

DIN EN 17503

ICS 13.030.01; 13.080.10

Entwurf

Einsprüche bis 2020-07-15
 Vorgesehen als Ersatz für
 DIN EN 15527:2008-09 und
 DIN EN 16181:2019-08

**Feststoffe in der Umwelt –
 Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK)
 mittels Gaschromatographie (GC) und
 Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC);
 Deutsche und Englische Fassung prEN 17503:2020**

Environmental solid matrices –

Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) by gas chromatography (GC) and
 high performance liquid chromatography (HPLC);
 German and English version prEN 17503:2020

Matrices solides environnementales –

Determination des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) par chromatographie en
 phase gazeuse (GC) et chromatographie liquide à haute performance (HPLC);
 Version allemande et anglaise prEN 17503:2020

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2020-05-15 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und
 Stellungnahme vorgelegt.

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

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal von DIN unter www.din.de/go/entwuerfe 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/go/stellungnahmen-norm-entwuerfe oder für Stellungnahmen zu Norm-
 Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an den DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW), 10772 Berlin oder Saatwinkler
 Damm 42/43, 13627 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 111 Seiten

DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW)



Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN 17503:2020) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 444 „Prüfverfahren für die umweltbezogene Charakterisierung fester Matrices“ erarbeitet, dessen Sekretariat von NEN (Niederlande) gehalten wird.

Das zuständige nationale Normungsgremium ist der Arbeitsausschuss NA 119-01-02-02-05 AK „Organische Analytik“ im DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW).

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung beigelegt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen Text.

Für die in diesem Dokument zitierten Dokumente wird im Folgenden auf die entsprechenden deutschen Dokumente hingewiesen:

ISO 5725-2	siehe	DIN ISO 5725-2
ISO 18287	siehe	DIN ISO 18287
ISO 18512	siehe	DIN ISO 18512

Aktuelle Informationen zu diesem Dokument können über die Internetseiten von DIN (www.din.de) durch eine Suche nach der Dokumentennummer aufgerufen werden.

Änderungen

Gegenüber DIN EN 15527:2008-11 und DIN EN 16181:2019-08 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) die Inhalte von DIN EN 15527:2008-11 und DIN EN 16181:2019-08 wurden zusammengeführt und somit der Anwendungsbereich erweitert;
- b) unter Berücksichtigung der verschiedenen Matrices enthält dieses Dokument nicht eine einzige mögliche Arbeitsweise. Es sind unterschiedliche Reinigungs- und Extraktionsverfahren beschrieben;
- c) die Bestimmung von PAK ist durch GC-MS-Detektion als auch mit HPLC-DAD-UV/FLD beschrieben.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN ISO 5725-2, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen — Teil 2: Grundlegende Methode für die Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens*

DIN ISO 18287, *Bodenbeschaffenheit — Bestimmung der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) — Gaschromatographisches Verfahren mit Nachweis durch Massenspektrometrie (GC-MS)*

DIN ISO 18512, *Bodenbeschaffenheit — Anleitung für die Lang- und Kurzzeitlagerung von Bodenproben*

Feststoffe in der Umwelt — Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) mittels Gaschromatographie (GC) und Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC)

Matrices solides environnementales — Détermination des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) par chromatographie en phase gazeuse (GC) et chromatographie liquide à haute performance (HPLC)

Environmental solid matrices — Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) by gas chromatography (GC) and high performance liquid chromatography (HPLC)

ICS:

Deskriptoren

Dokument-Typ: Europäische Norm

Dokument-Untertyp:

