

DIN 38407-39



ICS 13.060.50

**Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und
Schlammuntersuchung –
Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) –
Teil 39: Bestimmung ausgewählter polycyclischer aromatischer
Kohlenwasserstoffe (PAK) – Verfahren mittels Gaschromatographie und
massenspektrometrischer Detektion (GC-MS) (F 39)**

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

Part 39: Determination of selected polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) – Method
using gas chromatography with mass spectrometric detection (GC-MS) (F 39)

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

Substances déterminables ensemble (groupe F) –

Partie 39: Détermination de hydrocarbures aromatiques polynucléaires (HAP)
sélectionnés dans l'eau – Méthode par chromatographie en phase gazeuse avec
détection par spectrométrie de masse (CG-SM) (F 39)

Gesamtumfang 36 Seiten

Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN

Inhalt

	Seite
Vorwort	4
Einleitung.....	5
1 Anwendungsbereich	6
2 Normative Verweisungen	6
3 Grundlage des Verfahrens	6
4 Störungen	9
4.1 Störungen bei der Probenahme, Lagerung und Extraktion	9
4.2 Störungen bei der Gaschromatographie und Massenspektrometrie.....	9
5 Bezeichnung	10
6 Reagenzien	10
7 Geräte.....	13
8 Probenahme	14
9 Durchführung.....	14
9.1 Allgemeines.....	14
9.2 Extraktion	14
9.3 Weitere Aufarbeitung des Extraktes	15
9.3.1 Direkte Aufarbeitung des Extrakts.....	15
9.3.2 Aufarbeitung nach Einengen des Extrakts	15
9.3.3 Extraktreinigung	16
9.4 Gaschromatographie – Massenspektrometrie	16
9.5 Blindwertmessung.....	16
9.6 Kriterien für die GC-MS-Identifizierung der Zielverbindungen	17
9.6.1 GC-MS-Kriterien	17
9.6.2 Identifizierung	18
9.6.3 Wahrscheinliches Vorkommen	18
9.6.4 Negatives Ergebnis (Abwesenheit der Zielverbindung).....	19
9.6.5 Vorschläge für die Wahl der diagnostischen Ionen	19
9.6.6 Zielverbindungen mit weniger als drei Fragmenten	19
10 Kalibrierung.....	21
10.1 Allgemeines.....	21
10.2 Kalibrierung zur Verfahrenseinführung und -validierung	23
10.3 Routinekalibrierung	24
10.4 Gültigkeitskontrolle/Justierung	24
10.5 Kalibrierung mit internem Standard	24
10.5.1 Kalibrierung mit internem Standard über das Gesamtverfahren	24
10.5.2 Kalibrierung mit internem Standard nicht über das Gesamtverfahren.....	25
10.6 Bestimmung der Wiederfindungsraten	26
10.7 Qualitätskriterien zur Messung	27
11 Angabe der Ergebnisse.....	28
12 Analysenbericht.....	28
13 Verfahrenskenndaten	28
Anhang A (informativ) Beispiele für geeignete Trennsäulen und -bedingungen	30
A.1 Kapillarsäulen	30
A.2 Gerätetechnische Aufnahmebedingungen	30
A.3 Massenspektrometrische Detektionsbedingungen	31
Anhang B (informativ) Beispielchromatogramm	32

Anhang C (informativ) Weitere, nach diesem Verfahren bestimmbare poly- und heterocyclische aromatische Kohlenwasserstoffe.....	33
Anhang D (informativ) Beispiele für interne Standards	34
Anhang E (informativ) Erläuterungen	35
Literaturhinweise	36

