

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung
Gemeinsam erfaßbare Stoffgruppen (Gruppe F)
 Gaschromatographische Bestimmung von schwerflüchtigen
 Halogenkohlenwasserstoffen (F 2)

DIN
38 407
 Teil 2

German standard methods for the determination of water, waste water and sludge; jointly determinable substances (group F); determination of low volatile halogenated hydrocarbons by gas chromatography (F 2)

Méthodes normalisées allemandes pour l'analyse des eaux, des eaux résiduaires et des boues; substances déterminables ensemble (groupe F); dosage des hydrocarbures halogénés bas volatile avec la chromatographie gazeuse (F 2)

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

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.

Inhalt

	Seite
1 Allgemeine Angaben	3
2 Anwendungsbereich	3
3 Begriffe	4
3.1 Schwerflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe (SHKW)	4
3.2 Organochlorpestizide	4
4 Grundlage des Verfahrens	4
5 Störungen	5
5.1 Störungen bei der Probenahme und Probenlagerung	5
5.2 Störungen bei der Extraktion	5
5.3 Störungen bei der Extraktkonzentrierung	5
5.4 Störungen bei der Gaschromatographie	5

Fortsetzung Seite 2 bis 62

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

	Seite
6 Bezeichnung	6
7 Geräte	12
7.1 Kapillar-Gaschromatograph	12
7.2 Trennsäulen für die Gaschromatographie	12
7.3 Weitere Geräte	12
8 Chemikalien, Gase, Lösungen und Hilfsmaterialien	15
9 Probenahme und Probenlagerung	18
10 Durchführung	19
10.1 Probenvorbehandlung	19
10.1.1 Homogenisierung	19
10.1.2 Phasentrennung	19
10.2 Extraktion	20
10.3 Konzentrieren des Extraktes am Rotationsverdampfer	21
10.4 Gaschromatographie	21
10.4.1 Vorbereitung der gaschromatographischen Meßplätze	21
10.4.2 Gaschromatographische Arbeitsbedingungen	22
10.4.3 Vorprüfung des Extraktes durch Gaschromatographie	22
10.4.4 Gaschromatographische Messung	22
10.5 Verfahren zur Vorreinigung (clean-up)	22
10.6 Kontrolle des Blindwertes	29
11 Identifizierung, Kalibrierung und Justierung	29
11.1 Identifizierung einzelner Verbindungen	29
11.2 Kalibrierung und Justierung	30
11.2.1 Kalibrierung mit externem Standard nicht über das Gesamtverfahren	33
11.2.2 Kalibrierung mit externem Standard über das Gesamtverfahren	34
11.2.3 Kalibrierung mit internem Standard über das Gesamtverfahren	34
11.3 Bestimmung der laborinternen Wiederfindungsrate	35
11.4 Vereinfachte Vorgehensweise und Angabe des Ergebnisses bei Übersichtsanalysen	39
22 Auswertung	39
22.1 Berechnung des Einzelergebnisses bei Kalibrierung mit externem Standard nicht über das Gesamtverfahren	39

12.2	Berechnung des Einzelergebnisses bei Kalibrierung mit externem Standard über das Gesamtverfahren	39
12.3	Berechnung des Einzelergebnisses bei Kalibrierung mit internem Standard über das Gesamtverfahren	40
12.4	Zusammenfassung der Einzelergebnisse zum Endergebnis	40
13	Angabe des Ergebnisses	41
14	Analysenbericht	41
15	Verfahrenskenndaten	42
Anhang A	Bestimmung der Trennwirksamkeit von Kapillarsäulen	47
Anhang B	Verfahren zur Vorreinigung (clean-up) und Vortrennung	49
Anhang C	Beispiele für Gaschromatogramme	54
Anhang D	Vereinfachter Analysengang für die Untersuchung von Trinkwasser	57
	Zitierte Normen und andere Unterlagen	58
	Weitere Normen	59
	Erläuterungen	60

1 Allgemeine Angaben

Nach diesem Verfahren werden schwerflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe und Organochlorpestizide in Wasser bestimmt. Wegen der Vielfalt der in Betracht kommenden Bestimmungsparameter, Störeinflüsse, Probenmatrices und Untersuchungsziele bietet dieses Verfahren die Möglichkeit, das Bestimmungsverfahren den sehr unterschiedlichen Meßproblemen anzupassen. Die Wahl des besten Verfahrens setzt voraus, daß das Untersuchungsziel möglichst exakt und vollständig definiert ist und daß alle bekannten Informationen über Herkunft und stoffliche Zusammensetzung der Wasserprobe dem Analytiker mitgeteilt werden.

Anhang D enthält die Angabe über einen vereinfachten Analysengang bei der Untersuchung von Trinkwasser.

2 Anwendungsbereich

Mit Hilfe dieses Verfahrens lassen sich die in Tabelle 1 genannten Chlorkohlenwasserstoffe und Organochlorpestizide in Wasser bestimmen.

Die Anwendbarkeit des Verfahrens auf schwerflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe (SHKW) und Organochlorpestizide, die nicht in Tabelle 1 aufgeführt sind, ist nicht ausgeschlossen, sie muß jedoch vom Analytiker im Einzelfall belegt werden.

Je nach Verbindung und Untersuchungsaufwand können noch Konzentrationen von 1 bis 10 ng/l bestimmt werden. Bei stark belasteten Wässern gelten unter Umständen höhere Grenzen der Bestimmbarkeit. Es ist daher notwendig, Bestimmungsgrenzen matrixspezifisch zu ermitteln und als charakteristischen Bestandteil eines Analysenergebnisses darzustellen.

3 Begriffe

3.1 Schwerflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe (SHKW)

Halogenorganische Verbindungen mit mehr als 5 Kohlenstoffatomen, bei denen Wasserstoffatome durch Halogene, vorwiegend durch Chlor, substituiert sind und die einen niedrigen Dampfdruck ($\leq 10^{-3}$ hPa bei 20°C) sowie eine Siedetemperatur über 180°C haben.

