

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung

Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F)Teil 13: Verfahren zur Bestimmung ausgewählter
Organozinnverbindungen mittels Gaschromatographie (F 13)**DIN****38407-13**

ICS 13.060.40

German standard methods for the examination of water, waste water and sludge — Jointly determinable substances (group F) —
Part 13: Determination of selected organotin compounds by gas chromatography (F 13)

Méthodes normalisées allemandes pour l'analyse des eaux, des eaux résiduaires et des boues — Substances déterminables ensembles (groupe F) —
Partie 13: Dosage des substances organostanniques spécifiées avec la chromatographie en phase gazeuse (F 13)

Fortsetzung Seite 2 bis 34

Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.

Vorwort

Diese Norm wurde gemeinsam mit der Wasserchemischen Gesellschaft — eine Fachgruppe in der Gesellschaft Deutscher Chemiker — aufgestellt (siehe Anhang B).

Es ist erforderlich, bei den Untersuchungen nach dieser Norm Fachleute oder Facheinrichtungen einzuschalten und bestehende Sicherheitsvorschriften zu beachten.

Bei Anwendung der Norm ist im Einzelfall je nach Aufgabenstellung zu prüfen, ob und inwieweit die Festlegung zusätzlicher Randbedingungen erforderlich ist.

Zu DIN 38407 „Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F)“ gehören weitere Teile. Eine Übersicht der Gruppen A bis T der „Deutschen Einheitsverfahren“ enthält Anhang B.

Die Anhänge A und B sind informativ.

1 Anwendungsbereich

Diese Norm legt ein Verfahren zur Identifizierung und Quantifizierung von Organozinnverbindungen der Typen $R_n\text{Sn}^{(4-n)+}$ ($R = \text{Butyl}$, $n = 1$ bis 4 ; $R = \text{Octyl}$, $n = 1$ bis 2 ; $R = \text{Phenyl}$, $n = 3$; $R = \text{Cyclohexyl}$, $n = 3$) in Trinkwasser, Oberflächenwasser und Abwasser fest. Der Arbeitsbereich umfasst 10 ng/l bis $1\,000 \text{ ng/l}$ je Einzelkomponente. Die jeweils zugehörigen Anionen werden nicht erfasst. Proben mit höheren Gehalten müssen vor der Analyse entsprechend verdünnt werden.

Wie aus den Verfahrenskennsdaten (siehe Tabelle 8) hervorgeht, ist im unteren Anwendungsbereich mit höheren Schwankungen der Wiederfindungsrate (WFR) und des Vergleichskoeffizienten (VR) zu rechnen.

2 Normative Verweisungen

Diese Norm enthält durch datierte oder undatierte Verweisungen Festlegungen aus anderen Publikationen. Diese normativen Verweisungen sind an den jeweiligen Stellen im Text zitiert, und die Publikationen sind nachstehend aufgeführt. Bei datierten Verweisungen gehören spätere Änderungen oder Überarbeitungen dieser Publikationen nur zu dieser Norm, falls sie durch Änderung oder Überarbeitung eingearbeitet sind. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe der in Bezug genommenen Publikation (einschließlich Änderungen).

DIN 12036, *Laborgeräte aus Glas — Enghals-Standflaschen mit Kegelschliff und Stopfen*.

DIN 12039, *Laborgeräte aus Glas — Weithals-Standflaschen mit Kegelschliff und Stopfen*.

DIN 12242-1, *Laborgeräte aus Glas — Kegelschliffe für austauschbare Verbindungen, Maße, Toleranzen*.

DIN 12331, *Laborgeräte aus Glas — Becher.*

DIN 12451, *Laborgeräte aus Glas — Scheidetrichter mit austauschbarem Hahnkügen.*

DIN 12491, *Laborgeräte aus Glas — Vakuum-Exsikkatoren.*

DIN 12541-1, *Laborgeräte aus Glas — Einweg-Kegelhähne.*

DIN 12691, *Laborgeräte aus Glas — Vollpipetten mit einer Marke, schnellablaufend, Wartezeit 15 Sekunden, Klasse AS.*

DIN EN ISO 1042, *Laborgeräte aus Glas — Messkolben (ISO 1042:1998); Deutsche Fassung EN ISO 1042:1999.*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieser Norm gelten die folgenden Begriffe.

