

DIN 38407-34

ICS 13.060.50

**Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung –
Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) –
Teil 34: Bestimmung ausgewählter Pflanzenbehandlungsmittel, Biozide und Abbauprodukte; Verfahren mittels Gaschromatographie (GC-MS) nach Festphasenmikroextraktion (SPME) (F 34)**

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

Part 34: Determination of selected plant treatment agents, biocides and break-down products; Method using gas chromatography (GC-MS) after solid-phase micro extraction (SPME) (F 34)

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

Substances déterminables ensemble (groupe F) –

Partie 34: Dosage des substances cryptogamiques, des biocides et des produits de dégradation; Méthode par chromatographie gazeuse (GC-MS) après microextraction en phase solide (SPME) (F 34)

Gesamtumfang 63 Seiten

Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN

Inhalt

	Seite
Vorwort	4
Einleitung	5
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen	7
3 Grundlage des Verfahrens	7
4 Störungen	8
4.1 Probenahme	8
4.2 Extraktion	8
4.3 Gaschromatographie und Massenspektrometrie	9
5 Bezeichnung	9
6 Reagenzien	9
7 Geräte	12
8 Probenahme und Probenvorbereitung	13
9 Durchführung	14
9.1 Probenvorbereitung und Extraktion	14
9.2 Gaschromatographie.....	15
9.3 Identifizierung einzelner Verbindungen mittels Massenspektrometrie (GC-MS)	15
9.4 Blindwertmessungen	16
10 Kalibrierung	18
10.1 Allgemeines	18
10.2 Kalibrierung des Gaschromatographie-Bestimmungsschrittes	19
10.3 Kalibrierung mit externem Standard über das Gesamtverfahren	20
10.4 Kalibrierung mit internem Standard über das Gesamtverfahren	21
11 Auswertung	22
11.1 Berechnung der Einzelergebnisse bei der Kalibrierung mit externem Standard über das Gesamtverfahren	22
11.2 Berechnung der Einzelergebnisse bei der Kalibrierung mit internem Standard über das Gesamtverfahren	23
12 Angabe der Ergebnisse	24
13 Analysenbericht	25
14 Verfahrenskenndaten	25

Anhang A (informativ) Bestimmung der laborinternen substanzbezogenen Extraktionsausbeute	27
Anhang B (informativ) Beispiel für gaschromatographische Bedingungen und Chromatogramme der Stoffe nach Tabelle 1	30
Anhang C (informativ) Massenspektren der Stoffe nach Tabelle 1 (full-scan, EI, 70 eV)	30
Anhang D (informativ) Erläuterungen	61
Literaturhinweise	63

Bilder

Bild B.1 — Beispielchromatogramme 1	31
Bild B.2 — Beispielchromatogramme 2	34
Bild B.3 — Massenspektren der Stoffe nach Tabelle 1 (full-scan, EI, 70 eV)	39

Tabellen

Tabelle 1 — Pflanzenbehandlungsmittel und Biozidprodukte, deren Bestimmung nach diesem Verfahren erprobt wurde	6
Tabelle 2 — Ausgewählte Qualifier-Ionen zur massenspektro- metrischen Identifizierung und Quantifizierung (informativ)	17
Tabelle 3 — Bedeutung der Indizes	19
Tabelle 4 — Verfahrenskenndaten für SPME	26
Tabelle A.1 — Beispiele für laborinterne substanzbezogene Extraktionsausbeuten	29

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.

Diesem Verfahren wird bei der Einsortierung in die „Deutschen Einheitsverfahren“ die DEV-Nummer F 34 zugeordnet.

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.

Einleitung

Zur Bestimmung von Pflanzenbehandlungsmitteln stehen verschiedene Verfahren zur Verfügung (vgl. Anhang D, Literaturhinweise). In dieser Norm wird ein gaschromatographisches Verfahren nach Festphasenmikroextraktion (SPME) zur Bestimmung von Pflanzenbehandlungsmitteln und Biozidprodukten beschrieben (siehe Tabelle 1).

