

DIN 38407-37

ICS 13.060.50

**Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung –
Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) –
Teil 37: Bestimmung von Organochlorpestiziden, Polychlorbiphenylen und Chlorbenzolen in Wasser – Verfahren mittels Gaschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (GC-MS) nach Flüssig-Flüssig-Extraktion (F 37)**

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

Part 37: Determination of organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls and chlorobenzene in water – Method using gas chromatography and mass spectrometric detection (GC-MS) after liquid-liquid extraction (F 37)

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

Substances déterminables ensemble (groupe F) –

Partie 37: Dosage des pesticides organochlorés, des polychlorobiphényles et chlorebenzène – Méthode par chromatographie gazeuse et spectrométrie de masse (GC-MS) après extraction liquide-liquide (F 37)

Gesamtumfang 45 Seiten

Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN

Inhalt

	Seite
Vorwort	3
1 Anwendungsbereich	4
2 Normative Verweisungen	6
3 Grundlage des Verfahrens	6
4 Störungen	6
4.1 Störungen während der Extraktion	6
4.2 Störungen bei der Aufkonzentrierung	6
4.3 Störungen bei der Gaschromatographie	7
5 Bezeichnung	7
6 Reagenzien	8
7 Geräte	10
8 Probenahme und Probenvorbereitung	11
9 Durchführung	12
9.1 Vorbehandlung der Glasgeräte	12
9.2 Probenvorbehandlung	12
9.3 Extraktion	12
9.4 Aufkonzentrierung des Extraktes	12
9.5 Clean-up	13
9.6 Gaschromatographie	14
9.7 Kontrollmaßnahmen	14
9.8 Identifizierung einzelner Verbindungen	14
10 Kalibrierung	17
10.1 Allgemeines	17
10.2 Kalibrierung mit internem Standard	18
10.3 Bestimmung der laborinternen Wiederfindungsraten	18
10.4 Bestimmung der Wiederfindungsrate der internen Standards	19
11 Auswertung	19
12 Angabe des Ergebnisses	20
13 Analysenbericht	20
14 Verfahrenskennndaten	20
Anhang A (informativ) Schematische Darstellung der Bestimmung von Chlorpestiziden, PCB und Chlorbenzolen	21
Anhang B (informativ) Beispiele für den Ansatz von Lösungen	22
Anhang C (informativ) Beispiele für gaschromatographische Bedingungen	24
Anhang D (informativ) Alternative Clean-up-Verfahren	37
Anhang E (informativ) Verfahrenskennndaten	38
Literaturhinweise	45

Vorwort

Dieses Dokument wurde vom NA 119-01-03-02-17 AK „SHKW mit GC/MS“ des NA 119-01-03 AA „Wasseruntersuchung“ im Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN erarbeitet.

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

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 von zusätzlichen Randbedingungen erforderlich ist.

Die vorliegende Norm enthält das vom Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN und von der Wasserchemischen Gesellschaft – eine Fachgruppe in der Gesellschaft Deutscher Chemiker – gemeinsam erarbeitete Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung:

Bestimmung von Organochlorpestiziden, Polychlorbiphenylen und Chlorbenzolen in Wasser — Verfahren mittels Gaschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (GC-MS) nach Flüssig-Flüssig-Extraktion (F 37).

Die als DIN-Normen veröffentlichten Deutschen Einheitsverfahren sind bei der Beuth Verlag GmbH einzeln oder zusammengefasst erhältlich. Außerdem werden die genormten Deutschen Einheitsverfahren in der Loseblattsammlung „Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung“ gemeinsam von der Beuth Verlag GmbH und der Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA publiziert.

Normen oder Norm-Entwürfe mit dem Gruppentitel „*Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung*“ sind in folgende Gebiete (Haupttitel) aufgeteilt:

- Allgemeine Angaben (Gruppe A)
- Sensorische Verfahren (Gruppe B)
- Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C)
- Anionen (Gruppe D)
- Kationen (Gruppe E)
- Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F)
- Gasförmige Bestandteile (Gruppe G)
- Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H)
- Mikrobiologische Verfahren (Gruppe K)
- Testverfahren mit Wasserorganismen (Gruppe L)
- Biologisch-ökologische Gewässeruntersuchung (Gruppe M)
- Einzelkomponenten (Gruppe P)
- Schlamm und Sedimente (Gruppe S)
- Suborganismische Testverfahren (Gruppe T)

Über die bisher erschienenen Teile dieser Normen gibt die Geschäftsstelle des Normenausschusses Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e. V., Telefon 030 2601–2448, oder die Beuth Verlag GmbH, 10772 Berlin (Hausanschrift: Am DIN-Platz, Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin), Auskunft.

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 Arbeitgebers, angemessene Sicherheits- und Schutzmaßnahmen zu treffen und sicherzustellen, dass diese mit nationalen Festlegungen übereinstimmen.

1 Anwendungsbereich

Diese Norm legt ein Verfahren zur Bestimmung ausgewählter Organochlorpestizide, Polychlorbiphenyle und Chlorbenzole (siehe Tabelle 1) in Wasser nach Flüssig-Flüssig-Extraktion und Gaschromatographie/Massenspektrometrie fest.