3.2 Organochlorpestizide

Organochlorpestizide sind Organochlorverbindungen mit vorwiegend insektiziden Eigenschaften, z.B. DDT und strukturverwandte, auch sauerstoffhaltige Verbindungen, ferner Verbindungen, die sich aus der Dimerisierung von Hexachlorcyclopentadien ableiten (Cyclodien-Insektizide) unter Ausschluß des Chlordans.

ANMERKUNG: Chlordan (Gemisch verschiedener chlorierter Campherderivate) läßt sich mit dem hier angegebenen Verfahren identifizieren. Wegen der Schwierigkeit, geeignete Referenzsubstanzen zu erhalten, kann noch keine Vorgehensweise zur quantitativen Bestimmung festgelegt werden. Dies gilt auch für Toxaphen und verwandte Produkte.

4 Grundlage des Verfahrens

Die schwerflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffe und Organochlorpestizide werden aus der Wasserprobe durch Flüssig-Flüssig-Extraktion abgetrennt. Nach der Anreicherung und nach gegebenenfalls erforderlichen Vorreinigungsschritten (clean-up) werden die Probenextrakte durch Gaschromatographie (GC) mit einem Elektroneneinfangdetektor (ECD)¹⁾ analysiert.

Die Verbindungen werden über den Vergleich der Retentionszeit des Detektorsignals der Wasserprobe mit derjenigen einer Standardsubstanz identifiziert.

¹⁾ Der Elektroneneinfangdetektor (ECD) enthält Radionuklide. Die notwendigen Sicherheitsvorkehrungen müssen beachtet werden. Der Betrieb eines ECD ist nach der Strahlenschutzverordnung [1] genehmigungspflichtig.

Die Absicherung der Identität der schwerflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffe erfordert den Einsatz von mindestens zwei GC-Säulen unterschiedlicher Polarität und hoher Trennleistung. Als weitere Verfahren zur Absicherung kann die Massenspektrometrie angewandt werden.

Ein allgemeines Prinzip des Analysenganges ist in Bild 1 dargestellt.

5 Störungen

5.1 Störungen bei der Probenahme und Probenlagerung

Bei der Probenahme ist darauf zu achten, daß keine störenden Stoffe in die Wasserprobe gelangen und keine Verluste an den zu bestimmenden Substanzen auftreten. Dies gilt insbesondere bei der Verwendung von Kunststoffschläuchen bei Probenahmegeräten. An Stelle von Geräten mit Kunststoff sind solche mit Glas oder nichtrostendem Stahl vorzuziehen. Wo immer möglich, ist der Kontakt des Probematerials mit Kunststoffen zu vermeiden. Gegebenenfalls ist durch eine Kontrolluntersuchung nachzuweisen, daß keine Substanzverluste durch Adsorption und keine Artefakte durch nicht geeignete Materialien auftreten.

5.2 Störungen bei der Extraktion

Die Phasentrennung kann durch Emulsionsbildung oder Schwebstoffe gestört werden. Diese Störung wird am besten durch Zentrifugieren beseitigt. Im Falle der Verwendung eines Mikroseparators hat sich als Separierungshilfe das Einbringen eines Glas- oder Quarzwollebausches in das Steigrohr bewährt. Mit starken Einschränkungen läßt sich auch in bestimmten Fällen eine Filtration zur Phasentrennung einsetzen. So können suspendierte Stoffe, die die Phasentrennung verhindern, durch ein vorgewaschenes Filter vor der Extraktion abgetrennt werden; dann muß der Rückstand auf dem Filter gesondert analysiert werden.

5.3 Störungen bei der Extraktkonzentrierung

Durch Ausfällungen beim Einengen des Extraktes können Störungen der Analyse eintreten, die eine quantitative Bestimmung nicht zulassen.

5.4 Störungen bei der Gaschromatographie

Störungen bei der Gaschromatographie können entweder aus der Zusammensetzung des Probenextraktes herrühren, aus kontaminierten Teilen des Gaschromatographen stammen oder durch Stoffe verursacht sein, die durch Reagenzien, Lösemittel, Adsorbentien, durch unsaubere Gefäße oder über die Laborluft eingeschleppt werden. Diese Störungen erkennt man durch häufige Kontrolle der Blindwerte.

Lösemittel, die zur Extraktion oder bei Vorreinigungsverfahren eingesetzt werden, werden dazu so weit eingeengt, wie im Verfahren vorgeschrieben, und unter den üblichen GC-Arbeitsbedingungen auf störende Peaks geprüft. Die Reinheit von Gefäßen, Pipetten, Spritzen, Filtern und Adsorbentien wird durch Untersuchung der blindwertfreien Waschflüssigkeiten festgestellt.

ECD-Signale werden auch durch Phthalsäureester erzeugt. Diese sind als Weichmacher für Kunststoffe sehr verbreitet und können durch Wasser aus Kunststoffflaschen und -schläuchen herausgelöst werden, oder sie sind bereits in der Wasserprobe enthalten. Sie lassen sich meist durch Vorreinigung mit Adsorbentien abtrennen.

Bei der Anwendung der on-column-Injektionstechnik auf Extrakte von hochbelasteten Abwässern kann es zu einer Verminderung der Trennleistung der Kapillarsäulen kommen; dies ist durch die Anwesenheit nichtflüchtiger organischer Komponenten bedingt, die auf der Trennsäule die Wirkung der stationären Phase stören. Dieses Problem kann durch den Einsatz von desaktivierten Vorsäulen umgangen werden. Die Vorsäule muß routinemäßig oder nach Bedarf gekürzt oder ersetzt werden.

