

DIN 38407-27



ICS 13.060.50

**Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und
Schlammuntersuchung –
Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) –
Teil 27: Bestimmung ausgewählter Phenole in Grund- und
Bodensickerwasser, wässrigen Eluaten und Perkolaten (F 27)**

German standard methods for the examination of water, waste water and sludge –
Jointly determinable substances (group F) –

Part 27: Determination of selected phenols in groundwater and leachate, aqueous eluates
and percolates (F 27)

Méthodes normalisées allemandes pour l'analyse des eaux, des eaux résiduaires et des
boues –

Substances déterminables ensemble (groupe F) –

Partie 27: Dosage des substances phenols sélectionnés en eau souterraine et eau
d'infiltration, éluates aqueux et percolates (F 27)

Gesamtumfang 24 Seiten

Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN

Inhalt

	Seite
Vorwort	4
Einleitung.....	5
1 Anwendungsbereich	6
2 Normative Verweisungen	6
3 Begriffe	7
4 Grundlagen des Verfahrens.....	7
5 Störungen	7
6 Bezeichnung.....	7
7 Reagenzien	7
8 Geräte.....	9
9 Probenahme	10
10 Durchführung	10
11 Kalibrierung	11
11.1 Justierung des GC-MS-Systems	11
11.2 Messung	11
11.3 Kalibrierung des Verfahrens.....	11
11.4 Qualitätskontrolle	12
12 Auswertung	12
12.1 Identifizierung	12
12.2 Quantifizierung.....	13
13 Angabe der Ergebnisse.....	13
14 Analysenbericht	14
15 Verfahrenskenndaten	14
Anhang A (informativ) Beispiel für gaschromatographische Bedingungen und Chromatogramme der Analyten nach Tabelle 1	16
A.1 Gaschromatographische Bedingungen für eine unpolare Säule, Chromatogramm in Bild A.1.....	16
Anhang B (informativ) Identifizierung und Quantifizierung	18
Anhang C (informativ) Massenspektren der acetylierten Analyten der Tabelle 1 sowie ausgewählter fluorierter Phenole und Dihydroxybenzole (Full Scan-Modus, EI, 70 eV).....	19
Anhang D (informativ) Erläuterungen	23
Literaturhinweise	24

Bilder

Bild A.1 — SIM-GC-MS-Chromatogramme einer dotierten Wasserprobe; Gehalt Analyten: 0,5 µg/l, Gehalt Interne Standards: 1 µg/l; Analyten liegen als Acetate/ Diacetate vor; Bedingungen A.1	17
Bild C.1 — Massenspektrum von Fluor-phenol-acetat	19
Bild C.2 — Massenspektrum von Phenol-acetat	19
Bild C.3 — Massenspektrum von 4-Fluor-2-methyl-phenol-acetat	20
Bild C.4 — Massenspektrum von 2-Methyl-phenol-acetat	20
Bild C.5 — Massenspektrum von 3-Methyl-phenol-acetat	20
Bild C.6 — Massenspektrum von 4-Methyl-phenol-acetat	21
Bild C.7 — Massenspektrum von 1,2-Dihydroxy-4-fluorbenzol-diacetat	21
Bild C.8 — Massenspektrum von 1,2-Dihydroxy-benzol-diacetat	21
Bild C.9 — Massenspektrum von 1,3-Dihydroxy-benzol-diacetat	22
Bild C.10 — Massenspektrum von 1,4-Dihydroxy-benzol-diacetat	22

Tabellen

Tabelle 1 — Nach diesem Verfahren bestimmbare Phenole und Dihydroxybenzole	6
Tabelle 2 — Bedeutung der Indizes	11
Tabelle 3 — Verfahrenskennndaten nach DIN ISO 5725-2 für die Bestimmung ausgewählter Phenole	15
Tabelle B.1 — Ausgewählte Ionen zur massenspektrometrischen Identifizierung und Quantifizierung	18

Vorwort

Dieses Dokument wurde vom NA 119-01-03-02-15 AK „Phenole und Kresole in Sickerwasser“ des NA 119-01-03 AA „Wasseruntersuchung“ im Normenausschuss Wasserwesen (NAW) erarbeitet.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Texte dieses Dokuments Patentrechte berühren können. Das DIN [und/oder die DKE] sind nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

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.