Das Verfahren ist anwendbar auf Trink-, Grund-, Oberflächenwasser und Abwasser in Massenkonzentrationen in der Regel ab 0,005 µg/l. Bei einigen Substanzen z. B. α- und β-Endosulfan liegen die Bestimmungsgrenzen deutlich höher, (etwa Faktor 5 bis 8 höher).

Der Anteil an suspendierten Stoffen in der Probe sollte 0,05 g/l nicht übersteigen. Die Anwendbarkeit des Verfahrens auf weitere, in Tabelle 1 nicht genannte Substanzen oder andere Wasserarten ist nicht ausgeschlossen, sie muss jedoch im Einzelfall geprüft werden.

Tabelle 1 — Nach diesem Verfahren bestimmbare Verbindungen

Name	Kurzbezeichnung	Summenformel	Molare Masse g/mol	CAS-RN ^a
Organochlorpestizide				
1,2,3,4,5,6-Hexachlor-, (1α,2α,3β,4α,5β,6β)-cyclohexan	α-HCH	C ₆ H ₆ Cl ₆	290,83	319-84-6
1,2,3,4,5,6-Hexachlor-, (1α,2β,3α,4β,5α,6β)-cyclohexan ^{c d}	β-HCH	C ₆ H ₆ Cl ₆	290,83	319-85-7
1,2,3,4,5,6-Hexachlor-, (1α,2α,3β,4α,5α,6β)-cyclohexan	γ-HCH	C ₆ H ₆ Cl ₆	290,83	58-89-9
1,2,3,4,5,6-Hexachlor-, (1α,2α,3α,4β,5α,6β)-cyclohexan	δ-HCH	C ₆ H ₆ Cl ₆	290,83	319-86-8
1,1-Dichlor-2-(2-chlorphenyl)-2-(4-chlorphenyl)ethan	2,4'-DDD	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₄	320,04	53-19-0
1,1,1-Trichlor-2-(2-chlorphenyl)-2-(4-chlorphenyl)ethan	2,4'-DDT	C ₁₄ H ₉ Cl ₅	354,48	789-02-6
1,1-Dichlor-2-(2-chlorphenyl)-1-2-(4-chlorphenyl)ethylen	2,4'-DDE	C ₁₄ H ₈ Cl ₄	318,02	3424-82-6
1,1-Dichlor-2,2-bis(4-chlorphenyl)ethan	4,4'-DDD	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₄	320,04	72-54-8
1,1,1-Trichlor-2,2-bis(4-chlorphenyl)ethan	4,4'-DDT	C ₁₄ H ₉ Cl ₅	354,48	50-29-3
1,1-Dichlor-2,2-bis(4-chlorphenyl)ethylen	4,4'-DDE	C ₁₄ H ₈ Cl ₄	318,02	72-55-9
Aldrin	—	C ₁₂ H ₈ Cl ₆	364,91	309-00-2
Dieldrin	—	C ₁₂ H ₈ Cl ₆ O	380,91	60-57-1
Endrin ^c	—	C ₁₂ H ₈ Cl ₆ O	380,91	72-20-8
Isodrin	—	C ₁₂ H ₈ Cl ₆	364,91	465-73-6
Isobenzan (Telodrin) ^{b c d}	—	C ₉ H ₄ Cl ₈ O	411,75	297-78-9
Endosulfan I (α-Endosulfan)	—	C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₃ S	406,92	959-98-8
Endosulfan II (β-Endosulfan) ^d	—	C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₃ S	406,92	33213-65-9

Tabelle 1 (fortgesetzt)

Name	Kurz- bezeichnung	Summen- formel	Molare Masse g/mol	CAS-RN ^a
Heptachlor ^d	—	C ₁₀ H ₅ Cl ₇	373,32	76-44-8
Heptachlorepoxyd (exo) (β-Heptachlorepoxyd)		C ₁₀ H ₅ Cl ₇ O	389,32	1024-57-3
Heptachlorepoxyd (endo) (α-Heptachlorepoxyd)		C ₁₀ H ₅ Cl ₇ O	389,32	28044-83-9
Endosulfan-sulfat ^{b c d}	—	C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₄ S	422,92	1031-07-8
<i>cis</i> -Chlordan	—	C ₁₀ H ₆ Cl ₈	409,78	5103-71-9
<i>trans</i> -Chlordan	—	C ₁₀ H ₆ Cl ₈	409,78	5103-74-2
Chlorbenzole				
1,2,3-Trichlorbenzol	—	C ₆ H ₃ Cl ₃	181,45	87-61-6
1,2,4-Trichlorbenzol	—	C ₆ H ₃ Cl ₃	181,45	120-82-1
1,3,5-Trichlorbenzol	—	C ₆ H ₃ Cl ₃	181,45	108-70-3
1,2,3,4-Tetrachlorbenzol	—	C ₆ H ₂ Cl ₄	215,89	634-66-2
1,2,3,5-Tetrachlorbenzol ^{b c d}	—	C ₆ H ₂ Cl ₄	215,89	634-90-2
1,2,4,5-Tetrachlorbenzol ^{b c d}	—	C ₆ H ₂ Cl ₄	215,89	95-94-3
Pentachlorbenzol	—	C ₆ HCl ₅	250,34	608-93-5
Hexachlorbenzol	—	C ₆ Cl ₆	284,78	118-74-1
Polychlorbiphenyle				
2,4,4'-Trichlorbiphenyl	PCB 28	C ₁₂ H ₇ Cl ₃	257,54	7012-37-5
2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl	PCB 52	C ₁₂ H ₆ Cl ₄	291,99	35693-99-3
2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl	PCB 101	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	326,43	37680-73-2
2,3',4,4',5-Pentachlorbiphenyl	PCB 118	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	326,43	31508-00-6
2,2',3,4,4',5'-Hexachlorbiphenyl	PCB 138	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	360,88	35065-28-2
2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl	PCB 153	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	360,88	35065-27-1
2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl	PCB 180	C ₁₂ H ₃ Cl ₇	395,32	35065-29-3
^a CAS-RN Chemical Abstracts Services Registrier-Nummer. ^b Nicht validiert für Trinkwasser (siehe Tabelle 5). ^c Nicht validiert für Oberflächenwasser (siehe Tabelle 7). ^d Nicht validiert für Abwasser (siehe Tabelle 9).				