6 Bezeichnung

Bezeichnung des Verfahrens zur gaschromatographischen Bestimmung von schwerflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen (F 2):

Verfahren DIN 38 407 — F 2

Tabelle 1: Ausgewählte Verbindungen, die nach dieser Norm bestimmbar sind

Verbindung (Akronym/ Trivialname) (CAS-Reg. Nr.) ²⁾	Summen- formel	molare Masse g/mol	Fp. ³⁾ °C	Kp. ^{4), 5)} °C/Pa	Dampfdruck Pa/°C	Wasser- löslichkeit µg/l
Aldrin (309-00-2)	C ₁₂ H ₈ Cl ₆	364,9	104 bis 104,5	145/267	3,07 · 10 ⁻³ /20	17
p,p'-DDD(TDE) (72-54-8)	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₄	320,0	110 bis 110,5	185 bis 193/133		20
o,p'-DDE (3424-82-6)	C ₁₄ H ₈ Cl ₄	318,0	76 bis 79			
p,p'-DDE (72-55-9)	C ₁₄ H ₈ Cl ₄	318,0			9,86 · 10 ⁻⁴ /25	14
o,p'-DDT (789-02-6)	C ₁₄ H ₉ Cl ₅	354,5			1,17 · 10 ⁻³ /30	26
p,p'-DDT (50-29-3)	C ₁₄ H ₉ Cl ₅	354,5	108,5 bis 109	185 bis 187/6,7 zersetzlich	1,73 · 10 ⁻⁵ /20	5,5
Dieldrin (60-57-1)	C ₁₂ H ₈ Cl ₆ O	380,9	176	nicht destillierbar	1,03 · 10 ⁻⁴ /20	2,0 · 10 ²
α-Endosulfan (α-Thiodan) (959-98-8)	C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₃ S	406,9	70 bis 100	nicht destillierbar	1,2/80	2,6 · 10 ²
β-Endosulfan (β-Thiodan) (33213-65-9)	C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₃ S	406,9	208 bis 210			2,8 · 10 ²
Endrin (72-20-8)	C ₁₂ H ₈ Cl ₆ O	380,9	200 zersetzlich	nicht destillierbar	2,7 · 10 ⁻⁵ /25	2,6 · 10 ²
Heptachlor (76-44-8)	C ₁₀ H ₅ Cl ₇	373,3	95 bis 96	117 bis 126/6,7	4 · 10 ⁻² /25	56

(fortgesetzt)

Tabelle 1 (fortgesetzt)

Verbindung (Akronym/Trivialname) (CAS-Reg. Nr.) ²⁾	Summen- formel	molare Masse g/mol	Fp. ³⁾ °C	Kp. ^{4),5)} °C/Pa	Dampfdruck Pa/°C	Wasser- löslichkeit µg/l
Heptachlorepoxyd (1024-57-3)	C ₁₀ H ₅ Cl ₇ O	389,3				3,5 · 10 ²
Hexachlorbenzol (HCB) (118-74-1)	C ₆ Cl ₆	284,8	231	323 bis 326	1,45 · 10 ⁻³ /20	5
α-Hexachlorcyclohexan (α-HCH) (319-84-6)	C ₆ H ₆ Cl ₆	290,8	153	187 bis 196/ 3,33 · 10 ³		2,0 · 10 ³
β-Hexachlorcyclohexan (β-HCH) (319-85-7)	C ₆ H ₆ Cl ₆	290,8	298 sublimiert			2,4 · 10 ³
γ-Hexachlorcyclohexan (γ-HCH) (Lindan) (58-89-9)	C ₆ H ₆ Cl ₆	290,8	112,2 bis 113,5	nicht destillierbar	1,25 · 10 ⁻³ /20	7,3 · 10 ³
Methoxychlor (72-43-5)	C ₁₆ H ₁₅ Cl ₃ O ₂	345,7	89	nicht destillierbar		1,0 · 10 ²
Pentachlorbenzol (608-93-5)	C ₆ HCl ₅	250,3	85	275	133/96,6	5,9 · 10 ²
Pentachlornitrobenzol (PCNB, Quintozen) (82-68-8)	C ₆ Cl ₅ NO ₂	295,3	143 bis 144	328 leicht zersetzlich	6,7 · 10 ⁻³ /20	4,4 · 10 ²
2,4,4'-Trichlorbiphenyl (PCB-Nr 28) ⁶⁾ (7012-37-5)	C ₁₂ H ₇ Cl ₃	257,5				

(fortgesetzt)

Tabelle 1 (fortgesetzt)

Verbindung (Akronym/Trivialname) (CAS-Reg. Nr. ²⁾)	Summen- formel	molare Masse g/mol	Fp. ³⁾ °C	Kp. ^{4), 5)} °C/Pa	Dampfdruck Pa/°C	Wasser- löslichkeit µg/l
2,2',5,5'-Tetrachlor- biphenyl (PCB-Nr 52) ⁶⁾ (35693-99-3)	C ₁₂ H ₆ Cl ₄	292,0				
2,2',4,5,5'-Pentachlor- biphenyl (PCB-Nr 101) ⁶⁾ (37680-73-2)	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	326,4	76,5 bis 77,5		9,6 · 10 ⁻⁴ /25	4,2
2,2',3,4,4',5'-Hexachlor- biphenyl (PCB-Nr 138) ⁶⁾ (35065-28-2)	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	360,9	78,5 bis 80			
2,2',4,4',5,5'-Hexachlor- biphenyl (PCB-Nr 153) ⁶⁾ (35065-27-3)	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	360,9	102 bis 104			1,2
2,2',3,4,4',5,5'-Hepta- chlorbiphenyl (PCB-Nr 180) ⁶⁾ (35065-27-3)	C ₁₂ H ₃ Cl ₇	395,3	109 bis 110			
2,2',3,3',4,4',5,5'-Okta- chlorbiphenyl (PCB-Nr 194) ⁶⁾ (35694-08-7)	C ₁₂ H ₂ Cl ₈	429,8	158 bis 159			0,27

