

DIN 38407-43

ICS 13.060.50

**Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und
Schlammuntersuchung –
Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) –
Teil 43: Bestimmung ausgewählter leichtflüchtiger organischer
Verbindungen in Wasser –
Verfahren mittels Gaschromatographie und Massenspektrometrie nach
statischer Headspacetechnik (HS-GC-MS) (F 43)**

German standard methods for the examination of water, waste water and sludge –
Jointly determinable substances (group F) –
Part 43: Determination of selected easily volatile organic compounds in water –
Method using gas chromatography and mass spectrometry by static headspace technique
(HS-GC-MS) (F 43)

Méthodes normalisées allemandes pour l'analyse des eaux, des eaux résiduaires et des
boues –
Substances déterminables ensemble (groupe F) –
Partie 43: Dosage de composés hautement volatiles organiques sélectionnés –
Méthode par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse par
la technique de l'espace de tête statique (ET-GC-MS) (F 43)

Gesamtumfang 30 Seiten

DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW)

Inhalt

	Seite
Vorwort	3
Einleitung.....	5
1 Anwendungsbereich	6
2 Normative Verweisungen	8
3 Grundlage des Verfahrens	8
4 Störungen	8
4.1 Allgemeines	8
4.2 Störungen im Labor	8
4.3 Störungen durch die Matrix	9
4.4 Störungen im Dampfraum	9
4.5 Störungen bei der Gaschromatographie und Massenspektrometrie	9
5 Bezeichnung.....	9
6 Reagenzien	9
7 Geräte.....	11
8 Probenahme	11
9 Durchführung	12
9.1 Probenvorbereitung.....	12
9.2 Gaschromatographie.....	12
9.3 Kontrollmaßnahmen	12
9.3.1 Blindwertkontrolle	12
9.3.2 Kontrolle über das Gesamtverfahren	12
9.4 Identifizierung einzelner Verbindungen	13
9.4.1 Allgemeines	13
9.4.2 Identifizierung einzelner Verbindungen mit massenspektrometrischem Detektor	13
10 Kalibrierung	15
10.1 Allgemeines	15
10.2 Kalibrierung mit internem Standard	16
11 Auswertung	17
12 Angabe des Ergebnisses	17
13 Analysenbericht	18
14 Verfahrenskenndaten	18
Annex A (informativ) Beispiel für GC-Säule, Headspace-Vial und Septum.....	19
Annex B (informativ) Beispiele für interne Standards	20
Annex C (informativ) Beispiel für Headspace und gaschromatographische Bedingungen	21
C.1 Headspace-Bedingungen.....	21
C.2 GC-Bedingungen	21
Annex D (informativ) Verfahrenskenndaten	22
Literaturhinweise	30

Vorwort

Dieses Dokument wurde vom Arbeitskreis NA 119-01-03-02-01 AK „Leichtflüchtige Verbindungen“ des Arbeitsausschusses NA 119-01-03 AA „Wasseruntersuchung“ im DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW) erarbeitet.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. Das DIN ist 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 DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW) und von der Wasserchemischen Gesellschaft – eine Fachgruppe in der Gesellschaft Deutscher Chemiker – gemeinsam erarbeitete Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung:

Bestimmung ausgewählter leichtflüchtiger organischer Verbindungen in Wasser — Verfahren mittels Gaschromatographie und Massenspektrometrie nach statischer Headspacetechnik (HS-GC-MS) (F 43).

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 Stoffkenngößen (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: 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.

Einleitung

Zur Bestimmung von leichtflüchtigen organischen Verbindungen in Wässern stehen verschiedene Verfahren zur Verfügung. In dieser Norm wird ein gaschromatographisches Verfahren mit massenspektrometrischer Detektion (GC-MS) zur Bestimmung von leichtflüchtigen organischen Verbindungen mittels statischer Headspacetechnik (HS) beschrieben.

1 Anwendungsbereich

Diese Norm legt ein Verfahren für die Bestimmung von ausgewählten leichtflüchtigen organischen Verbindungen in Wasser (siehe Tabelle 1) fest. Hierbei handelt es sich z. B. um leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe (LHKW) sowie um Benzininhaltsstoffe (BTXE, TAME, MTBE und ETBE).

Das Verfahren ist anwendbar auf die Bestimmung von leichtflüchtigen organischen Verbindungen (siehe Tabelle 1) in Trink-, Grund-, Oberflächenwasser und Abwasser in Massenkonzentrationen oberhalb 0,1 µg/l. Der untere Anwendungsbereich ist von der individuellen Verbindung, der Höhe des Blindwerts und der Matrix abhängig.

