

ICS 13.060.50

German standard methods for the examination of water, waste water and sludge  
— Jointly determinable substances (group F) — Part 21: Determination of  
selected explosives and related compounds by high performance liquid chro-  
matography (HPLC) with UV-detection (F 21)

Méthodes normalisées allemandes pour l'analyse des eaux, des eaux rési-  
duaires et des boues — Substances déterminables ensemble (groupe F) —  
Partie 21: Dosage des substances explosifs sélectionnées et des substances  
semblables avec la chromatographie liquide de haute performance (CLHP)  
avec détection UV (F 21)

## Inhalt

|                                                                                                      | Seite |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Vorwort .....                                                                                        | 2     |
| Einleitung .....                                                                                     | 2     |
| 1 Anwendungsbereich .....                                                                            | 2     |
| 2 Normative Verweisungen .....                                                                       | 3     |
| 3 Grundlage des Verfahrens .....                                                                     | 3     |
| 4 Störungen .....                                                                                    | 6     |
| 5 Bezeichnung .....                                                                                  | 6     |
| 6 Geräte .....                                                                                       | 7     |
| 7 Reagenzien .....                                                                                   | 8     |
| 8 Probenahme .....                                                                                   | 9     |
| 9 Durchführung .....                                                                                 | 9     |
| 10 Kalibrierung .....                                                                                | 11    |
| 11 Auswertung .....                                                                                  | 15    |
| 12 Angabe der Ergebnisse .....                                                                       | 16    |
| 13 Analysenbericht .....                                                                             | 16    |
| 14 Verfahrenskenndaten .....                                                                         | 16    |
| Anhang A (informativ) Beispiele für HPLC-Chromatogramme .....                                        | 18    |
| Anhang B (informativ) UV-Spektren (DAD, 200 nm bis 425 nm) .....                                     | 24    |
| Anhang C (informativ) Störung der Analytik von Tetryl durch Abbau<br>bei Tageslicht-Exposition ..... | 27    |
| Anhang D (informativ) Erläuterungen .....                                                            | 29    |

Fortsetzung Seite 2 bis 30

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 D).

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 D.

Die Anhänge A bis D sind informativ.

## Einleitung

Explosivstoffe und verwandte Verbindungen werden häufig im Grundwasser im Einzugsbereich von Rüstungsaltslasten angetroffen. Befinden sich diese Altslasten in der Nähe von Wassergewinnungsgebieten, so können sie auch im Trinkwasser auftreten. Das Schadstoffspektrum hängt von der jeweiligen Altslast ab und wird in der Regel nicht alle in Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen umfassen. Auf der anderen Seite können in Grundwasserproben von Rüstungsaltslasten zahlreiche andere Stoffe, so z. B. Nitro- und Dinitrobenzoesäuren, aber auch Nitrophenole sowie weitere aromatische Amine angetroffen werden. Die in Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen dienen häufig für orientierende Untersuchungen von Rüstungsaltslasten.

**WARNUNG — Anwender dieser Norm sollten mit der üblichen Laborpraxis vertraut sein. Diese Norm gibt nicht vor, alle unter Umständen mit der Anwendung des Verfahrens verbundenen Sicherheitsaspekte anzusprechen. Es liegt in der Verantwortung des Anwenders, angemessene Sicherheits- und Schutzmaßnahmen zu treffen und sicherzustellen, dass diese mit nationalen Festlegungen übereinstimmen.**

## 1 Anwendungsbereich

Diese Norm legt ein Verfahren zur Bestimmung von Explosivstoffen, insbesondere Nitrotoluolen, Nitraminen und Nitratester sowie verwandten Verbindungen (Nebenprodukte, Abbauprodukte), wie sie in Tabelle 1 zusammengestellt sind, in Trink-, Grund- und Oberflächenwasser fest.

In Abhängigkeit von der Matrix kann für Nitroaromaten und Nitramine von einem Arbeitsbereich oberhalb von 0,1 µg/l bis 0,5 µg/l ausgegangen werden, während er für Nitratester auch darüber liegen kann. (In günstigen Fällen können 0,05 µg/l bestimmt werden.)

Ähnliche Verbindungen, insbesondere andere Nitroaromaten, können nach diesem Verfahren ebenfalls bestimmt werden, jedoch muss die Anwendbarkeit des Verfahrens im Einzelfall geprüft 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 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 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 Analysenverfahren, Auswertung von Analyseergebnissen und lineare Kalibrierfunktionen für die Bestimmung von Verfahrenskenngrößen (A 51)*.