1 Anwendungsbereich

Diese Norm legt ein Verfahren für die Bestimmung von ausgewählten Pflanzenbehandlungsmitteln und Biozidprodukten (siehe Tabelle 1) in Trink-, Grund- und Oberflächenwasser mittels Gaschromatographie (GC-MS) nach Festphasenmikroextraktion (SPME) fest. In Abhängigkeit von der Matrix kann von einem Arbeitsbereich oberhalb von 0,05 µg/l ausgegangen werden. Die Bestimmungen werden mit kleinen Probenvolumina (z. B. zwischen 8 ml und 16 ml) durchgeführt.

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

**Tabelle 1 — Pflanzenbehandlungsmittel und Biozidprodukte,
deren Bestimmung nach diesem Verfahren erprobt wurde**

Name	Summen- formel	CAS-Nr ^a	Molare Masse g/mol	Signal- nummer im Anhang B Bild B.1
Dichlobenil	C ₇ H ₃ Cl ₂ N	1194-65-6	172,0	1
Desethylatrazin	C ₆ H ₁₀ ClN ₅	6190-65-4	187,6	2
Desethylterbutylazin	C ₇ H ₁₂ ClN ₅	30125-63-4	201,7	3
Simazin	C ₇ H ₁₂ ClN ₅	122-34-9	201,7	4
Atrazin	C ₈ H ₁₄ ClN ₅	1912-24-9	215,7	6
Lindan	C ₆ H ₆ Cl ₆	58-89-9	290,8	7
Terbutylazin	C ₉ H ₁₆ ClN ₅	5915-41-3	229,7	8
Metribuzin	C ₈ H ₁₄ N ₄ OS	21087-64-9	214,3	9
Parathion-methyl	C ₈ H ₁₀ NO ₅ PS	298-00-0	263,2	10
Heptachlor	C ₁₀ H ₅ Cl ₇	76-44-8	373,3	11
Terbutryn	C ₁₀ H ₁₉ N ₅ S	886-50-0	241,4	12
Aldrin	C ₁₂ H ₈ Cl ₆	309-00-2	364,9	13
Metolachlor	C ₁₅ H ₂₂ ClNO ₂	51218-45-2	283,8	14
Parathion-ethyl	C ₁₀ H ₁₄ NO ₅ PS	56-38-2	291,3	15
exo-Heptachlorepoxyd	C ₁₀ H ₅ Cl ₇ O	1024-57-3	389,3	16
Pendimethalin	C ₁₃ H ₁₉ N ₃ O ₄	40487-42-1	281,3	17
endo-Heptachlorepoxyd	C ₁₀ H ₅ Cl ₇ O	28044-83-9	389,3	18
Triclosan	C ₁₂ H ₇ Cl ₃ O ₂	3380-34-5	289,5	19
Dieldrin	C ₁₂ H ₈ Cl ₆ O	60-57-1	380,9	20
Carfentrazone-ethyl	C ₁₅ H ₁₄ Cl ₂ F ₃ N ₃ O ₃	128639-02-1	412,2	21
Diflufenican	C ₁₉ H ₁₁ F ₅ N ₂ O ₂	83164-33-4	394,3	22
Mefenpyr-diethyl	C ₁₆ H ₁₈ Cl ₂ N ₂ O ₄	135590-91-9	373,2	23
a CAS: Chemical Abstracts Services				

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

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 EN ISO 1042, *Laborgeräte aus Glas — Messkolben*

DIN EN ISO 4788, *Laborgeräte aus Glas — Messzylinder und Mischzylinder*

DIN EN ISO 4796-2, *Laborgeräte aus Glas — Flaschen — Teil 2: Flaschen mit konischem Hals*

3 Grundlage des Verfahrens

Die zu untersuchenden Analyten werden mittels Festphasenmikroextraktion (SPME) entsprechend ihrem Verteilungsgleichgewicht aus der Wasserprobe extrahiert. Zur Extraktion werden modifizierte fused-silica-Fasern verwendet, die auf ihrer Oberfläche mit geeigneten Adsorbentien beschichtet sind. Nach der Extraktion wird die SPME-Faser aus der Wasserprobe entfernt und in den Injektor eines Gaschromatographen eingeführt. Durch Thermodesorption gelangen die Analyten auf die Kapillarsäule. Die Substanzen werden mittels Massenspektrometrie (GC-MS) detektiert.

