

ICS 13.060.50

German standard methods for the examination of water, waste water and sludge —
 Jointly determinable substances (group F) — Part 25: Determination of dalapon,
 trichloroacetic acid and selected haloacetic acids by gas chromatography
 (GC-ECD and/or GC-MS detection) after liquid-liquid-extraction and derivatiza-
 tion (F 25)

Méthodes normalisées allemandes pour l'analyse des eaux, des eaux rési-
 duaires et des boues — Substances déterminables ensemble (groupe F) —
 Partie 25: Dosage du dalapon, de l'acide trichloroacétique et d'acides haloacé-
 tiques additionnels avec la chromatographie en phase gazeuse (détection
 GC-ECD et/ou GC-MS) après extraction liquide-liquide et dérivatisation (F 25)

Inhalt

	Seite
Vorwort	2
1 Anwendungsbereich	2
2 Normative Verweisungen	3
3 Grundlage des Verfahrens	4
4 Störungen	4
5 Bezeichnung	5
6 Geräte	5
7 Reagenzien	7
8 Probennahme und Probenaufarbeitung	10
9 Durchführung	11
10 Kalibrierung	14
11 Auswertung	18
12 Angabe der Ergebnisse	19
13 Analysenbericht	20
14 Verfahrenskennndaten	20
Anhang A (informativ) Beispiele für Gaschromatogramme und Massenspektren der methylierten Halogencarbonsäuren nach Tabelle 1	22
Anhang B (informativ) Erläuterungen	29
Literaturhinweise	30

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 A).

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.

Zur Bestimmung von Dalapon (2,2-Dichlorpropionsäure), Trichloressigsäure und anderen Halogenessigsäuren stehen verschiedene Verfahren zur Verfügung (siehe Literaturhinweise).

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.

N-Methyl-N-nitroso-4-toluolsulfonamid und Diazomethan sind als giftig, karzinogen und mutagen einzustufen. Darüber hinaus kann Diazomethan bei nicht sachgemäßer Anwendung, und insbesondere in höheren Konzentrationen, zur Explosion führen.

1 Anwendungsbereich

Diese Norm legt ein gaschromatographisches Verfahren zur Bestimmung von Dalapon, Trichloressigsäure (TCA) und ausgewählten weiteren Halogenessigsäuren (siehe Tabelle 1) nach Flüssig-Flüssig-Extraktion und Methylierung mit Diazomethan in Grund- und Trinkwasser fest.

In Abhängigkeit von der Matrix kann für TCA und Dalapon von einem Arbeitsbereich oberhalb 0,05 µg/l, für die übrigen Halogenessigsäuren oberhalb 0,5 µg/l ausgegangen werden (siehe Tabelle 4). Die Detektion mittels Elektroneneinfangdetektor (ECD) ermöglicht im Allgemeinen niedrigere Bestimmungsgrenzen, die Detektion mittels Massenspektrometrie (MS) führt zu einer spezifischen Identifizierung.

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 — Halogencarbonsäuren, deren Bestimmung nach diesem Verfahren erprobt wurde

Nr.	Name	Summenformel	CAS-Nr. ^a	Molare Masse g/mol
1	Bromchloressigsäure	$C_2H_2BrClO_2$	5589-96-3	173,4
2	Dalapon	$C_3H_4Cl_2O_2$	75-99-0	143,0
3	Dibromessigsäure	$C_2H_2Br_2O_2$	631-64-1	217,8
4	Dichloressigsäure	$C_2H_2Cl_2O_2$	79-43-6	128,9
5	Monobromessigsäure	$C_2H_3BrO_2$	79-08-3	138,9
6	Monochloressigsäure	$C_2H_3ClO_2$	79-11-8	94,5
7	Trichloressigsäure (TCA)	$C_2HCl_3O_2$	76-03-9	163,4

^a 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 (einschließlich Änderungen).

DIN 12242-1, *Laborgeräte aus Glas — Kegelschliffe für austauschbare Verbindungen — Maße, Toleranzen.*

DIN 12353, *Laborgeräte aus Quarzglas (Kieselglas) und Quarzgut (Kieselgut) — Kolben aus Quarzglas (Kieselglas) — Rundkolben, Stehkolben und Erlenmeyerkolben.*

DIN 12394, *Laborgeräte aus Glas — Destillationskolben.*

DIN 12451, *Laborgeräte aus Glas — Scheidetrichter mit austauschbarem Hahnkücken.*

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 12691, *Laborgeräte aus Glas — Vollpipetten mit einer Marke — schnellablaufend, Wartezeit 15 Sekunden, Klasse AS.*

DIN 19265, *pH-Messung — pH-Messumformer — Anforderungen.*

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 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

Nach dem Ansäuern der Wasserprobe werden Dalapon, Trichloressigsäure und andere Halogenessigsäuren mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion mit Methyl-tert-butylether (7.7) aus der Wasserprobe extrahiert. Die extrahierten Stoffe werden durch Einengen des Probenextrakts konzentriert, mit Diazomethan derivatisiert und nach gaschromatographischer Trennung mit einem Elektroneneinfangdetektor und/oder einem massenspektrometrischen Detektor quantitativ bestimmt.