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

DIN EN ISO 4796-2, *Laborgeräte aus Glas — Flaschen — Teil 2: Flaschen mit konischem Hals (ISO 4796-2:2000); Deutsche Fassung EN ISO 4796-2:2000*.

## 3 Grundlage des Verfahrens

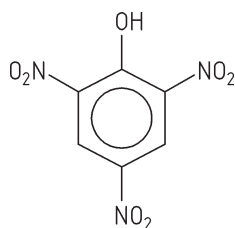
Die Substanzen werden durch Fest-Flüssig-Extraktion (Adsorbens auf Polystyrol-Divinylbenzolbasis) aus der Wasserprobe angereichert und mit einem Lösemittelgemisch eluiert. Das Eluat wird konzentriert und durch Hochleistungs-Flüssigchromatographie (HPLC) aufgetrennt und mittels UV-Diodenarraydetektor (UV-DAD-Detektion) bestimmt.

**Tabelle 1 — Explosivstoffe und verwandte Verbindungen,  
deren Bestimmung nach dem hier beschriebenen Verfahren erprobt wurde<sup>1)</sup>**

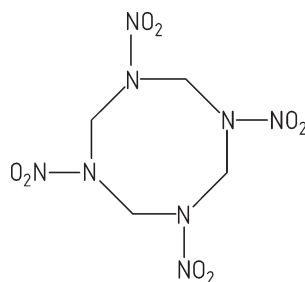
| Name                                                                              | Abkürzung <sup>a</sup> | Weiterer Name | CAS <sup>b</sup> -Nr | Molare Masse<br>g/mol | Peak in Bild |     |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------|---------------|----------------------|-----------------------|--------------|-----|-----|
|                                                                                   |                        |               |                      |                       | A.1          | A.2 | A.3 |
| 2,4,6-Trinitrophenol                                                              | PA                     | Pikrinsäure   | 88-89-1              | 229,1                 | 1            | 2   | 1   |
| 1,3,5,7-Tetranitro-octahydro-1,3,5,7-tetrazocin                                   | HMX                    | Oktogen       | 2691-41-0            | 296,2                 | 2            | 1   | 2   |
| 1,3,5-Trinitro-hexahydro-1,3,5-triazin                                            | RDX                    | Hexogen       | 121-82-4             | 222,1                 | 3            | 3   | 4   |
| 2,2',4,4',6,6'-Hexanitrodiphenylamin                                              | —                      | Hexyl         | 131-73-7             | 439,2                 | 4            | 19  | 3   |
| Ethylenglykoldinitrat                                                             | EGDN                   | —             | 628-96-6             | 152,1                 | 5            | 4   | 5   |
| Diethylenglykoldinitrat                                                           | DEGN                   | —             | 693-21-0             | 196,1                 | 6            | 5   | 6   |
| 1,3,5-Trinitrobenzol                                                              | 1,3,5-TNB              | —             | 99-35-4              | 213,1                 | 7            | 6   | 7   |
| 1,3-Dinitrobenzol                                                                 | 1,3-DNB                | —             | 99-65-0              | 168,1                 | 8            | 7   | 9   |
| N-Methyl-N,2,4,6-tetranitroanilin                                                 | CE                     | Tetryl        | 479-45-8             | 287,2                 | 9            | 8   | 8   |
| Glycerintrinitrat                                                                 | NG                     | Nitroglycerin | 55-63-0              | 227,1                 | 10           | 9   | 10  |
| 2,4,6-Trinitrotoluol                                                              | 2,4,6-TNT              | TNT           | 118-96-7             | 227,1                 | 11           | 10  | 11  |
| 4-Amino-2,6-dinitrotoluol                                                         | 4-A-2,6-DNT            | —             | 35572-78-2           | 197,1                 | 12           | 11  | 12  |
| 2-Amino-4,6-dinitrotoluol                                                         | 2-A-4,6-DNT            | —             | 19406-51-6           | 197,1                 | 13           | 12  | 13  |
| 2,6-Dinitrotoluol                                                                 | 2,6-DNT                | —             | 606-20-2             | 182,1                 | 14           | 13  | 14  |
| 2,4-Dinitrotoluol                                                                 | 2,4-DNT                | —             | 121-14-2             | 182,1                 | 15           | 14  | 15  |
| 2-Nitrotoluol                                                                     | 2-NT                   | —             | 88-72-2              | 137,1                 | 16           | 15  | 17  |
| Pentaerythritetranitrat                                                           | PETN                   | Nitropenta    | 78-11-5              | 316,2                 | 17           | 18  | 16  |
| 4-Nitrotoluol                                                                     | 4-NT                   | —             | 99-99-0              | 137,1                 | 18           | 16  | 18  |
| 3-Nitrotoluol                                                                     | 3-NT                   | —             | 99-08-1              | 137,1                 | 19           | 17  | 19  |
| Diphenylamin                                                                      | —                      | —             | 122-39-4             | —                     | 20           | —   | —   |
| <sup>a</sup> Gebräuchliche, z. T. aus dem Angelsächsischen stammende Abkürzungen. |                        |               |                      |                       |              |     |     |
| <sup>b</sup> CAS: Chemical Abstracts System                                       |                        |               |                      |                       |              |     |     |

