

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung

Gemeinsam erfaßbare Stoffgruppen (Gruppe F)Bestimmung von Benzol und einigen Derivaten mittels
Gaschromatographie (F 9)**DIN**
38 407
Teil 9

German standard methods for the examination of water, waste water and sludge; jointly determinable substances (group F); determination of benzene and some derivatives by gas chromatography (F 9)

Méthodes normalisées allemandes pour l'analyse des eaux, des eaux résiduaires et des boues; substances déterminables ensemble (groupe F); dosage du benzène et quelques dérivées avec la chromatographie gazeuse (F 9)

Diese Norm wurde gemeinsam mit der Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker aufgestellt (siehe Erläuterungen).

Es ist erforderlich, bei den Untersuchungen nach dieser Norm Fachleute oder Facheinrichtungen einzuschalten.

Bei Anwendung der Norm ist im Einzelfall je nach Aufgabenstellung zu prüfen, ob und inwieweit die Festlegung von zusätzlichen Randbedingungen erforderlich ist.

1 Allgemeine Angaben

In dieser Norm werden zwei Verfahren zur Probenvorbereitung angegeben, die Dampfdruckanalyse (siehe Abschnitt 3) und die Extraktion (siehe Abschnitt 4). Welches Verfahren im Einzelfall anzuwenden ist, hängt von der Problemstellung und der apparativen Ausrüstung ab; die Entscheidung ist vom Analytiker zu treffen. In jedem Fall muß die Art der Probenvorbereitung mit dem Ergebnis angegeben werden.

2 Anwendungsbereich

Nach diesem Verfahren können Benzol, Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Chlorbenzol und 1,4-Dichlorbenzol in Wasser und Abwasser im Konzentrationsbereich ab 5 µg/l bestimmt werden¹⁾²⁾. Zur Bestimmung dieser Verbindungen in höheren Konzentrationen siehe Abschnitt 4.7.1.

Weitere Derivate und andere unpolare Verbindungen im gleichen Siedebereich können nach diesem Verfahren ebenfalls untersucht werden; jedoch muß die Anwendbarkeit des Verfahrens im Einzelfall überprüft werden.

¹⁾ Siehe Tabellen 10 bis 12

²⁾ Niedrigere Bestimmungsgrenzen lassen sich gegebenenfalls mit der dynamischen Dampfdruckanalyse (Purge and Trap, Closed Loop Stripping) erzielen.

Fortsetzung Seite 2 bis 36

Normenausschuß Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.

Jede Art der Vervielfältigung, auch auszugsweise, nur mit Genehmigung des DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin, gestattet.

3 Gaschromatographische Bestimmung von Benzol und einigen Derivaten durch Dampfraumanalyse

3.1 Grundlage des Verfahrens

Ein definiertes Volumen der unfiltrierten Wasserprobe wird in einer mit einem Septum verschlossenen, gasdichten Flasche auf z.B. 80°C erwärmt. Dabei stellt sich nach einer bestimmten Zeit ein Verteilungsgleichgewicht der in Wasser gelösten Aromaten zwischen Gasphase und flüssiger Phase ein. Aus dem Dampfraum wird ein Aliquot entnommen, in einen Gaschromatographen überführt und analysiert. Benzol und einige Derivate werden auf 2 Kapillarsäulen unterschiedlicher Polarität (z. B. Simultanteilung [1]) und mittels Flammenionisation detektiert und bestimmt.

3.2 Störungen

Durch Verdampfen oder Ausblasen können bei der Probenahme, dem Proben-transport, der -lagerung und der -vorbereitung Verluste an Benzol und seinen Derivaten auftreten. Aromaten in der Umgebungsluft können die Wasserproben und das Wasser für Blindversuche kontaminieren. Daraus ergeben sich Mehrbefunde bzw. höhere Bestimmungsgrenzen (siehe Abschnitt 3.7.6). Um Verluste durch Sorption oder Einschleppen durch Desorption weitgehend auszuschließen, sollte die Wasserprobe nicht mit Kunststoffteilen in Berührung kommen.