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 38402-51, *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 38414-20:1996-01, *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Schlamm und Sedimente (Gruppe S) — Teil 20: Bestimmung von 6 polychlorierten Biphenylen (PCB) (S 20)*

DIN EN 15308:2008-05, *Charakterisierung von Abfällen — Bestimmung ausgewählter polychlorierter Biphenyle (PCB) in festem Abfall unter Anwendung der Kapillar-Gaschromatographie mit Elektroneneinfang-Detektion oder massenspektrometrischer Detektion*

DIN EN ISO 5667-1, *Wasserbeschaffenheit — Probenahme — Teil 1: Anleitung zur Erstellung von Probenahmeprogrammen und Probenahmetechniken*

DIN EN ISO 5667-3, *Wasserbeschaffenheit — Probenahme — Teil 3: Konservierung und Handhabung von Wasserproben*

DIN EN ISO 6468:1997-02, *Wasserbeschaffenheit — Bestimmung ausgewählter Organochlorinsektizide, Polychlorbiphenyle und Chlorbenzole — Gaschromatographisches Verfahren nach Flüssig-Flüssig-Extraktion (ISO 6468:1996)*

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 Grundlage des Verfahrens

Extraktion der Verbindungen aus der Wasserprobe mittels Flüssig-Flüssig-Extraktion durch ein geeignetes Extraktionsmittel. Nach Aufkonzentrierung und gegebenenfalls Clean-up werden die im Extrakt enthaltenen Verbindungen gaschromatographisch über Kapillarsäulen getrennt und mittels Massenspektrometrie identifiziert und quantifiziert. Fließschema des Verfahrensprinzips siehe Anhang A.

4 Störungen

4.1 Störungen während der Extraktion

In Gegenwart von organischem Material, suspendierten Stoffen und Kolloiden können häufiger Schwierigkeiten auftreten. Dies wird z. B. durch schlechtere Phasentrennungen nach der Extraktion deutlich (siehe 9.3).

4.2 Störungen bei der Aufkonzentrierung

Während der Konzentrierung kann es zu Verlusten niedrig siedender Komponenten kommen. Mögliche Verluste können mittels der Wiederfindung der internen Standards regelmäßig kontrolliert werden.

4.3 Störungen bei der Gaschromatographie

Mehrere Congenere können gemeinsam innerhalb eines Peaks eluieren und können somit die Bestimmung der Zielverbindung stören. Diese Störungen können unvollständig aufgelöste Signale nach sich ziehen und in Abhängigkeit von deren Menge die Genauigkeit der analytischen Ergebnisse beeinflussen. Das Elutionsverhalten ist von der Phase und Dimensionierung der eingesetzten Kapillarsäule (7.5) abhängig.

Die chromatographische Trennung folgender Congenere kann kritisch sein:

PCB	Ballschmitter-Nr.
Trichlor	PCB 28 - PCB 31
Tetrachlor	PCB 52 - PCB 43 – PCB 69
Pentachlor	PCB 101 - PCB 113 – PCB 90
Hexachlor	PCB 153 - PCB 168 - PCB 132 PCB 138 - PCB 164 - PCB 163 - PCB 160
Heptachlor	PCB 180 - PCB 193

Bei Tetrachlorbenzolen: 1,2,3,5-Tetrachlorbenzol und 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol

Unsymmetrische Peaks und Peaks, die breiter sind als die entsprechenden Peaks der Referenzsubstanzen, deuten auf Störungen hin. Sollte eine unvollständige Auflösung auftreten, muss die Peakintegration geprüft und, falls erforderlich, korrigiert werden. Ist keine Peaktrennung möglich, ist die Summe aller im Peak vorliegenden Verbindungen anzugeben. Bei den PCB sind üblicherweise die Konzentrationen der koeluierenden Congenere im Vergleich zu denen der Ziel-Congenere gering.

