

DIN 38407-44



ICS 13.060.50

**Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung –
Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) –
Teil 44: Bestimmung ausgewählter heterocyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (NSO-Heterocyclen) in Wasser – Verfahren mittels Gaschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (GS/MS) nach Fest-Flüssig-Extraktion (SPE) (F 44)**

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

Part 44: Determination of selected heterocyclic aromatic hydrocarbons (NSO heterocycles) in water – Method using gas chromatography and mass spectrometry (GC/MS) after solid-phase extraction (SPE) (F 44)

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

Substances déterminables ensemble (groupe F) –

Partie 44: Détermination des hydrocarbures hétérocycliques aromatiques sélectionnés (ONS hétérocycles) dans l'eau – Méthode par la chromatographie en phase gazeuse et la spectrométrie de masse (GC/MS) après l'extraction en phase solide (SPE) (F 44)

Gesamtumfang 38 Seiten

DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW)

Inhalt

	Seite
Vorwort	4
Einleitung	5
1 Anwendungsbereich	6
2 Normative Verweisungen	10
3 Begriffe	11
4 Grundlage des Verfahrens	11
5 Störungen	11
5.1 Allgemeines	11
5.2 Störungen bei der Probenvorbereitung	11
5.3 Störungen bei der Gaschromatographie und Massenspektrometrie	12
6 Bezeichnung	12
7 Reagenzien	13
8 Geräte	15
9 Probenahme	15
10 Durchführung	16
10.1 Allgemeines	16
10.2 Extraktion	16
10.3 Gaschromatographie-Massenspektrometrie	16
10.4 Blindwertmessung	17
11 Kalibrierung	18
11.1 Allgemeines	18
11.2 Kalibrierung zur Verfahrenseinführung	19
11.3 Routinekalibrierung	19
11.4 Gültigkeitskontrolle der Kalibrierung	19
11.5 Bestimmung der Wiederfindungsraten	20
12 Auswertung	21
12.1 Allgemeines	21
12.2 Berechnung der Einzelergebnisse	21
12.3 Qualitätssicherung	22
13 Angabe der Ergebnisse	23
14 Analysenbericht	23
15 Verfahrenskenndaten	23
Anhang A (informativ) Verfahrenskenndaten	24
Anhang B (informativ) Beispiele für Sorbentien, Elutionsbedingungen und Wiederfindungen	28
Anhang C (informativ) Beispiele für interne Standards	29
Anhang D (informativ) Beispiele für gaschromatographische Bedingungen	30
Anhang E (informativ) Detektion bei der Verwendung von GC-MS/MS	34

Anhang F (informativ) Bestimmung von ausgewählten Transformationsprodukten mittels	
GC-MS nach Derivatisierung	35
F.1 Allgemeines	35
F.2 Durchführung	35
F.3 Chromatographische Bedingungen für die Chromatogramme in Bild F.1	35
Literaturhinweise.....	38

Vorwort

Dieses Dokument wurde vom Arbeitskreis NA 119-01-03-02-20 AK „Analytik NSO-Heterozyklen“ 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. 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 – Fachgruppe in der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh) – gemeinsam erarbeitete Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung:

Bestimmung ausgewählter heterocyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (NSO-Heterocyclen) in Wasser - Verfahren mittels Gaschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (GC-MS) nach Fest-Flüssig-Extraktion (SPE) (F 44).

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: Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin), Auskunft.

Einleitung

Bei der Gruppe der NSO-Heterocyclen handelt es sich um aromatische Kohlenwasserstoffe, bei denen zumindest ein Kohlenstoffatom durch ein Stickstoff-, Schwefel- oder Sauerstoffatom substituiert ist. NSO-Heterocyclen liegen häufig vergesellschaftet mit polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) vor und können im Besonderen im Grundwasser teerbelasteter Altlastenstandorte (z. B. ehemalige Kokereien oder Gaswerke, teerölverarbeitende Betriebe) in hohen Konzentrationen nachgewiesen werden. In Abhängigkeit von der jeweiligen Nutzungshistorie des Altlastenstandortes kann die Zusammensetzung dabei deutlich variieren. Als weitere Quellen sind Verbrennungsprozesse und Kläranlagen bekannt. Diese Norm beschreibt die Bestimmung von ausgewählten NSO-Heterocyclen mittels Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie nach Festphasenanreicherung.