Störungen durch suspendierte Partikel oder Emulgatoren sind bei der Dampf-raumanalyse erfahrungsgemäß geringer als bei dem Extraktionsverfahren. Höhere Gehalte an Lösemitteln beeinträchtigen das Verteilungsgleichgewicht im Dampfraum. Eine zweite flüssige Phase in der Wasserprobe schließt die Anwendung der Dampfraumanalyse aus. In diesem Fall beschränkt sich die Untersuchung auf die wäßrige Phase; dabei kann der Anteil der nichtwäßrigen Phase nach DIN 38 409 Teil 19 bestimmt werden.

Zur Beseitigung von Störungen des gaschromatographischen Systems wird auf das Handbuch des Geräteherstellers verwiesen.

Die gaschromatographische Bestimmung von Benzol und einigen Derivaten kann durch Überlagerung mit anderen Kohlenwasserstoffen gestört werden, besonders, wenn die Probe Mineralölbestandteile (z. B. Vergaserkraftstoffe) enthält³⁾.

Weichen die Meßergebnisse einer gesuchten Substanz aus den beiden Chromatogrammen stark voneinander ab (siehe Abschnitte 3.7.4 und 3.9), so ist die Bestimmung mit einer weiteren Trennphase (siehe Tabelle 1) oder einer selektiven Detektion (siehe Abschnitt 3.7.4) durchzuführen.

3.3 Bezeichnung

Bezeichnung des Verfahrens zur Bestimmung von Benzol und einigen Derivaten mittels Gaschromatographie (F 9) durch Dampfraumanalyse (1):

Verfahren DIN 38 407 — F 9-1

³⁾ Die Gefahr der Säulenüberladung ist zu berücksichtigen.

3.4 Geräte

- Standflaschen, Nennvolumen 250 ml und 2 l, aus braunem Glas mit flüssigkeitsdicht schließendem Stopfen, z. B. Standflasche DIN 12036 — E 250 G oder Standflasche mit PTFE-⁴⁾ oder aluminiumkaschiertem Schraubverschluß
- Magnetrührer
- Heizvorrichtung, z. B. Wasserbad
- PTFE-ummantelte Magnetrührstäbe, Länge etwa 4 cm
- Vollpipetten, Nennvolumen 1, 2, 5, 10, 25 und 50 ml, z. B. Pipette DIN 12691 — VPAS 1
- Waschflaschenaufsatz mit Kernschliff DIN 12242 - KNS 29/32 und mit Glasfritte, Porosität 3
- Dispenser, Nennvolumen 100 ml, z. B. nach DIN 12650 Teil 3
- Meßkolben, Nennvolumen 100, 250 und 1000 ml, z. B. Meßkolben DIN 12664 - MSA 100
- Probenflaschen mit PTFE-beschichtetem Septum und Verschlusskappe, geeignet für die Dampfdruckanalyse und passend für das verwendete automatische Dampfdruckdosiersystem, mit gleichen Volumina
- Verschlusszange für die Probenflaschen
- Automatische Dampfdruckdosiervorrichtung mit Thermostatisiereinrichtung, vorzugsweise mit Einrichtung für konstantes Temperieren, volumen- oder zeitgesteuert, für den verwendeten Gaschromatographen bzw. für die manuelle Dampfdruckdosierung beheizbare, gasdichte Injektionsspritze, Nennvolumen 2,5 ml
- Rollrandglas mit PTFE-Septum und Verschlusskappe, Nennvolumen 10 ml, für die Herstellung der Standardlösung
- Kapillar-Gaschromatograph mit Flammenionisationsdetektor; Gasversorgung entsprechend der Herstelleranleitung
- Kapillarsäulen zur Gaschromatographie (siehe Abschnitt 3.7.4 und Tabelle 1)
- Injektionsspritzen, Nennvolumen z. B. 10, 50 und 100 µl
- Auswerteeinheit, z. B. Schreiber, Integrator

3.5 Chemikalien

Der Gehalt des Wassers und der verwendeten Reagenzien an den zu bestimmenden Substanzen soll im Vergleich zum Meßbereich vernachlässigbar klein sein.

