

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung
Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F)
Teil 20: Bestimmung von Bentazon, Bromoxynil und 8 ausgewählten
Phenoxyalkancarbonsäuren mittels Gaschromatographie und massenspektro-
metrischer Detektion nach Fest-Flüssig-Extraktion und Derivatisierung (F 20)

DIN
38407-20

ICS 13.060.50

German standard methods for the examination of water, waste water and sludge — Jointly determinable substances (group F) — Part 20: Determination of bentazon, bromoxynil and 8 selected phenoxyalkane carbonic acids by gas chromatography and mass-spectrometric detection after solid-liquid-extraction and derivatisation (F 20)

Méthodes normalisées allemandes pour l'analyse des eaux, des eaux résiduaires et des boues — Substances déterminables ensemble (groupe F) — Partie 20: Dosage de bentazone, de bromoxynil et de 8 acides phenoxyalcaniques avec la chromatographie gazeuse et détection par spectrométrie en masse après extraction solide-liquide et derivatisation (F 20)

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.

Einleitung

Zur Bestimmung von Pflanzenbehandlungsmitteln stehen verschiedene Verfahren zur Verfügung (siehe Literaturhinweise).

In dieser Norm wird ein Verfahren mittels Gaschromatographie/Massenspektrometrie zur Bestimmung von polaren Pflanzenbehandlungsmitteln nach Fest-Flüssig-Extraktion und Methylierung mit Diazomethan beschrieben.

Es wird darauf hingewiesen, dass zur Bestimmung von Phenoxyalkancarbonsäuren auch DIN 38407-14 herangezogen werden kann.

Fortsetzung Seite 2 bis 23

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

1 Anwendungsbereich

Das beschriebene Verfahren ist geeignet zur Bestimmung ausgewählter gelöster Phenoxyalkancarbonsäuren¹⁾ und anderer polarer Pflanzenbehandlungsmittel (Beispiele siehe Tabelle 1) in Grund- und Trinkwasser in Massenkonzentrationen > 50 ng/L.

Die Anwendbarkeit des Verfahrens auf weitere, in Tabelle 1 nicht genannte Verbindungen ist nicht ausgeschlossen; sie muss jedoch im Einzelfall geprüft werden.

Bei der Analytik anderer Wässer (z. B. Oberflächenwasser) können Störungen auftreten.

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

Nr.	Name	Summenformel	CAS-Nr. ^a	Molare Masse g/mol
1	Bentazon	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ₃ S	25057-89-0	240,28
2	Bromoxynil	C ₇ H ₃ Br ₂ NO	1689-84-5	276,93
3	2,4-D	C ₈ H ₆ Cl ₂ O ₃	94-75-7	221,04
4	2,4-DB	C ₁₀ H ₁₀ Cl ₂ O ₃	94-82-6	249,10
5	Dichlorprop	C ₉ H ₈ Cl ₂ O ₃	7547-66-2	235,06
6	Fenoprop	C ₉ H ₇ Cl ₃ O ₃	93-72-1	269,51
7	MCPA	C ₉ H ₉ ClO ₃	94-74-6	200,62
8	MCPB	C ₁₁ H ₁₃ ClO ₃	94-81-5	228,67
9	Mecoprop	C ₁₀ H ₁₁ ClO ₃	7085-19-0	214,65
10	2,4,5-T	C ₈ H ₅ Cl ₃ O ₃	93-76-5	255,49

^a CAS: Chemical Abstracts System

Verwendete Abkürzungen: 2,4-D für (2,4-Dichlorphenoxy)-essigsäure
2,4-DB für 4-(2,4-Dichlorphenoxy)-buttersäure
2,4,5-T für (2,4,5-Trichlorphenoxy)-essigsäure

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

¹⁾ 2,4-D, Mecoprop, Dichlorprop, 2,4,5-T, Fenoprop, 2,4-DB, MCPB und MCPA

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 12394

Laborgeräte aus Glas — Destillationskolben

DIN 12567

Laborgeräte aus Glas — Tropftrichter, zylindrisch, Ablaufrohr mit verlängertem Kegelschliffkern

DIN 12576

Laborgeräte aus Glas — Liebigkühler mit Kegelschliffen — Ausführung nach West

DIN 12594

Laborgeräte aus Glas — Schliffbauteile

DIN 12596

Laborgeräte aus Glas — Gas-Waschflaschen — Form nach Drechsel

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)

DIN 38407-14

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) — Bestimmung von Phenoxyalkancarbonsäuren mittels Gaschromatographie und massenspektrometrischer Detektion nach Fest-Flüssig-Extraktion und Derivatisierung (F 14)

DIN EN ISO 1042 1999 : 08

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

3 Grundlage des Verfahrens

Nach dem Ansäuern der Wasserprobe werden die polaren Pflanzenbehandlungsmittel an RP-C18-Material (RP: reversed phase) angereichert, mit Lösemittel eluiert, mit Diazomethan derivatisiert und nach gaschromatographischer Auftrennung mit einem massenspektrometrischen Detektor quantitativ bestimmt.

