

ICS 13.060.10

Deskriptoren: Wasseruntersuchung, Stoffgruppe, nitroaromatische Verbindung, Gaschromatographie

German standard methods for the examination of water, waste water and sludge; Jointly determinable substances (group F) — Part 17: Determination of selected nitroaromatic compounds by gas-liquid chromatography (F 17)

Méthodes normalisées allemandes pour l'analyse des eaux, des eaux résiduaires et des boues — Substances déterminables ensemble (groupe F) — Partie 17: Dosage des substances nitroaromatiques sélectionnées avec la chromatographie sur phase gazeuse (F 17)

Vorwort

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

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 A.

Anhang A ist informativ.

Einleitung

In dieser Norm wird ein Verfahren zur Bestimmung nitroaromatischer Verbindungen unter Anwendung der Gaschromatographie mit Elektroneneinfang-, Stickstoff-Phosphor-selektiver oder massenspektrometrischer Detektion beschrieben. Es werden zwei Verfahren zur Probenvorbereitung angegeben; die Flüssig-flüssig- und die Fest-flüssig-Extraktion (siehe 9.1). Welches Verfahren im Einzelfall anzuwenden ist, hängt von der Problemstellung und der Geräteausrüstung ab.

Fortsetzung Seite 2 bis 15

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

1 Anwendungsbereich

Diese Norm legt ein Verfahren zur Bestimmung ausgewählter nitroaromatischer Verbindungen in Grund- und Oberflächenwässern fest. Für die in Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen wurde das Verfahren geprüft.

Tabelle 1: Nitroaromate, deren Bestimmung nach diesem Verfahren erprobt wurde

Name	Summenformel	Molare Masse g/mol
Nitrobenzol	$C_6H_5NO_2$	123
2-Nitrotoluol	$C_7H_7NO_2$	137
4-Nitrotoluol	$C_7H_7NO_2$	137
1,3-Dinitrobenzol	$C_6H_4N_2O_4$	168
2,6-Dinitrotoluol	$C_7H_6N_2O_4$	192
2,4-Dinitrotoluol	$C_7H_6N_2O_4$	192
3,4-Dinitrotoluol	$C_7H_6N_2O_4$	192
2-Amino-6-nitrotoluol	$C_7H_8N_2O_2$	152
4-Amino-2-nitrotoluol	$C_7H_8N_2O_2$	152
4-Amino-2,6-dinitrotoluol	$C_7H_7N_3O_4$	207
2-Amino-4,6-dinitrotoluol	$C_7H_7N_3O_4$	207
2,4,6-Trinitrotoluol	$C_7H_5N_3O_6$	237

Nach diesem Verfahren können bei Verwendung eines Elektroneneinfangdetektors (ECD) Nitrobenzol und die Aminomononitrotoluole im Massenkonzentrationsbereich $> 0,1 \mu\text{g/l}$, die anderen Verbindungen im Massenkonzentrationsbereich $> 0,05 \mu\text{g/l}$ bestimmt werden. Bei Verwendung eines Phosphor-Stickstoff-Detektors oder einer massenspektrometrischen Detektion können die Verbindungen im Massenkonzentrationsbereich $> 0,05 \mu\text{g/l}$ bestimmt werden.

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 12451
Laborgeräte aus Glas — Scheidetrichter mit austauschbarem Hahnküken
- 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 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)

3 Grundlage des Verfahrens

Die in der Wasserprobe enthaltenen Substanzen werden durch Fest-flüssig- oder Flüssig-flüssig-Extraktion angereichert und anschließend mittels Gaschromatographie auf Kapillarsäulen chromatographisch getrennt. Sie werden mit Elektroneneinfang- (ECD) oder Phosphor-Stickstoff-Detektor (PND) oder massenselektivem Detektor (MSD) identifiziert und quantifiziert.

4 Störungen

4.1 Störungen bei der Probenahme

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

4.2 Störungen bei der Extraktion

Feststoffe oder oberflächenaktive Substanzen können die Phasentrennung bei der Flüssig-flüssig-Extraktion beeinträchtigen. Durch Zentrifugation läßt sich die Trennung beschleunigen.

Die im Handel erhältlichen Materialien zur Festphasenextraktion sind oft von unterschiedlicher Beschaffenheit. Auch Materialien **eines** Herstellers können sich von Charge zu Charge in ihren Adsorptionseigenschaften erheblich unterscheiden. Deshalb sollten Kalibrierung und Analyse bei der Festphasenextraktion nur mit Material aus **einer** Charge durchgeführt werden.