⁴⁾ Polytetrafluorethylen

3.5.1 Wasser für Blindwertmessungen und Verdünnungen

Dieses Wasser muß auf seinen Gehalt an den zu bestimmenden Aromaten geprüft werden.

Sollte das Wasser kontaminiert sein, wird es wie folgt vorbehandelt:

- Wasser in nach Abschnitt 3.6 vorbehandelte Standflaschen, Nennvolumen 2 l, mit Schliffstopfen, geben.
- Eine Glasfritte so befestigen, daß sie nur wenige Millimeter vom Boden der 2-Liter-Flasche entfernt ist.
- Das Wasser auf etwa 60°C erwärmen.
- Einen Stickstoffstrom (etwa 180 ml/min) während einer Stunde durchleiten, anschließend das Wasser unter Stickstoffstrom auf Raumtemperatur abkühlen lassen.
- Das Wasser in nach Abschnitt 3.6 vorbehandelten Glasflaschen im Dunkeln aufbewahren.
- Vor Gebrauch durch das Wasser, wenn notwendig, jeweils wie beschrieben Stickstoff durchleiten.

Anschließend ist erneut auf die Anwesenheit von Benzol und Derivaten zu prüfen. Wird eine Kontamination festgestellt, so muß ein anderes Glas verwendet werden.

3.5.2 Betriebsgase für die Gaschromatographie entsprechend den Angaben des Geräteherstellers, z. B. Stickstoff, Helium, Wasserstoff, synthetische Luft.

3.5.3 Bezugssubstanzen: Benzol, C_6H_6 ; Toluol, C_7H_8 ; 1,2-, 1,3- und 1,4-Dimethylbenzol, C_8H_{10} ; Ethylbenzol, C_8H_{10} ; Chlorbenzol, C_6H_5Cl ; 1,4-Dichlorbenzol, $C_6H_4Cl_2$, jeweils höchsten Reinheitsgrades.

3.5.4 Dimethylformamid, C_3H_7ON , als Lösungsvermittler. Der Blindwert muß über das Gesamtverfahren (siehe Abschnitt 3.7.6) ermittelt werden. Alternativ kann auch z. B. Aceton, Ethanol oder Methanol verwendet werden.

3.5.5 Kaliumcarbonat, K_2CO_3 , wasserfrei, 2 bis 3 Tage bei 200°C zum Entfernen adsorbierter leichtflüchtiger organischer Substanzen ausgeheizt.

3.6 Probenahme und Probenvorbereitung

Als Probenahmebehälter können Dampfraumanalysenflaschen verwendet werden. Ist ihr Einsatz nicht möglich, so werden die Wasserproben in vorzugsweise braunen Standflaschen entnommen; für verschieden belastete Wässer werden getrennte Flaschensätze eingesetzt.

- Die gereinigten Dampfraumanalysenflaschen bzw. Standflaschen vor der Verwendung mit der Öffnung nach unten mindestens 1 h bei 150°C im belüfteten Trockenschrank ausheizen.
- Gegebenenfalls in einer Dampfraumanalysenflasche z. B. Kaliumcarbonat (nach Abschnitt 3.5.5) vorlegen; z. B. 6 g Kaliumcarbonat für 5 ml Wasserprobe.

Anmerkung: Die Salzzugabe verbessert die Nachweisgrenze und verringert Matrixeffekte.

Die Kaliumcarbonatmenge richtet sich nach dem Volumen des zu untersuchenden Aliquots. Sie soll stets so gewählt werden, daß bei der Temperatur der Gleichgewichtseinstellung (z. B. 80°C) die gelöste Salzmenge im Gleichgewicht mit dem ungelösten Bodenkörper steht. Die hierdurch festgelegte Ionenstärke in der Lösung beeinflußt das Verteilungsgleichgewicht der Aromaten zwischen Gasphase und flüssiger Phase zugunsten der Gasphase.