3.1

Organozinnverbindung OZV

Substanz, die mindestens eine Zinn-Kohlenstoffbindung enthält; die Anzahl der Zinn-Kohlenstoffbindungen ist ein Maß für den Alkylierungs- bzw. Arylierungsgrad

3.2

Organozinnkation OZK

der Teil einer Organozinnverbindung, der alle Zinn-Kohlenstoffbindungen enthält (und formal positiv geladen ist)

ANMERKUNG Für die im Wasser nicht dissoziierenden tetraalkylierten Organozinnverbindungen wird in dieser Norm ebenfalls das Kürzel OZK angewandt.

3.3

Hexan

Hexan im Sinne dieser Norm ist sowohl n-Hexan als auch 2-Methylpentan (Isohexan)

ANMERKUNG Sowohl n-Hexan als auch 2-Methylpentan sind für dieses Verfahren geeignet.

3.4

GC/AED

Gaschromatographie mit atomemissionsspektrometrischer Detektion

3.5

GC/FPD

Gaschromatographie mit flammenphotometrischer Detektion

3.6

GC/MS

Gaschromatographie mit massenspektrometrischer Detektion

4 Grundlage des Verfahrens

Im Wasser enthaltene Organozinnverbindungen werden mit Natriumtetraethylborat alkyliert und mit Hexan in die organische Phase extrahiert. Nach Reinigung des Extraktes über Kieselgel und Einengen werden diese tetrasubstituierten OZV kapillargaschromatographisch getrennt und mit einem geeigneten Detektionssystem (z. B. MS, FPD oder AED) nachgewiesen. Die Quantifizierung und Kalibrierung erfolgt über das Gesamtverfahren nach der Methode des internen Standards.

5 Bezeichnung

Bezeichnung des Verfahrens zur Bestimmung von Organozinnverbindungen mittels Extraktion und Gaschromatographie (F 13):

Verfahren DIN 38407 — F 13

6 Störungen

Die Reagenzien enthalten bisweilen Verunreinigungen von Organozinnverbindungen. Es ist dringend erforderlich, auf Blindwertfreiheit zu achten.

Bei der Aufarbeitung von Proben und Bezugslösungen wird für jede Alkylierungsstufe ein interner Standard verwendet. Dennoch sind im Ringversuch für die einzelnen OZV zum Teil signifikante singuläre Abweichungen aufgetreten, so dass eine Doppelbestimmung über das Gesamtverfahren durchgeführt werden muss.

Triphenylzinnverbindungen werden bei der Extraktreinigung mit Hexan nicht vom Kieselgel eluiert. Daher wird dem Hexan zur Elution Aceton beigemischt und das Volumen des Eluenten erhöht. Der Zusatz sollte so bemessen sein, dass bei quantitativer Elution der Triphenylzinnverbindungen die Koelution von Verunreinigungen vermieden wird.

Zur Minimierung von Störungen durch das Verfahren muss die Menge an Kieselgel und Elutionsmittel stets auf eine Mindestmenge beschränkt werden. Für gering belastete Proben, bei denen der Untergrund aus den Reagenzien Störungen verursacht, kann die Menge des Kieselgels und des Eluenten bei dementsprechend kleiner dimensionierten Säulen auf 1/10 der oben beschriebenen Mengen reduziert werden.

Bildet sich bei der Extraktion eine Emulsion, wird die gesamte Emulsion abgetrennt und die organische Phase durch geeignete Maßnahmen (z. B. kräftiges Schütteln, Ausfrieren, Zugabe von Na_2SO_4 , Zugabe von Ca^{2+} - oder Mg^{2+} -Ionen, Zentrifugieren, Unterdruck bei eingeschlossenen Gasblasen) getrennt.

Die Extraktionsausbeute kann sowohl vom Schwebstoffgehalt als auch von erhöhter organischer Belastung beeinflusst werden.

Borverbindungen (z. B. Borane) können die gaschromatographische Bestimmung stören und beeinflussen gegebenenfalls die Detektion mit dem Massenspektrometer. Eine Aufreinigung ist daher zum Schutz der Säule und zum Erreichen einer ungestörten Chromatographie empfehlenswert.