4.3 Störungen bei der Gaschromatographie

Substanzen, die ähnliche Retentionszeiten wie die zu bestimmende Verbindung aufweisen und ebenfalls ein Detektorsignal hervorrufen, führen zu unvollständig aufgelösten Peaks und Überlagerungen, was sowohl die Identifizierung als auch die Quantifizierung der Substanzen stört. Daher ist die Analyse durch Gaschromatographie über eine andere Säule mit unterschiedlich polarer stationärer Phase oder mit anderen Detektoren (z. B. massenselektivem Detektor) abzusichern.

Werden Glas-Inserts benutzt, dürfen diese nicht mit Glaswolle (auch nicht mit silanisierter) gefüllt werden, da dies zu Minderbefunden bei der Bestimmung von 2,4,6-Trinitrotoluol führt.

Verschmutzungen im Einspritzblock oder der GC-Säule können zu Ungenauigkeiten bei der Quantifizierung der Aminonitrotoluole durch Peak-tailing führen.

5 Bezeichnung

Bezeichnung des Verfahrens zur Bestimmung von nitroaromatischen Verbindungen mittels Gaschromatographie (F 17):

Verfahren DIN 38407 — F 17

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 oder Polytetrafluorethen (PTFE) verwendet.

- Enghals-Standflaschen aus braunem Glas, Nennvolumen 1 000 ml, z. B. Standflasche DIN 12036 — E 1 000-G
- Scheidetrichter, Nennvolumen 2 000 ml, z. B. Scheidetrichter DIN 12451 — L 2 000
- Schüttelmaschine zur Durchführung der Flüssig-flüssig-Extraktion
- Vakuum- oder Druckvorrichtung zur Durchführung der Festphasenextraktion
- Vorrichtung zum Einengen, z. B. Rotationsverdampfer mit Vakuumkonstanthalter und thermostatisierbarem Wasserbad

- Probenflaschen aus Glas mit inertem Verschuß, z. B. PTFE-beschichtetem Septum, zum Aufbewahren der Extrakte sowie Probenflaschen aus Glas mit PTFE-beschichtetem Septum, Volumen etwa 2 ml zum Aufbewahren der Extrakte für den Autosamplerbetrieb
- Mikroliterspritzen, Nennvolumen 1, 10, 25, 50, 250, 500 und 1 000 µl
- Meßkolben, Nennvolumen 1, 10 und 100 ml, z. B. Meßkolben DIN 12664 — MS A 1
- Meßzylinder, Nennvolumen 1 000 ml, z. B. Meßzylinder DIN 12680 — ME 1000
- Kartuschen aus Glas oder Polypropen, gefüllt mit RP-C18-Material (RP = Reversed phase)
- Kapillargaschromatograph mit Injektionssystem, Kapillarsäule, ECD oder PND und Auswerteeinheit
- Injektor, ausgerüstet für Aufgaben mit und ohne Split, Direktaufgabesystem oder temperaturgesteuertes Aufgabesystem
- Gasversorgung nach den Angaben des Geräteherstellers
- Kapillarsäulen, Innendurchmesser z. B. 0,2 bis 0,4 mm, Länge 20 bis 60 m, Trennphasen siehe Anhang A.

7 Reagenzien

7.1 Allgemeines

Als Reagenzien werden ausschließlich solche des Reinheitsgrades „zur Analyse“ oder höherer Reinheitsgrade verwendet; als Wasser wird deionisiertes oder destilliertes Wasser eingesetzt.

7.2 Stickstoff, hochrein (99,999 % Volumenanteil)

7.3 Betriebsgase für die GC, z. B. H₂, synthetische Luft, Reinheit s. o.

7.4 Mineralsäure, z. B. Schwefelsäure $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol/l}$

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

7.6 Lösemittel: Toluol, Ethylacetat, Methanol, für die Chromatographie

7.7 Natriumchlorid, NaCl, ausgeglüht, z. B. 8 h bei 300 °C

7.8 Natriumsulfat, Na₂SO₄, ausgeglüht (wie 7.7), zum Trocknen der Flüssigflüssig-Extrakte

7.9 RP-C18-Material, z. B. in Form von handelsüblichen Glas- oder Kunststoffsäulen, gefüllt mit 2 g RP-C18-Material

ANMERKUNG: Anderes Adsorptionsmaterial kann verwendet werden, wenn es ähnliche Eigenschaften hat und nach 4.2 geprüft worden ist.

7.10 Referenzsubstanzen, siehe Abschnitt 1