Um konstante Dampfdruckbedingungen zu erhalten, ist stets mit der gleichen Salzmenge zu arbeiten.

- In die Dampfdruckanalysenflasche ein Aliquot der Probe einbringen; hierbei Dispenser oder andere Vorrichtungen zur Vermeidung von Unterdruck in der Wasserprobe verwenden.
- Die Flasche sofort mit Septum und Bördelekappe verschließen (Erwärmungsgefahr).
- Die Flasche schütteln, bis sich das Kaliumcarbonat fast vollständig gelöst hat.
- Dichtheit der Bördelekappe mit der Hand prüfen.

Läßt sich die Kappe drehen, so kann sie beim Thermostatisieren undicht werden.

- Die Dampfdruckanalyse möglichst innerhalb von 48 h durchführen.
- Wurden die Wasserproben in Standflaschen entnommen, sofort nach Eintreffen im Labor in Dampfdruckanalysenflaschen aliquotieren.

Ist eine sofortige Bestimmung nicht möglich, kann mit der Analyse bis zum nächsten Arbeitstag nur dann gewartet werden, wenn die Wasserproben bei 4°C in vollständig gefüllten Standflaschen im Dunkeln aufbewahrt werden.

- Beim Transport dafür sorgen, daß die Proben nicht erwärmt werden.

3.6.1 Manuelle Probenahme

- Bei der Probenahme von der Gewässeroberfläche die mit dem zu untersuchenden Wasser gespülte Flasche an der Probenahmestelle in horizontaler Lage so weit in das Wasser eintauchen, daß dieses ohne vermeidbare Turbulenz einfließt; Flasche vollständig füllen.
- Bei der Entnahme aus einer Zapfstelle unter Vermeidung von Turbulenzen Flaschen langsam bis zum Überlaufen mit dem zu untersuchenden Wasser füllen.

3.6.2 Automatische Probenahme

Zur automatischen Probenahme dürfen nur geeignete Geräte eingesetzt werden. Geeignet sind z. B. solche, in denen die Wasserprobe nur mit Glas oder Metall, gegebenenfalls aus technischen Gründen nur über kurze Strecken mit Kunststoff, in Berührung kommt. Ungeeignet sind z. B. Geräte, die mit Hilfe von Unterdruck fördern oder anderweitig zu starken Verlusten an flüchtigen Stoffen führen.

- Den Probenbehälter auf etwa 4°C kühlen.
- Die Teilmengen über ein eingetauchtes Glasrohr in das Probensammelgefäß leiten, damit Ausgasungen vermieden werden.

3.6.3 Herstellung von Mischproben

Mischproben können durch Mischung von Einzelproben hergestellt werden. Da hierbei Verluste nicht zu vermeiden sind, sollte in diesem Fall das Extraktionsverfahren nach Abschnitt 4 angewendet werden.

3.7 Durchführung

Voraussetzung für die Richtigkeit der Dampfraumanalyse ist die Einhaltung gleicher Phasen-Volumen-Verhältnisse; d.h. bei der Kalibrierung und der Analyse müssen in die Dampfraumanalysenflaschen stets die gleichen Mengen Wasser und Salz gegeben werden. Dabei ist die Gleichheit der Phasen-Volumen-Verhältnisse zu prüfen, die in Abhängigkeit von der Stärke der Glaswandung von Charge zu Charge variieren können.

3.7.1 Thermostatisierung der Probe

- Die nach Abschnitt 3.6 vorbereitete Wasserprobe mindestens 1 h thermostatisieren; die Thermostatisierungszeit soll gleich lang sein.