Bilder

Bild B.1 — Beispielchromatogramm	32
---	-----------

Tabellen

Tabelle 1 — Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe, die nach diesem Verfahren bestimmt werden können	7
Tabelle 2 — Charakteristische Massen polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe; (siehe auch Beispiel im Anhang B)	20
Tabelle 3 — Beispiel für eine Verdünnungsreihe zur Herstellung von Kalibrier- bzw. Aufstocklösungen	22
Tabelle 4 — Beispiel für die Verdünnungsreihe der internen Standards (I).....	23
Tabelle 5 — Beispiel für eine Verdünnungsreihe zur Herstellung von Kalibrierlösungen für die Verfahrenskennndaten	23
Tabelle 6 — Verfahrenskennndaten (alle Massenkonzentrationen in ng/l)	29
Tabelle A.1 — Massenfenster für Einzelmassenregistrierung.....	31
Tabelle A.2 — Übersicht Verbindungsgruppen nach Tabelle A.1	31
Tabelle C.1 — Weitere, nach diesem Verfahren bestimmbare PAK.....	33
Tabelle C.2 — Weitere wichtige Vertreter der PAK und heterocyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe, die gemeinsam auftreten können und qualitative Rückschlüsse auf die Herkunft der PAK ermöglichen.....	33
Tabelle D.1 — Beispiele für deuterierte sowie mit dem ¹³C-Isotop markierte interne Standardverbindungen	34

Vorwort

Dieses Dokument wurde vom NA 119-01-03-02-18 AK „PAK mit GC/MS“ des Arbeitsausschusses 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 ist 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 E).

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 E.

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

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) kommen als Nebenprodukte natürlicher und industrieller Verbrennungsprozesse in nahezu allen Gewässern sowohl ungelöst, an Feststoffen (Sedimente, Schwebstoffe) adsorbiert, als auch in Wasser gelöst vor.

Einzelne Verbindungen aus der Gruppe der PAK werden als karzinogen bzw. karzinogenverdächtig angesehen.

Nach der Richtlinie 98/83/EG des Rates vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch [1] wird als maximal akzeptierbare Konzentration für Benzo(a)pyren 0,01 µg/l und für die Summe der vier ausdrücklich bezeichneten PAK Benzo(b)fluoranthen, Benzo(k)fluoranthen, Benzo(ghi)perylen, Indeno(1,2,3-cd)pyren 0,1 µg/l angegeben.

Mit DIN EN ISO 17993 liegt ein Verfahren für die Bestimmung von 15 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Wasser durch HPLC mit Fluoreszenzdetektion nach Flüssig-Flüssig-Extraktion für Trink- und Oberflächenwasser vor. Bei Vergleichsverfahren hat sich gezeigt, dass das GC-MS-Verfahren nach der vorliegenden Norm vergleichbare Ergebnisse liefern kann und insbesondere bei matrixbelasteten Proben Vorteile bietet.

1 Anwendungsbereich

Das Verfahren legt die Bestimmung ausgewählter PAK (siehe Tabelle 1) in Trinkwasser-ähnlicher Matrix in Massenkonzentrationen über 0,005 µg/l (für jede einzelne Verbindung) und bei Abwasser und Oberflächenwasser über 0,01 µg/l fest. Bei höheren Gehalten von Schwebstoffen, wie beispielsweise in bestimmten Oberflächen- und Abwässern, liefert dieses Verfahren gegebenenfalls keine quantitativen Wiederfindungen von PAK. Das Verfahren kann auf andere PAK angewandt werden, vorausgesetzt, es ist für jeden Anwendungsfall validiert. Die Anwendbarkeit des Verfahrens auf weitere, in Tabelle 1 nicht genannte Verbindungen ist nicht ausgeschlossen; sie muss jedoch im Einzelfall geprüft werden. Beispiele für weitere, nach diesem Verfahren bestimmbare poly- und heterocyclische aromatische Kohlenwasserstoffe sind in den Tabellen C.1 und C.2 des Anhangs C aufgeführt.

Das Verfahren ist auch für die Untersuchung von Eluaten/wässrigen Auszügen aus Feststoffmatrices geeignet.

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 32645, *Chemische Analytik — Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen — Begriffe, Verfahren, Auswertung*

DIN 38402-51, *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (Gruppe A) — Kalibrierung von Analysenverfahren, Auswertung von Analysenergebnissen und lineare Kalibrierfunktionen für die Bestimmung von Verfahrenskenngrößen (A 51)*

DIN 38407-9, *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) — Bestimmung von Benzol und einigen Derivaten mittels Gaschromatographie (F 9)*

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: Anleitung zur Konservierung und Handhabung von Wasserproben*

DIN ISO 3696, *Wasser für analytische Zwecke — Anforderungen und Prüfungen*

3 Grundlage des Verfahrens

Die in der Probe vorhandenen PAK werden mit Hexan oder mit einem anderen geeigneten unpolaren Lösemittel, z. B. Petrolether 40/60, extrahiert. Der Extrakt wird durch Eindampfen konzentriert. Die PAK werden auf Kapillarsäulen mit geeigneten stationären Trennphasen gaschromatographisch getrennt und massenspektrometrisch identifiziert und quantifiziert.