Dokument-Stage: CEN-Umfrage

Dokument-Sprache: D

STD Version 2.10b

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	4
Einleitung	5
1 Anwendungsbereich	6
2 Normative Verweisungen	7
3 Begriffe	7
4 Kurzbeschreibung	9
5 Störungen	9
5.1 Störungen bei Probenahme und Extraktion	9
5.2 Störungen bei der GC-MS	9
5.3 Störungen bei der HPLC	10
6 Sicherheitshinweise	10
7 Reagenzien	11
7.1 Allgemeines	11
7.2 Reagenzien für die Extraktion	11
7.3 Reagenzien für die Reinigung	11
7.3.1 Reinigung A mit Aluminiumoxid	11
7.3.2 Reinigung B mit Kieselgel 60 für Säulenchromatographie	11
7.3.3 Reinigung C mit Gelpermeationschromatographie (GPC)	12
7.4 Reagenzien für die chromatographische Analyse	12
7.4.1 GC-Analyse	12
7.4.2 HPLC-Analyse	12
7.5 Standards	12
7.5.1 Allgemeines	12
7.5.2 Kalibriersubstanzen und interne Standards	13
7.5.3 Injektionsstandard	14
7.6 Herstellung der Standardlösungen	14
7.6.1 Allgemeines	14
7.6.2 Herstellung der Kalibrierstandardlösungen für die GC-MS	14
7.6.3 Herstellung der internen Standardlösung für die GC-MS	14
7.6.4 Herstellung der Injektionsstandardlösung für die GC-MS	15
7.6.5 Herstellung der Kalibrierstandardlösungen für die HPLC	15
7.6.6 Herstellung der Extraktionsstandardlösung für die HPLC	15
8 Geräte	15
8.1 Extraktions- und Reinigungsverfahren	15
8.2 Gaschromatograph	16
8.2.1 Allgemeines	16
8.2.2 Kapillarsäulen	16
8.3 Hochleistungs-Flüssigkeitschromatograph (HPLC-System)	16
8.3.1 Allgemeines	16
8.3.2 Analytische Trennsäule	17
9 Probenlagerung und Probenkonservierung	17
9.1 Probenlagerung	17
9.2 Probenvorbehandlung	17

10	Durchführung	18
10.1	Blindwertbestimmung.....	18
10.2	Extraktion.....	18
10.2.1	Allgemeines	18
10.2.2	Extraktionsverfahren 1: Aceton/hexanähnliches Lösemittel und Schütteln oder Beschallen	20
10.2.3	Extraktionsverfahren 2: Soxhlet-Extraktion	20
10.2.4	Extraktionsverfahren 3: Hochdruck-Flüssigextraktion (PLE).....	20
10.2.5	Extraktionsverfahren 3: Aceton/hexanähnliches Lösemittel/Natriumchlorid und Schütteln.....	21
10.3	Einengen	21
10.3.1	Allgemeines	21
10.3.2	Für die HPLC-Analyse.....	22
10.4	Reinigung des Extrakts.....	22
10.4.1	Allgemeines	22
10.4.2	Reinigungsverfahren A – Aluminiumoxid	23
10.4.3	Reinigungsverfahren B – Kieselgel	23
10.4.4	Reinigung C – Gelpermeationschromatographie	24
10.5	Zugabe des Injektionsstandards.....	24
10.6	GC-MS-Analyse (GC-MS).....	24
10.6.1	Einstellungen des Gaschromatographen.....	24
10.6.2	Massenspektrometrische Bedingungen (MS-Bedingungen)	25
10.6.3	Kalibrierung des Verfahrens mithilfe eines internen Standards	26
10.6.4	Messung	27
10.6.5	Identifizierung.....	27
10.6.6	Überprüfung der Verfahrensleistung	27
10.6.7	Berechnung.....	29
10.7	Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC).....	29
10.7.1	Allgemeines	29
10.7.2	Einstellung des HPLC-Systems.....	29
10.7.3	Detektion	30
10.7.4	Kalibrierung.....	31
10.7.5	Messung	31
10.7.6	Berechnung.....	32
11	Verfahrenskennndaten.....	32
12	Präzision.....	32
13	Prüfbericht.....	33
Anhang A (informativ)	Daten zur Wiederhol- und Vergleichpräzision.....	34
A.1	Für den Ringversuch verwendete Materialien.....	34
A.2	Ergebnisse des Ringversuchs.....	34
Anhang B (informativ)	Beispiele für Chromatogramme und gerätetechnische Bedingungen	41
B.1	Messung von PAK mittels GC-MS.....	41
B.2	Messung von PAK mittels HPLC-Fluoreszenz.....	47
B.3	Beispielbedingungen für die Messung von PAK mittels GC-MS/MS.....	51
Literaturhinweise.....		53

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN 17503:2020) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 444 „Prüfverfahren für die umweltbezogene Charakterisierung fester Matrices“ erarbeitet, dessen Sekretariat von NEN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

Dieses Dokument wird EN 15527:2008 und EN 16181:2018 ersetzen.

Einleitung

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) sind ubiquitär aufgrund der Tatsache, dass sie infolge der Verbrennung von organischen Stoffen, wie z. B. Kohle, Heizöl, Benzin, Holz, Abfälle und pflanzliche Materialien, in beachtlichen Mengen jährlich in die Umwelt gelangen. Da einige dieser PAK-Verbindungen karzinogen oder mutagen sind, wird ihr Vorhandensein in der Umwelt (Luft, Wasser, Boden, Sediment und Abfall) regelmäßig überwacht. Derzeit erfolgt die Bestimmung von PAK in diesen Matrices in den meisten Routinelabors – im Anschluss an die vorangehenden Schritte wie Probenahme, Probenvorbehandlung, Extraktion und Reinigung – durch die Messung bestimmter PAK mittels Gaschromatographie in Kombination mit massenspektrometrischer Detektion (GC-MS) oder mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) in Kombination mit UV-DAD- oder Fluoreszenzdetektion (HPLC-UV-DAD/FLD). Sowohl das GC-MS- als auch das HPLC-Verfahren werden in dieser horizontalen Norm behandelt.