Die Temperatur ist bei der Kalibrierung und der Messung der Probe auf den gleichen Wert einzustellen. Mit steigender Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht zugunsten der Gasphase. Das Temperieren bei 80°C hat sich bewährt. Falls dies nicht möglich ist, wird die Mindesttemperierungszeit so gewählt, daß eine Gleichgewichtseinstellung zwischen Dampfphase und flüssiger Phase erreicht wird. In der Regel ist dies nach 1 h der Fall.

3.7.2 Automatische Probendosierung

Die Durchführung erfolgt nach den Angaben des Geräteherstellers.

- Auf dem Probenteller zweckmäßigerweise die Flaschen mit den Lösungen zur Bestimmung von Bezugs-, Blind- und Leerwerten am Anfang und am Ende einer Probenserie einordnen.

3.7.3 Manuelle Probendosierung

- Nach dem Temperieren ein Aliquot des Dampfraums in den Gaschromatographen injizieren.

Die Spritze soll dabei auf eine um 20°C höhere Temperatur als das Temperierbad vorgeheizt sein.

Bei manueller Probendosierung sollte nach Abschnitt 4.8.3 kalibriert werden.

Tabelle 1. Typische gaschromatographische Trennbedingungen mit hochauflösenden Kapillarsäulen
(bei simultaner Aufgabe auf zwei Säulen verschiedener Polarität)

Säule ⁵⁾	Kennbuchstabe	Filmdicke in µm	Temperaturprogramm	in speziellen Fällen ermittelte Retentionszeiten in min					
				Benzol	Toluol	o-Xylol	m-Xylol	p-Xylol	Ethylbenzol
100% Dimethylpolysiloxan	A-1	0,25	40 °C, 8 min isotherm; 5 K/min bis 180 °C, 15 min isotherm	3,47	6,65	12,40	11,42 ⁷⁾	11,42 ⁷⁾	
Dimethylpolysiloxan Polyethylenglykol	B	0,25		4,34	8,15	13,71	12,39	11,77	
100% Dimethylpolysiloxan	A-2	1	40 °C, 6 min isotherm; 5 K/min bis 220 °C, 10 min isotherm	4,19	8,60	14,12	13,20 ⁷⁾	13,20 ⁷⁾	
86% Dimethylpolysiloxan 14% Cyanopropylsiloxan	C	1		6,34	11,18	16,95	15,73 ⁷⁾	15,73 ⁷⁾	
86% Dimethylpolysiloxan, 14% Cyanopropylpolysiloxan	C	1	40 °C, 6 min isotherm; 5 K/min bis 200 °C, 15 min isotherm	6,10	10,98	16,57	15,35 ⁷⁾	15,35 ⁷⁾	15,04
100 % Polyethylenglykol	D	1		4,65	8,24	13,59	12,01	11,76	11,40
100 % Dimethylpolysiloxan	A-2	1	20 °C, 1 min isotherm; 4 K/min bis 75 °C; 5 K/min bis 120 °C; 8 K/min bis 220 °C, 10 min isotherm	6,29	10,45	16,25	15,25 ⁷⁾	15,25 ⁷⁾	
100% Polyethylenglykol	E	0,5		6,30	9,35	14,79	13,10	12,80	

⁵⁾ Maße der Säulen: Länge jeweils 30 m, Durchmesser jeweils 0,25 mm

⁶⁾ Handelsnamen der Säulen siehe Erläuterungen

⁷⁾ Keine Auftrennung

⁵⁾ Maße der Säulen: Länge jeweils 30 m, Durchmesser jeweils 0,25 mm

⁶⁾ Handelsnamen der Säulen siehe Erläuterungen

⁷⁾ Keine Auftrennung

3.7.4 Gaschromatographie

Die Geräteparameter müssen nach der Betriebsanleitung der Hersteller optimiert werden.