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

Tabelle 1 — Leichtflüchtige organische Verbindungen

Name (Trivialname)	Summenformel	CAS-RN ^a	EG-Nr. ^b	Molare Masse g/mol
Dichlormethan	CH ₂ Cl ₂	75-09-2	200-838-9	84,93
Trichlormethan (Chloroform)	CHCl ₃	67-66-3	200-663-8	119,38
1,1,1-Trichlorethan	C ₂ H ₃ Cl ₃	71-55-6	200-756-3	133,40
Tetrachlormethan (Tetrachlorkohlenstoff)	CCl ₄	56-23-5	200-262-8	153,82
Trichlorethen	C ₂ HCl ₃	79-01-6	201-167-4	131,39
1,1,2-Trichlorethan	C ₂ H ₃ Cl ₃	79-00-5	201-166-9	131,40
Tetrachlorethen	C ₂ Cl ₄	127-18-4	204-825-9	165,84
1,1-Dichlorethan	C ₂ H ₄ Cl ₂	75-34-3	200-863-5	98,96
1,1-Dichlorethen	C ₂ H ₂ Cl ₂	75-35-4	200-864-0	96,94
1,2-Dichlorethan	C ₂ H ₄ Cl ₂	107-06-2	203-458-1	98,96
1,2-Dichlorpropan	C ₃ H ₆ Cl ₂	78-87-5	201-152-2	112,99
2,3-Dichlorpropen	C ₃ H ₄ Cl ₂	78-88-6	201-153-8	110,97
Hexachlorethan	C ₂ Cl ₆	67-72-1	200-666-4	236,74
1,1,2-Trichlortrifluorethan	C ₂ Cl ₃ F ₃	76-13-1	200-936-1	187,38
2-Chlor-1,3-butadien (Chloropren)	C ₄ H ₅ Cl	126-99-8	204-818-0	88,54
Hexachlorbutadien	C ₄ Cl ₆	87-68-3	201-765-5	260,76
1,2-Dibromethan	C ₂ H ₄ Br ₂	106-93-4	203-444-5	187,86
1,2-Dichlorbenzol	C ₆ H ₄ Cl ₂	95-50-1	202-425-9	147,00
1,3-Dichlorbenzol	C ₆ H ₄ Cl ₂	541-73-1	208-792-1	147,00
1,4-Dichlorbenzol	C ₆ H ₄ Cl ₂	106-46-7	203-400-5	147,00
1,2,3-Trichlorbenzol	C ₆ H ₃ Cl ₃	87-61-6	201-757-1	181,45
1,2,4-Trichlorbenzol	C ₆ H ₃ Cl ₃	120-82-1	204-428-0	181,45
1,3,5-Trichlorbenzol	C ₆ H ₃ Cl ₃	108-70-3	203-608-6	181,45

Tabelle 1 (fortgesetzt)

Name (Trivialname)	Summenformel	CAS-RN ^a	EG-Nr. ^b	Molare Masse g/mol
Vinylchlorid ^c (Monochlorethen)	C ₂ H ₃ Cl	75-01-4	200-831-0	62,49
Allylchlorid ^c (3-Chlorpropen)	C ₃ H ₅ Cl	107-05-1	203-457-6	76,53
<i>cis</i> -1,2-Dichlorethen	C ₂ H ₂ Cl ₂	156-59-2	205-859-7	96,94
<i>trans</i> -1,2-Dichlorethen	C ₂ H ₂ Cl ₂	156-60-5	205-860-2	96,94
<i>cis</i> -1,3-Dichlorpropen	C ₃ H ₄ Cl ₂	10061-01-5	233-195-8	110,97
<i>trans</i> -1,3-Dichlorpropen	C ₃ H ₄ Cl ₂	10061-02-6	602-030-00-5 ^e	110,97
Benzol	C ₆ H ₆	71-43-2	200-753-7	78,11
Toluol	C ₇ H ₈	108-88-3	203-625-9	92,14
Ethylbenzol	C ₈ H ₁₀	100-41-4	202-849-4	106,17
<i>o</i> -Xylol	C ₈ H ₁₀	95-47-6	202-422-2	106,17
<i>m</i> -Xylol ^d	C ₈ H ₁₀	108-38-3	203-576-3	106,17
<i>p</i> -Xylol ^d	C ₈ H ₁₀	106-42-3	203-396-5	106,17
Vinylbenzol (Styrol)	C ₈ H ₈	100-42-5	202-851-5	104,15
Chlorbenzol	C ₆ H ₅ Cl	108-90-7	203-628-5	112,56
2-Chlortoluol	C ₇ H ₇ Cl	95-49-8	202-424-3	126,58
3-Chlortoluol	C ₇ H ₇ Cl	108-41-8	203-580-5	126,58
4-Chlortoluol	C ₇ H ₇ Cl	106-43-4	203-397-0	126,58
Isopropylbenzol (Cumol)	C ₉ H ₁₂	98-82-8	202-704-5	120,19
<i>n</i> -Propylbenzol	C ₉ H ₁₂	103-65-1	203-132-9	120,19
Methyl- <i>tert</i> -butylether (MTBE)	C ₅ H ₁₂ O	1634-04-4	216-653-1	88,15
Ethyl- <i>tert</i> -butylether (ETBE)	C ₆ H ₁₄ O	637-92-3	211-309-7	102,17
1,1,1,2-Tetrachlorethan	C ₂ H ₂ Cl ₄	630-20-6	211-135-1	167,85
1,2,4-Trimethylbenzol	C ₉ H ₁₂	95-63-6	202-436-9	120,19
1,3,5-Trimethylbenzol	C ₉ H ₁₂	108-67-8	203-604-4	120,19
Bromdichlormethan	CHBrCl ₂	75-27-4	200-856-7	163,83
Tribrommethan	CHBr ₃	75-25-2	200-854-6	252,73
Dibromchlormethan	CHBr ₂ Cl	124-48-1	204-704-0	208,28
Naphthalin	C ₁₀ H ₈	91-20-3	202-049-5	128,17
Dichlordiisopropylether	C ₆ H ₁₂ Cl ₂ O	108-60-1	203-598-3	171,06
Biphenyl	C ₁₂ H ₁₀	92-52-4	202-163-5	154,21
1,1-Dimethylpropyl- methylether, <i>tert</i> -Amylmethylether (TAME)	C ₆ H ₁₄ O	994-05-8	213-611-4	102,17