Die Strukturformeln einiger ausgewählter Verbindungen sind in Bild 1 wiedergegeben.

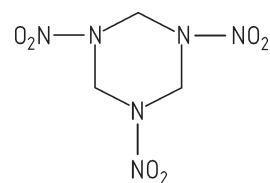
<sup>1)</sup> Die hier aufgeführten Verbindungen können insbesondere in Wasserproben von Rüstungsalten auftreten.



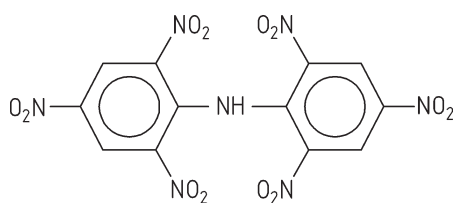
Pikrinsäure (PA)



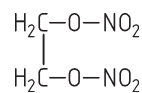
Oktogen (HMX)



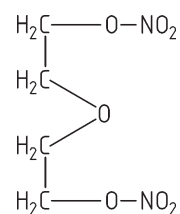
Hexogen (RDX)



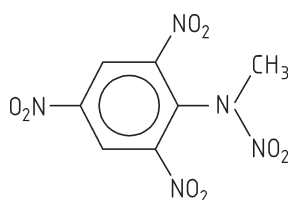
Hexyl



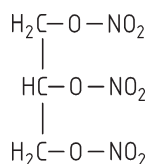
Ethylenglykoldinitrat  
(EGDN)



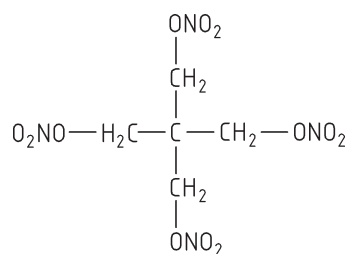
Diethylenglykoldinitrat  
(DEGN)



Tetryl (CE)



Nitroglycerin (NG)



Nitropenta (PETN)

**Bild 1 — Strukturformeln ausgewählter Explosivstoffe**

## **4 Störungen**

### **4.1 Störungen bei der Probenahme**

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

### **4.2 Störungen bei der Extraktion**

Schwebstoffe können die Packung der Fest-Flüssig-Anreicherungskartusche verstopfen. In diesem Fall wird die Wasserprobe vor der Extraktion über ein Glasfaserfilter filtriert. Dieser Schritt ist im Analysenbericht anzugeben.

### **4.3 Störungen bei der Einengung**

Beim Einengen der Eluate (9.2) kann es zu Verlusten von Mononitrotoluolen kommen.

### **4.4 Störungen bei der Chromatographie**

Substanzen, die gleiche oder ähnliche Retentionszeiten wie die zu bestimmende Verbindung aufweisen und eine Absorption bei den vorgeschlagenen Detektions-Wellenlängen wie die der zu bestimmenden Verbindung zeigen, führen zu unvollständig aufgelösten Peaks bzw. zu Peaküberlagerungen. Unsymmetrische und gegenüber dem Standard verbreiterte Peaks können auf solche Störungen hinweisen.

Um Peaküberlagerungen zu erkennen, weiterhin die Peakreinheit prüfen und das UV-Spektrum mit dem des Standards vergleichen.

Bei Gegenwart von Huminstoffen kann die Bestimmung der Analyten, die im Elutionsbereich der Huminstoffe eluieren, gestört werden.

