

DIN 38407-30



ICS 13.060.50

**Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und
Schlammuntersuchung –
Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) –
Teil 30: Bestimmung von Trihalogenmethanen (THM) in Schwimm- und
Badebeckenwasser mit Headspace-Gaschromatographie (F 30)**

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

Part 30: Determination of trihalogenmethanes in bathing water and pool water with
headspace-gas chromatography (F 30)

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

Substances déterminables ensemble (groupe F) –

Partie 30: Dosage des méthanes trihalogénés dans des eaux de baignade et des eaux de
piscine avec la chromatographie gazeuse (F 30)

Gesamtumfang 26 Seiten

Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN

Inhalt

	Seite
Vorwort	4
Einleitung.....	5
1 Anwendungsbereich	6
2 Normative Verweisungen.....	6
3 Begriffe	6
4 Grundlage des Verfahrens	7
5 Störungen	7
5.1 Störungen durch die Probenahme.....	7
5.2 Störungen durch die Probenbehandlung.....	7
5.3 Störungen bei der Analytik	7
6 Bezeichnung.....	7
7 Reagenzien	8
8 Geräte.....	11
9 Probenahme und Probenvorbereitung.....	11
9.1 Allgemeines.....	11
9.2 Probentransport in Bördelrandprobenflaschen	11
9.3 Probentransport in Steilbrustflaschen	12
10 Durchführung	12
10.1 Allgemeines.....	12
10.2 Temperaturstabilisierung der Proben	12
10.3 Gaschromatographie.....	12
10.4 Blindwertmessungen	13
11 Kalibrierung und Kontrolle der Bezugsfunktion	13
11.1 Allgemeines.....	13
11.2 Herstellung der Bezugslösungen.....	14
11.3 Aufstellen der Bezugskurve	15
11.4 Rekalibrierung.....	17
12 Identifizierung und Auswertung.....	17
12.1 Identifizierung einzelner Verbindungen	17
12.2 Berechnung einzelner Verbindungen.....	18
12.3 Zusammenfassung der Messergebnisse	19
13 Angabe der Ergebnisse.....	20
14 Analysenbericht.....	20
15 Verfahrenskenndaten	21
Anhang A (informativ) Beispiel für Messbedingungen	22
Anhang B (informativ) Umrechnung der Einzelergebnisse auf „Trihalogenmethane“	24
Anhang C (informativ) Erläuterungen	25
Literaturhinweise	26

Bilder

Seite

Bild A.1 — Beispielchromatogramm	23
---	-----------

Tabellen

Tabelle 1 — Zu bestimmende Trihalogenmethane	9
Tabelle 2 — Beispiel für die Herstellung von Stamm- und Aufstocklösungen im Lösungsvermittler und für die Herstellung wässriger Bezugslösungen.....	10
Tabelle 3 — Bedeutung der Indizes	14
Tabelle 4 — Verwendete Massen	18
Tabelle 5 — Verfahrenskennndaten für Trihalogenmethane (THM) in Schwimm- und Badebeckenwasser mit Headspace-Gaschromatographie nach DIN 38402-42 (Verfahrenskennndaten der gemeinsamen Auswertung von GC-MS- und GC-ECD-Ergebnissen)	21

Vorwort

Das zuständige Gremium ist der NA 119-01-03-02-01 AK „LHKW und Purge- and Trap-Verfahren“ des NA 119-01-03 AA „Wasseruntersuchung“ im Normenausschuss Wasserwesen (NAW).

Diese Norm wurde gemeinsam mit der Wasserchemischen Gesellschaft – eine Fachgruppe in der Gesellschaft Deutscher Chemiker – aufgestellt (siehe Anhang C).

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 C.

Einleitung

Trihalogenmethane entstehen z. B. durch die Verwendung von oxidierenden und/oder halogenhaltigen Chemikalien bei der Wasseraufbereitung oder können auch durch unsachgemäße Handhabung eingebracht werden. Außerdem können sie sich noch nach der Probenahme bei der Zersetzung von Organohalogenverbindungen bilden, trotz der Zugabe von Thiosulfat. Ferner können sie bei Schwimmbädern im Füllwasser vorhanden sein.