4 Störungen

4.1 Probenahme

Um Störungen zu vermeiden, Proben unter Berücksichtigung der Festlegungen in DIN 38402-12 bis DIN 38402-15 nehmen.

4.2 Extraktion

Die Leistungsfähigkeit der verwendeten Fasern nimmt im Laufe einer Probenreihe allmählich ab. Daher regelmäßig Bezugslösungen (z. B. nach jeweils 10 Proben) innerhalb der Probenreihe vermessen.

Die im Handel erhältlichen SPME-Fasern sind oft von unterschiedlicher Beschaffenheit. Auch können von Charge zu Charge Schwankungen in der Selektivität der Materialien auftreten, so dass unter Umständen signifikant abweichende Extraktionsausbeuten erhalten werden (siehe Anhang A). Dies beeinträchtigt – abgesehen von einer daraus resultierenden etwaigen höheren Nachweisgrenze einzelner Stoffe – prinzipiell nicht deren Eignung.

Die Zugabe von NaCl zur Probe führt für die meisten Stoffe aus Tabelle 1 zu einer deutlichen Verbesserung der Extraktionsausbeute. Daher wird eine Salzzugabe nahe der Sättigung empfohlen. Einige Stoffe aus Tabelle 1 zeigen einen meist schwächer ausgeprägten umgekehrten Effekt. Salzzugaben von < 20 % der Sättigungskonzentration (z. B. etwa 0,5 g NaCl in 8 ml Wasserprobe) führen zu einer Verschlechterung der Reproduzierbarkeit. Ein exaktes Einhalten gleicher Salzzugaben bei allen Proben einer Kalibrierreihe und/oder Probenserie ist notwendig.

In der Metallkanüle des Faserhalters können nach längerem Betrieb Salzabscheidungen auftreten. Salzabscheidungen treten immer auf, wenn die Metallkanüle des Faserhalters während der Extraktion in die Wasserprobe eintaucht. Hierdurch kann es zu Beschädigungen der Faser und des Injektor-Liners kommen. Daher Eintauchtiefe genau einstellen und die Kanüle gegebenenfalls spülen, um Salzverkrustungen zu lösen.

Für den automatischen Betrieb vorzugsweise Probengefäße mit Septen einer Dicke von etwa 0,9 mm bis maximal 1,1 mm verwenden, um beim Einstechen der Metallkanüle in das Probengefäß mechanische Störungen zu vermeiden. Keine Septen mit einer Dicke > 1,1 mm verwenden, wenn Automaten verwendet werden, die eine Kreisbewegung der Metallkanüle (einschließlich der exponierten Faser) während der Extraktion durchführen.

Nicht ausreichend konditionierte Fasern führen häufig zu niedrigeren Extraktionsausbeuten (siehe Anhang A) und schlecht reproduzierbaren Ergebnissen; daher neue Fasern entsprechend Abschnitt 9 vorkonditionieren. Auch gebrauchte Fasern durch Analyse von mindestens zwei Blindproben zu Beginn einer neuen Probenserie konditionieren.

Um die Präzision und Richtigkeit der Messergebnisse sicherzustellen, selbst geringe Schwankungen der Extraktionszeiten bei der Probenmessung bzw. bei der Messung von Bezugslösungen vermeiden. Daher vorzugsweise für den SPME-Einsatz geeignete automatische Probengeber einsetzen.

Die Extraktion einiger in Tabelle 1 genannter Stoffe nach dem unter Abschnitt 9 beschriebenen Verfahren ist temperaturabhängig. In der Regel werden bei niedrigeren Temperaturen etwas höhere Extraktionsausbeuten erhalten. Ein exaktes Einhalten der Extraktionstemperatur ist daher bei allen Proben einer Kalibrierreihe und/oder Probenserie notwendig, um reproduzierbare Extraktionsausbeuten zu erhalten.

