

	Wasserbeschaffenheit Bestimmung von 15 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Wasser durch HPLC mit Fluoreszenzdetektion nach Flüssig-Flüssig-Extraktion (ISO 17993:2002) Deutsche Fassung prEN ISO 17993:2003	DIN EN ISO 17993
ICS 13.060.50	Entwurf 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 prEN 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 prEN ISO 17993:2003 Anwendungswarnvermerk Dieser Norm-Entwurf 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 als Datei per E-Mail an naw@din.de in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter http://www.din.de/stellungnahme abgerufen werden; — oder in Papierform an den Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e. V., 10772 Berlin (Hausanschrift: Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin). Nationales Vorwort Der hiermit der Öffentlichkeit zur Stellungnahme vorgelegte europäische Norm-Entwurf ist die Deutsche Fassung des vom Technischen Komitee TC 230 „Wasseranalytik“ (Sekretariat: Deutschland) des Europäischen Komitees für Normung (CEN) ausgearbeiteten Entwurfes prEN ISO 17993, der nach einem positiven Abstimmungsergebnis innerhalb der CEN-Mitglieder als Europäische Norm EN ISO 17993 in Deutsch, Englisch und Französisch herausgegeben wird. Die nationalen Normenorganisationen sind verpflichtet, diese EN dann vollständig und unverändert in ihr nationales Normenwerk zu übernehmen. Die vorbereitenden Arbeiten wurden vom CEN/TC 230 durchgeführt, deren Federführung beim DIN lag. Für Deutschland war der Arbeitsausschuss NAW I 3 „Wasseruntersuchung“ an der Bearbeitung beteiligt. Fortsetzung Seite 2 und 25 Seiten prEN Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e. V.	Einsprüche bis 2003-07-31 Vorgesehen als Ersatz für DIN 38407-18:1999-05

Nach einem im CEN mit positivem Ergebnis durchgeführten Einstufigen Annahmeverfahren (UAP) wird dieses Bestimmungsverfahren als Europäische Norm in das DIN-Normenwerk übernommen.

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 Abwasserwaltungsvorschriften als Loseblattsammlung „Analysenverfahren in der Abwasserverordnung — Rechtsvorschriften und Normen“ mit dem Ergänzungsband 1 (DIN-Normen) und dem Ergänzungsband 2 (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, 10772 Berlin (Hausanschrift: Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin), Auskunft.

Änderungen

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

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

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

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

ICS: 13.060.50

Deskriptoren:

Dokument-Typ: Europäische Norm
Dokument-Untertyp:
Dokumentstufe: zum einstufigen Annahmeverfahren
Dokumentsprache: D

Inhalt

	Seite
Vorwort	3
Einleitung	3
1 Anwendungsbereich	4
2 Normative Verweisungen	4
3 Grundlage des Verfahrens	4
4 Störungen	6
5 Reagenzien	7
6 Geräte	9
7 Probenahme	10
8 Durchführung	10
9 Berechnung	15
10 Präzision	16
11 Analysenbericht	17
Anhang A (informativ) Beispiele für Chromatographiebedingungen und Säulen	18
Anhang B (informativ) Beispiel für spezielle Bauteile	22
Anhang ZA (normativ) Normative Verweisungen auf internationale Publikationen mit ihren entsprechenden europäischen Publikationen	25

Vorwort

Der Text von ISO 17993:2002 wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 147 „Wasserbeschaffenheit“ der International Organization for Standardization (ISO) erarbeitet und als prEN ISO 17993:2003 durch das Technische Komitee CEN/TC 230 „Wasseranalytik“ übernommen, dessen Sekretariat vom DIN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zum einstufigen Annahmeverfahren vorgelegt.

Anerkennungsnotiz

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

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

Die Anhänge A und B dieser Internationalen Norm dienen nur der Information.

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/EC 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 hochauflösenden Dampfdruckanalyse (HPLC) nach flüssig-flüssig-Extraktion und Fluoreszenzspektrometrie 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 fest.

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 in der wässrigen Phase enthaltenen 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 belasteteren Wasserproben einer chromatographischen Vorreinigung über Silicagel unterworfen.

Die PAK werden über geeignete Trennsäulen durch HPLC mit Gradientenelution getrennt. Die Einzelstoffe werden durch Fluoreszenzdetektion mit einem Wellenlängenprogramm sowohl für die Anregungs- und 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

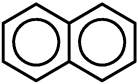
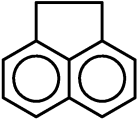
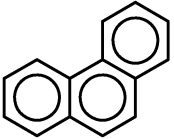
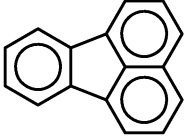
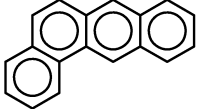
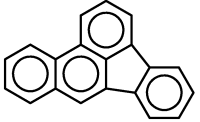
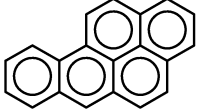
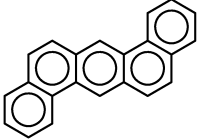
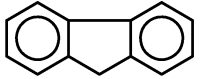
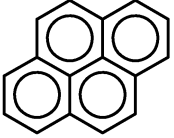
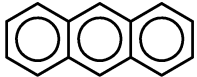
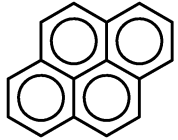
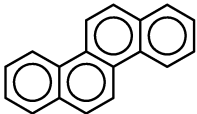
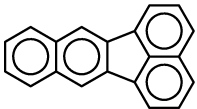
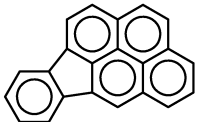
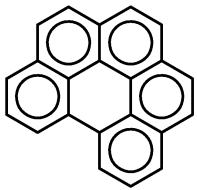
Name	Summen- formel	Molare Masse	Prozent an Kohlenstoff	CAS-Nummer	Struktur
Naphthalin	$C_{10}H_8$	128,17 g/mol	93,75 % C	091-20-3	
Acenaphthalin	$C_{12}H_{10}$	154,21 g/mol	93,05 % C	083-32-9	
Phenanthren	$C_{14}H_{10}$	178,23 g/mol	94,05 % C	085-01-8	
Fluoranthen	$C_{16}H_{10}$	202,26 g/mol	95,0 % 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	
Fluoren	$C_{13}H_{10}$	166,22 g/mol	93,59 % C	086-73-7	
Pyren	$C_{16}H_{10}$	202,26 g/mol	95,0 % C	129-00-0	