Tabelle 1 (fortgesetzt)

- | | |
|---|--|
| a | CAS-RN Chemical Abstracts Services Registrier-Nummer. |
| b | Quelle: Gestis Stoffdatenbank. |
| c | Verbindungen sind nicht langzeitstabil. |
| d | Verbindungen können koeluiieren. |
| e | Quelle: Gefahrstoff DB Uni Hamburg. |

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 38402-11, *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (Gruppe A) — Teil 11: Probenahme von Abwasser (A 11)*

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

3 Grundlage des Verfahrens

Ein definiertes Volumen einer unfiltrierten Wasserprobe wird in einem Headspace-Vial gasdicht verschlossen und erwärmt. Nachdem sich ein Gleichgewicht zwischen den im Wasser gelösten leichtflüchtigen organischen Verbindungen und den im Gasraum über dem Wasserspiegel befindlichen eingestellt hat, wird ein definiertes Gasvolumen aus der Gasphase entnommen und gaschromatographisch untersucht.

4 Störungen

4.1 Allgemeines

Sollte eine Probe in mehreren flüssigen Phasen vorliegen, so ist ein anderes Verfahren anzuwenden.

4.2 Störungen im Labor

Einige der in Tabelle 1 genannten leichtflüchtigen organischen Verbindungen werden häufig in Laboratorien als Lösemittel verwendet. Lösemitteldämpfe in der Laborluft können zu Mehrbefunden bei der Analyse führen. Daher sind regelmäßige Blindwertuntersuchungen unabdingbar (9.3.1).

4.3 Störungen durch die Matrix

Matrixeffekte, die zu unterschiedlichen Wiederfindungen in Proben im Vergleich zu Kalibrierstandards führen, können durch gezielte Salzzugabe verringert werden. Weiterhin kann durch Salzzugabe eine Steigerung der Empfindlichkeit erzielt werden. Die Verwendung von Natriumsulfat oder Natriumchlorid hat sich bewährt. Störungen können jedoch in Abhängigkeit des verwendeten Salzes auftreten (z. B. Reaktion von Brommethan mit Natriumchlorid zu Chlormethan).

4.4 Störungen im Dampfraum

Während der Gleichgewichtseinstellung bei z. B. 80 °C können sich einige Verbindungen zersetzen. Beispielsweise zerfällt 1,1,2,2-Tetrachlorethan zu Trichlorethen. Sollte 1,1,2,2-Tetrachlorethan in der Probe anwesend sein, kann es zu Mehrbefunden von Trichlorethen kommen.

4.5 Störungen bei der 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.

5 Bezeichnung

Bezeichnung des Verfahrens zur Bestimmung ausgewählter leichtflüchtiger organischer Verbindungen in Wasser — Verfahren mittels Gaschromatographie und Massenspektrometrie nach statischer Headspace-technik (HS-GC-MS) (F 43):

Verfahren DIN 38407 — F 43

6 Reagenzien

6.1 Allgemeines.

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

6.2 Wasser, blindwertfrei.

6.3 Betriebsgase für die Gaschromatographie und Massenspektrometrie hoher Reinheit und nach den Angaben des Geräteherstellers, z. B. Helium, Reinheit mindestens 99,996 %.

6.4 Salze, z. B. Natriumsulfat, Na_2SO_4 , Natriumchlorid, NaCl .

6.5 Lösemittel, zur Herstellung von Stammlösungen und als Lösungsvermittler in wässrigen Bezugslösungen, z. B. Methanol, CH_3OH , oder Dimethylformamid (DMF), $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$.

6.6 Referenzverbindungen, jede zu analysierende Verbindung in definierter Reinheit.

6.7 Interner Standard, Beispiele für geeignete interne Standards siehe Anhang B.