(fortgesetzt)

Tabelle 1 (abgeschlossen)

Verbindung (Akronym/Trivialname) (CAS-Reg. Nr.) ²⁾	Summen- formel	molare Masse g/mol	Fp. ³⁾ °C	Kp. ^{4),5)} °C/Pa	Dampfdruck Pa/°C	Wasser- löslichkeit µg/l
1,2,4,5-Tetrachlorbenzol (95-94-3)	C ₆ H ₂ Cl ₄	215,9	137	243		5,95 · 10 ²
1,2,4-Trichlorbenzol (120-82-1)	C ₆ H ₃ Cl ₃	181,4	17	212		3,0 · 10 ⁴
²⁾ CAS: Chemical Abstracts System ³⁾ Fp.: Schmelzpunkt ⁴⁾ Kp.: Siedepunkt ⁵⁾ Soweit abweichend vom Normdruck $p_N = 1013 \text{ hPa}$ ⁶⁾ Zur Nomenklatur der PCB-Einzelverbindungen siehe [2]; weitere Quellen: [3], [4], [5].						

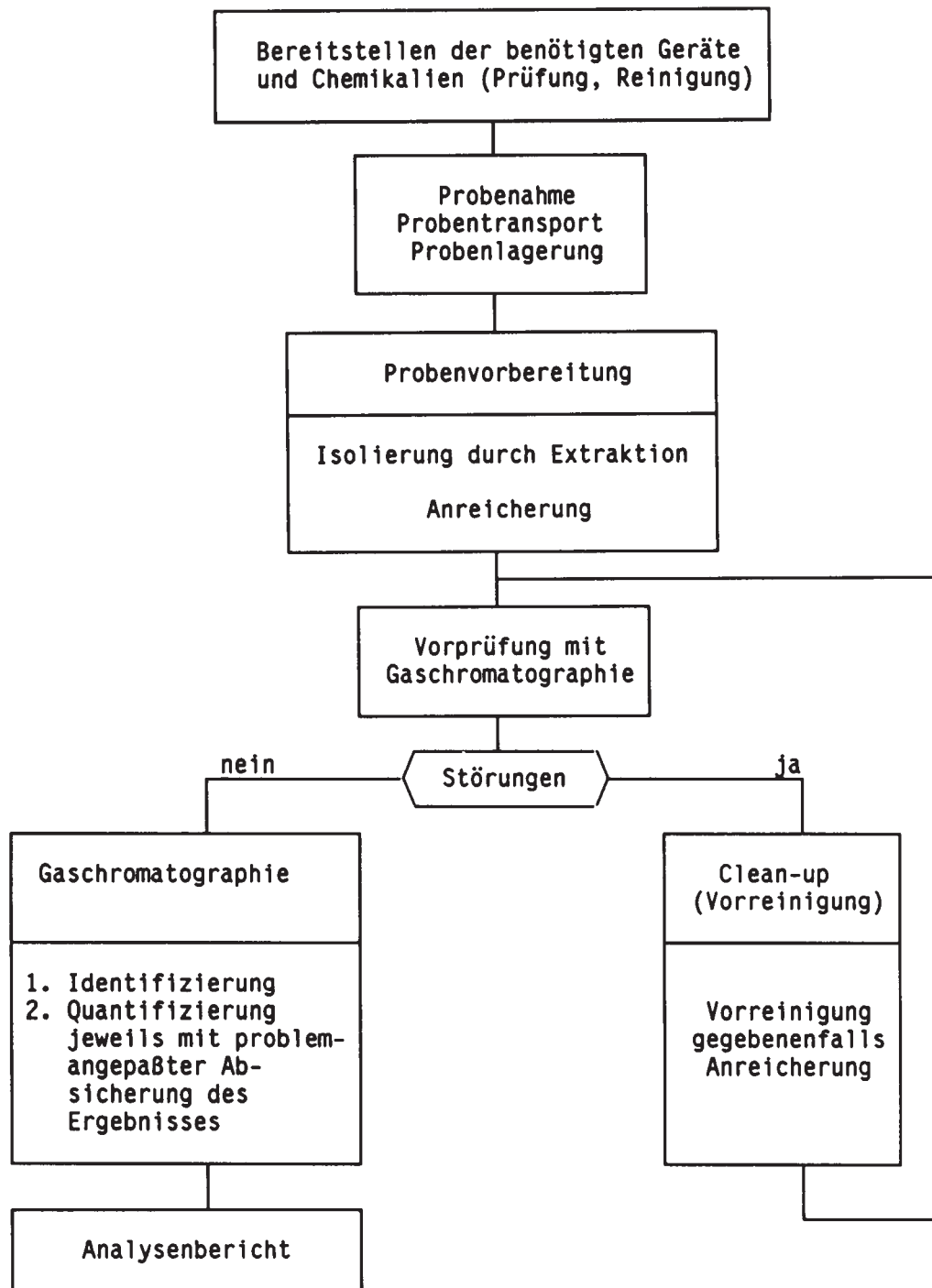


Bild 1: Prinzip des Analysenganges.
Die Kalibrierung ist in dem Schema nicht enthalten.

7 Geräte

7.1 Kapillar-Gaschromatograph

Zur Probenaufgabe wird ein Injektionssystem verwendet, das Zersetzungen der Substanzen und nicht reproduzierbare Diskriminierungen vermeidet. Dies sind z.B. on-column-Injektoren, split/splitlos-Injektoren, PTV-Injektoren (PTV: programme temperature vaporizer).

Als Detektor wird üblicherweise ein ^{63}Ni -Elektroneneinfangdetektor (ECD) verwendet, der in dem gewählten Meßbereich einen linearen Zusammenhang zwischen dem Detektorsignal und der Konzentration der zu bestimmenden Substanzen aufweisen soll; zur grundsätzlichen Absicherung kann mit einem Massenspektrometer detektiert werden (siehe Abschnitte 4 und 11.1).

