

DIN EN 16694

ICS 13.060.50

Einsprüche bis 2014-02-13

Entwurf

**Wasserbeschaffenheit –
Bestimmung von Pentabromdiphenylether (PBDE) in
Gesamtwasserproben mittels Festphasenextraktion (SPE) mit
SPE-Scheiben in Verbindung mit Gaschromatographie –
Massenspektrometrie (GC-MS);
Deutsche Fassung prEN 16694:2013**

Water quality –

Determination of pentabromodiphenyl ether (PBDE) in whole water samples using solid phase extraction (SPE) with SPE-disks combined with gas chromatography – mass spectrometry (GC-MS);

German version prEN 16694:2013

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 16694, der nach einem positiven Abstimmungsergebnis innerhalb der CEN-Mitglieder als Europäische Norm EN 16694 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 Pentabromdiphenylether (PBDE) in Gesamtwasserproben mittels Festphasenextraktion (SPE) mit SPE-Disks in Verbindung mit Gaschromatographie - Massenspektrometrie (GC-MS):

Verfahren DIN EN 16694

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 Pentabromdiphenylether (PBDE) in Gesamtwasserproben mittels Festphasenextraktion (SPE) mit SPE-Scheiben in Verbindung mit Gaschromatographie - Massenspektrometrie (GC-MS)

Qualité d'Eau — —

Water quality — Determination of pentabromodiphenyl ether (PBDE) 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	5
3 Grundlage des Verfahrens	5
4 Störungen	6
5 Reagenzien	6
6 Geräte.....	8
6.1 Allgemeines	8
7 Probenahme	9
8 Durchführung	9
8.1 Probenvorbereitung.....	9
8.2 Extraktion mittels SPE-Scheiben	10
8.3 Aufkonzentrieren des Lösemittels	10
8.4 Gaschromatographie.....	11
8.5 Identifizierung einzelner Verbindungen mittels GC-MS.....	11
8.6 Blindwertmessung.....	12
9 Kalibrierung	12
9.1 Allgemeine Anforderungen.....	12
9.2 Durchführung	13
9.2.1 Ermittlung des Geltungsbereiches des linearen Zusammenhangs	13
9.2.2 Zweipunktkalibrierung über den gesamten linearen Bereich	13
9.2.3 Schätzung der Genauigkeit der Kalibrierung für die betrachtete Konzentration	13
9.2.4 Verbesserung der Genauigkeit.....	13
9.3 Kalibrierung mit internen Standards	14
10 Quantitative Bestimmung	15
10.1 Bestimmung der BDE-Konzentrationen in Gesamtwasserproben	15
10.2 Bestimmung der Wiederfindungsraten der internen Standards.....	16
11 Angabe der Ergebnisse.....	16
12 Analysenbericht	16
Anhang A (informativ) Geeignete Bedingungen für die Gaschromatographie und Beispiel- Chromatogramme	17
A.1 GC-HRMS-Bedingungen für die Chromatogramme in Bild A.1	17
A.2 GC-NCI-MS-Bedingungen für das Chromatogramm in Bild A.2	20
Anhang B (informativ) Daten zur Wiederhol- und Vergleichpräzision	21
Anhang C (informativ) Beispiele für geeignete Festphasen-Extraktionsscheiben (SPE-Scheiben).....	22
Anhang D (informativ) Clean-up-Verfahren	23
D.1 Reagenzien	23
D.2 Durchführung	23
Literaturhinweise	24

Vorwort

Dieses Dokument (prEN 16694:2013) 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).

WARNHINWEIS — 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

Polybromierte Diphenylether (PBDE) 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 gegen chemische Verschmutzung zu schützen (Richtlinie 2008/105/EG). Mit Ausnahme von Metallen werden die EQS als Gesamtkonzentrationen in der Gesamtwasserprobe angegeben. Des Weiteren müssen die bei der WRRL-Überwachung angewendeten Analysenverfahren bestimmte Anforderungen hinsichtlich der Mindestbestimmungsgrenze und der höchstzulässigen Messunsicherheit erfüllen (Richtlinie 2009/90/EG). Für die Bestimmung von PBDE 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 der WRRL zu erarbeiten oder zu verbessern.

Zu den Anhang X der WRRL angeführten prioritären Stoffe gehört technischer Pentabromdiphenylether, der als ein Gemisch der Kongenere BDE-28, BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-153 und BDE-154 betrachtet wird. Der jährliche Mittelwert der Umweltqualitätsnorm (AA-EQS, en: annual average EQS) für Pentabromdiphenylether ist 0,5 ng/l und ist für die Konzentration in Gesamtwasserproben, einschließlich der in der Probe enthaltenen Schwebstoffe (SPM, en: suspended particulate matter), festgelegt. Solange Verbindungen wie Pentabromdiphenylether 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 BDE-Kongeneren bei Spuren-Konzentrationsniveaus erfordert oft hochempfindliche Chromatographiegeräte und wirksame Anreicherungs-schritte.