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 Trihalogenmethanen durch Gaschromatographie mit Dampfraumanalyse (Headspace, HS) fest. Das Verfahren ist dem nach DIN EN ISO 10301:1997-08, Abschnitt 2 beschriebenen Verfahren mit Flüssig-Flüssig-Extraktion bei strikter Einhaltung der Bedingungen gleichwertig. Jenes ist in der Durchführung aufwendiger, erlaubt aber die Messung der Extrakte nach längerer Lagerzeit und wird durch die in 5.2 beschriebene Nachbildung von Trihalogenmethanen kaum beeinflusst. Das in DIN EN ISO 10301:1997-08, Abschnitt 3 beschriebene statische Headspace-Verfahren führt für Trihalogenmethane auf Grund der dort vorgeschriebenen hohen Equilibrierungstemperatur zu Verfälschungen der Ergebnisse.

Das Verfahren ist auch auf andere gechlorte Wässer anwendbar. Die untere Grenze des Arbeitsbereichs liegt bei 1 µg/l je Substanz.

Die Konzentrationen an Trihalogenmethanen in Schwimm- und Badebeckenwasser sind häufig höher. Üblicherweise ist die Konzentration an Trichlormethan am höchsten; in salinen Wässern können die Bromverbindungen überwiegen.

In einigen Fällen bedarf das Ergebnis des vorliegenden Verfahrens der Bestätigung durch das Flüssig-Flüssig-Extraktionsverfahren nach DIN EN ISO 10301.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden zitierten Dokumente 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 38402-42, *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (Gruppe A) — Teil 42: Ringversuche zur Verfahrensvalidierung, Auswertung (A 42)*

DIN EN ISO 10301:1997-08, *Wasserbeschaffenheit — Bestimmung leichtflüchtiger halogener Kohlenwasserstoffe — Gaschromatographische Verfahren (ISO 10301:1997); Deutsche Fassung EN ISO 10301:1997*

DIN ISO 8466-2, *Wasserbeschaffenheit — Kalibrierung und Auswertung analytischer Verfahren und Beurteilung von Verfahrenskennwerten — Teil 2: Kalibrierstrategie für nichtlineare Kalibrierfunktionen zweiten Grades*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieser Norm gilt der folgende Begriff.

3.1

Trihalogenmethan

THM

chloriertes und/oder bromiertes Derivat des Methans mit noch einem Wasserstoff

4 Grundlage des Verfahrens

Ein definiertes Volumen der angesäuerten, unfiltrierten Wasserprobe wird in einem mit einem Septum gasdicht verschlossenem Glasgefäß auf 40 °C für eine definierte Zeitspanne erwärmt. Ein festgelegter Anteil des Dampfraums, der sich mit dem Wasser im Probengefäß im Gleichgewicht befindet, wird in den Gaschromatographen überführt. Nach gaschromatographischer Trennung werden die THM unter Verwendung eines Elektroneneinfang- oder eines anderen geeigneten Detektors, z. B. eines Massenspektrometers (MS), detektiert.

5 Störungen

5.1 Störungen durch die Probenahme

Unterschiede in den Messwerten können durch unterschiedliche Probenahmestellen am selben Becken verursacht sein (Inhomogenität des Beckenwassers).

5.2 Störungen durch die Probenbehandlung

Störungen können durch das Probenahmeverfahren, durch Glasgefäße und Stopfen, Gase, Spuren von organischen Verbindungen in der Laboratmosphäre und durch Verunreinigungen aus dem automatischen Probenwechsler verursacht werden. Das in dieser Norm beschriebene Verfahren erfordert äußerste Vorsicht bei der Probenahme und Analyse. Eine Kontamination der Wasserprobe durch die Laboratoriumsluft ist möglich. Es wird empfohlen, Blindwertmessungen (siehe 10.4) durchzuführen.

