

Deutsche Fassung

**Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von Tributylzinn (TBT) in  
Gesamtwasserproben - Verfahren mittels Festphasenextraktion  
(SPE) mit SPE-Disks und Gaschromatographie mit Triple-  
Quadrupole Massenspektrometrie**

Water quality - Determination of tributyltin (TBT) in whole  
water samples - Method using solid phase extraction (SPE)  
with SPE disks and gas chromatography with triple  
quadrupole mass spectrometry

Qualité de l'eau - Dosage du tributylétain (TBT) dans la  
totalité des échantillons d'eau - Méthode par extraction sur  
phase solide (SPE) avec disques SPE et chromatographie  
en phase gazeuse avec spectrométrie de masse triple  
quadrupôle

Diese Technische Spezifikation (CEN/TS) wurde vom CEN am 1. April 2014 als eine künftige Norm zur vorläufigen Anwendung angenommen.

Die Gültigkeitsdauer dieser CEN/TS ist zunächst auf drei Jahre begrenzt. Nach zwei Jahren werden die Mitglieder des CEN gebeten, ihre Stellungnahmen abzugeben, insbesondere über die Frage, ob die CEN/TS in eine Europäische Norm umgewandelt werden kann.

Die CEN Mitglieder sind verpflichtet, das Vorhandensein dieser CEN/TS in der gleichen Weise wie bei einer EN anzukündigen und die CEN/TS verfügbar zu machen. Es ist zulässig, entgegenstehende nationale Normen bis zur Entscheidung über eine mögliche Umwandlung der CEN/TS in eine EN (parallel zur CEN/TS) beizubehalten.

CEN-Mitglieder sind die nationalen Normungsinstitute von Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, der ehemaligen jugoslawischen Republik Mazedonien, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, den Niederlanden, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, der Schweiz, der Slowakei, Slowenien, Spanien, der Tschechischen Republik, der Türkei, Ungarn, dem Vereinigten Königreich und Zypern.



EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG  
EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION  
COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION

**CEN-CENELEC Management-Zentrum: Avenue Marnix 17, B-1000 Brüssel**

# 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.....	9
6.1 Allgemeines.....	9
7 Probenahme .....	10
8 Durchführung .....	10
8.1 Probenvorbereitung.....	10
8.2 Derivatisierung.....	10
8.2.1 Allgemeines.....	10
8.2.2 Derivatisierungsverfahren .....	10
8.3 Extraktion mit SPE-Disks.....	11
8.4 Clean-up des Extrakts .....	11
8.5 Aufkonzentration .....	12
8.6 Gaschromatographie.....	12
8.7 Identifizierung einzelner Verbindungen mittels GC-MS.....	12
8.8 Blindwertmessung.....	13
9 Kalibrierung.....	13
9.1 Allgemeine Anforderungen.....	13
9.2 Kalibrierung des GC-Schritts .....	14
9.3 Kalibrierung des Gesamtverfahrens mit internem Standard .....	14
9.4 Bestimmung der verfahrensspezifischen Wiederfindungsraten .....	16
9.5 Bestimmung der Wiederfindung des Derivatisierungsstandards .....	17
10 Berechnung .....	18
11 Angabe der Ergebnisse.....	18
12 Analysenbericht.....	18
Anhang A (informativ) Geeignete Bedingungen für die Gaschromatographie und Beispielchromatogramme.....	19
Anhang B (informativ) Daten zur Wiederhol- und Vergleichpräzision .....	21
Anhang C (informativ) Beispielbedingungen für die automatische Festphasenextraktion.....	22
Anhang D (informativ) Clean-up mit Kieselgel .....	23
D.1 Kieselgel für die Reinigungssäule .....	23
D.2 Reinigungssäule .....	23
D.3 Eluent für die Extraktreinigung .....	23
D.4 Reinigung des Extrakts.....	23
Literaturhinweise .....	24

## Vorwort

Dieses Dokument (CEN/TS 16692:2015) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 230 „Wasseranalytik“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom DIN gehalten wird.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. CEN [und/oder CENELEC] sind nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Dieses Dokument wurde unter einem Mandat erarbeitet, das die Europäische Kommission und die Europäische Freihandelszone dem CEN erteilt haben, und unterstützt grundlegende Anforderungen der Wasserrahmenrichtlinie (WRRL, 2000/60/EG), und der Richtlinie über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik (Richtlinie 2008/105/EG).

Entsprechend der CEN-CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Technische Spezifikation anzukündigen: Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, Schweiz, Slowakei, Slowenien, Spanien, Tschechische Republik, Türkei, Ungarn, Vereinigtes Königreich und Zypern.