Die Geräteparameter werden nach der Betriebsanleitung des Herstellers optimiert.

Es sind nur solche Gaschromatographen zu verwenden, die eine reproduzierbare Bestimmung der Retentionszeiten von $\pm 0,02$ min ermöglichen.

Beispiele für typische Injektor- und Detektortemperaturen sowie Temperaturprogramme siehe Tabelle 2 und Gaschromatogramme im Anhang C.

Die Verbindungen werden auf 2 Säulen unterschiedlicher Polarität getrennt, daher sollten Geräte mit Doppelinjektions- bzw. Simultaninjektions- und Doppeldetektionssystemen eingesetzt werden.

Die Reproduzierbarkeit der Messungen wird durch Verwendung automatischer Probengeber aufgrund der höheren Genauigkeit und Reproduzierbarkeit des Injektionsvolumens verbessert. Bei Verwendung leichtsiedender Extraktionsmittel können Schwierigkeiten durch Blasenbildung in der Spritze auftreten.

7.2 Trennsäulen für die Gaschromatographie

Bezüglich Einbau und Test der Säulen gilt auch Abschnitt 10.4.2.

Es sind Glas- oder Quarzkapillaren mit lichten Weiten unter 0,4 mm und Längen von 25 m bis 60 m, die z.B. mit einer der in Tabelle A.1 genannten Trennphasen belegt sind, zu verwenden. Die Qualität der Säulen ist zu prüfen, z.B. durch Bestimmung der effektiven Trennstufenzahl je Meter Säulenlänge (siehe Anhang A).

7.3 Weitere Geräte

ANMERKUNG 1:

— Alle Glasgeräte mit einem Reinigungsmittel (Detergens) waschen und anschließend mit einem starken Oxidationsmittel (z.B. Peroxodisulfat-Lösung, Schwefelsäure) reinigen, mit Wasser und mit Extraktionsmittel spülen und längere Zeit (mindestens 12 h) in einem Ofen bei 200 °C ausheizen (nicht bei kalibrierten Geräten) und vor Gebrauch abkühlen (siehe Abschnitt 9).

ANMERKUNG 2:

— Alle Spritzen sorgfältig reinigen; ihre Reinheit gaschromatographisch vor Gebrauch testen.

— Für jede Konzentrationsstufe der Stamm- und Standardlösungen und der Proben einen getrennten Satz Glasgeräte und Spritzen verwenden.

7.3.1 Hochgeschwindigkeitsrührer, Schüttelmaschine, Ultraschallgerät, Magnetrührer (Frequenz etwa 1100 min^{-1}) mit Magnetrührstab, PTFE-ummantelt (aufbewahrt unter frischem Extraktionsmittel)

7.3.2 Scheidetrichter, Nennvolumen 100, 2000 und 5000 ml, z. B. Scheidetrichter DIN 12 451 — L 100

7.3.3 Kuderna-Danish-Glasgeräte (siehe Bild 2); z. B. bestehend aus:

- Vorlageampulle mit Glasstopfen, z. B. Nennvolumen 10 ml, graduiert in ml, Grenzabweichung $\pm 2\%$ Volumenanteil
- Abdampfkolben, z. B. Nennvolumen 500 ml
- Snyder-Destillationskolonne, z. B. drei Kugeln (für Makroverfahren) oder eine Kugel (für Mikroverfahren)
- Verdampferrohr mit Schliffansatz (gegebenenfalls alternativ zur Snyder-Destillationskolonne), z. B. NS 14/23, Länge 50 cm⁷⁾
- Spitzkolben mit graduiertem Ampullenansatz

Maße in mm

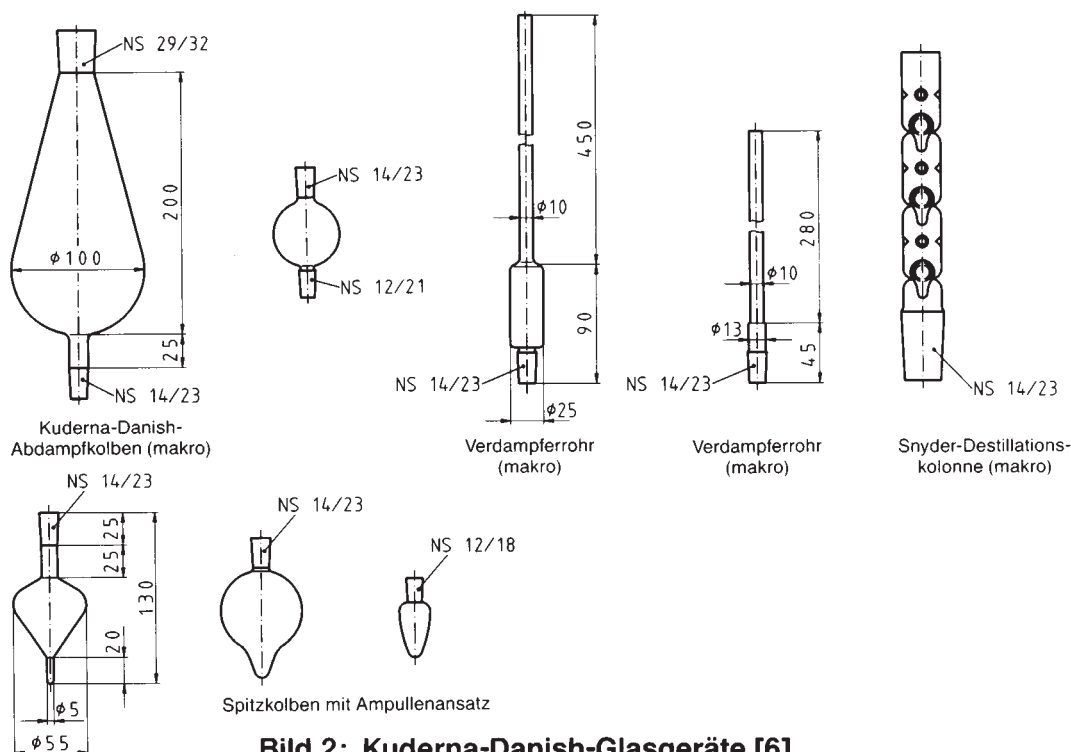


Bild 2: Kuderna-Danish-Glasgeräte [6]