Dieses Dokument entstand aus der Zusammenführung der Norm EN 16181:2018 [1], die ursprünglich als Technische Spezifikation des CEN im Rahmen des europäischen Projekts „HORIZONTAL“ erarbeitet und von CEN/TC 400 mit Unterstützung der BAM validiert wurde, und der Norm EN 15527 [2], die von CEN/TC 292 veröffentlicht wurde.

Im Hinblick auf die verschiedenen Matrices und möglichen Störverbindungen enthält dieses Dokument nicht eine einzig mögliche Arbeitsweise. Es stehen mehrere Möglichkeiten zur Auswahl, insbesondere hinsichtlich der Reinigung. Eine Quantifizierung ist sowohl mittels GC-MS-Detektion als auch mittels HPLC-DAD-UV/FLD möglich. Es werden vier verschiedene Extraktionsverfahren und drei Reinigungsverfahren beschrieben. Die Verwendung von internen Standards und Injektionsstandards wird beschrieben, um eine interne Überprüfung der Auswahl des Extraktions- und Reinigungsverfahrens zu ermöglichen. Das Verfahren entspricht, soweit möglich, dem für PCB beschriebenen Verfahren (EN 17322). Es wurde im Hinblick auf seine Robustheit überprüft.

Dieses Dokument ist für verschiedene Arten von Matrices, wie in Tabelle 1 angegeben, anwendbar und validiert (siehe auch Anhang A zu den Ergebnissen der Validierung).

Tabelle 1 — Matrices, für die dieses Dokument anwendbar und validiert ist

Matrix	Für die Validierung verwendete Materialien
Boden	Sandboden Mischung aus Boden aus einem Industriegebiet in Brandenburg, Deutschland, und PCB-freiem Referenzboden aus Deutschland
Schlamm	Mischung von kommunalem Klärschlamm aus der Nähe von Berlin, Deutschland
Bioabfall	Mischung von Kompost aus der Nähe von Berlin, Deutschland
Abfall	kontaminierter Boden, Bauschutt, Altholz, Teerpappe, Schredderleichtfraktion

WARNUNG — Personen, die dieses Dokument anwenden, sollten mit der üblichen Laborpraxis vertraut sein. Dieses Dokument erhebt nicht den Anspruch, auf alle Sicherheitsprobleme hinzuweisen, die gegebenenfalls mit der Anwendung des Dokuments verbunden sind. Es liegt in der Verantwortung des Anwenders, angemessene Sicherheits- und Schutzmaßnahmen zu treffen und sicherzustellen, dass die nationalen gesetzlichen Rahmenbedingungen erfüllt werden.

WARNUNG — Es ist unbedingt erforderlich, dass für die Durchführung von Prüfungen nach diesem Dokument entsprechend geschultes Fachpersonal eingesetzt wird.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt verschiedene Verfahren für die quantitative Bestimmung von 16 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) (siehe Tabelle 2) in Boden, Schlamm, Sediment, behandeltem Bioabfall und Abfall mittels GC-MS oder HPLC-UV-DAD/FLD fest, wobei ein breites Spektrum an PAK-Kontaminationsniveaus (siehe Tabelle 2) abgedeckt wird.

Bei Anwendung der Fluoreszenzdetektion kann Acenaphthylen nicht gemessen werden.

Tabelle 2 — Zielanalyte dieses Dokuments

Zielanalyt	CAS-RN ^a
Naphthalen	91-20-3
Acenaphthen	83-32-9
Acenaphthylen	208-96-8
Fluoren	86-73-7
Anthracen	120-12-7
Phenanthren	85-01-8
Fluoranthren	206-44-0
Pyren	129-00-0
Benz[<i>a</i>]anthracen	56-55-3
Chrysen	218-01-9
Benzo[<i>b</i>]fluoranthren	205-99-2
Benzo[<i>k</i>]fluoranthren	207-08-9
Benzo[<i>a</i>]pyren	50-32-8
Indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pyren	193-39-5
Dibenz[<i>a,h</i>]anthracen	53-70-3
Benzo[<i>ghi</i>]perylene	191-24-2

^a CAS-RN Chemical Abstracts Service Registry Number.