### **4.5 Lichteinflüsse**

Störungen durch Lichteinflüsse (Zersetzungen) können sowohl bei Standardlösungen als auch bei Proben sowie deren Extrakten auftreten. Dies gilt insbesondere für Tetryl (siehe Anhang C).

### **4.6 Störungen bei der Bestimmung von Hexogen**

Bei der Bestimmung geringer Mengen an Hexogen bei hohen Gehalten an Nitroaromaten können Störungen auftreten.

## **5 Bezeichnung**

Bezeichnung des Verfahrens zur Bestimmung ausgewählter Explosivstoffe und verwandter Verbindungen durch Hochleistungs-Flüssigchromatographie (HPLC) mittels UV-Detektion (F 21):

Verfahren DIN 38407 — F 21

## 6 Geräte

### 6.1 Allgemeines

Geräte oder Geräteteile, die mit der Probe oder dem Extrakt in Berührung kommen, müssen frei von Substanzen sein, die Blindwerte verursachen können. Vorzugsweise werden Geräte aus Materialien, die die zu untersuchenden Verbindungen nicht adsorbieren und vor Licht schützen, z. B. Braunglas, nicht-rostender Stahl und perfluorierte Kunststoffe, verwendet.

### 6.2 Für die Probenahme

**6.2.1 Enghals-Standflaschen** aus braunem Glas, Nennvolumen 1 000 ml, z. B. Laborflasche ISO 4796-2 — 1 000 NJ

### 6.3 Für die Anreicherung

**6.3.1 Vakuum- oder Druckvorrichtung zur Durchführung der Anreicherung**

**6.3.2 Glasfaserfilter aus Borosilicatglas mit anorganischem Bindemittel**

**6.3.3 Mikromembranfilter mit Lösemittel-beständiger Membran**, z. B. Polyamid 66- oder Cellulosemembran, Porenweite 0,2 µm bis 0,45 µm, zur Klarfiltration der HPLC-Extrakte

**6.3.4 Kartuschen** aus Glas oder Polypropen, gefüllt mit einem Adsorbens auf Polystyrol-Divinylbenzolbasis

**6.3.5 Messkolben** aus Glas, Nennvolumen 1 ml, 10 ml und 100 ml, z. B. Messkolben ISO 1042 A1 — C

**6.3.6 Messzylinder**, Nennvolumen 100 ml, z. B. Messzylinder DIN 12680 — ME 100

**6.3.7 pH-Messgerät**

**6.3.8 Vorrichtung zum Einengen der Eluate**, z. B. Rotationsverdampfer mit Vakuumkonstanthalter und thermostatisierbarem Wasserbad oder Vorrichtung für das Abblasen mit Stickstoff

**6.3.9 Glasgefäße zum Auffangen und Einengen der Eluate**, z. B. Spitzkolben mit graduiertem, zylindrischem Ansatz

**6.3.10 Probenflaschen aus Glas mit inertem Verschluss**, z. B. PTFE-beschichtetem Septum, zum Aufbewahren der Extrakte

### 6.4 Für die HPLC

**6.4.1 Hochleistungs-Flüssigchromatograph** bestehend aus:

- analytischem Pumpensystem für isokratischen oder Gradientenbetrieb;
- Vorrichtung für manuelle oder automatische Probenaufgabe;
- Entgasungseinrichtung;
- Säulenthermostat;

- Diodenarraydetektor mit Wellenlängenbereich z. B. 200 nm bis 600 nm;
- Datenauswertesystem;
- analytischer Säule.

## 7 Reagenzien

### 7.1 Allgemeines

Die Reagenzien dürfen keine Blindwerte bei der HPLC-Bestimmung verursachen, die zu Störungen führen.

Als Reagenzien werden, soweit erhältlich, solche des Reinheitsgrades „zur Rückstandsanalyse“ bzw. „zur HPLC“ verwendet. Das Wasser und die Lösemittel dürfen keine messbaren UV-absorbierenden Substanzen enthalten, die das Verfahren stören.

**7.2 Stickstoff**, hochrein, Volumenkonzentration  $\geq 99,996\%$ , zum Trocknen des Sorbens und gegebenenfalls zum Einengen der Eluate.

**7.3 Helium**, Volumenkonzentration  $\geq 99,996\%$ , zum Entgasen der Elutionsmittel, soweit kein Vakuumentgaser verwendet wird.