4.3 Gaschromatographie und Massenspektrometrie

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

Die erforderliche Eintauchtiefe der Faser für die Thermodesorption im GC-Injektor ermitteln. Sie entspricht der heißesten Stelle des Injektors und muss während einer Messsequenz konstant gehalten werden.

5 Bezeichnung

Bezeichnung des Verfahrens zur Bestimmung ausgewählter Pflanzenbehandlungsmittel, Biozide und Abbauprodukte; Verfahren mittels Gaschromatographie (GC-MS) nach Festphasenmikroextraktion (SPME) (F 34):

Verfahren DIN 38407 — F 34

6 Reagenzien

Reagenzien dürfen keine Blindwerte bei der GC-MS-Bestimmung verursachen.

Als Reagenzien werden, soweit erhältlich, solche des Reinheitsgrades „zur Analyse“ oder „zur Rückstandsanalyse“ verwendet. Der Gehalt der

Reagenzien an Verunreinigungen, die zum Blindwert beitragen, muss im Vergleich zu der zu bestimmenden Konzentration vernachlässigbar klein sein. Den Blindwert regelmäßig, und vor allem bei Verwendung einer neuen Charge, prüfen.

6.1 Wasser, blindwertfrei. Die Beschaffenheit des Wassers muss geprüft werden.

6.2 Betriebsgase für die Gaschromatographie und Massenspektrometrie hoher Reinheit und nach den Angaben des Geräteherstellers.

6.3 Natriumchlorid, NaCl.

6.4 Lösemittel, z. B. Ethylacetat, $C_4H_8O_2$; Aceton, C_3H_6O ; Acetonitril, CH_3CN .

6.5 Natriumhydroxid-Lösung, $w(NaOH) = 25 \%$.

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

6.7 Natriumthiosulfat-Pentahydrat, $Na_2S_2O_3 \cdot 5 H_2O$.

6.8 Herstellung der Bezugslösungen

6.8.1 Referenzsubstanzen

Referenzsubstanzen (nach Tabelle 1) mit definiertem Gehalt zur Herstellung von Bezugslösungen für den gaschromatographischen Bestimmungsschritt (siehe 10.2) und zur Herstellung von wässrigen Bezugslösungen für die Kalibrierung über das Gesamtverfahren (siehe 10.3 und 10.4).

6.8.2 Stammlösungen der Referenzsubstanzen

- Z. B. je 50 mg einer Referenzsubstanz in einem 100-ml-Messkolben vorlegen, mit Ethylacetat oder Aceton (6.4) lösen und bis zur Marke auffüllen.
- Die Lösungen bei höchstens 6 °C lichtgeschützt aufbewahren.

Die Lösungen sind 12 Monate haltbar.

6.8.3 Multikomponenten-Stammlösung der Referenzsubstanzen

- Z. B. je 1 ml der benötigten Stammlösungen der Referenzsubstanzen (6.8.2) in einem 100-ml-Messkolben vorlegen und anschließend mit Lösemittel (6.4) bis zur Marke auffüllen.
- Die Multikomponenten-Stammlösung bei höchstens 6 °C lichtgeschützt aufbewahren.

Die Lösung ist sechs Monate haltbar.

6.8.4 Wässrige Multikomponenten-Bezugslösung der Referenzsubstanzen für die Kalibrierung über das Gesamtverfahren

Die wässrige Bezugslösung für die Kalibrierung über das Gesamtverfahren wie folgt herstellen:

- 100 ml Wasser abmessen (z. B. in einem Messkolben) und ein Magnetrührstäbchen zugeben.
- Gefäß auf einen Magnetrührer stellen und Gerät einschalten.
- Mit einer Mikroliterspritze 10 µl der Multikomponenten-Stammlösung (6.8.3) abmessen, unter die Wasseroberfläche des gerührten Wassers injizieren und etwa 5 min bei geschlossenem Gefäß rühren.
- Rührgeschwindigkeit so regeln, dass kein Turbulenztrichter entsteht.
- Bezugslösungen höherer und niedrigerer Konzentration mit passend angesetzten Multikomponenten-Stammlösungen (6.8.3) ebenso herstellen.
- Die dotierten wässrigen Lösungen nicht verdünnen.
- Das Dotiervolumen stets konstant halten.
- Die wässrigen Bezugslösungen bis zum Gebrauch bei höchstens 6 °C lichtgeschützt aufbewahren.