Die Nachweisgrenze hängt von den zu bestimmenden Substanzen, der verwendeten technischen Ausrüstung, der Qualität der für die Extraktion der Probe verwendeten Chemikalien und der Reinigung des Extrakts ab.

Unter den in diesem Dokument festgelegten Bedingungen kann eine untere Anwendungsgrenze zwischen 10 µg/kg (angegeben als Trockenmasse) für Böden, Schlamm und Bioabfall und 100 µg/kg (angegeben als Trockenmasse) für Feststoffabfall erreicht werden. Bei einigen bestimmten Proben (z. B. Bitumen) kann die Grenze von 100 µg/kg nicht erreicht werden.

Schlamm, Abfall und behandelter Bioabfall können sich in Bezug auf ihre Eigenschaften sowie auf die erwarteten PAK-Kontaminationsniveaus und das Vorhandensein von Störsubstanzen unterscheiden. Aufgrund dieser Unterschiede ist es unmöglich, ein allgemeines Verfahren darzulegen. Dieses Dokument enthält Entscheidungstabellen, die auf den Eigenschaften der Probe und den anzuwendenden Extraktions- und Reinigungsverfahren basieren.

Das Verfahren kann für die Analyse anderer PAK angewendet werden, die im Anwendungsbereich nicht genannt sind, sofern die Eignung des Verfahrens durch ordnungsgemäße interne Validierungsuntersuchungen bewiesen wurde.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente werden im Text in solcher Weise in Bezug genommen, dass einige Teile davon oder ihr gesamter Inhalt Anforderungen des vorliegenden Dokuments darstellen. 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 5667-15, *Wasserbeschaffenheit — Probenahme — Teil 15: Anleitung zur Konservierung und Handhabung von Schlamm- und Sedimentproben (ISO 5667-15)*

EN ISO 16720, *Bodenbeschaffenheit — Vorbehandlung von Proben durch Gefriertrocknung für die anschließende Analyse (ISO 16720)*

EN ISO 22892, *Bodenbeschaffenheit — Anleitungen für die Identifizierung von Zielverbindungen durch Gaschromatographie und Massenspektrometrie (ISO 22892)*

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*

ISO 18512, *Soil quality — Guidance on long and short term storage of soil samples*

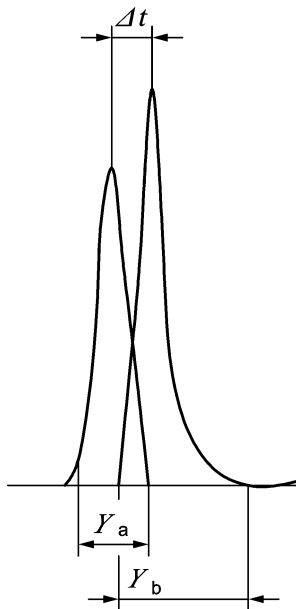
3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

ISO und IEC stellen terminologische Datenbanken für die Verwendung in der Normung unter den folgenden Adressen bereit:

- IEC Electropedia: verfügbar unter <http://www.electropedia.org/>
- ISO Online Browsing Platform: verfügbar unter <http://www.iso.org/obp>

3.1
kritisches Paar
PAK-Paar, das bis zu einem festgelegten Grade aufgetrennt werden muss (z. B. $R = 0,5$), um sicherzustellen, dass die chromatographische Trennung die Mindestqualitätskriterien erfüllt



$$R = 2 \cdot \frac{\Delta t}{Y_a + Y_b} \quad (1)$$

Dabei ist

R die Peaktrennung;

Δt die Differenz zwischen den Retentionszeiten der beiden Peaks a und b in Sekunden (s);

Y_a die Peakbreite an der Basis von Peak a in Sekunden (s);

Y_b die Peakbreite an der Basis von Peak b in Sekunde (s).

Bild 1 — Beispiel eines Chromatogramms eines kritischen Paares

3.2 interner Standard

isotopenmarkierter, zumeist deuterierter PAK oder nativer PAK, der wahrscheinlich nicht in der Probe vorliegt, den Proben vor der Extraktion zugesetzt wird und für die quantitative Bestimmung des PAK-Gehalts verwendet wird

3.3 Injektionsstandard

PAK, der wahrscheinlich nicht in den Proben vorliegt und dem Probenextrakt vor der Injektion in den Gaschromatographen zugesetzt wird, um die Variabilität des gerätespezifischen Response und die Wiederfindungsrate der internen Standards zu überwachen

3.4 Extraktionsstandard

PAK, der wahrscheinlich nicht in den Proben vorliegt und der Probe vor der Analyse zur Überprüfung der Extraktionseffizienz, aber nicht für Quantifizierungszwecke zugesetzt wird