Falsche, vor allem erhöhte Befunde können aus der Nachbildung von Trihalogenmethanen aus Vorläufer-substanzen (z. B. aus Trichloressigsäure, Chloralhydrat) während der Lagerung und der Thermostatisierung für die Headspace-Analyse resultieren.

Zu geringe Werte können die Folge von Photolyse (deshalb Lichtausschluss) und von Ausgasungsverlusten sein.

5.3 Störungen bei der Analytik

Außer den in 7.10 aufgeführten Trihalogenmethanen können die Proben weitere Verbindungen enthalten, mit denen nach diesem Verfahren Signale (Peaks) im Gaschromatogramm erzeugt werden (siehe Anhang A).

Die in 9.2 festgelegten Bedingungen können die Nachbildung von Tribrommethan aus der Probe nicht vollständig unterdrücken. Die Tribrommethane können sich auch bei höherer Raumtemperatur und längerem Stehen auf dem Probenhalter bilden.

6 Bezeichnung

Bezeichnung des Verfahrens zur Bestimmung von Trihalogenmethanen (THM) in Schwimm- und Badebeckenwasser mit Headspace-Gaschromatographie (F 30)

Verfahren DIN 38407 — F 30

7 Reagenzien

7.1 Allgemeines

Alle Reagenzien müssen von ausreichender Reinheit sein, so dass keine signifikant störenden Peaks im Gaschromatogramm auftreten. Die Reinheit der Reagenzien muss durch ein geeignetes Verfahren (z. B. durch Blindwertbestimmungen, siehe 10.4) geprüft werden.

Die Reagenzien können durch den Kontakt mit Luft und anderen Stoffen verunreinigt werden, z. B. durch Kunststoffe oder durch vom Licht hervorgerufene Zersetzung. Alle Reagenzien im Dunkeln in fest verschlossenen Ganzglas- oder in anderen geeigneten Gefäßen aufbewahren.

7.2 Wasser für die Herstellung der Bezugslösungen und für die Blindwertbestimmung

— Das Wasser auf Vorhandensein an THM prüfen.

Sollte es kontaminiert sein, kann es wie folgt vorbehandelt werden:

— Eine 2-l-Steilbrustflasche mit Glasschliffstopfen (8.6), nach 8.4 vorbereiten und Wasser einfüllen.

— Den Gehalt dieses Wassers an THM untersuchen.

Ist das Wasser verunreinigt, wie folgt reinigen:

— Eine Glasfritte einige Millimeter über dem Flaschenboden positionieren.

— Das Wasser auf etwa 60 °C erwärmen.

— 1 h einen Strom reinen Stickstoffs (etwa 150 ml/min bis 200 ml/min) über die Fritte durch das Wasser leiten. Das Wasser auf Raumtemperatur abkühlen lassen und die Flasche verschließen.

— Das Wasser in einer Glasflasche im Dunkeln aufbewahren.

— Erneut auf Abwesenheit von THM prüfen.

— Wenn das Wasser immer noch kontaminiert ist, Gas einer anderen Herkunft verwenden und das Verfahren wiederholen.

7.3 Gase für die Gaschromatographie

Helium oder Wasserstoff als Trägergas, Volumenkonzentration mindestens 99,996 %, Stickstoff, ultrarein, Volumenkonzentration mindestens 99,996 %, oder Argon-Methan-Mischung, ultrarein für den Betrieb des ECD. Andere Gase für die Gaschromatographie nach den Anweisungen des Herstellers einsetzen.

7.4 Natriumsulfat, wasserfrei, Na_2SO_4

Das Nachtrocknen im Trockenschrank bei etwa 150 °C ist vorteilhaft, um die Lösungsgeschwindigkeit zu erhöhen.

7.5 Kaliumhydrogensulfat, KHSO_4

7.6 Kaliumhydrogensulfat-Lösung

(80 ± 0,2) g Kaliumhydrogensulfat (7.5) in (1 000 ± 5) ml Wasser (7.2) lösen.

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