

ICS 13.060.50

German standard methods for the examination of water, waste water and sludge
— Jointly determinable substances (group F) — Part 16: Determination of aniline
derivates by gas chromatography (F 16)

Méthodes normalisées allemandes pour l'analyse des eaux, des eaux
résiduelles et des boues — Substances déterminables ensemble (groupe F) —
Partie 16: Dosage des dérivées d'aniline avec la chromatographie en phase
gazeuse (F 16)

Vorwort

Diese Norm wurde gemeinsam mit der Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker aufgestellt (siehe Anhang E).

Es ist erforderlich, bei den Untersuchungen nach dieser Norm Fachleute oder Facheinrichtungen einzuschalten.

Bei Anwendung der Norm ist im Einzelfall je nach Aufgabenstellung zu prüfen, ob und inwieweit die Festlegung von zusätzlichen 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 E.

Die Anhänge A bis E sind informativ.

Einleitung

In dieser Norm wird ein gaschromatographisches Verfahren zur Bestimmung von Anilin-Derivaten nach Fest-Flüssig-Anreicherung bzw. Flüssig-Flüssig-Extraktion und stickstoff- bzw. phosphorselektiver Detektion bzw. massenspektrometrischer Detektion beschrieben.

1 Anwendungsbereich

Das Verfahren gilt für die Bestimmung der in Tabelle 1 genannten Anilin-Derivate in Grundwasser, Oberflächenwasser und Trinkwasser in Massenkonzentrationen $> 0,1 \mu\text{g/l}$.

Fortsetzung Seite 2 bis 18

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

Die Anwendbarkeit des Verfahrens auf weitere, in Tabelle 1 nicht genannte Verbindungen ist nicht ausgeschlossen, ist jedoch im Einzelfall zu prüfen.

Anilin selbst ist mit dem vorliegenden Verfahren, aufgrund experimenteller Befunde, nur mit Wiederfindungsraten zwischen 20 % und 50 % zu erfassen. Soll Anilin dennoch mit Hilfe der Methodik dieses Verfahrens bestimmt werden, wird auf die Anmerkungen in Anhang A hingewiesen, wobei vom Anwender sämtliche Verfahrenskenndaten zu ermitteln sind.

Bei der Analytik anderer Wässer (z. B. Niederschlagswasser, Abwasser) können Störungen auftreten.

Tabelle 1: Liste der geprüften Anilin-Derivate

Nr.	Name	Summenformel	Molare Masse g/mol	CAS ¹⁾ -Nummer
1	4-Bromanilin	C ₆ H ₆ BrN	172,03	106-40-1
2	2-Chloranilin	C ₆ H ₆ ClN	127,57	95-51-2
3	3-Chloranilin	C ₆ H ₆ ClN	127,57	108-42-9
4	4-Chloranilin	C ₆ H ₆ ClN	127,57	106-47-8
5	3-Chlor-4-fluoranilin	C ₆ H ₅ ClFN	145,57	367-21-5
6	3-Chlor-4-methylanilin	C ₇ H ₈ ClN	141,60	95-74-9
7	4-Chlor-2-nitroanilin	C ₆ H ₅ ClN ₂ O ₂	172,57	89-63-4
8	3,4-Dichloranilin	C ₆ H ₅ Cl ₂ N	162,02	95-76-1
9	3,3'-Dichlorbenzidin	C ₁₂ H ₁₀ Cl ₂ N ₂	253,13	91-94-1
10	2,6-Diethylanilin	C ₁₀ H ₁₅ N	149,24	579-66-8
11	2,6-Dimethylanilin	C ₈ H ₁₁ N	121,18	87-62-7
12	N,N-Dimethylanilin	C ₈ H ₁₁ N	121,18	121-69-7
13	4-Isopropylanilin	C ₉ H ₁₃ N	135,21	99-88-7
14	2-Methyl-6-ethylanilin (6-Ethyl-o-toluidin)	C ₉ H ₁₃ N	135,21	24549-06-2
15	2-Methylanilin (o-toluidin)	C ₇ H ₉ N	107,16	95-53-4
16	2,4,5-Trichloranilin	C ₆ H ₄ Cl ₃ N	196,46	636-30-6
17	3-Trifluormethylanilin (3-Amino-benzotrifluorid)	C ₇ H ₆ F ₃ N	161,13	98-16-8
¹⁾ CAS: Chemical Abstracts System				

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.