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 für die Bestimmung von gelösten mehrkernigen NSO-Heterocyclen in Grund- und Oberflächenwässern fest. Die untere Anwendungsgrenze beträgt 0,1 µg/l. Niedrigere Bestimmungsgrenzen können in gering belasteten Proben nur bedingt durch Anreicherung größerer Volumina (höchstens 1 l) erreicht werden.

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

Die Anwendbarkeit des Verfahrens auf weitere, nicht in Tabelle 1 genannte Substanzen oder andere Wasserarten ist nicht ausgeschlossen, sie muss jedoch im Einzelfall geprüft und validiert werden.

ANMERKUNG 1 Eine Bestimmung von Isochinolin mittels dieser Norm ist möglich. Die Wiederfindungsraten sind jedoch auf Grund der Besonderheiten bei der Anreicherung mittels SPE und der Gaschromatographie dieser Substanz kritisch.

ANMERKUNG 2 Eine Bestimmung von Indol mittels dieser Norm ist analytisch möglich. Erfahrungsgemäß kann Indol in Wasserproben schnellen Transformationsprozessen unterliegen. Derzeit ist keine allgemeine Konservierungsmöglichkeit bekannt.

Tabelle 1 — Mit diesem Verfahren bestimmbare NSO-Heterocyclen

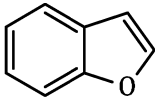
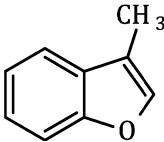
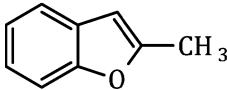
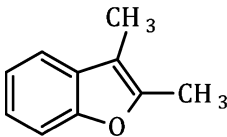
Substanz	CAS-RN ^a EG-Nr. ^b	Strukturformel	Summenformel	Molare Masse g/mol
Benzofuran Benzo[<i>b</i>]furan 1-Oxainden Cumaron	271-89-6 205-982-6		C ₈ H ₆ O	118,14
3-Methylbenzofuran	21535-97-7 244-427-2		C ₉ H ₈ O	132,16
2-Methylbenzofuran	4265-25-2 224-249-1		C ₉ H ₈ O	132,16
2,3-Dimethylbenzofuran	3782-00-1 223-245-7		C ₁₀ H ₁₀ O	146,19

Tabelle 1 (fortgesetzt)

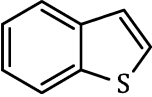
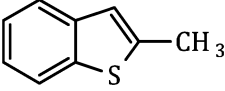
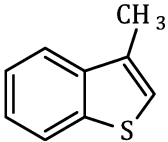
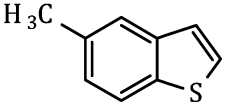
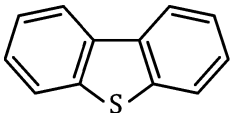
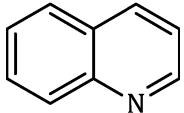
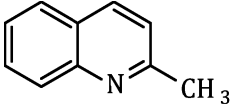
Substanz	CAS-RN ^a EG-Nr. ^b	Strukturformel	Summenformel	Molare Masse g/mol
Benzothiophen Benzo[<i>b</i>]thiophen 1-Thiainden	95-15-8 202-395-7		C_8H_6S	134,2
2-Methylbenzothiophen	1195-14-8 214-792-2		C_9H_8S	148,22
3-Methylbenzothiophen	1455-18-1 215-934-6		C_9H_8S	148,22
5-Methylbenzothiophen	14315-14-1 238-256-2		C_9H_8S	148,22
Dibenzothiophen Dibenzo[<i>b,d</i>]thiophen Diphenylensulfid	132-65-0 205-072-9		$C_{12}H_8S$	184,26
Chinolin Benzo[<i>b</i>]pyridin 1-Azanaphthalin Leucolin, Quinolein	91-22-5 202-051-6		C_9H_7N	129,16
2-Methylchinolin Chinaldin	91-63-4 202-085-1		$C_{10}H_9N$	143,19