Tabelle 1 (fortgesetzt)

Name	Summenformel	Molare Masse	Prozent an Kohlenstoff	CAS-Nummer	Struktur
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.					

4 Störungen

4.1 Probenahme und Extraktion

Probenahmebehälter aus Materialien (vorzugsweise nichtrostender Stahl oder Glas) wählen, die die Probe während der Kontaktzeit nicht verändern. Kunststoffe und organische Materialien während der Probenahme, der Aufbewahrung oder der Extraktion vermeiden.

Werden automatische Probenahmegeräte verwendet, für die Schläuche Silicon oder Gummi vermeiden, und, wenn unumgänglich, sicherstellen, dass sie so kurz wie möglich sind. Vor der Probenahme mit dem zu beprobenden Wasser spülen. Zur Anleitung ISO 5667-2 und ISO 5667-3 beachten.

Sicherstellen, dass die Proben nicht dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt sind, und anhaltende Lichteinwirkung vermeiden.

Während der Probenaufbewahrung können Verluste an PAK durch Adsorption an den Behälterwänden auftreten. Das Ausmaß der Verluste hängt von der Aufbewahrungsdauer ab.

4.2 HPLC

Verbindungen, die fluoreszieren oder die Fluoreszenz unterdrücken oder mit den PAK ko-eluierten, können die Bestimmung stören. Diese Störungen können zu unvollständig aufgelösten Signalen führen und, abhängig vom Ausmaß, die Richtigkeit und Präzision der Analysenergebnisse beeinträchtigen. Peaküberlappung kann dazu führen, dass eine Interpretation des Ergebnisses nicht zulässig ist. Unsymmetrische Peaks und solche, die breiter sind als die Peaks der Referenzsubstanzen, weisen auf Störungen hin. Dieses Problem darf, abhängig von der Selektivität der verwendeten Phasen, bei Naphthalin und Phenanthren auftreten.

Eine unvollständige Abtrennung der für die Probenvorbereitung verwendeten Lösemittel (Hexan, Aceton, Dichlormethan) kann zu schlechter Reproduzierbarkeit der Retentionszeiten und verbreiterten Peaks oder Peakverdoppelung führen, speziell bei den 2- und 3-Ring-PAK.

Eine Trennung zwischen Dibenzo(ah)anthracen und Indeno(1,2,3-cd)pyren kann schwierig sein. Wenn eine unvollständige Auflösung festgestellt wird, so muss die Peakintegration geprüft, und, wenn notwendig, korrigiert werden.

Üblicherweise wird Perylen von Benzo(b)fluoranthren unvollständig getrennt; jedoch kann der Perylen-Peak durch Auswahl einer selektiven Wellenlänge (siehe Tabelle A.1) unterdrückt werden.

Da Perylen unter für PAK geeigneten isokratischen Bedingungen nachgewiesen werden kann, was für die Trinkwasserruntersuchung relevant ist, (siehe Bild A.3) sollte es im Kalibrierschritt enthalten sein.

5 Reagenzien

Soweit erhältlich, nur Reagenzien anerkannter Analysenqualität, z. B. „zur Rückstandsanalyse“ oder „zur HPLC-Analyse“ verwenden, und nur destilliertes Wasser oder Wasser vergleichbarer Reinheit und mit möglichst geringer Fluoreszenz.

Den Blindwert kontrollieren, um sicherzustellen, dass die Reagenzien keine PAK in nachweisbaren Konzentrationen enthalten (siehe 8.9).

5.1 Lösemittel

5.1.1 Für die Extraktion:

- Hexan, C_6H_{14} ;
- Andere flüchtige Lösemittel dürfen auch verwendet werden, wenn nachgewiesen wird, dass sie eine gleichwertige oder bessere Wiederfindung erlauben.

5.1.2 Für die Extraktreinigung:

- Dichlormethan, CH_2Cl_2 ;
- Hexan, C_6H_{14} ;
- N,N-Dimethylformamid, $(CH_3)_2NCHO$;
- Aceton, C_3H_6O .

ANMERKUNG Dichlormethan enthält oft Stabilisierungszusätze wie Ethanol oder Amylen, die die Elutionsstärke des Eluenten beeinflussen können. Ohne Stabilisierungszusätze können Radikale gebildet werden, die zu einem Abbau der PAK führen. Die Anwesenheit von Chlorwasserstoff weist auf Radikale hin. Dies kann untersucht werden, indem Dichlormethan mit Wasser extrahiert und der pH-Wert des wässrigen Extrakts gemessen wird.