1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm legt ein Verfahren für die Bestimmung von 6 ausgewählten polybromierten Diphenylethern (PBDE, siehe Tabelle 1), die für technisches penta-PBDE in Wasserproben in Massenkonzentrationen von $\geq 0,01$ ng/l (für jedes einzelne Kongener) repräsentativ sind, fest. Das Verfahren nutzt die Festphasenextraktion in Kombination mit Gaschromatographie-Massenspektroskopie (GC-MS). Die Norm gilt für die Analyse von PBDE in Oberflächenwasser mit einem Schwebstoffanteil bis zu 500 mg/l (Gesamtwasserproben), Trinkwasser und Grundwasser.

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

Tabelle 1 — Nach diesem Verfahren bestimmte polybromierte Diphenylether (PBDE)

Kongener	Abkürzung ^a	Summenformel	Molare Masse g/mol	CAS RN ^b
2,4,4'-Tribromdiphenylether	BDE-28	C ₁₂ H ₇ Br ₃ O	406,895 4	41318-75-6
2,2',4,4'-Tetrabromdiphenylether	BDE-47	C ₁₂ H ₆ Br ₄ O	485,795 0	5436-43-1
2,2',4,4',5-Pentabromdiphenylether	BDE-99	C ₁₂ H ₅ Br ₅ O	564,691 1	60348-60-9
2,2',4,4',6-Pentabromdiphenylether	BDE-100	C ₁₂ H ₅ Br ₅ O	564,691 1	189084-64-8
2,2',4,4',5,6'-Hexabromdiphenylether	BDE-154	C ₁₂ H ₄ Br ₆ O	643,587 2	68631-49-2
2,2',4,4',5,5'-Hexabromdiphenylether	BDE-153	C ₁₂ H ₄ Br ₆ O	643,587 2	207122-15-4
^a Benummerung analog der IUPAC-Nomenklatur für PCB. ^b CAS RN: Chemical Abstracts Service Registry Number ANMERKUNG EC-Nummern gelten nicht für PBDE.				

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).

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

1 l Wasserprobe wird mit einem Gemisch geeigneter interner Standards (¹³C₁₂-markierte BDE oder fluorierte BDE) versetzt und anschließend mit Festphasen-Extraktionsscheiben (SPE-Scheiben) extrahiert. Die Scheibe wird mit geeigneten Lösemittelgemischen eluiert und der erhaltene Extrakt für die Analyse oder weitere Aufbereitung (Clean-up) eingeeengt.

Vor der Injektion wird der Extrakt mit einem Injektionsstandard versetzt und ein Aliquot davon wird in den Gaschromatographen eingespritzt. Die Analyten werden mittels Kapillar-Gaschromatographie getrennt und durch hochauflösende Massenspektrometrie (HRMS, en: high-resolution MS) oder durch niedrigauflösende Massenspektrometrie mit Elektroneneinfangdetektor nach negativer chemischer Ionisierung (ECNI) qualitativ und quantitativ bestimmt. Im letztgenannten Fall kann ein Clean-up-Schritt mit z. B. Mehrschicht-Kieselgelsäule notwendig sein.

4 Störungen

Zur Vermeidung von Störungen, sind die Proben entsprechend den Festlegungen in Abschnitt 7 zu nehmen.

Die im Handel erhältlichen Festphasen-Extraktionsscheiben (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 die hohe Genauigkeit und Präzision der Messergebnisse sicherzustellen, ist bei der Messung und Kalibrierung dieselbe Charge Materialien zu verwenden. Bei der Analyse der Proben sind in den Extraktionszeiten und Elutionsverfahren innerhalb einer Probenreihe größere Schwankungen zu vermeiden. Störungen können z. B. durch das verwendete Injektionssystem oder durch unzureichende Trennung hervorgerufen werden. Erfahrene Bediener können mit Hilfe der Informationen in den Gerätehandbüchern in der Lage sein, diese Art von Störungen zu minimieren. Zur Aufrechterhaltung der angemessenen 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“ 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 Extraktion, Clean-up und Herstellung der Stammlösungen.

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

- Toluol (C_7H_8),
- Aceton (C_3H_6O),
- *iso*-Hexan (C_6H_{14}),
- *iso*-Octan (2,2,4-Trimethylpentan, C_8H_{18}),
- Nonan (C_9H_{20}),
- Dichlormethan (CH_2Cl_2),
- Ethylacetat ($C_4H_8O_2$),
- *iso*-Propanol (C_3H_8O),

„zur Rückstandsanalyse“. Toluol wird ausdrücklich empfohlen, insbesondere wenn das Volumen des Lösemittels auf ein Minimum reduziert wird.