7.3.4 Chromatographie-Säulen zur Vorreinigung (clean-up) Chromatographie-Säule (z. B. 400 mm Länge und 19 mm Innendurchmesser) mit einer grob gefritzten Platte am Boden und einem PTFE-Hahn; am Kopf ein Vorratskolben, Nennvolumen 250 ml, oder Säule vergleichbarer Konstruktion

⁷⁾ Alle NS-Angaben nach DIN 12 242 Teil 1

7.3.5 Mikroliterspritzen, Nennvolumen 2, 5, 10 μl , Grenzabweichung $\pm 2\%$ Volumenanteil

7.3.6 Becherglas, Nennvolumen 50, 150 ml, z. B. Becher DIN 12 331 — H 50

7.3.7 Meßzylinder, Nennvolumen 100, 250, 1000 ml, z. B. Meßzylinder DIN 12 680 — ME 100

7.3.8 Meßkolben, Nennvolumen 25, 50 und 500 ml, z. B. Meßkolben DIN 12 664 — MS A 25

7.3.9 Erlenmeyerkolben, Nennvolumen 25 und 100 ml mit Glasstopfen, z. B. Kolben DIN 12 387 — E 25 ANS 14

7.3.10 Vollpipetten, Nennvolumen 1, 5, 10 und 20 ml, z. B. Pipette DIN 12 691 — VPAS 1

7.3.11 Bürette, Nennvolumen 25 ml, z. B. Bürette DIN 12 700 — SKAS 25-005

7.3.12 Einweg-Pasteur-Pipetten

7.3.13 Mikroseparator nach Weil und Quentin [7]. Siehe Bild 3.

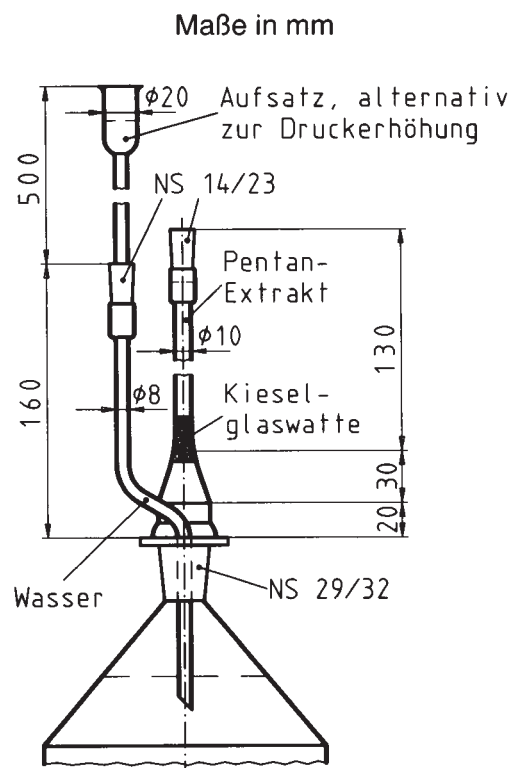


Bild 3: Mikroseparator nach Weil und Quentin

7.3.14 Enghals-Standflaschen mit Schliff, Nennvolumen 1, 2 und 5 l, z. B. nach DIN 12 036, aus braunem Glas

7.3.15 Zentrifuge, explosionsgeschützt; geeignet für größere Volumina, z. B. Becher, Volumen 120 ml und 2600 g oder Durchlaufzentrifugen für 700 ml/min und 7500 g ($g = 9,81 \text{ m/s}^2$)

7.3.16 Rotationsverdampfer mit Vakuumkonstanthalter

7.3.17 Analysenwaage, Skalenteilungswert 0,1 mg

8 Chemikalien, Gase, Lösungen und Hilfsmaterialien

Als Chemikalien werden, falls nicht anders angegeben, ausschließlich solche anerkannter analytischer Qualität (frei von SHKW und Organochlorpestiziden) und als Wasser destilliertes oder Wasser gleichen Reinheitsgrades verwendet. Der Gehalt des Wassers an schwerflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen und Organochlorpestiziden ist zu prüfen.

8.1 Lösemittel

Pentan, C_5H_{12} (Kp. 36 bis 37 °C); Hexan, C_6H_{14} (Kp. 68 bis 69 °C); Heptan, C_7H_{16} (Kp. 97 bis 98 °C); Dichlormethan, CH_2Cl_2 (Kp. 40 bis 41 °C); Diethylether, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ (Kp. 34 bis 35 °C); Toluol, C_7H_8 (Kp. 110 bis 111 °C); Xylol (Dimethylbenzol), C_8H_{10} (Kp. 138 bis 145 °C); Aceton, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (Kp. 56 °C); Polyethylenglycol 200, $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$ (Hydroxylzahl 356 bis 394, mittlere molare Masse 285 bis 315 g/mol); Polyethylenglykol 400, $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$ (Hydroxylzahl 264 bis 295, mittlere molare Masse 380 bis 420 g/mol); Petroleumbenzin (Siedebereich 60 bis 80 °C).

Zur Prüfung auf ausreichende Reinheit müssen die Lösemittel vor Verwendung — wie im Analysengang beschrieben — eingeeengt und mit GC/ECD gemessen werden. Wenn Störungen auftreten, sollten die Lösemittel entweder in Glasgefäßen erneut durch Destillation (gegebenenfalls über eine Kolonne) bzw. durch adsorptive Filtration an geeigneten Adsorbentien gereinigt oder durch reine Lösemittel mit anderer Chargennummer bzw. von anderen Herstellern ersetzt werden. Der Ether muß frei sein von Peroxiden; zur Prüfung siehe [8].