Das kritische Paar PCB 28 und PCB 31 wird für die Auswahl der Kapillarsäule (7.5) verwendet. Zur Erfüllung der Mindestqualitätskriterien müssen beide Peaks mit einer Auflösung von $R = 0,5$ getrennt sein (nach DIN EN 15308, 2008-05, 6.3).

Adsorptionen/Zersetzungen einzelner Verbindungen im Injektor können auftreten. Dies gilt z. B. für 4,4'-DDT, 2,4'-DDT und Endrin. In diesem Fall ist für die Injektion die Verwendung eines Kaltaufgabesystems zu empfehlen (siehe Anhang C.3).

ANMERKUNG Auf der Ionenspur 181 können Interferenzen mit der Matrix auftreten, welche die HCH-Analytik stören könnten.

5 Bezeichnung

Bezeichnung des Verfahrens zur Bestimmung von Organochlorpestiziden, Polychlorbiphenylen und Chlorbenzolen in Wasser — Verfahren mittels Gaschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (GC-MS) nach Flüssig-Flüssig-Extraktion (F 37):

Verfahren DIN 38407 — F 37

6 Reagenzien

6.1 Allgemeines

Als Reagenzien, wenn nicht anders angegeben, solche des Reinheitsgrades „zur Analyse“ oder „zur Rückstandsanalyse“ verwenden.

6.2 Wasser, deionisiertes Wasser oder Wasser gleichen Reinheitsgrades einsetzen.

6.3 Extraktionsmittel, unpolares Lösemittel, z. B. **iso-Hexan**, C_6H_{14} , (CAS-RN 107-83-5); **Cyclohexan**, C_6H_{12} , (CAS-RN 110-82-7); **Heptan**, C_7H_{16} , (CAS-RN 142-82-5); **Pentan**, C_5H_{12} , (CAS-RN 109-66-0); **Petroleumbenzin**, Siedebereich 40 °C bis 60 °C.

6.4 Lösungsvermittler, z. B. Ethylacetat, $C_5H_{10}O_2$, (CAS-RN 141-78-6).

6.5 Diethylether, $C_4H_{10}O$, (CAS-RN 60-29-7).

6.6 Toluol, C_7H_8 , (CAS-RN 108-88-3).

6.7 iso-Octan, C_8H_{18} , (CAS-RN 540-84-1).

6.8 Isopropanol, C_3H_8O , (CAS-RN 67-63-0).

6.9 Natriumsulfat, Na_2SO_4 , wasserfrei, (CAS-RN 7757-82-6).

6.10 Natriumsulfit, Na_2SO_3 , (CAS-RN 7757-83-7).

6.11 Synthetisches Magnesium-Silicagel (Florasil® 1), (CAS-RN 1343-88-0), (0,150 mm bis 0,250 mm bzw. 0,074 mm bis 0,15 mm), zur Rückstandsanalytik, 2 h bei 600 °C gegläht.

6.12 Tetra-n-butylammoniumhydrogensulfat, TBA, $C_{16}H_{37}Na_2SO_4$ (CAS-RN 32503-27-8).

6.13 Tetra-n-butylammoniumhydrogensulfat, TBA-Reagenz.

3,39 g TBA (6.12) auf 0,01 g wägen, in einem 100-ml-Messkolben in destilliertem Wasser (6.1) lösen. Anschließend dreimal mit je 20 ml Hexan (6.2) extrahieren. Die wässrige Lösung mit etwa 25 g Natriumsulfit (6.10) sättigen.

Die Lösung ist zwei Wochen haltbar.

6.14 Quarzwolle, 2 h bei 1 100 °C ausgeglüht.

6.15 Trockenmittel für den Exsikkator, z. B. $CaCl_2$ oder Silicagel.

6.16 Schwefelsäure, $c(H_2SO_4) = 0,1 \text{ mol/l}$.

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

6.18 $^{13}C_6\alpha\text{-HCH}$, z. B. Standardlösung 100 µg/ml in Nonan.

1) Florasil® ist der Handelsname für eine künstliche, überwiegend aus wasserfreiem Magnesiumsilicat bestehende Kieselerde. Diese Angabe dient nur zur Unterrichtung der Anwender dieser Norm und bedeutet keine Anerkennung dieses genannten Produktes durch das DIN. Gleichwertige Produkte dürfen verwendet werden, wenn sie nachweisbar zu den gleichen Ergebnissen führen.

