

DIN 38407-41



ICS 13.060.50

**Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und
Schlammuntersuchung –
Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) –
Teil 41: Bestimmung ausgewählter leichtflüchtiger organischer
Verbindungen in Wasser – Verfahren mittels Gaschromatographie und
Massenspektrometrie (GC-MS) nach
Headspace-Festphasenmikroextraktion (HS-SPME) (F 41)**

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

Part 41: Determination of selected easily volatile organic compounds in water – Method
using gas chromatography (GC-MS) after headspace solid-phase micro extraction
(HS-SPME) (F 41)

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

Substances déterminables ensemble (groupe F) –

Partie 41: Dosage de composés hautement volatiles organiques sélectionnés – Méthode
par chromatographie gazeuse (GC-MS) après microextraction espace de tête en phase
solide (ET-SPME) (F 41)

Gesamtumfang 32 Seiten

Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN

Inhalt

	Seite
Vorwort	4
Einleitung.....	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen	7
3 Grundlage des Verfahrens	7
4 Störungen	7
4.1 Probenahme	7
4.2 Extraktion	7
4.3 Gaschromatographie und Massenspektrometrie.....	8
5 Bezeichnung.....	9
6 Reagenzien	9
7 Geräte.....	11
8 Probenahme und Probenvorbereitung.....	12
9 Durchführung.....	12
9.1 Probenvorbereitung und Extraktion	12
9.2 Gaschromatographie.....	13
9.3 Identifizierung einzelner Verbindungen mittels Massenspektrometrie (GC-MS)	13
9.4 Blindwertmessungen	14
10 Kalibrierung.....	15
10.1 Allgemeines.....	15
10.2 Kalibrierung mit internem Standard über das Gesamtverfahren	15
11 Berechnung der Ergebnisse.....	16
12 Angabe der Ergebnisse.....	17
13 Analysenbericht.....	17
14 Verfahrenskenndaten	18
Anhang A (informativ) Beispiele für SPME-Fasern.....	21
Anhang B (informativ) Beispiele für GC-Kapillarsäulen.....	22
Anhang C (informativ) Beispiele für interne Standards	23
Anhang D (informativ) Beispiele für gaschromatographische Bedingungen und Chromatogramme der Stoffe nach Tabelle 1	24
D.1 Gaschromatographische Bedingungen für die Chromatogramme in Bild D.1	24
D.2 Gaschromatographische Bedingungen für das Chromatogramm in Bild D.2	28
Anhang E (informativ) Allgemeine Information zu SPME.....	30
Anhang F (informativ) Erläuterungen.....	31
Literaturhinweise	32

Bilder

Bild D.1 — Beispielchromatogramme 1	25
Bild D.2 — Beispielchromatogramm 2	29

Tabellen

Tabelle 1 — Leichtflüchtige organische Verbindungen, deren Bestimmung nach diesem Verfahren erprobt wurde	6
Tabelle 2 — Beispiele ausgewählter Qualifier-Ionen zur massenspektrometrischen Identifizierung und Quantifizierung	14
Tabelle 3 — Bedeutung der Indizes	15
Tabelle 4 — Verfahrenskennndaten für Trinkwasser, aufgestockt	18
Tabelle 5 — Verfahrenskennndaten für Grundwasser, aufgestockt	19
Tabelle 6 — Verfahrenskennndaten für Oberflächenwasser, aufgestockt	20
Tabelle A.1 — Beispiele für geeignete SPME-Fasern	21
Tabelle B.1 — Beispiele für geeignete GC-Kapillarsäulen	22
Tabelle C.1 — Beispiele für interne Standards, deren Verwendung in diesem Verfahren erprobt wurde	23

Vorwort

Dieses Dokument wurde vom Arbeitskreis NA 119-01-03-02-05 AK „Pflanzenbehandlungsmittel und leichtflüchtige Verbindungen, SPME-GC-Verfahren 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. 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 F).

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 F.