7 Geräte

7.1 Allgemeines

Bei Kontaminationsproblemen mit den Glasgeräten können diese nach folgendem Verfahren im Dampfstrom konzentrierter Salpetersäure gereinigt werden:

- Ein 5-l-Becherglas etwa zwei Finger hoch mit konzentrierter Salpetersäure füllen. Die zu reinigenden Gefäße mit der Öffnung nach unten in das Becherglas stellen. Auf einer Heizplatte bei kleinster Stufe die Salpetersäure 6 h erhitzen, jedoch nicht zum Sieden bringen. Nach dem Abkühlen mit blindwertfreiem Wasser spülen. Abschließend mit Aceton nachspülen und im Luftstrom trocknen.

7.2 Messkolben, Nennvolumen 10 ml, 50 ml, 100 ml und 1 000 ml, z. B. Messkolben ISO 1042 — A10 — C

7.3 Vollpipetten, Nennvolumen 1 ml, 2 ml, 3 ml, 4 ml, 5 ml, 6 ml, 7 ml, 20 ml und 50 ml, z. B. Pipette DIN 12691 — VPAS 1

7.4 Mikroliterspritzen, Nennvolumen 10 ml und 250 ml

7.5 Enghals-Standflasche, vorzugsweise aus braunem Glas mit Glasschliffstopfen, Nennvolumen 1 l, z. B. Standflasche DIN 12036 — E 1 000 — G

7.6 Scheidetrichter, Nennvolumen 1 000 ml, z. B. Scheidetrichter DIN 12451 — L 1 000

7.7 Chromatographiesäule, z. B. Länge 15 cm, Innendurchmesser 1 cm, mit Fritte, ohne Hahn

7.8 Becherglas, Nennvolumen 150 ml, z. B. Becher DIN 12331 — H 150

7.9 Schüttelmaschine

7.10 Analysenwaage, ablesbar auf 0,1 mg, Bereich bis 160 g

7.11 Laborwaage, Bereich bis 2 000 g

7.12 Magnet-Rührmotor, schnellaufend (z. B. $1\,200\text{ min}^{-1}$)

7.13 Magnetrührstab, glas- oder PTFE-ummantelt (PTFE: Polytetrafluorethen), $60\text{ mm} \times 4,5\text{ mm}$

7.14 Wägeschiffchen

7.15 Rundkolben, Nennvolumen 100 ml und 250 ml

7.16 Apparatur zum Einengen von Lösungen, (z. B. Rotationsverdampfer mit Vakuumregler)

7.17 Muffelofen, (regelbar bis $500\text{ °C} \pm 20\text{ °C}$)

7.18 Trockenschrank, (bis 180 °C)

7.19 Quarzschale, (z. B. Durchmesser 12 cm)

7.20 Exsikkator, z. B. Exsikkator DIN 12491 — 200

7.21 Trichter, (z. B. Durchmesser 12 cm)

7.22 Separator, (z. B. nach Schultze, siehe Bild 1)

7.23 Gaschromatograph, ausgerüstet für Kapillarsäulentechnik und temperaturprogrammierte Arbeitsweise, gekoppelt an ein geeignetes Detektorsystem