**WARNUNG — Anwender dieser Technischen Spezifikation sollten mit der üblichen Laborpraxis vertraut sein. Diese Technische Spezifikation 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 Technischen Spezifikation Fachleute oder Facheinrichtungen einzuschalten.**

## Einleitung

Tributylzinn (TBT, en: tributyltin) ist ein in Anhang X der EU-Wasserrahmenrichtlinie (WRRL, Richtlinie 2000/60/EG) gelisteter prioritärer Stoff, für den auf EU-Ebene Umweltqualitätsnormen (UQN) (EQS, en: environmental quality standards) für Binnenoberflächengewässer sowie sonstige Oberflächengewässer erstellt wurden, um die aquatische Umwelt vor chemischer Verschmutzung zu schützen (Richtlinie 2008/105/EG). Mit Ausnahme von Metallen werden die UQN als Gesamtkonzentrationen in der Gesamtwasserprobe angegeben. Des Weiteren müssen die bei der WRRL-Überwachung angewendeten Analysenverfahren bestimmte Anforderungen hinsichtlich der Mindest-Bestimmungsgrenze und der höchstzulässigen Messunsicherheit erfüllen (Richtlinie 2009/90/EG). Für die Bestimmung von TBT 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.

Richtlinie 2008/105/EG wurde durch Richtlinie 2013/39/EU geändert, diese Norm wurde jedoch zur Bestimmung von TBT auf Grundlage des Anhangs A der Richtlinie 2008/105/EG erarbeitet.

Die Umweltqualitätsnorm, ausgedrückt als Jahresdurchschnitt (JD-UQN) für TBT ist festgelegt bei 0,000 2 µg/l in der Gesamtwasserprobe, einschließlich der in der Probe enthaltenen Schwebstoffe. Da Verbindungen wie TBT stark an Feststoffen adsorbieren, kann der daran gebundene Anteil bedeutend sein. Daher ist es wichtig, Gesamtwasserproben im analytischen Prozess zu untersuchen. Identifizierung und Quantifizierung von Spurenanteilen von TBT erfordern oftmals hochempfindliche Chromatographie-Systeme und wirkungsvolle Anreicherungs-schritte.

## 1 Anwendungsbereich

Diese Technische Spezifikation legt ein Verfahren für die Bestimmung von Tributylzinn-Kationen (TBT) in Gesamtwasserproben fest. Das Verfahren gilt für die Analyse von TBT in Oberflächenwasser mit einem Schwebstoffanteil (SPM, en: suspended particulate matter) bis zu 500 mg/l (Gesamtwasserproben), Grundwasser, Trinkwasser und Meerwasser im Arbeitsbereich von 0,04 ng/l bis 20 ng/l. Die Bestimmungsgrenze (LOQ, en: limit of quantification) wird hauptsächlich durch die Blindwerte bestimmt, die bei der Validierung des Verfahrens erhalten werden.

ANMERKUNG 1 Das Verfahren wurde bei der Entwicklung auch bei Meerwasserproben erfolgreich angewendet, Meerwasserproben waren jedoch nicht Teil des Validierungsringversuchs.

ANMERKUNG 2 In diesem Dokument wird TBT als Synonym für das Tributylzinn-Kation verwendet.

ANMERKUNG 3 Nahe des unteren Arbeitsbereichs könnte die Messunsicherheit höher sein.

## 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 3696, *Wasser für analytische Zwecke — Anforderungen und Prüfungen (ISO 3696)*

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

## 3 Grundlage des Verfahrens

Die Tributylzinn-Kationen (TBT) in der Gesamtwasserprobe werden unter gründlichem Rühren derivatisiert. Die derivatisierte Zielverbindung wird mittels Festphasenextraktion mit SPE-Disks extrahiert und danach durch Eindampfen eingeeengt. Ein Aliquot des Extrakts wird einem Gaschromatographen mit temperaturprogrammiertem large-volume-Injektor (PTV-LVI, en: programmed temperature vaporizing - large volume injector) zugeführt und mit einem Triple-Quadrupol-Massenspektrometer im Einzel-GC-MS-Reaktionsmodus qualitativ und quantitativ bestimmt.

Wasserproben von 1 l werden mit internen Standards versetzt und mit Natriumacetat-Puffer auf einen pH-Wert von 4 bis 5 eingestellt. Anschließend wird TBT durch Zugabe von Natriumtetraethylborat ( $\text{NaEt}_4\text{B}$ ) zu den Wasserproben unter kräftigem Rühren ethyliert. Mittels Festphasenextraktion wird das ethylierte TBT bevorzugt mit Hexan extrahiert. Der Extrakt wird mit Natriumhydroxid auf pH 12 eingestellt [1]. Der Extrakt wird anschließend auf 300  $\mu\text{l}$  Endvolumen eingeeengt. In den Gaschromatographen werden mittels PTV-LVI-Technik 20  $\mu\text{l}$  injiziert und nachfolgend durch GC-MS/MS im Einzel-GC-MS-Reaktionsmodus getrennt und nachgewiesen.

Eine deuterierte TBT-Verbindung wird als interner Standard zur Quantifizierung von TBT eingesetzt. Eine TBT-Aufstocklösung wird zur Bestimmung der verfahrensbedingten Wiederfindung verwendet. Eine tri-alkylierte Aufstocklösung wird jeder Probe zur Prüfung der Alkylierungsausbeute zugesetzt. Tetra-alkylierte Referenzlösungen werden für die Kalibrierung verwendet.