Tabelle 1 — Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe, die nach diesem Verfahren bestimmt werden können

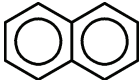
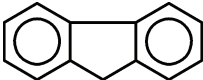
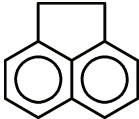
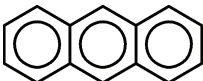
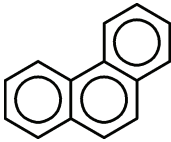
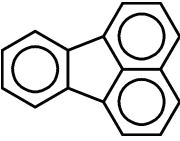
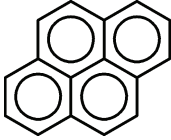
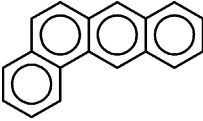
Name	Summenformel	Molare Masse g/mol	Kohlenstoff %	CAS-RN ^a	Struktur
Naphthalin	C ₁₀ H ₈	128,17	93,71	91-20-3	
Fluoren	C ₁₃ H ₁₀	166,22	93,94	86-73-7	
Acenaphthylen	C ₁₂ H ₈	152,19	94,70	208-96-8	
Acenaphthen	C ₁₂ H ₁₀	154,21	93,46	83-32-9	
Anthracen	C ₁₄ H ₁₀	178,23	94,34	120-12-7	
Phenanthren	C ₁₄ H ₁₀	178,23	94,34	85-01-8	
Fluoranthen	C ₁₆ H ₁₀	202,26	95,02	206-44-0	
Pyren	C ₁₆ H ₁₀	202,26	95,02	129-00-0	
Benzo(ah)anthracen	C ₁₈ H ₁₂	228,29	94,70	56-55-3	

Tabelle 1 (fortgesetzt)

Name	Summen- formel	Molare Masse g/mol	Kohlenstoff %	CAS-RN ^a	Struktur
Chrysen	C ₁₈ H ₁₂	228,29	94,70	218-01-9	
Benzo(b)fluoranth ^b	C ₂₀ H ₁₂	252,32	95,21	205-99-2	
Benzo(k)fluoranth ^b	C ₂₀ H ₁₂	252,32	95,21	207-08-9	
Benzo(a)pyren ^b	C ₂₀ H ₁₂	252,32	95,21	050-32-8	
Indeno(1,2,3-cd)pyren ^b	C ₂₂ H ₁₂	276,34	95,62	193-39-5	
Dibenzo(ah)anthracen	C ₂₂ H ₁₄	278,35	94,93	53-70-3	
Benzo(ghi)perylene ^b	C ₂₂ H ₁₂	276,34	95,62	191-24-2	

ANMERKUNG Weitere Verbindungen, die nach diesem Verfahren ebenfalls bestimmt werden können, siehe Anhang C.

a CAS-RN Chemical Abstracts Services Registrier-Nummer.

b Verbindungen, die in der Richtlinie 98/83/EG genannt sind.

4 Störungen

4.1 Störungen bei der Probenahme, Lagerung und Extraktion

Die Probenbehälter müssen aus Materialien bestehen (bevorzugt Glas oder nichtrostender Stahl), die die Probe während des Kontakts nicht verändern. Kunststoffe oder andere organische Materialien müssen während der Probennahme, Probenlagerung oder Extraktion weitestgehend ausgeschlossen werden.

Beim Einsatz automatischer Probenahmegeräte Silicon- oder Gummimaterialien für die Schläuche/Rohre vermeiden bzw. diese so kurz wie möglich vorsehen. Sammelleitungen vor der Probenahme mit dem Probenwasser vorspülen.

Bei der Probenahme aus Grundwassermessstellen können die Pumpsysteme durch Adsorption Verluste und durch Desorption des Materials Kontaminationen verursachen. Wenn bekannt ist, dass Messstellen stark belastet sind, diese zuletzt beproben. Die Bereitstellung mehrerer Pumpen-/Schlauchsysteme für unterschiedliche Konzentrationsbereiche hat sich bewährt. Durch Führen von Probenahmeprotokollen sicherstellen, dass eine Verschleppung von Verbindungen in nachfolgend abgepumpte Proben zweifelsfrei zurückverfolgt werden kann.