7.24 Injektor, split/splitlos oder on column oder Kaltaufgabe (vorteilhaft ist eine automatische Probenaufgabe)

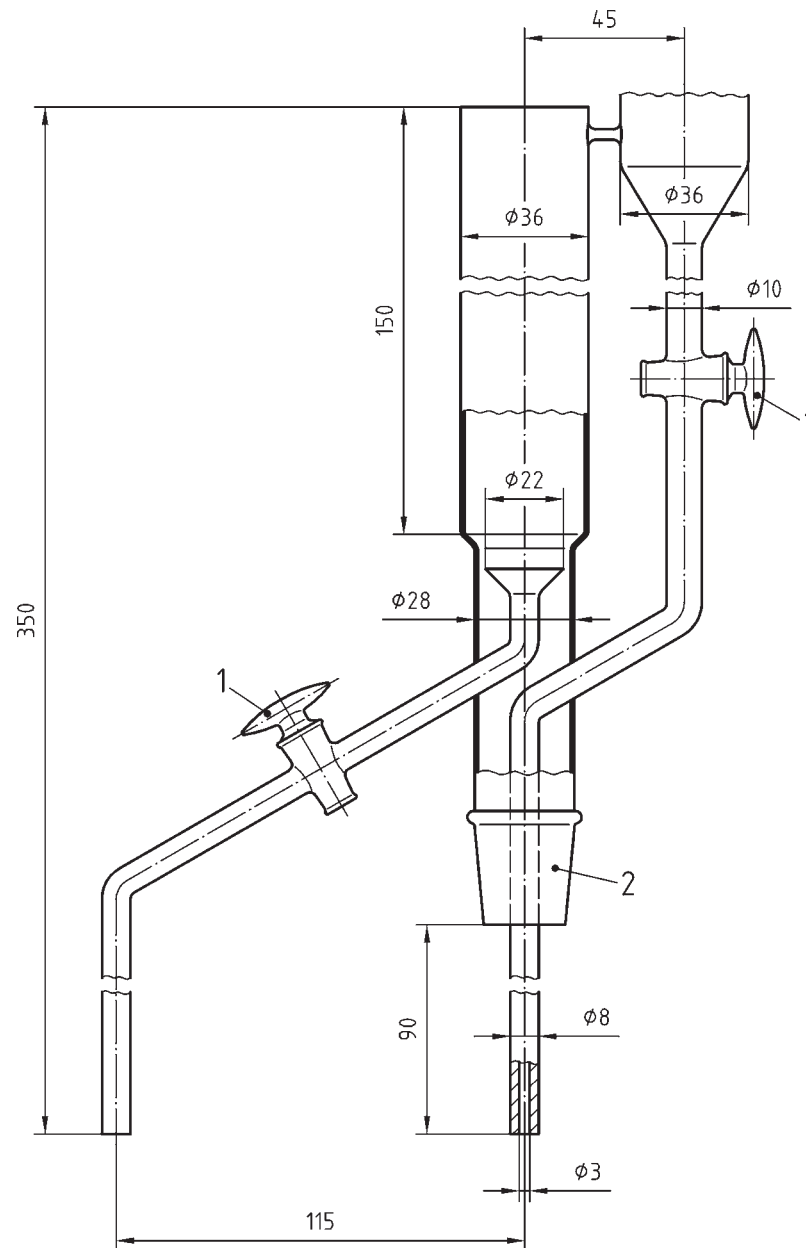
7.25 Detektoren

- a) Atomemissionsdetektor;
- b) flammenphotometrischer Detektor (FPD), gegebenenfalls mit Kantenfilter 590 nm oder Interferenzfilter 610 nm;
- c) Massenspektrometer für EI-Betrieb (EI: Electron Impact).

7.26 Auswertungssystem, geeignet für den jeweiligen Detektor zur Registrierung und Auswertung der Messdaten

7.27 Weithals-Standflasche, Nennvolumen 500 ml, z. B. Standflasche DIN 12039 — W 500

Maße in mm (Ungefährmaße)



Legende

- 1 Einweg-Hahn DIN 12541 — EHB 3 mit Kernschliff DIN 12242 — KNS 14/23 und PTFE-Küken
- 2 Kernschliff DIN 12242 — KNS 29/32

Bild 1 — Separator nach Schultze

8 Reagenzien¹⁾

8.1 Allgemeines

Es werden Reagenzien höchster analytischer Reinheit verwendet; als Wasser wird blindwertfreies Wasser eingesetzt.