Einleitung

Die Bestimmung von Phenol, Dihydroxybenzolen und Monomethylphenolen (Kresolen) in wässrigen Proben wird in der vorliegenden Norm durch ein Verfahren mittels Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC-MS) nach Derivatisierung der Analyten mit Essigsäureanhydrid zu den entsprechenden Acetaten und anschließender Flüssig-Flüssig-Extraktion beschrieben. Das Verfahren erlaubt die Bestimmung der Zielverbindungen in kleinen Probenvolumina von etwa 10 ml.

SICHERHEITSVORKEHRUNGEN — Die Anwendung dieser Norm kann die Verwendung gefährlicher Stoffe, Verfahrensteilschritte und Ausrüstung einschließen. Die Norm geht nicht auf alle Sicherheitsprobleme ein, die mit der Anwendung der Norm verbunden sein können. Es liegt in der Verantwortung des Anwenders, entsprechende Sicherheitsvorkehrungen zu treffen und vor der Anwendung die relevanten gesetzlichen Bestimmungen festzustellen.

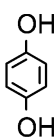
1 Anwendungsbereich

Diese Norm legt ein Verfahren zur Bestimmung von Phenol, Dihydroxybenzolen und Monomethylphenolen (Kresolen) speziell in Grundwasser und Bodensickerwasser fest.

Die Anwendbarkeit des Verfahrens auf andere Phenole (z. B. Dimethyl-, Trimethyl- und Chlorphenole) und andere Matrices wie Oberflächenwasser und Abwässer sowie wässrige Eluate und Perkolate ist nicht ausgeschlossen, sie muss jedoch im Einzelfall geprüft werden.

Nach diesem Verfahren können die in Tabelle 1 genannten Analyten aus 10 ml Probenvolumen mit einer Bestimmungsgrenze von < 1 µg/l erfasst werden.

Tabelle 1 — Nach diesem Verfahren bestimmbare Phenole und Dihydroxybenzole

Verbindung	Trivialname	Summenformel	CAS-RN ^a	Struktur
Hydroxybenzol	Phenol	C ₆ H ₆ O	108-95-2	
1,2-Dihydroxybenzol	Brenzkatechin	C ₆ H ₆ O ₂	120-80-9	
1,3-Dihydroxybenzol	Resorcin	C ₆ H ₆ O ₂	108-46-3	
1,4-Dihydroxybenzol	Hydrochinon	C ₆ H ₆ O ₂	123-31-9	
2-Methylhydroxybenzol	o-Kresol	C ₇ H ₈ O	95-48-7	
3-Methylhydroxybenzol	m-Kresol	C ₇ H ₈ O	108-39-4	
4-Methylhydroxybenzol	p-Kresol	C ₇ H ₈ O	106-44-5	

^a CAS-RN Chemical Abstracts Services Registrier-Nummer.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente, die in diesem Dokument teilweise oder als Ganzes zitiert werden, sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

DIN 38402-13, *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (Gruppe A) — Probenahme aus Grundwasserleitern (A 13)*

DIN ISO 5725-2, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen — Teil 2: Grundlegende Methode für die Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

3.1

Phenole

Verbindungen mit einem aromatischem C₆-Ring und einer Hydroxylgruppe, wobei die Hydroxylgruppe der Substituent höchster Priorität ist

ANMERKUNG Der Grundkörper wird als „Phenol“ (auch „Hydroxybenzol“) bezeichnet.

3.2

Dihydroxybenzole

Dihydroxybenzene

Verbindungen aus einem aromatischem C₆-Ring und zwei Hydroxylgruppen, wobei diese Hydroxylgruppen die Substituenten höchster Priorität sind

4 Grundlagen des Verfahrens

Die Wasserprobe wird mit Ascorbinsäure versetzt, mit festem Natriumhydrogencarbonat abgepuffert und die Analyten mittels Essigsäureanhydrid zu den entsprechenden Acetaten derivatisiert. Diese werden mit einem hexanähnlichen Lösungsmittel extrahiert und die Acetate mithilfe der Gaschromatographie/Massenspektrometrie quantitativ bestimmt.