Die Lösungen sind nur kurze Zeit haltbar und daher arbeitstäglich herzustellen.

6.8.5 Multikomponenten-Bezugslösungen für den gaschromatographischen Bestimmungsschritt mittels Flüssiginjektion

- Z. B. je 1 ml der benötigten Multikomponenten-Stammlösung der Referenzsubstanzen (6.8.3) in einem 100-ml-Messkolben vorlegen und anschließend mit Lösemittel (Ethylacetat oder Aceton nach 6.4) bis zur Marke auffüllen.
- Die Bezugslösung bei höchstens 6 °C lichtgeschützt aufbewahren.
- Die Konzentrationen regelmäßig prüfen, da die Substanzen in der niedrigen Konzentration nur begrenzt haltbar sind.

6.9 Interner Standard

BEISPIEL Atrazin-d₅ oder Lindan-d₆

7 Geräte

Geräte oder Geräteteile, die mit der Wasserprobe oder dem Extrakt in Berührung kommen, müssen frei von Rückständen sein, die Blindwerte verursachen können. Vorzugsweise Geräte aus Glas, nichtrostendem Stahl und Polytetrafluorethen (PTFE) verwenden.

7.1 Standflaschen aus Glas, vorzugsweise aus braunem Glas, mit Glasstopfen, Nennvolumen 100 ml oder 250 ml, z. B. Laborflasche ISO 4796-2 — 250 NJ.

7.2 Rollrandgläser (Headspace-Vials), Fassungsvermögen 10 ml bis maximal 20 ml.

7.3 Bördelkappen, mit PTFE-beschichteten Septen (z. B. Butyl-/PTFE-Septum einer Stärke von 0,9 mm).

ANMERKUNG Handelsübliche Headspace-Vials sind meist mit einem Bördelrand, passend für 3-mm-Septen ausgelegt. Dünnere Septen (z. B. 0,9 mm bis 1,1 mm) erfordern geeignete Gefäße mit einem stärkeren Bördelrand. Alternativ kann zwischen Septum und Bördelkappe eine gelochte Abstandsscheibe (z. B. aus Naturkautschuk oder Butyl, Stärke 1,3 mm) eingelegt werden.

7.4 Bördelzange und Verschlussentferner, (z. B. Hand Crimper und Hand Decapper, 20 mm).

7.5 Messzylinder, Nennvolumen 100 ml und 250 ml, z. B. nach ISO 4788.

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

7.7 Vollpipetten, verschiedene Nennvolumina 1 ml bis 50 ml, z. B. Pipette DIN 12691 — VPAS 1.

7.8 Mikroliterspritzen, verschiedene Nennvolumina 5 µl bis 50 µl.

7.9 Magnetrührgerät, mit Magnetrührstab.

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

7.11 Nicht-diskriminierender Injektor, z. B. mit „split/splitless“-Technik oder temperaturgesteuerte Aufgabetechnik (PTV).

7.12 Automatischer Probengeber, ausgerüstet für die SPME-Technik, einschließlich der notwendigen Treibersoftware.

7.13 SPME-Fasern, unpolare Polyacrylat-Phasen (Polyacrylat-Beschichtung: z. B. 85 µm) oder bipolare Polydimethylsiloxan/Divenylbenzol-Phasen (PDMS/DVB-Beschichtung z. B. 65 µm) von etwa 1 cm Länge.

ANMERKUNG Vorzugsweise Fasern mit 23-Gauge-Kanülen benutzen (insbesondere bei Septum-freien Injektoren). Werden jedoch Injektoren mit Septum verwendet, sollten 24-Gauge-Kanülen eingesetzt werden, um die Septen zu schonen.