**7.4 Adsorbens**, aus mikroporösem Polystyrol-Divinylbenzol mit hoher spezifischer Oberfläche (z. B.  $> 900 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Auch andere Adsorbentien sind zulässig.

ANMERKUNG Nur solche Materialien sind geeignet, mit denen für Oktogen (HMX) bei einer Konzentration von  $1 \mu\text{g}/\text{l}$  und einer 1-l-Probe eine Wiederfindung  $> 85\%$  erreicht wird.

### 7.5 Lösemittel

**7.5.1 Methanol**,  $\text{CH}_3\text{OH}$

**7.5.2 Acetonitril**,  $\text{CH}_3\text{CN}$

### 7.6 Weitere Chemikalien

**7.6.1 Natriumchlorid**,  $\text{NaCl}$

**7.6.2 Kaliumdihydrogenphosphat**,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$

**7.6.3 ortho-Phosphorsäure**,  $\text{H}_3\text{PO}_4$

**7.7 Referenzsubstanzen**, (siehe Tabelle 1) einige der Referenzsubstanzen sind nur als fertige Bezugslösungen mit definierter Massenkonzentration erhältlich.

### 7.8 Lösungen der Referenzsubstanzen

- Z. B. 100 mg einer Referenzsubstanz in einen 100-ml-Messkolben vorlegen und die Lösung mit Methanol bis zur Marke auffüllen.
- Die Verbindungen Hexyl und Oktogen in Acetonitril lösen, da ihre Löslichkeit in Methanol beschränkt ist.

Die Lösungen bei etwa  $4^\circ\text{C}$  lichtgeschützt aufbewahren; ihre Haltbarkeit ist begrenzt (höchstens 6 Monate).

### 7.9 Stammlösungen

- Z. B. je 1 ml einer Lösung der Referenzsubstanzen (7.8) in einen 100-ml-Messkolben vorlegen und die Lösung mit Methanol bis zur Marke auffüllen. Die Lösungen bei etwa 4 °C lichtgeschützt aufbewahren; ihre Haltbarkeit ist begrenzt (höchstens 6 Monate).

### 7.10 Bezugslösungen für die Mehrpunktkalibrierung

- Die Lösungen durch mindestens fünf entsprechende Verdünnungen der Stammlösung (7.9) vor jeder Kalibrierung herstellen. Als Lösemittel vorzugsweise Methanol/Wasser (1 : 1) (Volumenanteile) verwenden. Die Bezugslösungen bei etwa 4 °C lichtgeschützt aufbewahren; sie sind nur begrenzt haltbar und ihre Konzentrationen sind regelmäßig zu prüfen.

### 7.11 Pufferlösung für die Gradientenelution von Hexyl und Pikrinsäure

- Eine Kaliumdihydrogenphosphat-Lösung  $c = 0,025 \text{ mol/l}$  (136,09 g/l) mit ortho-Phosphorsäure (7.6.3) auf pH = 3,2 einstellen.

## 8 Probenahme

- Sorgfältig gereinigte, braune Standflaschen mit dem zu untersuchenden Wasser füllen.
- Während der Lagerung am Probenahmeort und während des Transportes zum Labor kühl ( $\leq 4 \text{ °C}$ ) und vor Licht geschützt aufbewahren (z. B. Kühlbox).
- Die Wasserprobe möglichst innerhalb von 3 Tagen nach der Probenahme extrahieren, da die Extrakte hinsichtlich ihres Gehaltes an Explosivstoffen und verwandten Verbindungen stabiler sind als die Wasserproben.
- Ist eine Lagerung nicht zu vermeiden, Wasserprobe bei etwa 4 °C im Dunkeln aufbewahren.

Die Bestimmung sollte baldmöglichst im Anschluss an die Extraktion durchgeführt werden.

## 9 Durchführung

### 9.1 Konditionierung des Adsorbens für die Anreicherung

- Für eine Wasserprobe von 1 000 ml mindestens 0,2 g eines Polystyrol-Divinylbenzol-Adsorbens verwenden (7.4).
- 3 ml Methanol (7.5.1) innerhalb 5 min aufgeben.
- Mit 3 ml Acetonitril (7.5.2) waschen.
- Mit 10 ml Wasser (7.1) nachwaschen.
- Darauf achten, dass das Adsorbens nicht trocken läuft.