- 6.19** $^{13}\text{C}_6\gamma\text{-HCH}$, z. B. Standardlösung 100 µg/ml in Nonan.
- 6.20** $^{13}\text{C}_64,4'\text{-DDT}$, z. B. Standardlösung 100 µg/ml in Nonan.
- 6.21** $^{13}\text{C}_{12}\text{PCB 28}$, z. B. in Standardlösung mit den anderen $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten PCB, je 5 µg/ml in Nonan.
- 6.22** $^{13}\text{C}_{12}\text{PCB 52}$, z. B. in Standardlösung mit den anderen $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten PCB, je 5 µg/ml in Nonan.
- 6.23** $^{13}\text{C}_{12}\text{PCB 101}$, z. B. in Standardlösung mit den anderen $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten PCB, je 5 µg/ml in Nonan.
- 6.24** $^{13}\text{C}_{12}\text{PCB 138}$, z. B. in Standardlösung mit den anderen $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten PCB, je 5 µg/ml in Nonan.
- 6.25** $^{13}\text{C}_{12}\text{PCB 153}$, z. B. in Standardlösung mit den anderen $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten PCB, je 5 µg/ml in Nonan.
- 6.26** $^{13}\text{C}_{12}\text{PCB 180}$, z. B. in Standardlösung mit den anderen $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten PCB, je 5 µg/ml in Nonan.
- 6.27** $^{13}\text{C}_61,2,4,5\text{ Tetrachlorbenzol}$, z. B. in Standardlösung mit den anderen $^{13}\text{C}_6$ -markierten Chlorbenzolen, je 5 µg/ml in Ethylacetat.
- 6.28** $^{13}\text{C}_6\text{Pentachlorbenzol}$, z. B. in Standardlösung mit den anderen $^{13}\text{C}_6$ -markierten Chlorbenzolen, je 5 µg/ml in Ethylacetat.
- 6.29** $^{13}\text{C}_6\text{Hexachlorbenzol}$, z. B. in Standardlösung mit den anderen $^{13}\text{C}_6$ -markierten Chlorbenzolen, je 5 µg/ml in Ethylacetat.
- 6.30** $^{13}\text{C}_6\alpha\text{-Endosulfan}$, z. B. Standardlösung 100 µg/ml in Nonan.

ANMERKUNG 1 Die $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten PCB-Standards (6.21 bis 6.26) sind auch als Mischung erhältlich.

ANMERKUNG 2 Generell beachten, dass die Konzentration der internen Standards dem Kalibrierbereich angepasst ist.

- 6.31 Natriumthiosulfat**, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (CAS-RN 10102-17-7).
- 6.32 Nonan**, C_9H_{20} (CAS-RN 111-84-2).
- 6.33 Helium**, He, Reinheit 99,999 %.
- 6.34 Referenzsubstanzen jeder zu analysierenden Substanz**, Reinheit mindestens 99 %.
- 6.35 Beispiele für Stamm- und Standardlösungen** (siehe Anhang B).

6.35.1 Stammlösung I.

Die Stammlösung durch entsprechende Verdünnung der Referenzsubstanzen (6.34) in z. B. iso-Octan (6.7) oder aus zertifizierten Standardmischungen herstellen. Die Konzentration jeder einzelnen Verbindung beträgt 100 µg/ml in iso-Octan (6.7).

Die Stammlösung I ist im Kühlschrank (7.19) mindestens 12 Monate haltbar. Eine eventuelle Verdampfung des Lösemittels ist zu kontrollieren, z. B. gravimetrisch. Die Angaben der Hersteller beachten.

6.35.2 Stammlösung (1. Verdünnung in Ethylacetat).

Die Stammlösung I (6.35.1) durch eine 1:100-Verdünnung mit Lösungsvermittler (6.4) auf eine Konzentration von 1 µg/ml je Komponente bringen.

Die Verdünnung ist im Kühlschrank (7.19) mindestens sechs Monate haltbar. Eine eventuelle Verdampfung des Lösemittels kontrollieren, z. B. gravimetrisch.

6.35.3 Lösung der internen Standards.

Lösung durch entsprechende Verdünnungen der internen Standards oder Standardlösungen (6.18 bis 6.30) mit Lösungsvermittler (6.4) herstellen, je Komponente z. B. 5 µg/ml in Ethylacetat.

Die Lösungen der internen Standards sind im Kühlschrank (7.19) mindestens 12 Monate haltbar. Eine eventuelle Verdampfung des Lösemittels kontrollieren, z. B. gravimetrisch. Die Angaben der Hersteller beachten.

6.35.4 Lösung der internen Standards zur Dotierung der Wasserproben.

Lösung durch entsprechende Verdünnungen der internen Standards (6.18 bis 6.30) mit Ethylacetat (6.4) herstellen, je Komponente z. B. 200 ng/ml in Ethylacetat.

Die Lösungen der internen Standards sind im Kühlschrank (7.19) mindestens sechs Monate haltbar. Eine eventuelle Verdampfung des Lösemittels kontrollieren, z. B. gravimetrisch.

6.35.5 Mehrpunktkomponentenlösung.

Durch verschiedene Verdünnungen der 1. Verdünnung (6.35.2) mit iso-Octan (6.7) in 10-ml-Messkolben (7.16) und Zugabe einer konstanten Menge z. B. 40 µl der internen Standardlösung (6.35.3) die Kalibrierlösungen im Konzentrationsbereich von 1 ng/ml bis z. B. 160 ng/ml herstellen. Die Konzentration der internen Standards beträgt je Verdünnungsstufe 20 ng/l.