DIN 12036

Laborgeräte aus Glas — Enghals-Standflaschen mit Kegelschliff und Stopfen

DIN 12664-1

Laborgeräte aus Glas — Meßkolben mit einer Marke — Meßkolben mit Bördelrand, Kegelhülse und Kegelschliffverbindung

DIN 12680-1

Laborgeräte aus Glas — Meßzylinder mit Strichteilung

DIN 12691

Laborgeräte aus Glas — Vollpipetten mit einer Marke, schnellablaufend, Wartezeit 15 Sekunden, Klasse AS

DIN 38402-12

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (Gruppe A) — Probenahme aus stehenden Gewässern (A 12)

DIN 38402-13

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (Gruppe A) — Probenahme aus Grundwasserleitern (A 13)

DIN 38402-14

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (Gruppe A) — Probenahme von Rohwasser und Trinkwasser (A 14)

DIN 38402-15

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (Gruppe A) — Probenahme aus Fließgewässern (A 15)

DIN 38402-51

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (Gruppe A) — Kalibrierung von Analyseverfahren, Auswertung von Analyseergebnissen und lineare Kalibrierfunktionen für die Bestimmung von Verfahrenskenngrößen (A 51)

DIN 38409-2

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H) — Bestimmung der abfiltrierbaren Stoffe und des Glührückstandes (H 2)

3 Grundlage des Verfahrens

Nach Einstellen der Wasserprobe auf einen pH-Wert von 9 werden die Anilin-Derivate mittels

- Festphasenextraktion an RP-C18-Materialien bzw.
- Extraktion mit Toluol

angereichert und anschließend mit Hilfe der Kapillargaschromatographie und stickstoff- bzw. phosphorselektiver Detektion bzw. massenspektrometrischer Detektion quantitativ bestimmt.

4 Störungen

4.1 Störungen bei der Probenahme

Um Störungen zu vermeiden, ist die Probe, wie in Abschnitt 8 angegeben, unter Berücksichtigung der Festlegungen nach DIN 38402-12 bis DIN 38402-15 zu nehmen.

4.2 Störungen bei der Anreicherung mittels Festphasenextraktion

Die im Handel erhältlichen RP-C18-Materialien sind von unterschiedlicher Beschaffenheit. Auch können von Charge zu Charge beträchtliche Schwankungen in der Qualität und Selektivität der Materialien **eines** Herstellers auftreten.

Die Wiederfindungsraten einzelner Verbindungen können in Abhängigkeit von ihrer Konzentration schwanken; sie sind daher regelmäßig bei verschiedenen Konzentrationen und bei Verwendung einer neuen Charge zu prüfen.

Kalibrierung und Analyse sollten deshalb nur mit Material aus **einer** Charge durchgeführt werden.

Schwebstoffe und Ausfällungen in der Wasserprobe können die Packung verstopfen. In diesem Fall kann die Wasserprobe vor der Anreicherung über ein Glasfaserfilter filtriert werden; dies ist im Ergebnis anzugeben.

4.3 Störungen bei der Gaschromatographie

Mitextrahierte Phenylharnstoffherbizide in höherer Konzentration können stören, da sie in Abhängigkeit vom verwendeten Injektionssystem durch ihre thermische Zersetzung zu den entsprechenden Anilinderivaten bzw. Isocyanaten umgewandelt werden können (siehe 9.2).

5 Bezeichnung

Bezeichnung des Verfahrens zur Bestimmung von Anilin-Derivaten mittels Gaschromatographie (F 16):

Verfahren DIN 38407 — F16

6 Geräte

Geräte oder Geräteteile, die mit der Wasserprobe oder dem Extrakt in Berührung kommen, müssen frei von Rückständen sein, die Blindwerte verursachen können.

Vorzugsweise werden Geräte aus Glas, nichtrostendem Stahl und PTFE (Polytetrafluorethen) verwendet.

