

	Wasserbeschaffenheit Bestimmung leichtflüchtiger halogenierter Kohlenwasserstoffe Gaschromatographische Verfahren (ISO 10301 : 1997) Deutsche Fassung EN ISO 10301 : 1997	DIN EN ISO 10301
ICS 13.060.01 Deskriptoren: Wasserbeschaffenheit, Kohlenwasserstoff, Gaschromatographie, Halogen	Ersatz für DIN 38407-4 : 1988-05 und DIN 38407-5 : 1991-11 Water quality — Determination of highly volatile halogenated hydrocarbons — Gas-chromatographic methods (ISO 10301 : 1997); German version EN ISO 10301 : 1997 Qualité de l'eau — Dosage des hydrocarbures halogénés hautement volatils — Méthodes par chromatographie en phase gazeuse (ISO 10301 : 1997); Version allemande EN ISO 10301 : 1997 Die Europäische Norm EN ISO 10301 : 1997 hat den Status einer Deutschen Norm. Diese Norm ist Bestandteil der Reihe — Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Gemeinsam erfaßbare Stoffgruppen (Gruppe F) und beschreibt zwei Verfahren für die Bestimmung leichtflüchtiger halogenierter Kohlenwasserstoffe mittels Gaschromatographie (F4) — Verfahren 1: mit Flüssig/Flüssig-Extraktion (F4-1) — Verfahren 2: Statisches Headspace-Verfahren (F4-2) Nationales Vorwort Die Internationale Norm ISO 10301, die vom ISO/TC 147 "Wasserbeschaffenheit" (Sekretariat: Deutschland) erarbeitet wurde, wurde vom CEN aufgrund der Ergebnisse der auf der Basis der Wiener Vereinbarung durchgeführten Parallelumfrage und der formellen Abstimmung ohne Änderungen als Europäische Norm EN ISO 10301 übernommen. Es ist erforderlich, bei den Untersuchungen nach dieser Norm Fachleute oder Facheinrichtungen einzuschalten. Bei Anwendung der Norm ist im Einzelfall ja nach Aufgabenstellung zu prüfen, ob und inwieweit die Festlegung von zusätzlichen Randbedingungen erforderlich ist. Die als DIN-Normen veröffentlichten Einheitsverfahren sind beim Beuth Verlag einzeln oder zusammengefaßt erhältlich. Außerdem werden die genormten Einheitsverfahren in der Loseblatt-Sammlung "Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung" gemeinsam vom Beuth Verlag GmbH und von der VCH Verlagsgesellschaft publiziert. Die für das Wasserhaushaltsgesetz (WHG) und für das Abwasserabgabengesetz (AbwAG) relevanten Fortsetzung Seite 2 und 3 und 47 Seiten EN Normenausschuß Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.	

Einheitsverfahren sind zusammen mit dem WHG und allen bisher erschienenen Abwasserverwaltungsvorschriften als DIN-Taschenbuch (DIN-TAB 230) herausgegeben worden.

Normen oder Norm-Entwürfe mit dem Gruppentitel

“Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung” sind in folgende Gebiete (Haupttitel) aufgeteilt:

Allgemeine Angaben (Gruppe A)	(DIN 38402)
Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C)	(DIN 38404)
Anionen (Gruppe D)	(DIN 38405)
Kationen (Gruppe E)	(DIN 38406)
Gemeinsam erfaßbare Stoffgruppen (Gruppe F)	(DIN 38407)
Gasförmige Bestandteile (Gruppe G)	(DIN 38408)
Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H)	(DIN 38409)
Biologisch-ökologische Gewässeruntersuchung (Gruppe M)	(DIN 38410)
Mikrobiologische Verfahren (Gruppe K)	(DIN 38411)
Testverfahren mit Wasserorganismen (Gruppe L)	(DIN 38412)
Einzelkomponenten (Gruppe P)	(DIN 38413)
Schlamm und Sedimente (Gruppe S)	(DIN 38414)
Suborganismische Testverfahren (Gruppe T)	(DIN 38415)

Außer den in der Reihe DIN 38402 bis DIN 38415 genormten Untersuchungsverfahren liegen eine Reihe Europäischer und Internationaler Normen als DIN-EN-, DIN-EN-ISO- und DIN-ISO-Normen vor, die ebenfalls Bestandteil der “Deutschen Einheitsverfahren” sind.

Über die bisher erschienenen Teile dieser Normen gibt die Geschäftsstelle des Normenausschusses Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Telefon (0 30) 26 01–24 23, oder der Beuth Verlag GmbH, Burggrafenstraße 6, 10787 Berlin, Postanschrift 10772 Berlin, Auskunft.