Die Lösungen sind im Kühlschrank (7.19) mindestens sechs Monate haltbar. Eine eventuelle Verdampfung des Lösemittels kontrollieren, z. B. gravimetrisch.

7 Geräte

7.1 Allgemeines.

Geräte oder Glasteile, die mit der Wasserprobe in Berührung kommen, müssen frei von den zu analysierenden Substanzen sein. Dies kann durch Reinigung der Glasgeräte (siehe 9.1) erreicht werden.

7.2 Enghals-Standflaschen mit Glasstopfen, vorzugsweise Braunglasflaschen, Nennvolumen z. B. 1 000 ml oder 2 000 ml.

7.3 Trockenschrank.

7.4 Gaschromatograph (GC) mit Kapillarsäulen, temperaturgesteuert, mit massenselektivem Detektor.

7.5 Quarzkapillarsäulen, mit nicht polarer stationärer Phase, z. B. Innendurchmesser < 0,32 mm, Länge etwa 30 m bis 60 m, Filmdicke 0,10 µm bis 0,30 µm (Phasenverhältnis > 300).

7.6 Mikroseparator, siehe DIN EN ISO 6468:1997-02, Bild C.1.

7.7 Magnetrührstäbchen, PTFE-ummantelt (PTFE = Polytetrafluorethylen).

7.8 Rührer, Magnetrührer oder Hochgeschwindigkeitsrührer.

7.9 Rotationsverdampfer oder anderes geeignetes Verdampfungssystem.

7.10 Säule zur Vorreinigung über synthetisches Magnesium-Silicagel (Florisil®), beispielsweise Länge 600 mm, Innendurchmesser 5 mm, mit Vorratsgefäß, siehe Norm DIN EN ISO 6468:1997-02, Bild F.1.

7.11 Mikroliterspritzen, Nennvolumen z. B. 10 µl, 100 µl, 250 µl, 1 000 µl.

7.12 Probenvials, für automatischen Probengeber.

7.13 Graduierte Reagenzgläser, z. B. 10 ml.

7.14 Glasfaserfilter.

7.15 Rundkolben, z. B. 100 ml.

7.16 Messkolben, Nennvolumen z. B. 10 ml, 50 ml, 100 ml.

7.17 Pasteurpipetten aus Glas.

7.18 Wasserbad.

7.19 Kühltank, Temperatur $(4 \pm 3) ^\circ\text{C}$.

8 Probenahme und Probenvorbereitung

Proben unter Berücksichtigung der Festlegungen nach DIN EN ISO 5667-1 und DIN EN ISO 5667-3 nehmen, stabilisieren und handhaben.

Die Standflaschen (7.2) nahezu vollständig mit der Probe füllen.

Dabei ein Vorspülen der Standflasche mit Probengut vermeiden, da es dadurch gegebenenfalls zu einer Anreicherung der Schwebstoffanteile in der Probe kommen kann.

Zur Probenahme Glasgeräte oder Geräte aus nicht rostendem Stahl (z. B. Schöpfbecher aus Glas) einsetzen. Kunststoffgeräte vermeiden, da durch Adsorptionseffekte Blindwerte und Minderbefunde auftreten können.

Darauf achten, dass keine störenden Substanzen in die Probe gelangen und keine Verluste an zu bestimmenden Substanzen auftreten (siehe Abschnitt 4). Die Probe nach der Probenahme innerhalb von drei Tagen extrahieren.

ANMERKUNG Gerade bei schwebstoffhaltigen Proben kann es zur Anlagerung der zu analysierenden Parameter an die Schwebstoffpartikel kommen. Hierdurch kann ein Minderbefund verursacht werden. Innerhalb von drei Tagen ist bei diesen Proben mit Verlusten > 20 % bei den folgenden Parametern zu rechnen: 2,4'-DDE, 4,4'-DDE, 2,4'-DDD, 4,4'-DDD, 2,4'-DDT, 4,4'-DDT, *cis*- und *trans*-Chlordan, PCB.

Die Extrakte im Kühltank (7.19) gelagert innerhalb von drei Monaten analysieren.

Gechlorte und/oder ozonierte Wasserproben durch Zugabe geeigneter Reduktionsmittel (z. B. 50 mg Natriumthiosulfat (6.31) je Liter Probe stabilisieren.

9 Durchführung

9.1 Vorbehandlung der Glasgeräte

Sämtliche zur Analytik verwendeten Glasgeräte z. B. in einer Spülmaschine reinigen und anschließend im Trockenschrank (7.3) bei mindestens 105 °C trocknen. Die Wirksamkeit dieser Behandlung durch Stichproben experimentell mittels Blindwertbestimmungen prüfen.

9.2 Probenvorbehandlung

Eine Probenvorbehandlung ist üblicherweise nicht notwendig, wenn der Anteil der suspendierten Stoffe unter etwa 50 mg/l Wasser liegt (siehe DIN EN ISO 6468:1997-02, 7.1). Bei einem Gehalt größer als 50 mg/l die Probe über ein Glasfaserfilter (7.14) filtrieren und das Filtrat untersuchen.