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 leichtflüchtigen organischen Verbindungen in Wässern stehen verschiedene Verfahren zur Verfügung (siehe Anhang F und Literaturhinweise [1] und [2]). In dieser Norm wird ein gaschromatographisches Verfahren mit massenspektrometrischer Detektion (GC-MS) nach Headspace--Festphasenmikroextraktion (HS-SPME) zur Bestimmung von leichtflüchtigen organischen Verbindungen beschrieben (siehe Tabelle 1).

1 Anwendungsbereich

Diese Norm legt ein Verfahren für die Bestimmung von ausgewählten leichtflüchtigen organischen Stoffen wie z. B. leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen (LHKW) einschließlich Trihalogenmethanen (THM) sowie Benzininhaltsstoffen (BETX, Methyl-*tert*-butylether (MTBE) und Ethyl-*tert*-butylether (ETBE) fest (siehe Tabelle 1). Das Verfahren ermöglicht die Bestimmung der Stoffe in Trink-, Grund- und Oberflächenwasser mittels Gaschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (GC-MS) nach Extraktion der zu untersuchenden Stoffe mittels Headspace-Festphasenmikroextraktion (HS-SPME). In Abhängigkeit von der Matrix kann von einem Arbeitsbereich oberhalb von 0,01 µg/l bis 100 µg/l ausgegangen werden. Die Bestimmungen werden mit kleinen Probenvolumina (z. B. 10 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 — Leichtflüchtige organische Verbindungen,
deren Bestimmung nach diesem Verfahren erprobt wurde**

Name	Summenformel	CAS-RN ^a	Molare Masse g/mol	Dichte kg/l
Benzol	C ₆ H ₆	71-43-2	78,12	0,88
Bromdichlormethan	CHBrCl ₂	75-27-4	163,83	1,98
Dibromchlormethan	CHBr ₂ Cl	124-48-1	208,34	2,45
1,2-Dichlorethan	C ₂ H ₄ Cl ₂	107-06-2	98,96	1,25
1,1-Dichlorethen	C ₂ H ₂ Cl ₂	75-35-4	96,95	1,21
<i>cis</i> -1,2-Dichlorethen	C ₂ H ₂ Cl ₂	156-59-2	96,94	1,28
<i>trans</i> -1,2-Dichlorethen	C ₂ H ₂ Cl ₂	156-60-5	96,94	1,26
Dichlormethan	CH ₂ Cl ₂	75-09-2	84,93	1,33
1,1-Dimethylpropyl- methylether, <i>tert</i> -Amylmethylether (TAME)	C ₆ H ₁₄ O	994-05-8	102,17	0,76
Ethylbenzol	C ₈ H ₁₀	100-41-4	106,17	0,86
Ethyl- <i>tert</i> -butylether (ETBE)	C ₆ H ₁₄ O	637-92-3	102,17	0,73
Geosmin	C ₁₂ H ₂₂ O	16423-19-1	182,3	0,985
2-Methylisoborneol	C ₁₁ H ₂₀ O	2371-42-8	168,28	0,968
Methyl- <i>tert</i> -butylether (MTBE)	C ₅ H ₁₂ O	1634-04-4	88,15	0,74
Tetrachlorethen	C ₂ Cl ₄	127-18-4	165,83	1,62
Tetrachlormethan	CCl ₄	56-23-5	153,82	1,59
Toluol	C ₇ H ₈	108-88-3	92,14	0,87
Tribrommethan (Bromoform)	CHBr ₃	75-25-2	252,75	2,89
1,1,1-Trichlorethan	C ₂ H ₃ Cl ₃	71-55-6	133,4	1,34
Trichlorethen	C ₂ HCl ₃	79-01-6	131,39	1,46
Trichlormethan (Chloroform)	CHCl ₃	67-66-3	119,38	1,47
Vinylchlorid	C ₂ H ₃ Cl	75-01-4	62,5	1,88
m-Xylol	C ₈ H ₁₀	108-38-3	106,17	0,86
o-Xylol	C ₈ H ₁₀	95-47-6	106,17	0,88
p-Xylol	C ₈ H ₁₀	106-42-3	106,17	0,86
^a CAS-RN Chemical Abstracts Services Registrier-Nummer.				