Zur Absicherung der Identifizierung der einzelnen Verbindungen sind mindestens zwei Trennsäulen mit deutlich unterschiedlichen stationären Phasen und verschiedener Polarität zu verwenden; die besten Trennleistungen werden mit Kapillarsäulen erreicht. Besonders vorteilhaft ist die Installation beider Kapillarsäulen in **einem** Injektor zur simultanen Probenaufgabe. Als Trennkapillaren können verwendet werden:

Säulen aus Glas oder Kieselglas (fused silica), beschichtet mit Silicon- und Methylsiliconphasen, quervernetzt und chemisch gebunden, mit unterschiedlichem Phenyl- oder Polyethylenglykolgehalt (siehe Tabelle 1).

Zur Detektion wird ein Flammenionisationsdetektor (FID) verwendet, der im Meßbereich nahezu linear arbeitet. Die Anwendung eines selektiveren Detektors (z. B. eines Photoionisationsdetektors (PID)) oder eines massenselektiven Detektors kann in manchen Fällen vorteilhaft sein, um eine höhere Sicherheit bei der Identifizierung zu erreichen.

Aufgrund der Vielzahl von möglichen Störungen werden die Substanzen mit zwei Kapillaren unterschiedlicher Polarität identifiziert. Jedoch ist auch mit dieser Technik nicht auszuschließen, daß Peaküberlagerungen auftreten. Ein Hinweis auf Überlagerungen ist ein unterschiedliches Ergebnis bei der Quantifizierung auf beiden Säulen (siehe Abschnitt 3.2). In diesem Fall ist konventionsgemäß der kleinere Wert der richtigere (siehe Abschnitt 3.9).

3.7.5 Identifizierung einzelner Verbindungen

Einzelne Verbindungen werden identifiziert, indem die Retentionszeiten der jeweiligen Peaks in den Proben-Gaschromatogrammen mit den unter den gleichen Bedingungen gemessenen Retentionszeiten der Substanzpeaks in Gaschromatogrammen einer Bezugslösung (entsprechend Abschnitt 3.8.3) verglichen werden.

Die im Sinne dieser Norm notwendige Sicherheit bei der Zuordnung über den Vergleich der Retentionszeiten ist dann erreicht, wenn die Bruttoretentionszeiten nicht mehr als $\pm 0,2$ min innerhalb einer Untersuchungsserie voneinander abweichen, vergleichbare Konzentrationen vorausgesetzt (siehe Abschnitt 3.8). Bei Verwendung eines internen Standards dürfen die Abweichungen der relativen Retentionszeiten (RRT) nicht mehr als $\pm 0,2\%$ betragen, wobei der Wert für die RRT nicht größer als 2 sein darf.

Enthält das Gaschromatogramm des Probenextrakts bei der substanzspezifischen Retentionszeit auf **einer** Kapillarsäule **keinen** Peak, so wird die Verbindung als nicht nachgewiesen betrachtet.

Tritt bei einer bestimmten, substanzspezifischen Retentionszeit ein Peak auf, so ist das Vorhandensein der gesuchten Verbindung möglich (qualitativer Befund: Stufe 1). Die Identität dieser Verbindung muß jedoch durch weitere Untersuchungen noch gesichert werden.

Treten bei der vergleichenden Überprüfung auf einer zweiten Kapillarsäule einer anderen Polaritätsgruppe bei der erwarteten substanzspezifischen Retentionszeit jeweils übereinstimmende Peaks auf, so ist die Identität der Substanz sehr wahrscheinlich (qualitativ: Stufe 2)⁸⁾.

Bei stark belasteten Wässern oder Wasserproben mit komplexer Matrix kann die Entscheidung über die gesicherte Identität der Verbindung auf einer dritten Kapillarsäule gesucht werden.

Gegebenenfalls ist ein anderes Nachweisverfahren heranzuziehen, z.B. Photoionisationsdetektor (PID) oder Massenspektrometrie in Form der GC-MS-Kopplung (qualitativ: Stufe 3).

Bei wenig belasteten Wässern oder solchen, bei denen eine Vorinformation über Probenherkunft und deren Matrix gegeben ist, kann die Identifizierung auf einer Säule als sehr wahrscheinlich, auf zwei Säulen als gesichert angesehen werden⁹⁾.