4 Störungen

4.1 Störungen bei der Extraktion

Die Phasentrennung kann durch Schwebstoffe gestört werden. Daher Schwebstoffe in der Wasserprobe vor der Anreicherung über einen Glasfaserfilter abfiltrieren. Störungen durch Emulsionsbildung am besten durch Zentrifugieren beseitigen.

4.2 Störungen bei der Gaschromatographie und Massenspektrometrie

Störungen können zum Beispiel durch das Injektionssystem oder durch unzureichende Trennung hervorgerufen werden. Die Leistungsfähigkeit und Stabilität des Analysensystems sollten geprüft werden (z. B. durch Verwendung eines Messstandards).

Erhebliche Störungen können durch die Verwendung unzureichend gereinigter Reagenzien verursacht werden (7.1). Störungen des ECD-Chromatogramms können auch durch das Derivatisierungsreagenz hervorgerufen werden. Auf die Einhaltung der Temperatur bei der Herstellung des Derivatisierungsreagenzes muss sorgfältig geachtet werden (7.19).

5 Bezeichnung

Bezeichnung des Verfahrens zur Bestimmung von Dalapon, Trichloressigsäure und ausgewählten weiteren Halogenessigsäuren mittels Gaschromatographie mit ECD- oder MS-Detektion nach Flüssig-Flüssig-Extraktion und Derivatisierung (F 25):

Verfahren DIN 38407 — F 25

6 Geräte

6.1 Allgemeines

Geräte oder Geräteteile, die mit der Wasserprobe oder dem Extrakt in Berührung kommen, müssen frei von Rückständen sein, die zum Blindwert beitragen. Vorzugsweise werden Geräte aus Glas, nichtrostendem Stahl und Polytetrafluorethen (PTFE) verwendet.

6.2 Standflaschen aus Glas, vorzugsweise braunem Glas, Nennvolumen 250 ml, z. B. Laborflasche ISO 4796-2 — 250 NJ

6.3 Messzylinder, Nennvolumen 250 ml und 500 ml, z. B. Messzylinder DIN 12680 — ME 250

6.4 Messkolben, Nennvolumen 10 ml, 25 ml, 50 ml und 100 ml, z. B. Messkolben ISO 1042 — A10 — C

6.5 Vollpipetten, verschiedene Nennvolumina zwischen 1 ml und 50 ml, z. B. Vollpipette DIN 12691 — VPAS 1

6.6 Eindampfvorrichtung zum Einengen der Probenextrakte

6.7 Glasgefäße mit Verschluss zum Auffangen der Extrakte, z. B. Messkolben oder graduierte Glasgefäße mit inertem Verschluss, passend zur Eindampfvorrichtung; bei Autosamplerbetrieb Probenflaschen (Vials) aus Glas mit PTFE-beschichtetem Septum zum Aufbewahren der Probenextrakte

6.8 Muffelofen zum Ausglühen des Natriumchlorids

6.9 Magnetrührer mit Magnetrührstab, PTFE-ummantelt

6.10 Mikroseparator, z. B. Mikroseparator mit Kernschliff DIN 12242 — KNS 19/26

6.11 Scheidetrichter, Nennvolumen 250 ml und 500 ml, z. B. Scheidetrichter DIN 12451 — L 250

6.12 Destillationsapparatur zur Herstellung von Diazomethan (z. B. nach Bild 1), u. a. bestehend aus:

- Destillationskolben, Nennvolumen 250 ml, z. B. Kolben DIN 12394 — ZNS 250 — 19;
- Tropftrichter, Nennvolumen 100 ml, z. B. Tropftrichter DIN 12567 — 19 KD — 100;
- Vigreux-Kolonnen (350 mm) mit Kegelschliff NS 29/32 nach DIN 12242-1;
- Destillieraufsatz, z. B. Destillieraufsatz Form EDS nach DIN 12594;
- Liebig-Kühler, z. B. Kühler DIN 12576 — L 250 — 29;
- Messkolben, Nennvolumen 100 ml, z. B. Messkolben ISO 1042 — A100 — C;
- Gas-Waschflaschen, Nennvolumen 250 ml, z. B. Waschflasche DIN 12596 — B 250 (als Sicherheitsflasche und zur Absorption von Diazomethan);
- Einhals-Rundkolben, Nennvolumen 250 ml, z. B. Kolben DIN 12353 — RNS 250 — 29.