ANMERKUNG Die Kontaminationsfreiheit eines Pumpen-/Schlauchsystems kann zum Beispiel dadurch dokumentiert werden, dass vor dem erneuten Einsatz des Systems eine unbelastete Grundwassermessstelle beprobt und das Wasser analysiert wird.

Größere Anteile von ungelösten Stoffen (Feststoffphase, Partikel, Bodensatz, Tröpfchen, Leichtstoffphase, Schwebstoffe) können zu Mehr- oder Minderbefunden führen. In diesem Fall muss vorher die fachliche Entscheidung entsprechend der Aufgabenstellung zur Festlegung der weiteren Bearbeitung getroffen werden.

Proben mit Bodensatz sind nicht für die Extraktion im Scheidetrichter geeignet.

In belasteten Wässern können Konzentrationen von PAK oberhalb deren Löslichkeit in Wasser auftreten, verursacht entweder durch Partikel bzw. partikuläre Verteilung oder gelöst durch lipophile Kompartimente oder Tenside (Mizellenbildung!).

Oberflächenaktive Substanzen können bei der Extraktion zu Emulsionsbildung führen und die Phasentrennung stören.

Die Blindwertfreiheit aller eingesetzten Materialien/Gefäße muss regelmäßig kontrolliert werden (siehe auch 9.5 Blindwertmessung). Blindwerte dürfen nur dann vom Ergebnis abgezogen werden, wenn sie annähernd konstant sind.

Bei geringen Konzentrationen kann der aus der Umgebungsluft stammende Eintrag von z. B. Naphthalin aus Autoabgasen sein. Umgekehrt können bei der Handhabung, insbesondere bei der Extrakteinengung Verluste an Naphthalin auftreten.

4.2 Störungen bei der Gaschromatographie und Massenspektrometrie

Substanzen, die ähnliche Retentionszeiten und ähnliche Massen wie die PAK aufweisen, können bei der Bestimmung zu Überlagerungen führen. Diese Überlagerungen können zu nicht aufgelösten Signalen führen und können – abhängig von ihrer Intensität – die Genauigkeit und Richtigkeit des Analysenbefunds beeinträchtigen.

Das Vorhandensein einer gesuchten Verbindung kann durch zufällige Massengleichheit von Ionen einer Störsubstanz vorgetäuscht sein. Bei ausschließlicher Registrierung mit der SIM-Technik wird dies nur dann erkannt, wenn gleichzeitig das Verhältnis der charakteristischen Massen deutlich gestört wird. Bei einigen PAK fehlen ausreichende zusätzliche charakteristische Massen bzw. befriedigende Intensitäten.

Allgemein kann es bei massiver Überlagerung durch Begleitsubstanzen (beispielsweise Mineralölbestandteilen) zu Retentionszeitverschiebungen kommen. Dies kann zu falsch positiven/negativen Messwerten führen.

Die Anwesenheit störender Verbindungen kann durch die Aufnahme ganzer Massenspektren nachgewiesen werden. Gegebenenfalls können diese Störungen durch Trennung auf einer anderen Trennsäule umgangen werden.

5 Bezeichnung

Bezeichnung des Verfahrens zur Bestimmung ausgewählter polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK) mittels Gaschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (GC-MS) (F 39):

Verfahren DIN 38407 — F 39

6 Reagenzien

6.1 Allgemeines

Für die Analyse sollten soweit möglich nur Reagenzien bekannter Reinheit, wie „zur Rückstandsanalyse“ oder „für die Gaschromatographie“ verwendet werden.

6.2 Wasser der Qualität 1 nach DIN ISO 3696 oder Wasser vergleichbaren Reinheitsgrades, auf Blindwertfreiheit geprüft.

6.3 Salzsäure, $c(\text{HCl}) = 9,5 \text{ mol/l}$ (30 % Massenanteil).

6.4 Schwefelsäure, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 17,7 \text{ mol/l}$ (95 % Massenanteil).

6.5 Kupfersulfat-Pentahydrat, $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$.

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

6.7 Lösemittel zur Herstellung von Standardlösungen, für die Extraktion und Extraktreinigung, z. B. *n*-Hexan (C_6H_{14}), Isohexan, Heptan (C_7H_{16}), Petrolether (40/60), Dichlormethan (CH_2Cl_2), Toluol (C_7H_8).

