verfügbarkeit von im Handel erhältlichen Stammlösungen können mehrere Lösemittel verwendet werden, z. B.:

- Aceton, C_3H_6O (Siedepunkt: 56 °C);
- Ethylacetat, $C_4H_8O_2$ (Siedepunkt: 77 °C);
- *iso*-Octan (2,2,4-Trimethylpentan), C_8H_{18} (Siedepunkt: 99 °C);
- Cyclohexan, C_6H_{12} (Siedepunkt: 81 °C);
- Toluol, C_7H_8 (Siedepunkt: 111 °C).

5.5 Natriumhydroxid-Lösung, $w(NaOH) = 25 \%$ (Massenanteil).

5.6 Salzsäure, $w(HCl) = 25 \%$ (Massenanteil) oder **Schwefelsäure**, $w(H_2SO_4) = 12,5 \%$ (Massenanteil).

5.7 Interner Standard

Es wird ausdrücklich empfohlen, deuterierte oder ^{13}C -markierte Substanzen der in Tabelle 1 angeführten Stoffe als interne Standards zu verwenden. Beispiele geeigneter Standards sind in Anhang D angegeben. Für weitere Informationen siehe 9.3.

Von den einzelnen internen Standardsubstanzen Stammlösungen auf die gleiche Weise wie die der Referenzsubstanzen (5.8.2) herstellen, oder im Handel erhältliche zertifizierte Lösungen der jeweiligen Substanzen (z. B. in Aceton) verwenden. Zur Aufstockung der Proben (8.1) Dotierlösungen durch Verdünnen der Stammlösungen mit dem als Lösungsvermittler (z. B. Aceton) verwendeten Lösemittel (5.4) herstellen.

5.8 Referenzsubstanzen

5.8.1 Allgemeine Anforderungen

Referenzsubstanzen (OCP, nach Tabelle 1) mit definiertem Gehalt, geeignet zur Herstellung von Referenzlösungen, die für die Gaschromatographie und zum Dotieren von Wasserproben für die Kalibrierung des Gesamtverfahrens (9.3) und Berechnung der Gesamt-Wiederfindungsrate (9.4) verwendet werden.