8.2 Salpetersäure, HNO_3 , Massenanteil 30 %

8.3 Eisessig, CH_3COOH

8.4 Natriumhydroxid-Lösung, NaOH , Massenanteil 40 %

8.5 Natriumacetat, CH_3COONa

8.6 Natriumsulfat, Na_2SO_4 , wasserfrei

8.7 Kieselgel, Korndurchmesser 0,085 mm bis 0,28 mm²⁾

8.8 Tetrahydrofuran THF, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, peroxidfrei und wasserfrei

8.9 Aceton, $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$

8.10 Methanol, CH_3OH

8.11 Hexan, C_6H_{14}

8.12 Natriumtetraethylborat, $\text{NaB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$

8.13 Monobutylzintrichlorid MBTCl, $\text{C}_4\text{H}_9\text{SnCl}_3$

8.14 Dibutylzinndichlorid DBTCl, $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{SnCl}_2$

8.15 Tributylzinnychlorid TBTCl, $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{SnCl}$

8.16 Tetrabutylzinn TTBT, $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{Sn}$

8.17 Monooctylzintrichlorid MOTCl, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SnCl}_3$

8.18 Dioctylzinndichlorid DOTCl, $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{SnCl}_2$

1) Über Bezugsquellen der zinnorganischen Verbindungen gibt Auskunft:
Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN, 10772 Berlin

2) Entspricht 63 mesh bis 200 mesh

8.19 Triphenylzinnchlorid TPhTCl, $C_{18}H_{15}SnCl$

8.20 Tricyclohexylzinnchlorid TCyTCl, $C_{18}H_{33}SnCl$

8.21 Monoheptylzinntrichlorid MHTCl, $C_7H_{15}SnCl_3$ (MHTCl: interner Standard)

8.22 Diheptylzindichlorid DHTCl, $C_{14}H_{30}SnCl_2$ (DHTCl: interner Standard)

8.23 Tripropylzinnchlorid TPTCl, $C_9H_{21}SnCl$ (TPTCl: interner Standard)

8.24 Tetrapropylzinn TTPT, $C_{12}H_{28}Sn$ (TTPT: interner Standard)

8.25 Vorbereitung der Reagenzien und Lösungen

8.25.1 Multikomponenten-Standardlösung in Methanol, Stammlösung A

Zur Herstellung einer je 1 mg/ml Organozinnkation enthaltenden Stammlösung die zu bestimmenden Organozinnverbindungen nach Tabelle 1 in einen 100-ml-Messkolben auf 0,1 mg wägen und in wenig Methanol auflösen. Den Messkolben mit Methanol bis zur Marke auffüllen und die Lösung homogenisieren.

8.25.2 Multikomponenten-Aufstocklösungen der Bezugslösungen

Zur Herstellung der Aufstocklösungen (siehe Tabelle 2) Vollpipetten verwenden. Verdünnungsschritte $> 1:100$ sind nicht zulässig (siehe Abschnitt 6).

Das jeweilige Ausgangsvolumen an (Stamm-)Lösung in einen Messkolben pipettieren, diesen mit Methanol bis zur Marke auffüllen und die Lösung homogenisieren.

Die Lösungen AH1 bis AH6 werden aus den Stammlösungen A2 (1 ml) und A3 (1 ml bis 6 ml) hergestellt.

Der Massenanteil der jeweils resultierenden Aufstocklösungen beträgt dann zwischen 10 ng/ml und 1 000 ng/ml Organozinnkation in Methanol, abhängig von der Einwaage nach 8.25.1 (siehe Tabelle 1).

8.25.3 Lösung der internen Standards in Methanol, Stammlösung B

Etwa 120 mg Diheptylzindichlorid, 150 mg Monoheptylzinntrichlorid, 115 mg Tripropylzinnchlorid und 100 mg Tetrapropylzinn auf 0,1 mg in einen 100-ml-Messkolben einwiegen und in wenig Methanol auflösen. Den Messkolben mit Methanol bis zur Marke auffüllen und die Lösung homogenisieren. (Zur Herstellung einer genau 1 mg/ml OZK in Methanol enthaltenden Lösung werden nach Tabelle 1 122,4 mg Diheptylzindichlorid, 148,8 mg Monoheptylzinntrichlorid, 114,3 mg Tripropylzinnchlorid und 100 mg Tetrapropylzinn benötigt.)