6.13 Kapillargaschromatograph mit Elektroneneinfangdetektor (ECD); Gasversorgung entsprechend den Angaben des Geräteherstellers

Zur Identifizierung der Stoffe nach Tabelle 1 mittels Elektroneneinfangdetektor werden sowohl von jeder Probe wie von jeder Bezugslösung mindestens zwei Chromatogramme benötigt, die mit Kapillarsäulen unterschiedlicher Polarität gewonnen wurden (siehe 9.5.1). Daher sollten vorzugsweise Geräte mit Doppelinjektions- bzw. Simultaninjektions- und Doppeldetektionssystemen eingesetzt werden.

6.14 Kapillargaschromatograph mit massenspektrometrischem Detektor (MS); Gasversorgung entsprechend den Angaben des Geräteherstellers

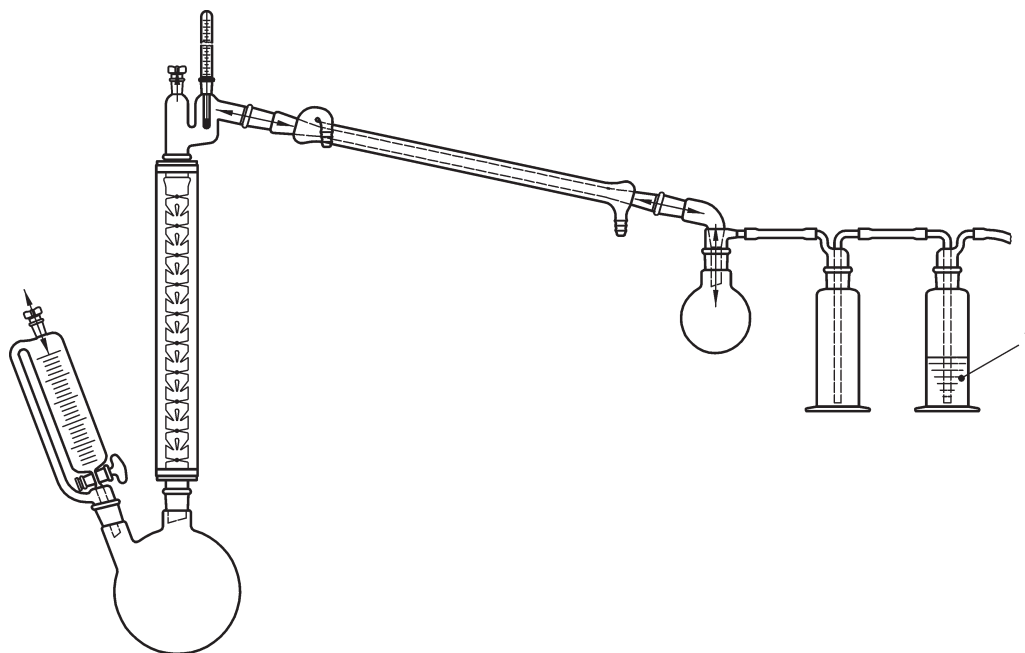
6.15 Injektor, für Aufgaben mit bzw. ohne Split durch Septum oder Direktaufgabe (on-column-Einspritztechnik) oder mit temperaturgesteuerter Verdampfung

6.16 Kapillarsäulen zur Gaschromatographie (Beispiele siehe Anhang A). Vorzugsweise Trennsäulen einer Länge ≥ 50 m verwenden

6.17 Glasfaserfilter aus Borsilicatglas, Faserdurchmesser 0,75 μm bis 1,5 μm , mit anorganischem Bindemittel

6.18 pH-Messgerät, z. B. nach DIN 19265

6.19 Injektionsspritzen, Nennvolumen z. B. 5 μl oder 10 μl



Legende

- 1 Essigsäure ($w = 10\%$) zum Absorbieren des austretenden Diazomethans

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 mindestens 99,996 %, z. B. zum Einengen der Extrakte

7.4 Diethylether, $C_4H_{10}O$

ANMERKUNG Ein etwaiger Zusatz zur Stabilisierung kann Störungen verursachen.