8.2 Schwefelsäure, $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,84 \text{ g/ml}$

8.3 Silicagel, siehe Anhang B, Abschnitt B.3.1

8.4 Salzsäure, $c(\text{HCl}) = 2 \text{ mol/l}$

8.5 Zink, Zn, grob gepulvert

8.6 Kupfersulfat-5-hydrat, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

8.7 Kupferpulver, pyrogen; siehe Anhang B, Abschnitt B.2.1

8.8 Bezugssubstanzen für Aufstockungen und interne Standards

(siehe Tabelle 1)

Als Bezugssubstanzen (Substanzen für Aufstockungen bzw. für externe Standards) können handelsübliche Halogenkohlenwasserstoffe und Organochlorpestizide hoher Reinheit (mindestens 98 %) verwendet werden; wenn möglich, zertifizierte Standardsubstanzen. Die Bezugssubstanzen sind unter den Bedingungen des Analysenverfahrens gaschromatographisch auf das Vorhandensein von Nebenbestandteilen zu prüfen.

8.9 Substanzen für interne Standards

Die Substanzen müssen den in Abschnitt 8.8 genannten Kriterien entsprechen. Für interne Standards werden z. B. folgende Substanzen verwendet:

- Hexabrombenzol
- PCB-Einzelverbindungen nach [2]
- 2,4,6-Trichlortoluol
- α , ω -Dibromalkane
- gegebenenfalls isotoopenmarkierte SHKW, ausgewählt im Hinblick auf passende Retentionszeit

Ihre Reinheit ist zu prüfen.

Die als interne Standards geeigneten Verbindungen müssen vom Analytiker je nach Aufgabenstellung und Untersuchungsziel festgelegt werden. Es muß sichergestellt sein, daß diese Verbindung nicht in der Probe vorhanden ist.

- Die Stammlösungen der internen Standards bzw. der benötigten Verdünnungen analog Abschnitt 8.10 unter Verwenden von Substanzen nach den Abschnitten 8.8 bzw. 8.9 herstellen.

8.10 Lösungen und Standards für die Kalibrierung

Es werden folgende Begriffe verwendet:

a) Stammlösungen:

Konzentrierte Ausgangslösungen der Bezugssubstanz in einem organischen Lösemittel.

b) Standardlösungen:

Verdünnte Stammlösungen der Bezugssubstanzen in einem organischen Lösemittel für die Kalibrierung nicht über das Gesamtverfahren.

c) Wäßrige Bezugslösungen:

Lösungen der Bezugssubstanzen, dotiert in Wasser nach Abschnitt 8 für die Kalibrierung über das Gesamtverfahren.

Die Konzentrationen der Bezugssubstanzen liegen in einem Bereich, der es gestattet, entweder nur die GC-Bestimmung direkt oder das Gesamtverfahren zu kalibrieren.

d) Aufstock- und Dotierungslösungen:

Verdünnte Stammlösungen der Bezugssubstanz (organisches, mit Wasser mischbares Lösemittel als Lösungsvermittler). Die Konzentrationen liegen in einem Bereich, der es gestattet, daß mit den Lösungen durch Versetzen von

Untersuchungsproben bzw. Wasser nach Abschnitt 8 entweder die Aufstockungen für die Standardaddition oder die wäßrigen Bezugslösungen für Kalibrierungen über das Gesamtverfahren erhalten werden.

e) Lösungen von internem Standard:

Sinngemäß wie Standardlösungen bzw. Aufstock- und Dotierungslösungen, je nach Kalibrierverfahren.

- Von den in den Proben zu bestimmenden schwerflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen oder Organochlorpestiziden (nach Abschnitt 8.8) je nach Untersuchungsziel Einzel- oder Multikomponentenstammlösungen herstellen, wobei je nach Verbindung eine Masse im Bereich von 10,0 bis 25,0 mg in einen gereinigten Meßkolben, z. B. Nennvolumen 25 ml, eingewogen und aufgelöst werden.

Als Lösemittel für Stammlösungen werden verwendet: Aceton, Polyethylenglykol (PEG) 200 und 400, Pentan, Hexan oder Dimethylbenzol (Xylol). Die Wahl des Lösemittels richtet sich nach den Lösungseigenschaften der Bezugssubstanzen und nach dem Einsatzzweck.

- In Abhängigkeit von dem abzudeckenden Arbeitsbereich des Analyseverfahrens durch Herstellung einer entsprechenden Verdünnungsreihe (dabei einzelne Verdünnungsschritte nicht größer als 1 : 100) aus den Stammlösungen die erforderlichen Standardlösungen herstellen.

Die Gefäße mit Stamm- und Standardlösungen sollten markiert werden, damit erkannt werden kann, ob Lösemittel verdampft ist. Lösungen dürfen nur in Glasgefäßen mit Glasschliffstopfen (z. B. Meßkolben) unter Kühlung bei etwa 4°C aufbewahrt werden und sind vor Gebrauch an die Raumtemperatur anzugleichen und zu homogenisieren.

Die Stabilität der Multikomponentenlösungen muß gaschromatographisch geprüft werden. Falls im Gaschromatogramm eine Änderung der Peakintensitäten relativ zueinander erkannt wird, muß eine neue Lösung angesetzt werden.