ANMERKUNG Dichlormethan enthält oft Stabilisatoren, z. B. Ethanol oder Pentan, die die Elutionskraft des Eluenten beeinflussen können. Fehlt der Stabilisator oder wird er entfernt, ist mit der Bildung von Radikalen zu rechnen, die zu Minderbefunden einzelner PAK führen können. Die Anwesenheit von Chlorwasserstoff weist auf Radikale hin und kann nach Ausschütteln von Dichlormethan mit Wasser und durch Messung des pH-Wertes nachgewiesen werden.

6.8 Lösemittel zur Herstellung von Aufstocklösungen, Aceton ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), Acetonitril (CH_3CN), Methanol (CH_3OH).

6.9 Natriumsulfat, Na_2SO_4 , wasserfrei.

6.10 Stickstoff, Reinheit 5.0, zum Einengen der Extrakte.

6.11 Helium, Reinheit 5.0, als Betriebsgas für die Gaschromatographie.

6.12 Bezugssubstanzen (siehe z. B. Tabelle 1) und **interne Standardsubstanzen** (siehe z. B. Tabelle D.1).

Als interne Standardverbindungen Substanzen mit ähnlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften (Kondensationsgrad, chromatographisches Verhalten, Extrahierbarkeit, und Detektoranzeige) wie die zu analysierenden Verbindungen wählen. Die Verwendung mehrerer interner Standards (mindestens drei) ist notwendig.

Sie dürfen nicht in der natürlichen Probe enthalten sein und/oder Überlagerungen in der GC-MS-Bestimmung verursachen und sollten nicht selbst durch Matrixbestandteile überlagert werden.

PAK, die als interne Standards einsetzbar sind, siehe Anhang D, Tabelle D.1.

6.13 Silicagel, mittlere Korngröße etwa 40 µm.

6.14 Molekularsieb, Porendurchmesser 0,4 nm, Perlform.

6.15 Einzelsubstanz-Stammlösungen

Lösungen der einzelnen Substanzen (siehe Tabelle 1) bzw. der internen Standardverbindungen (siehe Tabelle D.1) in einem geeigneten Lösemittel, z. B. Hexan (6.7), wie folgt herstellen (Massenkonzentration, siehe Tabellen 3 und 4). Die reinen Bezugssubstanzen in einem Messkolben wägen, in einem geeigneten Lösemittel (6.7) auflösen und mit dem gleichen Lösemittel bis zur Marke auffüllen.

Vorzugsweise zertifizierte Bezugslösungen verwenden.

6.16 Multikomponenten-Stammlösungen

Aus den Einzelsubstanz-Stammlösungen (6.15) Multikomponenten-Stammlösungen herstellen.

ANMERKUNG Es können auch handelsüblich erhältliche (vorzugsweise zertifizierte) kombinierte Lösungen einiger oder aller Bezugssubstanzen (siehe Tabelle 1) in geeigneten Massenkonzentrationen der jeweiligen Einzelsubstanz, verwendet werden.

Die Lösungen sind, bei Raumtemperatur im Dunkeln und gegen Verdunstung geschützt gelagert, mindestens ein Jahr haltbar.

Die Stabilität der Standardlösungen regelmäßig kontrollieren. Hierzu unabhängige Kontrolllösungen im Labor verfügbar halten.

6.17 Kalibrier- und Aufstocklösungen

6.17.1 Allgemeines

Zur Prüfung der Messgeräte, Ermittlung von Wiederfindungsraten aus der Extraktion, zur Herstellung von wässrigen Bezugslösungen und zur Aufstockung der Proben sind unterschiedliche Kalibrier- und Aufstocklösungen erforderlich.

Bei der Herstellung von Verdünnungen darf der einzelne Verdünnungsschritt das Verhältnis 1:100 nicht überschreiten.

Die Lösungen sind, bei Raumtemperatur im Dunkeln und gegen Verdunstung geschützt gelagert, mindestens sechs Monate haltbar.

Die Stabilität der Kalibrier- und Aufstocklösungen regelmäßig durch Messung prüfen; diese Prüfung der Massenkonzentration ist nur durch Vergleich mit einer unabhängig hergestellten Kalibrierlösung möglich.