7.5 Ethanol, C_2H_5OH

7.6 Lösemittel, z. B. Ethylacetat, $C_4H_8O_2$; Aceton, C_3H_6O

7.7 Methyl-tert.-butylether (MTBE), $C_5H_{12}O$

7.8 Benzoesäure, gelöst in Ethanol, $c(C_7H_6O_2) = 0,2 \text{ mol/l}$

7.9 N-Methyl-N-nitroso-4-toluolsulfonamid, $C_8H_{10}N_2O_3S$

7.10 Natriumchlorid, NaCl (4 h auf 550°C erhitzt)

7.11 Kaliumhydroxid-Lösung, KOH, ($w = 60 \%$)

7.12 Natriumhydroxid-Lösung, $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$

7.13 Natriumthiosulfat-Pentahydrat, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$

7.14 Phenolphthalein

7.15 Essigsäure, CH_3COOH , ($w = 10 \%$)

7.16 Mineralsäure, z. B. Salzsäure, ($w = 25 \%$)

7.17 Methylierte Referenzsubstanzen

7.17.1 Allgemeines

Referenzsubstanzen (methylierte Derivate der Stoffe nach Tabelle 1) mit definierter Konzentration zur Herstellung von Bezugslösungen für den gaschromatographischen Bestimmungsschritt (siehe 10.2)

7.17.2 Stammlösungen der methylierten Referenzsubstanzen

— z. B. je 50 mg einer methylierten Referenzsubstanz in einem 100-ml-Messkolben vorlegen, in MTBE (7.7) lösen und bis zur Marke auffüllen.

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

7.17.3 Zwischenverdünnungen der methylierten Referenzsubstanzen

— z. B. je 2 ml einer Stammlösung der methylierten Referenzsubstanzen (7.17.2) in einem 100-ml-Messkolben vorlegen und mit MTBE (7.7) bis zur Marke auffüllen.

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

7.17.4 Bezugslösungen für die Mehrpunktkalibrierung der methylierten Referenzsubstanzen

- Die Bezugslösungen durch entsprechende Verdünnung der Zwischenverdünnungen (siehe 7.17.3) mit MTBE (7.7) herstellen.

Die Bezugslösungen im Kühlschrank aufbewahren; sie sind nur begrenzt haltbar, ihre Konzentrationen regelmäßig prüfen.

7.18 Nicht-methylierte Referenzsubstanzen

7.18.1 Allgemeines

Referenzsubstanzen (nach Tabelle 1) mit definiertem Gehalt zur Herstellung von Bezugslösungen für die Ermittlung der Wiederfindungen (Summe aus Extraktions- und Derivatisierungsausbeute) (siehe 10.5) sowie für die Kalibrierung über das Gesamtverfahren (siehe 10.3 und 10.4).

7.18.2 Stammlösungen der nicht-methylierten Referenzsubstanzen

- z. B. je 50 mg einer nicht-methylierten Referenzsubstanz in einem 100-ml-Messkolben vorlegen, in MTBE (7.7) lösen und bis zur Marke auffüllen.

Die Lösungen bei $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ lichtgeschützt aufbewahren; sie sind nur begrenzt haltbar, ihre Konzentrationen regelmäßig prüfen.

7.18.3 Zwischenverdünnungen der nicht-methylierten Referenzsubstanzen

- z. B. je 1 ml einer Stammlösung der nicht-methylierten Referenzsubstanzen (7.18.2) in einem 100-ml-Messkolben vorlegen und mit MTBE (7.7) bis zur Marke auffüllen.

Die Lösungen bei $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ lichtgeschützt aufbewahren; sie sind nur begrenzt haltbar, ihre Konzentrationen regelmäßig prüfen.

7.18.4 Bezugslösungen für die Mehrpunktkalibrierung der nicht-methylierten Referenzsubstanzen

- Die Lösungen durch entsprechende Verdünnung der Zwischenverdünnungen (7.18.3) mit MTBE (7.7) herstellen.

Die Bezugslösungen im Kühlschrank aufbewahren; sie sind nur begrenzt haltbar, ihre Konzentrationen regelmäßig prüfen.

7.19 Herstellung von Diazomethan

Diazomethan wird z. B. in einer Destillationsapparatur nach 6.12 und Bild 1 hergestellt.

Aus Sicherheitsgründen sollten der Apparatur zwei Waschflaschen nachgeschaltet werden (Warnhinweis, Vorwort beachten). Die erste Waschflasche bleibt leer und dient als Sicherung gegen zurückschlagende Flüssigkeit, die zweite Waschflasche enthält Essigsäure (7.15).

- In einem 250-ml-Reaktionskolben 8 ml einer 60%igen Kaliumhydroxid-Lösung (7.11) und 10 ml Ethanol (7.5) vorlegen.