Für die im Abschnitt 1.2 zitierten Internationalen Normen wird im folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen hingewiesen:

ISO 5667-1 siehe DIN EN 25667-1

ISO 5667-2 siehe DIN EN 25667-2

Änderungen

Gegenüber DIN 38407-4 : 1988-05 und DIN 38407-5 : 1991-11 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Titel geändert;
- b) Inhalt zusammengefaßt und hinsichtlich Aufbau, Durchführung und Darstellung des Analysenverfahrens geändert.

Frühere Ausgaben

DIN 38407-4: 1988-05

DIN 38407-5: 1991-11

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN EN 25667-1

Wasserbeschaffenheit — Probenahme — Teil 1: Anleitung zur Aufstellung von Probenahmeprogrammen (ISO 5667-1 : 1980); Deutsche Fassung EN 25667-1 : 1993

DIN EN 25667-2

Wasserbeschaffenheit — Probenahme — Teil 2: Anleitung zur Probenahmetechnik (ISO 5667-2 : 1991); Deutsche Fassung EN 25667-2 : 1993

ICS 13.060.30

Deskriptoren:

Deutsche Fassung

Wasserbeschaffenheit

**Bestimmung leichtflüchtiger halogenierter Kohlenwasserstoffe
Gaschromatographische Verfahren
(ISO 10301 : 1997)**

Water quality — Determination of highly
volatile halogenated hydrocarbons — Gas-
chromatographic methods
(ISO 10301 : 1997)

Qualité de l'eau — Dosage des hydrocar-
bures halogénés hautement volatils —
Méthodes par chromatographie en phase
gazeuse (ISO 10301 : 1997)

Diese Europäische Norm wurde von CEN am 1997-03-28 angenommen.

Die CEN-Mitglieder sind gehalten, die CEN/CENELEC-Geschäftsordnung zu erfüllen, in der die Bedingungen festgelegt sind, unter denen dieser Europäischen Norm ohne jede Änderung der Status einer nationalen Norm zu geben ist.

Auf dem letzten Stand befindliche Listen dieser nationalen Normen mit ihren bibliographischen Angaben sind beim Zentralsekretariat oder bei jedem CEN-Mitglied auf Anfrage erhältlich.

Diese Europäische Norm besteht in drei offiziellen Fassungen (Deutsch, Englisch, Französisch). Eine Fassung in einer anderen Sprache, die von einem CEN-Mitglied in eigener Verantwortung durch Übersetzung in seine Landessprache gemacht und dem Zentralsekretariat mitgeteilt worden ist, hat den gleichen Status wie die offiziellen Fassungen.

CEN-Mitglieder sind die nationalen Normungsinstitute von Belgien, Dänemark, Deutschland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Luxemburg, Niederlande, Norwegen, Österreich, Portugal, Schweden, Schweiz, Spanien und dem Vereinigten Königreich.

CEN

EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG

European Committee for Standardization

Comité Européen de Normalisation

Zentralsekretariat: rue de Stassart 36, B-1050 Brüssel

Vorwort

Der Text der Internationalen Norm ISO 10301 : 1997 wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 147 "Water quality" in Zusammenarbeit mit CEN/TC 230 "Wasseranalytik" erarbeitet, dessen Sekretariat vom DIN gehalten wird.

Diese Europäische Norm muß den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis Oktober 1997, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Oktober 1997 zurückgezogen werden.

Entsprechend der CEN/CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen: Belgien, Dänemark, Deutschland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Luxemburg, Niederlande, Norwegen, Österreich, Portugal, Schweden, Schweiz, Spanien und das Vereinigte Königreich.

Anerkennungsnotiz

Der Text der Internationalen Norm ISO 10301 : 1997 wurde von CEN als Europäische Norm ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

Inhalt

	Seite
Vorwort	2
Einleitung	3
1 Allgemeines	4
1.1 Anwendungsbereich	4
1.2 Normative Verweisungen	6
1.3 Definition	6
2 Flüssig/Flüssig-Extraktion und Analyse durch Gaschromatographie	6
2.1 Grundlage des Verfahrens	6
2.2 Störungen	6
2.3 Reagenzien	7
2.4 Geräte	9
2.5 Probenahme und Probenvorbereitung	10
2.6 Durchführung	11
2.7 Kalibrierung	13
2.8 Identifizierung und Auswertung	17
2.9 Angabe der Ergebnisse	19
2.10 Verfahrenskennndaten	19
2.11 Analysenbericht	22