4 Störungen

4.1 Anwesenheit von Phenoxyalkancarbonsäureestern

Die Anwendung einer Parallelbestimmung nach DIN 38407-14 kann zu höheren Befunden an Phenoxyalkancarbonsäuren führen, da ein dort beschriebenes Hydrolyseverfahren Ester dieser Stoffgruppe miterfasst.

4.2 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.

4.3 Störungen bei der Anreicherung

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 Wiederfindungen einzelner Verbindungen können in Abhängigkeit von ihrer Konzentration schwanken; sie sind daher regelmäßig bei verschiedenen Konzentrationen zu bestimmen, wenn nicht mit internem Standard (nach 10.4) gearbeitet wird.

Kalibrierung und Analyse sollten nur mit Material aus **einer** Charge durchgeführt werden. Fein disperse Stoffe in der Wasserprobe (z. B. Eisenhydroxid, Calciumcarbonat), die während der Probenahme, Lagerung und Vorbereitung auftreten, sowie eine erhöhte Zahl an Mikroorganismen können die Packung verstopfen; in diesem Fall wird die Wasserprobe vor der Anreicherung über ein Glasfaserfilter filtriert.

4.4 Störungen bei der Gaschromatographie und Massenspektrometrie

Die Betriebsbedingungen des verwendeten Gerätes sind nach den Angaben des Herstellers einzustellen und regelmäßig zu kontrollieren.

Allgemeine Störungen, die durch das Injektionssystem oder durch unzureichende Trennung begründet sind, werden aufgrund spezieller Laborerfahrung und unter Zuhilfenahme der zum Gerät gehörenden Betriebsanleitung umgangen. Die Stabilität des Analysensystems sollte (z. B. durch Verwendung eines Messstandards) geprüft werden.

5 Bezeichnung

Bezeichnung des Verfahrens zur Bestimmung von Bentazon, Bromoxynil und 8 ausgewählten¹⁾ Phenoxyalkancarbonsäuren mittels Gaschromatographie und massenspektrometrischer Detektion nach Fest-Flüssig-Extraktion und Derivatisierung (F 20):

Verfahren DIN 38407 — F 20

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.

- Standflaschen aus Glas, vorzugsweise aus braunem Glas, Nennvolumen 1 000 ml 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
- Kartuschen aus Polypropylen oder Glas, gefüllt mit RP-C18-Material
- Vakuum- oder Druckvorrichtung 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 100 ml,
z. B. Messkolben DIN EN ISO 1042 — A100 — C
- Destillationsapparatur zur Herstellung von Diazomethan (nach Bild 1), bestehend aus u. a.:
 - Destillationskolben, Nennvolumen 250 ml,
z. B. Kolben DIN 12394 — ZNS 250-19
 - Tropftrichter, Nennvolumen 100 ml,
z. B. Tropftrichter DIN 12567-19-100
 - Vigreux-Kolonne (350 mm) mit Kernschliff DIN 12242 — K NS 29/32
 - Destillieraufsatz,
z. B. Destillieraufsatz nach DIN 12594, Form EDS
 - Liebigkühler,
z. B. Kühler DIN 12576 — L 250-29
 - Messkolben, Nennvolumen 100 ml,
z. B. Messkolben DIN EN ISO 1042 — A100 — C
 - Gas-Waschflaschen, Nennvolumen 250 ml,
z. B. Waschflasche DIN 12596 — B 250 (als Sicherheitsflasche und zur Adsorption von Diazomethan)

¹⁾ Siehe Seite 2

- Kapillargaschromatograph mit massenspektrometrischem Detektor; Gasversorgung entsprechend den Angaben des Geräteherstellers
- Injektor, ausgerüstet für Aufgaben mit bzw. ohne Split durch Septum oder Direktaufgabe (On-column- Einspritztechnik) oder mit temperaturgesteuerter Aufgabetechnik
- Kapillarsäulen zur Gaschromatographie (Beispiele siehe Anhang A)
- Glasfaserfilter aus Borosilicatglas, Faserdurchmesser 0,75 μm bis 1,5 μm , mit anorganischem Bindemittel
- pH-Messgerät
- Injektionsspritzen, Nennvolumen z. B. 5 μl oder 10 μl