Die Bewertung hinsichtlich der Identifizierung liegt in der Verantwortung des Analytikers. Aus dem Analysenbericht muß der Grad der Absicherung hervorgehen.

3.7.6 Blindwertmessung

Benzol ist im Spurenbereich überall vorhanden. Daher sind vor, gegebenenfalls auch während der Untersuchung, Blindwertmessungen mit Wasser (nach Abschnitt 3.5.1) vorzunehmen. Diese sollen den gesamten Untersuchungsgang von der Probenahme bis zur Auswertung des Chromatogramms umfassen. Ist der Blindwert unverträglich hoch, z.B. mehr als 10% des Meßwerts, so muß durch schrittweise Überprüfung der Versuchsdurchführung die Ursache ermittelt und der Blindwert durch geeignete Maßnahmen (z. B. Beseitigen der Raumluftkontamination, Überprüfen der GC- und Integrationsparameter) gesenkt werden. Bei Messungen im Bereich der Bestimmungsgrenze sind höhere Blindwerte möglich.

Blindwertmessungen werden unter Verwendung von Kaliumcarbonat (nach Abschnitt 3.5.5) und Wasser (nach Abschnitt 3.5.1) durchgeführt. Ist der Leerwert (ohne Wasser und K_2CO_3) in der gleichen Größenordnung wie der Blindwert oder größer, so muß die Probenvorbereitung unter anderen Bedingungen (saubere Luft) vorgenommen werden.

⁸⁾ Je größer der Polaritätsunterschied der beiden Kapillaren ist, desto sicherer ist in der Regel die Aussage.

⁹⁾ Bei der Registrierung von massenspektrometrischen Signalen bei festen Masseneinstellungen ist zu beachten, daß häufig die Ermittlung des Molekülmassens bzw. des Hauptfragmentions für die Identifizierung allein nicht ausreicht. Die Identifizierung muß daher durch mindestens eine weitere typische Fragmentmasse abgesichert werden. Anzustreben ist in derartigen Fällen jedoch die massenspektrometrische Identifizierung auf der Basis kompletter Massenspektren der gesuchten Verbindungen.

Ein Blindwertabzug vom Meßwert ist nur dann erlaubt, wenn die Standardabweichung mehrerer Blindwertmessungen aus einer Meßserie die Standardabweichung des aus der Bezugsfunktion (nach Abschnitt 3.8.3) berechneten Blindwertes nicht signifikant übersteigt¹⁰⁾. Andernfalls sind die zugrundeliegenden methodischen Fehler zu beseitigen.

3.8 Kalibrierung und Auswertung

Die für eine Substanz ermittelte Kalibrierfunktion gilt nur für einen bestimmten Konzentrationsbereich und die jeweils gewählte Probenvorbereitung. Sie hängt außerdem vom Betriebszustand des gesamten Systems ab und muß regelmäßig überprüft werden. Für den Routinebetrieb ist eine Überprüfung der Kalibrierfunktion in Form einer Zweipunktkalibrierung ausreichend.

Für die Justierung werden von zwei Konzentrationsstufen wäßriger Bezugslösungen die Signalintensitäten y_i am besten jeweils zweifach ermittelt. Die Konzentration der Standardverbindungen soll bei der ersten Bezugslösung innerhalb von 1 bis 20 % und die der zweiten bei etwa 80 % des gewählten linearen Arbeitsbereichs liegen. Die jeweiligen Mittelwerte dieser Punkte werden durch eine Gerade miteinander verbunden. Diese Justierfunktion wird mit der letzten gültigen Kalibrierung verglichen. Falls die entsprechenden Werte innerhalb der Wiederholstandardabweichung liegen, kann diese Funktion zur Auswertung benutzt werden. Andernfalls muß das ganze System überprüft und eine neue Kalibrierung durchgeführt werden.