ANMERKUNG Zur Bestimmung des Gehaltes der am Schwebstoff adsorbierten Parameter ist eine separate Probenahme/Schwebstoffprobenahme und Untersuchung notwendig. Dies ist jedoch nicht Gegenstand dieser Norm.

9.3 Extraktion

- Vor der Extraktion die Probe durch kräftiges Schütteln homogenisieren.
- Eine definierte Menge des zu untersuchenden Wassers (z. B. 1 000 ml) direkt in der Standflasche (7.2) mit Schwefelsäure (6.16) oder Natriumhydroxid-Lösung (6.17) auf einen pH-Wert von 7 einstellen. (Die Menge des zu untersuchenden Wassers gravimetrisch bestimmen).
- Die Probe mit z. B. 100 µl interne Standardlösungen zur Dotierung (6.35.4) dotieren und anschließend mit 25 ml Extraktionsmittel (6.3) versetzen.
- Anschließend die Probe 10 min mithilfe des Rührers (7.8) auf höchster Stufe rühren. Darauf achten, dass der sich bildende Flüssigkeitstrichter bis zum Flaschenboden reicht und somit eine vollständige Durchmischung des Wasser/Lösemittelgemisches sichergestellt ist. Danach die Probe mindestens 5 min verschlossen stehenlassen, damit sich eine gute Phasentrennung ausbilden kann.
- Mithilfe des Mikroseparators (7.6) und einer Pasteurpipette (7.17) die organische Phase abziehen und in einen Rundkolben (7.15) überführen; dabei darauf achten, dass der erhaltene Extrakt wasserfrei ist (siehe folgende Anmerkung 1).

ANMERKUNG 1 Bei stärkeren Emulsionsbildungen oder zum Trocknen des Extraktes kann spatelspitzenweise Natriumsulfat direkt in den Mikroseparator (7.6) gegeben werden.

ANMERKUNG 2 Gerade bei feststoff- und/oder tensidhaltigen Abwasserproben kann es zu Schwierigkeiten bei der Phasentrennung kommen. Hier empfiehlt es sich, die Proben einige Stunden oder über Nacht in den Kühlschrank (7.19) zu stellen. Das Einbringen eines Glas- oder Quarzwollebausches (6.14) in das Steigrohr des Mikroseparators hat sich hierzu ebenfalls bewährt. Zwei bis drei Tropfen Ethanol können ebenfalls zur Emulsion gegeben werden.

Extraktion z. B. mithilfe des Schüttelverfahrens ist ebenfalls zulässig. Eine gute Durchmischung muss sichergestellt sein.

9.4 Aufkonzentrierung des Extraktes

- Den gewonnenen Extrakt (9.3) im Rotationsverdampfer (7.9) bei kontrolliertem Vakuum und kontrollierter Wasserbadtemperatur (z. B. Wasserbadtemperatur 40 °C, Druck 300 mbar) zuerst im Rundkolben (7.15) und anschließend im graduieren Reagenzglas (7.13) vorsichtig auf etwa 2 ml einengen.
- Dem Extrakt genau 1 ml iso-Octan (6.7) hinzufügen und anschließend auf genau 1 ml einengen. Soll ein Clean-up vorgenommen werden (siehe 9.5), so ist dem Extrakt kein iso-Octan hinzuzufügen, da ansonsten das Clean-up dadurch gestört würde (siehe Bild A.1).
- Den Extrakt in Probenvials (7.12) überführen und gaschromatographisch untersuchen.
- Die aufbereiteten Extrakte kühl und dunkel im Kühlschrank (7.19) bei 4 °C lagern.

9.5 Clean-up

Zur notwendigen Abtrennung von schwefelhaltigen und anderen störenden Verbindungen, bei stark verfärbtem Extrakt und/oder zur Fraktionierung einen kombinierten TBA-Florisil-Clean-up-Schritt vornehmen:

ANMERKUNG Gerade bei algenhaltigen Oberflächenwässern kann der Extrakt gelblich oder grünlich gefärbt sein. Dies hat in der Regel keinen Einfluss auf die gaschromatographische Analyse, sodass aus diesem Grund kein Clean-up vorgenommen werden muss.

- 2 ml des aufkonzentrierten Extraktes (9.4), ohne iso-Octan, mit 1 ml Isopropanol (6.8) und 1 ml TBA-Reagenz (6.13) versetzen und etwa 1 min schütteln.

Sollte sich der gebildete Niederschlag wieder lösen, etwa 0,5 g Natriumsulfit (6.10) so lange hinzusetzen, bis sich der Niederschlag nicht mehr löst.