3	Statisches Headspace-Verfahren und Analyse mittels Gaschromatographie	22
3.1	Grundlage des Verfahrens	22
3.2	Störungen	22
3.3	Reagenzien	22
3.4	Geräte	23
3.5	Probenahme	23
3.6	Durchführung	24
3.7	Kalibrierung	26
3.8	Identifizierung und Auswertung	29
3.9	Angabe der Ergebnisse	30
3.10	Verfahrenskennndaten	30
3.11	Analysenbericht	30
Anhang A	(informativ) Kenndaten leichtflüchtiger halogener Kohlenwasserstoffe	32
Anhang B	(informativ) Beispiele für Gaschromatogramme für leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe	38
Anhang C	(informativ) Beispiel eines Mikroseparators	42
Anhang D	(informativ) Empfindlichkeit des Elektroneneinfang-Detektors	43
Anhang E	(informativ) Extraktionsausbeuten mit Pentan	44
Anhang F	(informativ) Qualitatives Verfahren zur Prüfung der Beschaffenheit der Stopfen vom "Penicillin-Typ"	45
Anhang G	(informativ) Probenahme	46
Anhang ZA	(normativ) Normative Verweisungen auf internationale Publikationen mit ihren entsprechenden europäischen Publikationen	47

Einleitung

Durch die Verwendung leichtflüchtiger halogener Kohlenwasserstoffe in industriellen, kommerziellen und häuslichen Bereichen kommen diese Verbindungen über das Abwasser in die Gewässer und können folglich auch Trinkwasser gefährden. Sie entstehen weiterhin durch die Verwendung von oxidierenden Chemikalien bei der Wasser- und Abwasseraufbereitung. Sie können auch durch unsachgemäße Handhabung eingebracht werden. Außerdem können sie sich bei der Zersetzung von höher molekularen Organohalogenderivaten bilden.

Im nicht verunreinigten Grundwasser und Regenwasser liegen die Konzentrationen an leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen im allgemeinen unter 0,1 µg/l. Im Oberflächenwasser können sie höher sein, abhängig von Herkunft und Belastung des Wassers. In unbehandeltem Abwasser können Konzentrationen bis zur Sättigungsgrenze der wäßrigen Phase vorliegen. Im allgemeinen überschreitet die Fettlöslichkeit dieser Verbindungen ihre Löslichkeit in Wasser.

1 Allgemeines

1.1 Anwendungsbereich

Diese Internationale Norm legt zwei Verfahren zur Bestimmung von leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen durch Gaschromatographie fest.

Abschnitt 2 beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung von leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen durch Flüssig/Flüssig-Extraktion in Trinkwasser, Grundwasser, Schwimmbadwasser, in den meisten Flüssen und Seen und in vielen Kläranlagenabläufen und in Industrieabwässern. Typische "Quantifizierungsgrenzen" enthält Tabelle 1.

Tabelle 1: Typische "Quantifizierungsgrenzen" einiger leichtflüchtiger halogenierter Kohlenwasserstoffe nach der Flüssig/Flüssig-Extraktion

Verbindung	Quantifizierungsgrenze µg/l
Dichlormethan	50
Trichlormethan	0,05 bis 0,3
Tetrachlormethan	0,01 bis 0,1
1,1-Dichlorethan	1,0 bis 5
1,2-Dichlorethan	5 bis 10
1,1,1-Trichlorethan	0,02 bis 0,1
1,1,2,2-Tetrachlorethan	0,05 bis 0,1
Hexachlorethan	0,01 bis 0,05
cis-1,2-Dichlorethen	5 bis 50
trans-1,2-Dichlorethen	1 bis 10
Trichlorethen	0,05 bis 0,1
Tetrachlorethen	0,1
Hexachlorbutadien	0,01
Tribrommethan	0,1
1,1,2-Trichlortrifluorethan	0,1

Abschnitt 3 beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung von leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen in Trinkwasser, Oberflächenwasser und Grundwasser durch ein statisches Headspace-Verfahren. Typische "Quantifizierungsgrenzen" enthält Tabelle 2.

In der Praxis ist das Headspace-Verfahren auf industrielle Abwässer als Screeningverfahren anwendbar, aber in einigen Fällen bedarf das Ergebnis der Bestätigung durch das Flüssig/Flüssig-Extraktionsverfahren.

ANMERKUNG: Bei der Anwendung dieser Norm ist es vorteilhaft, der Richtlinie zur analytischen Qualitätskontrolle in der Wasseranalytik (siehe ISO/TR 13530) zu folgen, vor allem im Hinblick auf die Kalibrierschritte.