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 38402-12, *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 38402-15, *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 4796-2, *Laborgeräte aus Glas — Flaschen — Teil 2: Flaschen mit konischem Hals*

DIN EN ISO 648, *Laborgeräte aus Glas — Vollpipetten*

DIN ISO 5667-5, *Wasserbeschaffenheit — Probenahme — Teil 5: Anleitung zur Probenahme von Trinkwasser aus Aufbereitungsanlagen und Rohrnetzsystemen*

3 Grundlage des Verfahrens

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

4 Störungen

4.1 Probenahme

Um Störungen zu vermeiden, Proben unter Berücksichtigung der Festlegungen nach DIN 38402-12, DIN 38402-13, DIN 38402-15 sowie nach DIN ISO 5667-5 nehmen.

4.2 Extraktion

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 E). Dies beeinträchtigt — abgesehen von einer daraus resultierenden etwaigen höheren Nachweisgrenze einzelner Stoffe — prinzipiell nicht deren Eignung.

Nicht ausreichend konditionierte Fasern führen häufig zu niedrigeren Extraktionsausbeuten (siehe Anhang E) und schlecht reproduzierbaren Ergebnissen; daher neue Fasern nach Abschnitt 9 durch Ausheizen vorkonditionieren. Auch gebrauchte Fasern müssen vor der erneuten Verwendung konditioniert werden. Hierzu zwei Probengefäßen, die nur Wasser (6.2) enthalten, an den Anfang einer Probensequenz stellen und vor der ersten Probe abarbeiten.

Die Leistungsfähigkeit der verwendeten Fasern kann im Laufe einer langen Probenreihe geringfügig abnehmen. Daher regelmäßig Bezugslösungen (siehe 6.8.4) innerhalb der Probenreihe vermessen. Die Faser kann solange verwendet werden, wie mit dem Verfahren die erforderliche Empfindlichkeit für die zu untersuchenden Stoffe erreicht wird. In Abhängigkeit von der zu untersuchenden Matrix kann von einer Haltbarkeit der Faser für die Bearbeitung von mehr als 500 Proben ausgegangen werden.

Die Zugabe von Natriumchlorid zur Probe führt für die meisten Stoffe aus Tabelle 1 zu einer Verbesserung der Extraktionsausbeute. Es wird eine Salzzugabe nahe der Sättigung empfohlen. Ein exaktes Einhalten der Salzzugabe bei allen Proben einer Kalibrierreihe und/oder Probenserie ist notwendig.

In der Metallkanüle des Faserhalters können nach längerem Betrieb Salzabscheidungen auftreten. Mit Verkrustungen durch stärkere Salzabscheidungen muss immer gerechnet werden, wenn die Metallkanüle des Faserhalters versehentlich in die Wasserprobe eintaucht. Hierdurch kann es in Folge zu Beschädigungen der Faser und des Injektor-Liners kommen. Daher die Eintauchtiefe der Metallkanüle in das Gefäß genau einstellen. Die Kanüle bei sichtbaren Salzabscheidungen mit Wasser (6.2) spülen, um Salzverkrustungen zu lösen.

Für den automatischen Betrieb sollten Probengefäße verwendet werden, deren Kappen mit dünnen Septen (z. B. 0,9 mm bis 1,3 mm) ausgerüstet sind, um beim Einstechen der Metallkanüle in das Septum mechanische Störungen zu vermeiden.

ANMERKUNG Beim Betrieb mit Automaten, die eine Kreisbewegung der Metallkanüle (und der exponierten Faser) während der Extraktion durchführen, sollten immer dünne Septen verwendet werden. Andernfalls kann es während der Extraktion zu einer Beschädigung der Metallkanüle und der Faser kommen.