7.14 Kapillarsäulen zur Gaschromatographie (Beispiele siehe Anhang B). Vorzugsweise unpolare Trennsäulen (z. B. mit 5 % Phenylanteil) verwenden.

7.15 Glasfaserfilter aus Borosilicatglas, Faserdurchmesser 0,75 µm bis 1,5 µm, mit anorganischem Bindemittel.

7.16 pH-Messgerät, mit Elektroden.

8 Probenahme und Probenvorbereitung

- Zur Probenahme sorgfältig gereinigte Standflaschen (7.1) verwenden, die vor dem Einsatz mit dem Probenwasser gespült werden; die Schliffstopfen in gleicher Weise behandeln.
- Die Standflaschen vollständig mit dem zu untersuchenden Wasser füllen.

- Chlorhaltigen Wasserproben Natriumthiosulfat-Pentahydrat (nach 6.7) zufügen, so dass sich eine Konzentration von etwa 100 mg/l ergibt.
- Die Wasserproben so bald wie möglich nach der Probenahme aufarbeiten. Ist eine Lagerung nicht zu vermeiden, die Wasserprobe bei höchstens 6 °C im Dunkeln aufbewahren. Die Lagerung darf 7 Tage nicht überschreiten.

9 Durchführung

9.1 Probenvorbereitung und Extraktion

- Falls erforderlich (visuelle Beurteilung), die Probe durch einen Glasfaserfilter (7.15) filtrieren, um Schwebstoffe zu entfernen.
- Den internen Standard (6.9) zugeben, falls eine Kalibrierung mit internem Standard über das Gesamtverfahren durchgeführt werden soll.

Das Einstellen des pH-Wertes ist nur dann erforderlich, falls der pH-Wert der Wasserprobe unterhalb ($6 \pm 0,2$) oder oberhalb ($8 \pm 0,2$) liegt. In diesem Fall mit Mineralsäure (6.6) bzw. Natriumhydroxid-Lösung (6.5) auf pH ($7 \pm 0,2$) einstellen.

- Z. B. genau 8 ml (bzw. 16 ml) der zu untersuchenden Wasserprobe abmessen und in ein 10- (bzw. 20-)ml-Rollrandglas (7.2) geben.
- Das Probenvolumen so wählen, dass der Abstand zwischen Glasoberkante und Flüssigkeitsstand zwischen 1,5 cm und 2,5 cm beträgt.

ANMERKUNG Dies ist besonders bei Automaten, die eine Kreisbewegung der Metallkanüle (einschließlich der exponierten Faser) während der Extraktion durchführen, wichtig, um mechanische Störungen (Faserbruch oder Kanülenbruch) zu vermeiden.

- Natriumchlorid (6.3) bis fast zur Sättigung hinzufügen (z. B. 2,4 g NaCl in 8 ml Wasser) und auflösen. Eine Übersättigung vermeiden. Bördelkappe mit Septum (7.3) auflegen und mit der Bördelzange (7.4) verschließen. Gläser entsprechend der Probensequenz auf dem automatischen SPME-Probengeber aufstellen.

Die folgenden SPME-Bedingungen wählen:

- Vorzugsweise mit Polyacrylat beschichtete SPME-Fasern (7.13) einsetzen.

- Neue Fasern in der „Bake-out“-Station des SPME-Autosamplers bzw. im Injektor des GC ausheizen (PA-Faser z. B. 20 min bei 300 °C). Vor der ersten Probe einer Sequenz mindestens 2 Leerproben mit Wasser (6.1) vorschalten.
- Temperatur für die Extraktion auf 30 °C einstellen.
- Rührgeschwindigkeit auf 250 min⁻¹ einstellen (bei Systemen, die zum Rühren einen Magnetührstab verwenden, Hohlneedle etwa 3 mm von der Mitte entfernt einstecken).
- Extraktionszeit auf 60 min einstellen.
- Im Injektor 10 min bei 280 °C desorbieren.