Für jede zu bestimmende Substanz wird eine Bezugsfunktion aus mindestens 3 Punkten aufgestellt; dabei werden zweckmäßigerweise in einem Arbeitsgang mehrere Substanzen untersucht.

Zur Überprüfung der in Abschnitt 3.8.1 beschriebenen Kalibrierung mit externem Standard kann die Kalibrierung durch Standardaddition (hier nicht beschrieben) herangezogen werden. Für die Bedeutung der in den folgenden Abschnitten verwendeten Indizes gilt Tabelle 2.

Tabelle 2. **Bedeutung der Indizes**

Index	Bedeutung
i	Identität der Substanz
e	Meßgrößen bei Kalibrierungen
l	Interner Standard
g	Gesamtverfahren
j	fortlaufende Zahl bei Wertepaaren

¹⁰⁾ Dieses ist durch einen F-Test mit der Standardabweichung des berechneten Blindwertes zu prüfen.

3.8.1 Kalibrierung mit externem Standard über das Gesamtverfahren

- Für die Kalibrierung des Gesamtverfahrens wäßrige Lösungen der zu bestimmenden Aromaten herstellen, wobei als Lösungsvermittler Dimethylformamid (nach Abschnitt 3.5.4), Aceton, Ethanol oder Methanol verwendet wird.

Der Lösungsvermittler sorgt für eine schnelle, gleichmäßige Verteilung der Aromaten im Wasser.

- Die Konzentrationen so wählen, daß dem Wasser ein möglichst geringes Volumen (je l Wasser höchstens 1 ml Lösungsvermittler) zugesetzt wird, damit das Verteilungsgleichgewicht durch den Lösungsvermittler möglichst wenig beeinflußt wird.

3.8.2 Herstellung der Stammlösung

Siehe auch Abschnitt 4.8.2.

- In Rollrandgläser, Nennvolumen 10 ml, 5 ml Dimethylformamid (nach Abschnitt 3.5.4) geben und jeweils 100 µl Benzol und, soweit notwendig, Derivate (siehe Abschnitt 3.5.3).
- Mit einem PTFE-beschichteten Septum verschließen und kräftig schütteln.
- Vor der Entnahme der Stammlösung 15 min bei Raumtemperatur stehen lassen.

3.8.3 Herstellung der Bezugslösung

- Die Stammlösungen bei etwa -20°C aufbewahren; sie sind mindestens eine Woche lang stabil.
- Die Bezugslösungen bei Bedarf, zumindest aber täglich, frisch ansetzen.
- Einen Meßkolben, Nennvolumen 1 l, mit Wasser (nach Abschnitt 3.5.1) füllen und auf einem Magnetrührer bereitstellen.
- Das Rollrandglas kurzzeitig öffnen und z.B. 50 µl Stammlösung entnehmen.
- Unter starkem Rühren (Trichterbildung) die Stammlösung in den Rührtrichter des Wassers geben, die Dosiervorrichtung dabei eintauchen.

Die Dosierung von 50 µl Stammlösung in 1 l Wasser entspricht einer Zugabe von 8,78 µg/l Benzol.

- Danach die Drehzahl des Rührers sofort verringern, so daß kein Rührtrichter mehr erscheint.
- Bei geschlossenem Kolben 1 h rühren.
- Mit dem Dispenser 5 ml der Bezugslösung in die z.B. mit Kaliumcarbonat (nach Abschnitt 3.5.5) vorbereitete Dampfzelle geben.

Bezugslösungen mit höheren oder niedrigeren Konzentrationen an Benzol und Derivaten werden erhalten, indem die Stammlösungen entsprechend angesetzt werden (Beispiele für Verdünnungsreihen siehe Tabelle 3).

- Dabei dem Wasser (nach Abschnitt 3.5.1) nicht mehr als 100 µl der Stammlösung (nach Abschnitt 3.8.2) zugeben.

Das Verdünnen der wäßrigen Bezugslösung ist nicht zulässig.