Um die Präzision und Richtigkeit der Messergebnisse sicherzustellen, Extraktionszeiten bei der Probenmessung bzw. bei der Messung von Bezugslösungen konstant halten (z. B. 10 min). Daher vorzugsweise für den SPME-Einsatz geeignete automatische Probengeber einsetzen.

Die Extraktion einiger in Tabelle 1 genannter Stoffe nach dem in Abschnitt 9 beschriebenen Verfahren ist temperaturabhängig. Ein exaktes Einhalten der Extraktionstemperatur (z. B. 40 °C) ist daher für alle Proben einer Probenserie notwendig. Häufig werden bei höheren Temperaturen etwas höhere Extraktionsausbeuten erhalten. Die Temperatur für die Extraktion sollte jedoch 40 °C nicht wesentlich überschreiten, um die bei höheren Temperaturen einsetzende Desorption von Analyten gering zu halten und Kondensatbildung an der Faser zu vermeiden.

4.3 Gaschromatographie und Massenspektrometrie

Zur Beseitigung von Störungen, die zum Beispiel durch das Injektionssystem oder durch unzureichende Trennung hervorgerufen werden, Fachleute einschalten und die Herstellerinformationen in den Gerätehandbüchern beachten. Die Leistungsfähigkeit und Stabilität des Analysensystems regelmäßig (z. B. durch Messung von Bezugslösungen bekannter Zusammensetzung) prüfen.

Injektor-Liner mit möglichst geringem Innendurchmesser (z. B. 1,00 mm) verwenden, um eine Fokussierung der besonders früh eluierenden Stoffe (z. B. Vinylchlorid) auf der Säule zu ermöglichen.

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

Bei der Verwendung von Injektoren mit Septum vorzugsweise SPME-Kanülen mit möglichst kleinem Durchmesser verwenden (z. B. 24-Gauge-Kanülen), um das Septum zu schonen. Die Faser sollte vor dem Durchstechen eines Septums mindestens 1 mm weit in die Kanüle eingezogen werden, um einen Faserbruch zu vermeiden. Möglichst angestochene Septen verwenden. Werden septumlose Injektoren eingesetzt sind vorzugsweise SPME-Kanülen mit einem größeren Durchmesser (z. B. 23-Gauge-Kanülen) zu verwenden, da sie stabiler sind und sich besser abdichten lassen (siehe 7.14).

5 Bezeichnung

Bezeichnung des Verfahrens zur Bestimmung ausgewählter leichtflüchtiger organischer Verbindungen in Wasser — Verfahren mittels Gaschromatographie und Massenspektrometrie (GC-MS) nach Headspace-Festphasenmikroextraktion (HS-SPME) (F 41):

Verfahren DIN 38407 — F 41

6 Reagenzien

6.1 Allgemeines

Der Gehalt der Reagenzien an Verunreinigungen, die zum Blindwert beitragen, muss im Vergleich zu der zu bestimmenden Analytkonzentration vernachlässigbar klein sein. Den Blindwert regelmäßig, und vor allem bei Verwendung einer neuen Charge, prüfen (9.4). Als Reagenzien werden, soweit erhältlich, solche des Reinheitsgrades „zur Analyse“ oder „zur Rückstandsanalyse“ verwendet.

6.2 Wasser, ohne störende Blindwerte. Die Beschaffenheit des Wassers muss geprüft werden.

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

6.4 Natriumchlorid, NaCl.

6.5 Lösemittel, zur Herstellung von Stammlösungen und als Lösungsvermittler in wässrigen Bezugslösungen, z. B. Methanol, CH₃OH, oder Propylencarbonat, C₄H₆O₃.

6.6 Natriumthiosulfat-Pentahydrat, Na₂S₂O₃ · 5 H₂O.

6.7 Interner Standard, Beispiele für geeignete interne Standards sind nachfolgend gegeben. Weitere Informationen werden im Anhang C gegeben.