Tabelle 1 (fortgesetzt)

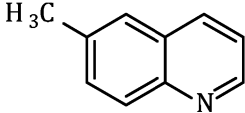
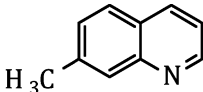
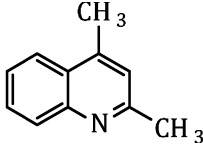
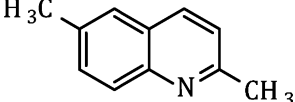
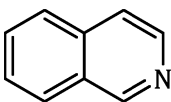
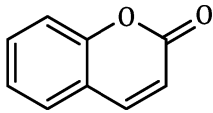
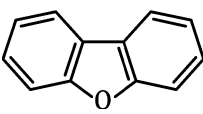
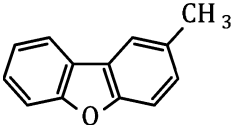
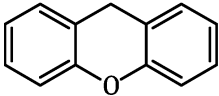
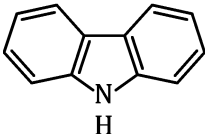
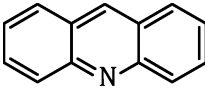
Substanz	CAS-RN ^a EG-Nr. ^b	Strukturformel	Summenformel	Molare Masse g/mol
6-Methylchinolin	91-62-3 202-084-6		C ₁₀ H ₉ N	143,19
7-Methylchinolin	612-60-2 210-316-2		C ₁₀ H ₉ N	143,19
2,4-Dimethylchinolin	1198-37-4 214-832-9		C ₁₁ H ₁₁ N	157,22
2,6-Dimethylchinolin	877-43-0 212-891-5		C ₁₁ H ₁₁ N	157,22
Isochinolin	119-65-3 204-341-8		C ₉ H ₇ N	129,16
Cumarin 2H-1-Benzopyran-2-on Chromen-2-on 2-Hydroxyzimtsäurelacton	91-64-5 202-086-7		C ₉ H ₆ O ₂	146,14
Dibenzofuran Dibenzo[b,d]furan Diphenylenoxid	132-64-9 205-071-3		C ₁₂ H ₈ O	168,19

Tabelle 1 (fortgesetzt)

Substanz	CAS-RN ^a EG-Nr. ^b	Strukturformel	Summenformel	Molare Masse g/mol
2-Methyldibenzofuran	7320-51-6 230-789-9		C ₁₃ H ₁₀ O	182,22
Xanthen Dibenzo[<i>b,e</i>]pyran 10 <i>H</i> -9-Oxaanthracen	92-83-1 202-194-4		C ₁₃ H ₁₀ O	182,22
Carbazol Dibenzo[<i>b,d</i>]pyrrol 9-Azafluoren Diphenylenimin	86-74-8 201-696-0		C ₁₂ H ₉ N	167,21
Acridin Dibenzo[<i>b,e</i>]pyridin Benzo[<i>b</i>]chinolin 9- oder 10-Azaanthracen	260-94-6 205-971-6		C ₁₃ H ₉ N	179,22
^a CAS-RN: Chemical Abstracts System Registration Number ^b EG-Nr.: Nummer im EG-Verzeichnis [1]				

Einkernige NSO-Heterocyclen (z. B. Furan) können grundsätzlich analog zu DIN EN ISO 22155 [2] mittels Headspace-GC-MS gemessen werden. Die Anwendbarkeit muss jedoch im Einzelfall geprüft und validiert werden.