5 Störungen

Oberflächenaktive Stoffe, Emulgatoren, höhere Konzentrationen polarer Lösemittel und andere phenolische Verbindungen können den extraktiven Derivatisierungsschritt stören. Suspendierte Stoffe im Wasser können ebenfalls stören und die Wiederfindung herabsetzen. Eine zweite flüssige Phase im Wasser (z. B. Mineralölverbindungen, leichtflüchtige Halogenverbindungen, emulgierte Fette oder Wachse) stört bei der Probenahme, der Probenvorbereitung und der Anreicherung. In diesen Fällen beschränkt sich die Bestimmung auf die wässrige Phase und der Anteil in der nichtwässrigen Phase wird getrennt angegeben.

Die Bestimmung der Analyten in der nichtwässrigen Phase ist nicht Bestandteil dieser Norm.

6 Bezeichnung

Bezeichnung des Verfahrens zur Bestimmung ausgewählter Phenole in Grund- und Bodensickerwasser, wässrigen Eluat und Perkolaten (F 27):

Verfahren DIN 38407 — F 27

7 Reagenzien

7.1 Allgemeines

Alle Reagenzien müssen so beschaffen sein, dass sie keine signifikanten Störpeaks im Gaschromatogramm der Extrakte verursachen. Dies muss sichergestellt werden, indem mit jeder Reagenziencharge und mit jeder Probenreihe Blindwertuntersuchungen durchgeführt werden. Die Reagenzien müssen in Glasgefäßen mit Glasstopfen oder mit Polytetrafluorethylen (PTFE)-beschichteten Septum-Stopfen aufbewahrt werden.

Es dürfen nur im Handel erhältliche Reagenzien anerkannter Reinheit verwendet werden.

Gase für die Gaschromatographie müssen einer vom Hersteller des Gaschromatographen empfohlenen Reinheitsklasse entsprechen.

7.2 Ascorbinsäure, $C_6H_8O_6$.

7.3 Natriumhydrogencarbonat, $NaHCO_3$.

7.4 Natriumsulfat, wasserfrei, Na_2SO_4 .

7.5 Acetanhydrid (Essigsäureanhydrid), wasserfrei, Essigsäureanteil < 5 %, $C_4H_6O_3$.

7.6 Isohexan oder **Cyclohexan**, andere hexanähnliche Lösemittel sind auf ihre Verwendbarkeit hin zu testen.

7.7 Methanol, CH_4O .

7.8 Hydroxybenzol (Phenol), C_6H_6O .

7.9 1,2-Dihydroxybenzol (Brenzkatechin), $C_6H_6O_2$.

7.10 1,3-Dihydroxybenzol (Resorcin), $C_6H_6O_2$.

7.11 1,4-Dihydroxybenzol (Hydrochinon), $C_6H_6O_2$.

7.12 2-Methylhydroxybenzol (o-Kresol), C_7H_8O .

7.13 3-Methylhydroxybenzol (m-Kresol), C_7H_8O .

7.14 4-Methylhydroxybenzol (p-Kresol), C_7H_8O .

7.15 4-Fluorphenol, C_6H_5FO , (CAS-RN 371-41-5).

7.16 4-Fluor-2-methylphenol, C_7H_7FO , (CAS-RN 452-72-2).

7.17 3-Fluor-Brenzkatechin, $C_6H_5FO_2$, (CAS-RN 363-52-0).

7.18 Phenol-Standardlösungen

7.19 Interne Standardlösungen

Als interne Standards (I) werden folgende fluorierte Phenolverbindungen verwendet:

- 4-Fluorphenol, C_6H_5FO , (CAS-RN 371-41-5);
- 4-Fluor-2-methylphenol, C_7H_7FO , (CAS-RN 452-72-2);
- 3-Fluor-Brenzkatechin, $C_6H_5FO_2$, (CAS-RN 363-52-0).

Alternativ ist der Einsatz anderer fluorierte Phenolverbindungen/Dihydroxybenzole sowie isotopenmarkierter Phenole/Dihydroxybenzole möglich. Die Eignung ist durch Nachweis der vollständigen Trennung der verwendeten Massenspuren zu prüfen.