- Anschließend 5 ml Wasser (6.2) hinzufügen und nochmals 2 min schütteln.
- Nach der Phasentrennung die organische Phase mithilfe einer Pasteurpipette (7.17) abziehen und auf die vorbereitete Clean-up-Säule geben.
- Zur Vorbereitung der Clean-up-Säule eine Glassäule (7.10) in der nachstehenden Reihenfolge befüllen:
 - 1) zur Fixierung der Säulenfüllung oben und unten mit ausgeglühter Quarzwolle (6.14) versehen;
 - 2) 5 mm (Füllhöhe) Natriumsulfat (6.9);
 - 3) 1,5 g Florisil® (6.11);
 - 4) 5 mm (Füllhöhe) Natriumsulfat (6.9);
 - 5) Die Säule mit 20 ml iso-Octan (6.7) vorspülen.
- Den mit TBA-Reagenz (6.13) gereinigten Extrakt mit einer Pipette quantitativ auf die mit iso-Octan behandelte Florisil-Säule geben.
- Den Extrakt im graduieren Reagenzglas (7.13) zweimal mit je 1 ml iso-Octan (6.7)/Toluol (6.6) (im Verhältnis 95:5) spülen und auf die Säule geben.
- Anschließend mit 7 ml des Gemisches iso-Octan (6.7)/Toluol (6.6) (im Verhältnis 95:5) eluieren. (Fraktion 1).

In der Fraktion 1 sind folgende Verbindungen enthalten: Trichlorbenzole, Tetrachlorbenzole, Pentachlorbenzol, Hexachlorbenzol, PCB, DDX, Drine, HCH.

- Danach 10 ml Hexan (6.3)/Diethylether (6.5) (im Verhältnis 90:10) auf die Säule (7.10) geben und eluieren (Fraktion 2).

In der Fraktion 2 sind folgende Verbindungen enthalten: β -Endosulfan, Endosulfan-sulfat.

- Beide Fraktionen (Fraktion 1 und Fraktion 2) vereinen.
- Das Eluat im Rotationsverdampfer (7.9) bei kontrolliertem Vakuum und kontrollierter Wasserbadtemperatur (9.4) auf 1 ml einengen.

ANMERKUNG 1 Bei schwach verunreinigten Extrakten kann auf den TBA-Clean-up oder auf den kompletten Clean-up verzichtet werden.

ANMERKUNG 2 Das Elutionsverhalten der unterschiedlichen Parameter während des Reinigungsschrittes (Clean-up) kann variieren und sollte nach jedem Chargenwechsel des Adsorbens geprüft werden.

Im Handel erhältliche Florisil-Kartuschen und Natriumsulfat/Florisil-Kartuschen können ebenfalls eingesetzt werden. In diesen Fällen das Elutionsverhalten prüfen.

9.6 Gaschromatographie

- Den Gaschromatographen (7.4) nach den Angaben des Herstellers optimieren.

Zur Trennung Quarzkapillarsäulen (7.5) verwenden (siehe Anhang C).

ANMERKUNG Je nach Massenspektrometer und Einstellung der Ionenspuren kann es sinnvoll sein, die Gruppe der Chlorpestizide sowie die Gruppe der PCB und Chlorbenzole in verschiedenen GC-Läufen zu untersuchen.

9.7 Kontrollmaßnahmen

9.7.1 Blindwertkontrolle

- In jeder Analysenserie mithilfe von Blindwertuntersuchungen den einwandfreien Zustand der Reagenzien und Geräte kontrollieren.
- Für die Blindwertuntersuchung Trinkwasser in der gleichen Weise wie eine Probe untersuchen.

Die Blindwerte sollten 50 % der unteren Anwendungsgrenze nicht überschreiten.

9.7.2 Kontrolle über das Gesamtverfahren

- In regelmäßigen Abständen mithilfe von Kontrolluntersuchungen den einwandfreien Zustand der Reagenzien und Geräte kontrollieren.
- Für die Kontrolluntersuchung Trinkwasser mit den zu untersuchenden Substanzen dotieren (6.35.2) und in der gleichen Weise wie eine Probe (siehe Abschnitt 9) untersuchen. Die Wiederfindung der zugesetzten Analyten bestimmen.

Die Wiederfindungsraten sollten reproduzierbar substanzspezifisch in einem Bereich zwischen 60 % und 120 % liegen.

9.8 Identifizierung einzelner Verbindungen

Einzelne Verbindungen werden in der Probe als nachgewiesen betrachtet, wenn:

- die Retentionszeit (t_R) des entsprechenden Peaks im Chromatogramm oder im Einzelmassenchromatogramm innerhalb einer Grenzabweichung von $\pm 0,1$ % und maximal ± 6 s liegt, verglichen mit den unter gleichen Bedingungen gemessenen Retentionszeiten der jeweiligen Substanz im Totalionenstromchromatogramm bzw. dem Einzelmassenchromatogramm einer Bezugslösung, und
- die vollständigen, vom Untergrund bereinigten Massenspektren der Bezugsverbindungen, mit denen an der jeweiligen Retentionszeit im Chromatogramm der Wasserprobe vorliegenden, gleichfalls untergrundbereinigten Massenspektren übereinstimmen, oder
- mindestens die charakteristischen Molekül- oder Fragment-Ionen der Bezugsverbindung (siehe Tabelle 2) von den der zu identifizierenden Verbindungen in ihren relativen Peakintensitäten um weniger als 30 % abweichen.