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 19528, *Elution von Feststoffen — Perkulationsverfahren zur gemeinsamen Untersuchung des Elutionsverhaltens von anorganischen und organischen Stoffen*

DIN 19529, *Elution von Feststoffen — Schüttelverfahren zur Untersuchung des Elutionsverhaltens von anorganischen und organischen Stoffen mit einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 2 l/kg*

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

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) — Teil 13: Probenahme aus Grundwasserleitern (A 13)*

DIN 38402-51, *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (Gruppe A) — Teil 51: Kalibrierung von Analysenverfahren — Lineare Kalibrierfunktion (A 51)*

DIN EN ISO 1042, *Laborgeräte aus Glas — Messkolben*

DIN EN ISO 5667-6, *Wasserbeschaffenheit — Probenahme — Teil 6: Anleitung zur Probenahme aus Fließgewässern*

DIN EN ISO 22892, *Bodenbeschaffenheit — Anleitungen für die Identifizierung von Zielverbindungen durch Gaschromatographie und Massenspektrometrie*

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

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

DIN ISO 8466-2, *Wasserbeschaffenheit — Kalibrierung und Auswertung analytischer Verfahren und Beurteilung von Verfahrenskennwerten — Teil 2: Kalibrierstrategie für nichtlineare Kalibrierfunktionen zweiten Grades*

2002/657/EGEntsch, Entscheidung der Kommission vom 12. August 2002 zur Umsetzung der Richtlinie 96/23/EG des Rates betreffend die Durchführung von Analysemethoden und die Auswertung von Ergebnissen

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die Begriffe nach DIN 32645 und DIN 38402-51 sowie der folgende Begriff.

3.1

NSO-Heterocyclen

zyklische organische Verbindungen, deren Ringgerüst neben Kohlenstoffatomen mindestens ein Atom der chemischen Elemente Stickstoff (N), Schwefel (S) oder Sauerstoff (O) enthält

Anmerkung 1 zum Begriff Aromatische Heterocyclen werden auch kurz als Heteroaromaten bezeichnet. Analog zu den polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) kommen auch die heteroatomhaltigen Abkömmlinge als ein- oder mehrkernige Systeme vor.

Anmerkung 2 zum Begriff Diese Verbindungen, speziell die stickstoffhaltigen Verbindungen, unterscheiden sich in ihrem chemisch-physikalischen Verhalten deutlich von den rein kohlenstoffhaltigen PAK.

4 Grundlage des Verfahrens

Die Substanzen werden durch Festphasenextraktion (SPE) an einem polymerbasierten Trägermaterial aus der partikelfreien Wasserprobe angereichert und mit einem geeigneten organischen Lösemittel eluiert. Die Identifizierung und quantitative Bestimmung erfolgt durch Gaschromatographie gekoppelt mit massenspektrometrischer Detektion (GC-MS) unter Verwendung geeigneter Kapillarsäulen. Die Verwendung von tandemmassenspektrometrischer Detektion wird empfohlen (GC-MS/MS).

Andere Extraktionsverfahren dürfen angewendet werden, wenn die Gleichwertigkeit mit diesem Verfahren nachgewiesen wurde.

ANMERKUNG Ist die Untersuchung der Gesamtwasserprobe im Sinne der Europäischen Wasserrahmenrichtlinie [3] vorzunehmen, so wird empfohlen, die Probe mittels Festphasenextraktion mit SPE-Scheiben zu extrahieren, wenn die Gleichwertigkeit zu diesem Verfahren nachgewiesen wurde.

5 Störungen

5.1 Allgemeines

Auf Blindwertfreiheit und Eignung aller eingesetzten Gefäße, Materialien und Reagenzien ist zu achten.

5.2 Störungen bei der Probenvorbereitung

Die Nichtbeachtung des in der Norm vorgegebenen pH-Bereichs zur Festphasenextraktion kann zu Minderbefunden durch Verluste speziell der stickstoffhaltigen Heterocyclen führen.

Alle im Handel erhältlichen Festphasenmaterialien auf Polymerbasis können herstellungsbedingt in ihren Adsorptionseigenschaften schwanken bzw. Verunreinigungen enthalten, die das Verfahren stören. Die Wiederfindungsrate der Analyten kann daher schwanken und muss geprüft werden.