Für Kalibrierungen über das Gesamtverfahren wird je Kalibrierpunkt 1 l Wasser (nach Abschnitt 8) mit einer entsprechend konzentrierten Einzel- oder Multikomponenten-Dotierungslösung dotiert und je nach Kalibrierverfahren zusätzlich die Lösung des internen Standards dazugegeben. Hierzu wird das Wasser (nach Abschnitt 8) in der Enghals-Standflasche durch einen Magnetrührer in kreisende Bewegung versetzt und die Dotierungslösung in den sich ausbildenden Rotationsparaboloid eingespritzt. Dabei ist darauf zu achten, daß sich die Dotierungslösung gleichmäßig im Wasser verteilt; danach wird noch einige Minuten weitergerührt. Die höchste zugegebene Menge des Lösungsvermittlers soll dabei 1 ml je l Wasser nicht übersteigen. In entsprechender Weise wird auch der interne Standard zu Untersuchungsproben dotiert.

Die aufgestockten bzw. dotierten Lösungen werden gleich weiterverarbeitet. Im übrigen wird auf Abschnitt 11.2 verwiesen.

8.11 Eisen(II)sulfat, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

8.12 Kaliumiodid-Lösung

- 100 g KI in 100 ml Wasser lösen.

8.13 Natriumchlorid, NaCl, in Wasser gesättigte Lösung

8.14 Natriumsulfat, Na₂SO₄, wasserfrei (4 h bei mindestens 450 °C ausgeheizt)

8.15 Natriumhydroxid, NaOH

8.16 Natrium-Blei-Legierung

8.17 Decan, C₁₀H₂₂

8.18 Dodecan, C₁₂H₂₆

8.19 Natriumazid, NaN₃, zur Probenkonservierung

8.20 Natriumthiosulfat, Na₂S₂O₃

8.21 Gase

Trärgas für GC:

Helium, min. 99,996 %, oder Wasserstoff, min. 99,999 %, Stickstoff, min. 99,9993 % Massenanteile.

Bei der Verwendung von H₂ als Trärgas sind Sicherheitsvorkehrungen zu treffen.

Spülgase (Make-up-Gas) für den GC-Detektor:

Stickstoff, min. 99,995 %, oder Argon/Methan (Volumenverhältnis 90 : 10 bzw. 95 : 5), min. 99,995 % Massenanteile.

8.22 Vergleichssubstanzen zur Erkennung von Störungen

Es werden technische Gemische polychlorierter Biphenyle⁸⁾ mit unterschiedlichen Chlorgehalten sowie Chlordan, Toxaphen, Straban bzw. Phthalsäureester verwendet.

8.23 Kieselglaswatte oder Glaswolle

9 Probenahme und Probenlagerung

— Die Wasserproben in gereinigten Glasflaschen (Nennvolumen 1 bis 5 l) mit Glasschliffstopfen nehmen; Glasflaschen vollständig füllen (gegebenenfalls braune Glasflaschen).

— Die Glasflaschen vor ihrer Verwendung nach Abschnitt 7.3 vorbehandeln.

Die Wirksamkeit der Vorgehensweise ist stichprobenartig durch Blindwertbestimmung zu überprüfen.

⁸⁾ Zusammensetzung und Herstellerangaben siehe Erläuterungen

- Die Proben bis zur Extraktion unter Kühlung bei etwa 4°C lagern; nicht dem direkten Sonnenlicht aussetzen.

- Möglichst bald nach der Entnahme (innerhalb von 2 Tagen) extrahieren.

Verbindungen nach Tabelle 1 sind — in ein organisches Lösemittel überführt — relativ stabil (mindestens 1 Woche).

Zur Unterdrückung eines mikrobiellen Wachstums kann den Proben in bestimmten Fällen nach der Probenahme ein bakterizider Zusatz (je l Probe z. B. etwa 10 mg Natriumazid) zugegeben werden.

- Saure Proben durch Natriumhydroxid-Lösung, alkalische durch Schwefelsäure möglichst bald nach der Probenahme unter Kühlung neutralisieren (pH-Wert 6,5 bis 7,5); die Volumenänderung dabei möglichst klein halten und bei der Ergebnisberechnung berücksichtigen.

- Gechlorte Wasserproben durch Zugabe geeigneter Reduktionsmittel (z. B. 50 mg Natriumthiosulfat je l Probe) stabilisieren.

Allgemeine Angaben zur Probenahme sind in den entsprechenden Normen (z. B. DIN 38 402 Teil 12) enthalten.

10 Durchführung

10.1 Probenvorbehandlung

- Je nach Zusammensetzung der Probe und je nach Untersuchungsziel die Probe vor der weiteren Aufbereitung Vorbehandlungsschritten nach den Abschnitten 10.1.1 und 10.1.2 unterwerfen.

10.1.1 Homogenisierung

Falls geringe Mengen suspendierter Stoffe anwesend sind und sofern eine Überführung in ein weiteres Gefäß oder eine Aliquotierung erforderlich ist, die nach Abschnitt 9 genommene, neutralisierte Gesamtprobe homogenisieren (Ultraschall, Hochgeschwindigkeitsrührer oder Schütteln).

10.1.2 Phasentrennung

Verbindungen nach Tabelle 1 können wegen ihrer schlechten Wasserlöslichkeit an Schwebstoffen und absetzbaren Stoffen sowie an Fett- und Ölpartikeln gebunden werden. Bei einem Schwebstoff- bzw. Sedimentgehalt von mehr als 0,5 g/l wird zur Erhöhung der Extraktionsausbeute eine Trennung der suspendierten und der gelösten Phase durch Zentrifugieren vorgenommen. Beide Fraktionen werden gesondert extrahiert und die Extrakte gesondert analysiert.

ANMERKUNG 1: Die Festlegungen nach diesem Abschnitt hinsichtlich einer Entscheidungsgrenze bei einem Schwebstoff- bzw. Sedimentgehalt von etwa 0,5 g/l und hinsichtlich der direkten Anwendung des Extraktionsverfahrens (siehe Abschnitt 10.2) für Feststoffkonzentrationen etwa < 0,5 g/l, stellt eine Konvention dar, die aus Gründen der Praktikabilität bei Routineuntersuchungen vereinbart wurde.