Tabelle 2: Typische "Quantifizierungsgrenzen" einiger leichtflüchtiger halogenierter Kohlenwasserstoffe nach dem Headspace-Verfahren

Verbindung	Quantifizierungsgrenzen µg/l
Dichlormethan	50
Trichlormethan	0,3
Tetrachlormethan	0,1
1,1-Dichlorethan	100
1,2-Dichlorethan	100
1,1,1-Trichlorethan	0,1
1,1,2-Trichlorethan	20
1,1-Dichlorethen	10
cis-1,2-Dichlorethen	50
trans-1,2-Dichlorethen	25
Trichlorethen	0,2
Tetrachlorethen	0,2
1,2-Dichlorpropan	50
1,3-Dichlorpropan	200
cis+trans-1,3-Dichlorpropen	10
Dibrommethan	0,3
Tribrommethan	5
1,2-Dibrommethan	2
Bromchlormethan	1
Bromdichlormethan	0,2
Dibromchlormethan	0,3
1,1,3-Trifluorethan	1

1.2 Normative Verweisungen

Die folgenden normativen Dokumente enthalten Festlegungen, die durch die Verweisung in diesem Text Bestandteil der vorliegenden Internationalen Norm sind. Zum Zeitpunkt der Veröffentlichung dieser Internationalen Norm waren die angegebenen Ausgaben gültig. Alle normativen Dokumente unterliegen der Überarbeitung. Vertragspartner, deren Vereinbarungen auf dieser Internationalen Norm basieren, werden gebeten, die Möglichkeit zu prüfen, ob die jeweils neuesten Ausgaben der im folgenden genannten Normen angewendet werden können. Die Mitglieder von IEC und ISO führen Verzeichnisse der gegenwärtig gültigen Internationalen Normen.

ISO 5667-1 : 1980

Water quality — Sampling — Part 1: Guidance on the design of sampling programmes

ISO 5667-2 : 1991

Water quality — Sampling — Part 2: Guidance on sampling techniques

ISO/TR 13 350¹⁾

Water quality — Guide to analytical quality control for water analysis

1.3 Definition

Für die Anwendung dieser Internationalen Norm gilt folgende Definition:

1.3.1 Leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe: fluorierte, chlorierte, bromierte und/oder iodierte, hauptsächlich nichtaromatische Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen.

ANMERKUNG: Ihre Siedepunkte bei Atmosphärendruck liegen vorwiegend im Bereich von 20 °C bis 220 °C (siehe Anhang A).

2 Flüssig/Flüssig-Extraktion und Analyse durch Gaschromatographie

2.1 Grundlage des Verfahrens

Die leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffe werden in ein organisches Lösemittel extrahiert. Die Lösung wird dann gaschromatographisch mit einem Elektroneneinfang- oder einem anderen geeigneten Detektor untersucht.

2.2 Störungen

Störungen können durch das Probenahmeverfahren, Glas-Vials und Stopfen, Lösemittel, Gase, Spuren von organischen Verbindungen in der Laboratmosphäre und durch Verunreinigungen aus dem automatischen Probenwechsler kommen. Maßnahmen zur Minimierung siehe 2.5 und 2.6.

¹⁾ in Vorbereitung

2.3 Reagenzien

Alle Reagenzien müssen von ausreichender Reinheit sein, so daß keine signifikant störenden Peaks im Gaschromatogramm des Extraktionsmittels auftreten. Die Reinheit der Reagenzien muß durch ein geeignetes Verfahren (z. B. durch Blindwertbestimmungen, siehe 2.6.4) geprüft werden.

Die Reagenzien können durch den Kontakt mit Luft und anderen Stoffen verunreinigt werden, z. B. durch Kunststoffe oder durch vom Licht hervorgerufene Zersetzung. Alle Reagenzien im Dunkeln in fest verschlossenen Ganzglas- oder in anderen, geeigneten Gefäßen aufbewahren.

2.3.1 Wasser für die Herstellung der Bezugslösungen und für die Blindwertbestimmung

Die Beschaffenheit des Wassers muß geprüft werden. Z. B. ist das nachfolgend beschriebene Verfahren zur Herstellung des Wassers geeignet:

Eine 2-l-Steilbrustflasche mit Glasschliffstopfen, nach 2.4.2 vorbereiten und Wasser einfüllen.

Den Gehalt dieses Wassers an leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen untersuchen.