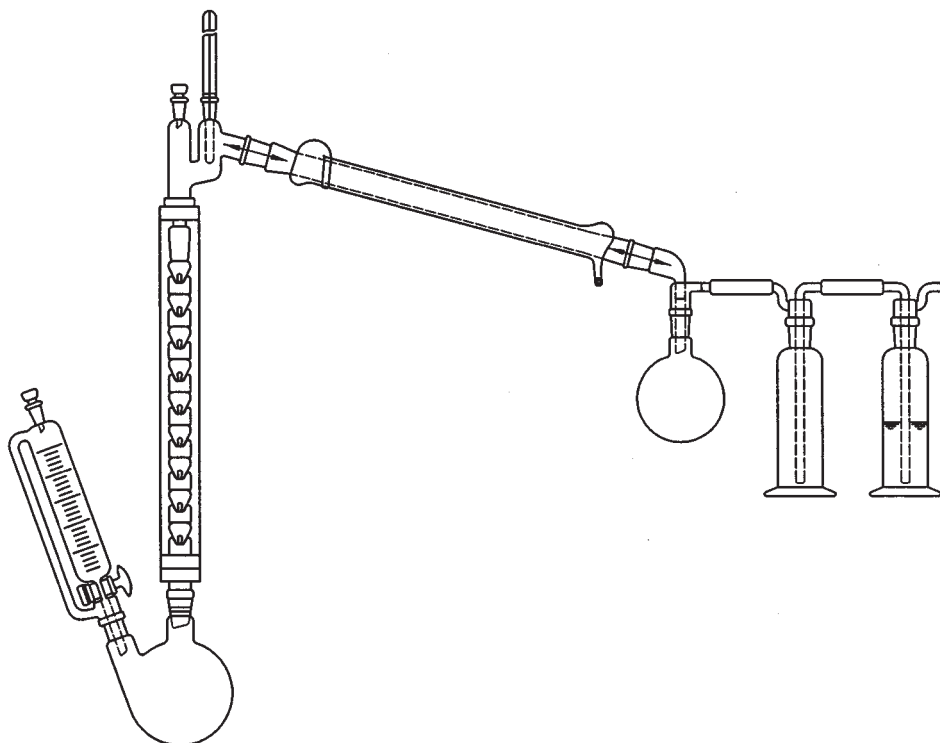


Bild 1: Beispiel für eine Destillationsapparatur zur Herstellung von Diazomethan

7 Reagenzien

7.1 Allgemeines

Als Reagenzien werden, soweit erhältlich, solche des Reinheitsgrades „zur Rückstandsanalyse“ verwendet. Der Gehalt der Reagenzien und des Wassers an Verunreinigungen, die zum Blindwert beitragen, muss vernachlässigbar klein sein. 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, Volumenkonzentration $\geq 99,996\%$, zum Trocknen und gegebenenfalls zum Einengen der Eluate

7.4 Mineralsäure, z. B. Salzsäure, $c(\text{HCl}) = 2 \text{ mol/l}$

7.5 Diethylether (stabilisiert), $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$

7.6 Kaliumhydroxid, KOH

7.7 Ethanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

7.8 N-Methyl-N-nitroso-4-toluolsulfonamid, Diazald $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$

7.9 Essigsäure, CH_3COOH , (10%ig)

7.10 Benzoesäure, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$

7.11 Natriumhydroxid, NaOH

7.12 Phenolphthalein (Indikator)

7.13 Lösemittel, z. B. Methanol, CH_3OH ; Ethylacetat, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$; Aceton, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$

7.14 Methylierte Derivate

Referenzsubstanzen (methylierte Derivate der Stoffe nach Tabelle 1) mit definiertem Gehalt zur Herstellung von Bezugslösungen für den Gaschromatographie-Bestimmungsschritt (siehe 10.2).

7.14.1 Lösungen der methylierten Einzelsubstanzen

— Z. B. je 50 mg einer Referenzsubstanz in einem 100-ml-Messkolben vorlegen, mit Lösemittel (siehe 7.13) lösen und bis zur Marke auffüllen.

Die Lösungen werden bei -18°C lichtgeschützt aufbewahrt; sie sind nur begrenzt haltbar, und ihre Konzentrationen sind regelmäßig zu prüfen.

7.14.2 Stammlösungen der methylierten Einzelsubstanzen

— Z. B. je 1 ml einer Lösung der Einzelsubstanzen (siehe 7.14.1) in einem 100-ml-Messkolben vorlegen und mit Lösemittel (siehe 7.13) bis zur Marke auffüllen.

Die Lösungen werden bei -18°C lichtgeschützt aufbewahrt; sie sind nur begrenzt haltbar, und ihre Konzentrationen sind regelmäßig zu prüfen.