- Enghals-Standflaschen aus Glas, vorzugsweise aus braunem Glas, Nennvolumen 1 000 und 2 000 ml, z. B. Standflasche DIN 12036 — E 1 000-G;
- Meßzylinder, Nennvolumen 1 000 ml, z. B. Meßzylinder DIN 12680 — ME 1 000;
- Schütteltrichter, Nennvolumen 1 000 ml;
- 6-ml-Kartuschen aus Polypropylen oder Glas, gefüllt mit RP-C18-Material;
- Vakuum- oder Druckvorrichtungen zur Durchführung der Anreicherung;
- Meßkolben oder graduierte Glasgefäße mit inertem Verschluß, zum Auffangen der Eluate; bei Autosamplerbetrieb Probenflaschen (Vials) aus Glas mit PTFE-beschichtetem Septum zum Aufbewahren des Eluats;
- Meßkolben, Nennvolumen 10 ml und 100 ml, z. B. Meßkolben DIN 12664 — MS A 10;
- Kapillargaschromatograph mit stickstoff- bzw. phosphorselektiver oder massenspektrometrischer Detektion;
- Injektor, ausgerüstet für Aufgaben mit bzw. ohne Split oder Direktaufgabe (on-column-Einspritztechnik) oder mit temperaturgesteuerter Aufgabentechnik (siehe auch 9.2);
- Kapilarsäulen zur Gaschromatographie (Beispiele siehe Anhang B);
- Glasfaserfilter aus Borosilicatglas mit anorganischem Bindemittel und Faserdurchmesser von 0,75 µm bis 1,5 µm (siehe auch DIN 38409-2);
- pH-Meßgerät;
- Injektionsspritzen, Nennvolumen z. B. 5 µl oder 10 µl;
- Vollpipetten, Nennvolumen 10 ml, 20 ml, 50 ml, z. B. Pipette DIN 12691 — VPAS 10.

7 Reagenzien

7.1 Allgemeines

Als Reagenzien werden solche geeigneter Reinheit verwendet. Der Gehalt der Reagenzien und des Wassers an Verunreinigungen, die zum Blindwert beitragen, muß unterhalb des Anwendungsbereichs des Verfahrens liegen. Der Blindwert muß regelmäßig und vor allem bei Verwendung einer neuen Charge geprüft werden.

7.2 Betriebsgase für die Gaschromatographie und Massenspektrometrie nach den Angaben des Geräteherstellers

7.3 Stickstoff, hochrein, Volumenanteil mindestens 99,996 %, zum Trocknen und gegebenenfalls zum Einengen der Eluate

7.4 Natriumchlorid, 1 h bei 400 °C bis 500 °C geglüht

7.5 Natriumhydroxid-Lösung, $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/l}$

7.6 RP-C18-Trägermaterial: 6-ml-Kartusche aus Polypropylen oder Glas mit 3 g Adsorbens

7.7 Lösemittel, z. B. Essigsäureethylester, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$; Toluol, C_7H_8 ; Methanol, CH_4O

7.8 Natriumsulfat, Na_2SO_4 , wasserfrei

7.9 Interner Standard, z. B. Heptadecansäurenitril, $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{N}$, nur für den gaschromatographischen Bestimmungsschritt

ANMERKUNG: Der interne Standard für den gaschromatographischen Bestimmungsschritt kann zur Erkennung und gegebenenfalls zur Korrektur von Volumenschwankungen beim Aufkonzentrieren verwendet werden.

7.10 Referenzsubstanzen mit definierter Massenkonzentration zur Herstellung von Bezugslösungen für den gaschromatographischen Bestimmungsschritt (siehe 9.4)

7.11 Lösungen der Einzelsubstanzen

Z. B. je 50 mg einer Referenzsubstanz in einem 100-ml-Meßkolben vorlegen, z. B. mit Methanol (nach 7.7) lösen und mit Methanol bis zur Marke auffüllen.

Die Lösungen werden bei -18°C lichtgeschützt aufbewahrt; ihre Konzentrationen sollten mindestens vierteljährlich geprüft werden.

7.12 Stammlösungen

Z. B. je 1 ml einer Lösung der Einzelsubstanzen (nach 7.11) in einem 100-ml-Meßkolben vorlegen, vorzugsweise mit Methanol oder Toluol bis zur Marke auffüllen.

Die Lösungen werden bei -18°C lichtgeschützt aufbewahrt; ihre Konzentrationen sollten mindestens vierteljährlich geprüft werden.

7.13 Bezugslösungen für die Mehrpunktkalibrierung

Die Lösungen durch entsprechende Verdünnungen der Stammlösungen (nach 7.12) herstellen.

Die Bezugslösungen werden bei -18°C lichtgeschützt aufbewahrt; ihre Konzentrationen sollten mindestens vierteljährlich geprüft werden.

7.14 Bezugslösungen zur Bestimmung der Wiederfindungsraten

Z. B. je 1 ml einer Lösung der Einzelsubstanzen (nach 7.11) in einem 100-ml-Meßkolben vorlegen, vorzugsweise mit Methanol bis zur Marke auffüllen.