9.2 Gaschromatographie

- Geräteparameter nach der Betriebsanleitung der Hersteller optimieren.
- Zur Trennung Kapillarsäulen (nach 7.14) verwenden (Beispiele: siehe Anhang B).

9.3 Identifizierung einzelner Verbindungen mittels Massenspektrometrie (GC-MS)

Die einzelne Verbindung in der Probe gilt als identifiziert, wenn

- die Retentionszeiten (RT) der jeweiligen Substanz im Totalionenstromchromatogramm bzw. im Einzelmassenchromatogramm innerhalb einer Grenzabweichung von $RT = \pm 0,02$ min liegen, verglichen mit den unter gleichen Bedingungen gemessenen Retentionszeiten der jeweiligen Substanz im Totalionenstromchromatogramm bzw. dem Einzelmassenchromatogramm einer Bezugslösung

und wenn entweder

- komplette, vom Untergrund bereinigte Massenspektren der Bezugsverbindungen mit den an der jeweiligen Retentionszeit im Totalionenstromchromatogramm der Wasserprobe vorliegenden, gleichfalls untergrundbereinigten Massenspektren innerhalb aus der Erfahrung festzulegender Grenzen übereinstimmen

oder

- wenn zumindest ausreichend charakteristische Molekül- und Fragmentationen der Bezugsverbindungen (siehe Tabelle 2) mit denen der zu identifizierenden Verbindungen in ihren relativen Peakintensitäten innerhalb aus der Erfahrung festzulegender Grenzen übereinstimmen. Die Identifizierung allein über das Molekülion bzw. über ein Hauptfragmention reicht häufig nicht aus; zur Absicherung mindestens eine weitere typische Fragmentmasse (siehe Tabelle 2) heranziehen.

ANMERKUNG 1 Allgemein gilt die Bedingung, dass im Massenspektrum nach Untergrundsubtraktion kein Ion signifikanter Intensität mit einer größeren Masse als die für eine zu identifizierende Verbindung höchstmögliche Masse vorhanden sein sollte.

ANMERKUNG 2 Die Identifizierung mit SIM-Verfahren (selected ion monitoring) ermöglicht zwar niedrige Nachweisgrenzen, sie beruht jedoch auf einem eingeschränkten Informationsgehalt. Bei unzureichendem Vorwissen über die Wasserprobe sollten zur weiteren Absicherung daher mindestens drei charakteristische Massen herangezogen werden (siehe Tabelle 2).

9.4 Blindwertmessungen

- Anhand regelmäßiger Blindwertmessungen den einwandfreien Zustand der Geräte und Chemikalien kontrollieren.
- Zur Durchführung der Blindwertmessungen z. B. 8 ml Wasser (6.1) in der gleichen Weise wie eine reale Probe aufarbeiten und analysieren.
- Treten störende Blindwerte auf, die Ursache hierfür durch systematische Untersuchungen klären, damit die Kontaminationsquelle beseitigt werden kann.

Tabelle 2 — Ausgewählte Qualifier-Ionen zur massenspektrometrischen Identifizierung und Quantifizierung (informativ)

Bezugsverbindung (Stoffe aus Tabelle 1)	Ausgewählte Ionen zur Identifizierung und Quantifizierung <i>m/z</i>
Dichlobenil	100, 136, 171, 173
Desethylatrazin	145, 172, 174, 187
Desethylterbutylazin	186, 188, 201
Simazin	173, 186, 201
Atrazin	173, 200, 215
Lindan	109, 181, 183, 219
Terbutylazin	173, 214, 229
Metribuzin	103, 144, 198, 214
Parathion-methyl	109, 125, 263
Heptachlor	237, 272, 274, 337
Terbutryn	170, 185, 226, 241
Aldrin	261, 263, 265, 293
Metolachlor	162, 238, 240
Parathion-ethyl	109, 155, 263, 291
exo-Heptachlorepoxyd	353, 355, 357
Pendimethalin	162, 191, 252, 281
endo-Heptachlorepoxyd	183, 253, 289
Triclosan	218, 288, 290
Dieldrin	79, 263, 277, 279
Carfentrazon-ethyl	290, 312, 340, 411
Diflufenican	246, 266, 394
Mefenpyr-diethyl	227, 253, 255, 299