Tabelle 1 — Beispiel für Einwaagen der Organozinnverbindungen sowie deren Wägefaktoren zur Umrechnung auf Organozinnkationen (bei 100 % Reinheit der eingesetzten Substanzen)

Substanz	Wägefaktor ^a	Einwaage ^b mg	Lösung
Monobutylzintrichlorid	0,623	160,5	A
Dibutylzinndichlorid	0,767	130,4	A
Tributylzinnchlorid	0,891	112,2	A
Tetrabutylzinn	1,000	100,0	A
Monooctylzintrichlorid	0,686	145,8	A
Diocetylzinndichlorid	0,830	120,5	A
Triphenylzinnchlorid	0,908	110,1	A
Tricyclohexylzinnchlorid	0,912	109,6	A
Monoheptylzintrichlorid	0,672	148,8	B
Diheptylzinndichlorid	0,817	122,4	B
Tripropylzinnchlorid	0,875	114,3	B
Tetrapropylzinn	1,000	100,0	B

^a Wägefaktor = Molmasse (Organozinnkation)/Molmasse (OZV)
^b Bei abweichenden Einwaagen wird die tatsächliche Konzentration der OZK mit dem Wägefaktor berechnet:
A: für die Multikomponenten-Standardlösung Methanol
B: für die Lösung der internen Standards in Methanol

8.25.4 Aufstocklösungen der internen Standards

Zur Herstellung der Aufstocklösungen Vollpipetten verwenden. Verdünnungsschritte > 1:100 sind nicht zulässig.

- 1 ml Stammlösung B in einen 100-ml-Messkolben geben, diesen mit Methanol bis zur Marke auffüllen und die Lösung homogenisieren (Aufstocklösung B 1, siehe Tabelle 3);
- 1 ml dieser Lösung in einem 100-ml-Messkolben pipettieren, diesen mit Methanol bis zur Marke auffüllen und die Lösung homogenisieren (Aufstocklösung B 2, siehe Tabelle 3).

Für Trinkwasser-, Oberflächenwasser- und Abwasserproben wird die Lösung B 2 verwendet. Der Massenanteil der resultierenden Aufstocklösungen beträgt dann etwa 100 ng/ml Organozinnkation in Methanol für B 2, abhängig von der Einwaage nach 8.25.3 (siehe Tabelle 1).

Tabelle 2 — Beispiel für eine Verdünnungsreihe zur Herstellung von Aufstocklösungen

Ausgangs- lösung	Konzentration der Ausgangs- lösung ng/ml	Volumen der Ausgangs- lösung ml	Endvolumen ml	End- konzentration ng/ml	Aufstock- lösung
A	1 000 000	10	100	100 000	A1
A1	100 000	10	100	10 000	A2
A1	100 000	15	100	15 000	A3
A2	10 000	20	50	4 000	A4
A2	10 000	5	100	500	A5
A2 + A3	10 000/15 000	1 + 6	100	1 000	AH6
A2 + A3	10 000/15 000	1 + 5	100	850	AH5
A2 + A3	10 000/15 000	1 + 4	100	700	AH4
A2 + A3	10 000/15 000	1 + 3	100	550	AH3
A2 + A3	10 000/15 000	1 + 2	100	400	AH2
A2 + A3	10 000/15 000	1 + 1	100	250	AH1
A4	4 000	6	100	240	AM6
A4	4 000	5	100	200	AM5
A4	4 000	4	100	160	AM4
A4	4 000	3	100	120	AM3
A4	4 000	2	100	80	AM2
A4	4 000	1	100	40	AM1
A5	500	7	100	35	AU6
A5	500	6	100	30	AU5
A5	500	5	100	25	AU4
A5	500	4	100	20	AU3
A5	500	3	100	15	AU2
A5	500	2	100	10	AU1

Die Lösungen AH1 bis AH6 werden für die Kalibrierreihe AH (hoher Arbeitsbereich), die Lösungen AM1 bis AM6 für die Kalibrierreihe AM (mittlerer Arbeitsbereich) und die Lösungen AU1 bis AU6 für die Kalibrierreihe AU (unterer Arbeitsbereich) verwendet.

Tabelle 3 — Beispiel für eine Verdünnungsreihe zur Herstellung der Aufstocklösungen des internen Standards

Ausgangs- lösung	Ausgangs- volumen ml	Messkolben ml	Verdünnungs- grad (bezogen auf die Stammlösung)	Aufstock- lösung	OZK in Methanol ng/ml
Stammlösung B	1	100	1 : 100	B 1	10 000
Lösung B 1	1	100	1 : 10 000	B 2	100