BEISPIELE	MTBE-D3 (<i>tert</i> -Butylmethyl-D3-ether)
	Toluol-D8
	1,2-Dichlorbenzol-D4
	2-Brom-1-chlorpropan
	Fluorbenzol

Stammlösungen der internen Standards auf die gleiche Weise wie die der Referenzsubstanzen herstellen (6.8.2) oder im Handel erhältliche zertifizierte Lösungen einzelner Stoffe (z. B. in Methanol) verwenden. Durch weiteres Verdünnen der Stammlösungen mit Lösemittel (siehe 6.5) Dotierlösungen zur Probendotierung (9.1) herstellen.

6.8 Herstellung der Bezugslösungen

6.8.1 Referenzsubstanzen

Referenzsubstanzen (nach Tabelle 1) mit definiertem Gehalt zur Herstellung von wässrigen Bezugslösungen für die Kalibrierung über das Gesamtverfahren (siehe 10.2).

6.8.2 Stammlösungen der Referenzsubstanzen

- Z. B. in einem 100-ml-Messkolben Methanol oder Propylencarbonat (6.5) bis fast zur Marke vorlegen. Mit einer Mikroliterspritze (7.9) je 50 µl bis 300 µl einer Referenzsubstanz unter die Flüssigkeitsoberfläche hinzugeben und mit Lösemittel bis zur Marke auffüllen. Den Messkolben mit einem Glasschliffstopfen verschließen und die Lösung vorsichtig schütteln. Die entsprechende Konzentration der zugesetzten Substanz unter Einbeziehung der Dichte aus Tabelle 1 berechnen.

ANMERKUNG Alternativ darf die Konzentration durch Auswiegen errechnet werden. Hierzu die Gewichtszunahme ermitteln, die sich durch die Zugabe der Referenzsubstanz mit der Mikroliterspritze ergibt (z. B. für Geosmin und 2-Methylisoborneol sowie die internen Standards).

- Die Lösungen bei höchstens 6 °C lichtgeschützt aufbewahren.

Die Lösungen sind 12 Monate haltbar.

6.8.3 Multikomponenten-Stammlösung der Referenzsubstanzen

- Z. B. in einem 100-ml-Messkolben Methanol oder Propylencarbonat (6.5) bis fast zur Marke vorlegen. Mit einer Mikroliterspritze (7.9) je 50 µl bis 300 µl der benötigten Stammlösungen der jeweiligen Einzelstoffe (Referenzsubstanzen nach 6.8.2) sowie internen Standards (6.7) unter die Flüssigkeitsoberfläche hinzugeben und mit Lösemittel bis zur Marke auffüllen. Den Messkolben mit einem Glasschliffstopfen verschließen und die Lösung vorsichtig schütteln.

ANMERKUNG Alternativ können z. B. im Handel erhältliche zertifizierte Stammlösungen einzelner (bzw. Gemische mehrerer) Referenzsubstanzen in Methanol zur Herstellung von Multikomponenten-Stammlösungen verwendet werden.

- 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 Magnetührstäbchen zugeben.
- Gefäß auf einen Magnetrührer (7.10) stellen und Gerät einschalten.
- Mit einer Mikroliterspritze (7.9) z. B. 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. Alle wässrigen Multikomponenten-Bezugslösungen für die Mehrpunkt-Kalibrierung sollten jeweils die gleiche Menge der verwendeten internen Standards enthalten.
- Die dotierten wässrigen Lösungen nicht verdünnen.
- Das Dotiervolumen stets konstant halten.

ANMERKUNG Es wird empfohlen, ein kleines Dotiervolumen (z. B. 10 µl bis 20 µl in 100 ml Wasser) zu verwenden, um Störungen des Adsorptionsprozesses der zu untersuchenden Stoffe nach Tabelle 1 durch den verwendeten Lösungsvermittler so gering wie möglich zu halten.

- Die wässrigen Bezugslösungen bis zum Gebrauch bei Temperaturen zwischen 1 °C und 6 °C lichtgeschützt aufbewahren.

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