10 Kalibrierung

10.1 Allgemeines

- Voraussetzung für die richtige Kalibrierung ist die Kenntnis der Retentionszeiten der zu bestimmenden Analyten (siehe auch Tabelle 1). Diese müssen mit wässrigen Bezugslösungen einzelner Referenzsubstanzen unter den vorgegebenen chromatographischen Bedingungen ermittelt werden.
- Für jede gesuchte Verbindung das Bestimmungsverfahren mit wässrigen Einzel- oder zweckmäßigerweise mit Multikomponenten-Bezugslösungen (6.8.4) kalibrieren.
- Das gesamte Bestimmungsverfahren so gestalten, dass sich für jede zu bestimmende Verbindung eine lineare Abhängigkeit vom Messsignal zur Konzentration ergibt. Dabei den Kalibrierbereich den realen Anforderungen anpassen; z. B. für die Untersuchung von Grundwasser einen Kalibrierbereich für die Referenzsubstanzen von 0,08 µg/l bis 0,8 µg/l wählen.
- Den linearen Arbeitsbereich mit mindestens fünf Konzentrationsniveaus (möglichst gleichmäßig über den Arbeitsbereich verteilt) ermitteln.

Die für eine Substanz ermittelte Kalibrierfunktion gilt nur für den damit abgedeckten Konzentrationsbereich; sie ist außerdem abhängig vom Betriebszustand des Gaschromatographen und vom Typ bzw. Alter der verwendeten Faser und muss regelmäßig geprüft werden. Für den Routinebetrieb ist eine Rekalibrierung der Bezugsfunktion in Form einer Zweipunktkalibrierung ausreichend.

- Kalibrierung des Gaschromatographie-Bestimmungsschrittes (siehe 10.2).
- Kalibrierung des Gesamtverfahrens mit externem Standard (siehe 10.3).
- Kalibrierung des Gesamtverfahrens mit internem Standard (siehe 10.4).

Zur Bedeutung der im folgenden Text verwendeten Indizes siehe Tabelle 3.

Tabelle 3 — Bedeutung der Indizes

Index	Bedeutung
<i>i</i>	Substanz
e	Messgrößen bei der Kalibrierung
g	Gesamtverfahren
j	Fortlaufende Zahl bei Wertepaaren
I	Interner Standard

10.2 Kalibrierung des Gaschromatographie-Bestimmungsschrittes

Nach dieser Vorgehensweise wird mittels Flüssiginjektion ausschließlich der GC-Schritt kalibriert. Diese Kalibrierung dient der Prüfung des gaschromatographischen Systems und der Einarbeitung des chromatographischen Verfahrens. Sie kann darüber hinaus im Rahmen der Qualitätssicherung zur Ermittlung laborinterner substanzbezogener Extraktionsausbeuten (siehe Anhang A) für das SPME-Verfahren verwendet werden.

ANMERKUNG Die mittels Flüssiginjektion ermittelten Retentionszeiten können geringfügig von den über das SPME-Gesamtverfahren ermittelten Retentionszeiten abweichen.

Zur Kalibrierung des gaschromatographischen Bestimmungsschrittes für jede zu bestimmende Substanz eine Bezugsfunktion durch Injektion von Bezugslösungen (z. B. je 1 µl) verschiedener Konzentration (nach 6.8.5) erstellen. Zur graphischen Darstellung der Bezugsfunktion die Messwerte y_{iej} (Peakflächen, Peakhöhen oder Integrationseinheiten) für jede Substanz *i* auf der Ordinate und die zugehörigen Massenkonzentrationen q_{iej} auf der Abszisse auftragen.

Für die so erhaltene Messwertreihe aus den Wertepaaren y_{iej} und q_{iej} durch lineare Regression die Ausgleichsgerade nach Gleichung (1) ermitteln:

$$y_{ie} = m_i \cdot q_{ie} + b_i \quad (1)$$