Die Wiederfindungsrate einzelner Verbindungen kann in Abhängigkeit von Konzentration und Matrixbeschaffenheit der Probe schwanken. Ebenso können weitere in der Probe gelöste organische Kontaminanten die Extraktion stören. Die Mitführung der internen Standards über das Gesamtverfahren ist daher notwendig.

Analyten in Proben mit hohem Schwebstoffanteil oder Bodensatz werden durch dieses Verfahren nicht repräsentativ erfasst, da nach einer durchgeführten Klärung nur der gelöste Anteil der heterocyclischen Kontaminanten berücksichtigt wird. In solchen Fällen muss anhand der entsprechenden Fragestellung eine Festlegung zur weiteren Bearbeitung der Probe getroffen werden.

Organische Phasen in Wasserproben müssen abgetrennt werden, da sie zu einer Störung der Festphasenextraktion führen.

Restfeuchte kann die Mobilisierung der Analyten (insbesondere der N-Heterocyclen) bei der Elution vom Festphasenmaterial stören. Es ist daher auf eine ausreichende Trocknung des Festphasenmaterials nach der Probenaufgabe zu achten. Die Wasserfreiheit des Elutionsmittels ist sicherzustellen.

Großvolumige Anreicherung (> 1 l) bzw. starkes Nachwaschen der SPE-Kartusche kann zu Verlusten durch Durchbrechen sehr wasserlöslicher Analyten (z. B. Cumarin) führen.

5.3 Störungen bei der Gaschromatographie und Massenspektrometrie

Kontaminanten mit ähnlichen Retentionszeiten und gleichen Massenfragmenten wie die zu vermessenden NSO-Heterocyclen können bei der Bestimmung zu Signalüberlagerungen und damit zu Überbefunden führen.

Alkylierte NSO-Heterocyclen können in hoher Anzahl an isomeren Formen auftreten. Mit Koelutionen solcher isomerer Formen ist daher stets zu rechnen. Bei Koelution kann es zu Überbefunden durch Isomerenüberlagerung kommen.

ANMERKUNG Bekannte kritische Signalpaare sind 6-/7-Methylchinolin bzw. 2-/3-Methylbenzofuran. Bei diesen beiden Paaren kann auf Grund der gleichen Ionisierungsausbeute und Fragmentierungsmuster die Konzentration jeweils als Summe angegeben werden.

Chinolin-D7 kann bei der Verwendung als interner Standard in typischen teerbelasteten Proben durch koeluierende Substanzen z. B. 2,3,6-Trimethylphenol gestört werden (gemeinsames Massenfragment $m/z = 136$). Die Wiederfindung des entsprechenden Massenfragments von Chinolin-D7 kann daher durch diese Störung bei realen Proben erhöht sein. Die Verwendung der Komponente zur internen Standardisierung muss in solchen Fällen geprüft bzw. ein anderes Massenfragment (z. B. $m/z = 108$) zur Auswertung herangezogen werden. Ein drittes Massenfragment muss hierbei zur Absicherung der Identifizierung zur Verfügung stehen (z. B. $m/z = 134$). Des Weiteren kann eine Verdünnung der Probe zur Minimierung der Störung führen.

In den typischen teerbelasteten Proben ist mit hohen Gehalten an PAK und sonstigen Kohlenwasserstoffen zu rechnen. Diese können die Bestimmung, neben der angesprochenen Koelution, auch durch die Beeinträchtigung des Gerätezustands, speziell des Injektionssystems und der Trennsäule, beeinflussen. Durch die vergleichsweise hohe Polarität der stickstoffhaltigen Heterocyclen führen Verschmutzungen des Messsystems schnell zu Peak tailing. Die Signalform der Analyten ist regelmäßig zu prüfen. Mit einer entsprechend angepassten Gerätewartung ist eine Signalform sicherzustellen, die die sichere Quantifizierung der Signale erlaubt.

6 Bezeichnung

Bestimmung ausgewählter heterocyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (NSO-Heterocyclen) in Wasser — Verfahren mittels Gaschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (GC-MS) nach Fest-Flüssig-Extraktion (SPE) (F 44):

Verfahren DIN 38407 — F 44