Ist das Wasser verunreinigt, wie folgt reinigen:

- Eine Glasfritte einige Millimeter über dem Flaschenboden positionieren;
- Das Wasser auf etwa 60 °C erwärmen;
- 1 h einen Strom reinen Stickstoffs (etwa 150 ml/min bis 200 ml/min) über die Fritte durch das Wasser leiten. Das Wasser auf Raumtemperatur abkühlen lassen und die Flasche verschließen;
- Das Wasser in einer Glasflasche im Dunkeln aufbewahren.

Erneut die Abwesenheit von halogenierten Kohlenwasserstoffen prüfen. Wenn das Wasser immer noch kontaminiert ist, Gas einer anderen Herkunft verwenden und das Verfahren wiederholen.

2.3.2 Gase für die Gaschromatographie

Stickstoff, ultrarein, Volumenkonzentration mindestens 99,996 %, oder Argon-Methan-Mischung, ultrarein. Andere Gase für die Gaschromatographie müssen nach den Anweisungen des Herstellers eingesetzt werden.

2.3.3 Extraktionsmittel (Pentan), frei von leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen

Eine Probe des Lösemittels gaschromatographisch mit dem Elektroneneinfangdetektor untersuchen, um sicherzugehen, daß das Lösemittel keine Stoffe enthält, die zu störenden Peaks im Chromatogramm führen. Wenn die interessierende Verbindung im gleichen Bereich wie das Lösemittel eluiert wird, andere Lösemittel, wie beispielsweise Hexan, Petrolether, Heptan oder Xylol (für Abwasser) verwenden, vorausgesetzt, die Richtigkeit des Ergebnisses wird beibehalten.

2.3.4 Natriumsulfat, wasserfrei

Etwa 250 ml bis 300 ml Na_2SO_4 bei $500^\circ\text{C} \pm 20^\circ\text{C}$ 4 h $\pm$ 30 min erhitzen. Im Muffelofen auf etwa 200°C abkühlen lassen und in einem Exsikkator über Magnesiumperchlorat (siehe 2.3.6) oder einem entsprechenden Trocknungsmittel aufbewahren.

2.3.5 Natriumthiosulfat

Natriumthiosulfat-Lösung (30 g/l) herstellen, indem $(46 \pm 0,2)$ g Natriumthiosulfat-Pentahydrat, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, in $(1\,000 \pm 5)$ ml Wasser (siehe 2.3.1) gelöst werden.

2.3.6 Magnesiumperchlorat

2.3.7 Lösungsvermittler

ANMERKUNG: Methanol, Aceton oder Dimethylformamid dürfen verwendet werden.

2.3.8 Bezugssubstanzen

Reinsubstanzen der zu bestimmenden leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffe sind notwendig.

Diese Bezugssubstanzen getrennt von dem Raum aufbewahren, in dem Proben, Probenextrakte und Extraktionsmittel aufbewahrt werden.

ANMERKUNG: Im Fall von Bezugssubstanzen, die bei Raumtemperatur gasförmig sind, ist es empfehlenswert, im Handel erhältliche Lösungen zu verwenden.

2.3.9 Stammlösungen

Mit einer Mikroliterspritze definierte Volumina jeder Bezugssubstanz (siehe 2.3.8) unter die Oberfläche eines geeigneten Lösemittels dosieren.

ANMERKUNG 1: Geeignete Lösemittel für die Herstellung der Stammlösungen sind Aceton, Pentan, Hexan, Dimethylbenzol oder Isooctan.

Die die Lösungen enthaltenden Gefäße markieren oder wägen, so daß jeder Verlust an Lösemittel erkannt werden kann. Die Lösungen in Meßkolben mit Glasschliffstopfen bei 4°C im Dunkeln aufbewahren. Vor dem Gebrauch die Lösungen auf Raumtemperatur bringen und den Lösemittelgehalt, wenn nötig, anpassen.

ANMERKUNG 2: Eine angemessene Konzentration einer Stammlösung kann erhalten werden, indem 50 mg Referenzsubstanz gewogen und in 100 ml Lösemittel aufgelöst werden. Die Lösung ist etwa 1 Jahr haltbar.

ANMERKUNG 3: Aus praktischen Gründen ist es vorteilhaft, Misch-Stammlösungen zu verwenden.

2.3.10 Zwischenstandardlösungen

Zwischenstandardlösungen herstellen, indem Stammlösungen (siehe 2.3.9) in geeigneter Weise mit dem Extraktionsmittel (siehe 2.3.3) verdünnt werden.

Eine typische Konzentration beträgt $10 \mu\text{g/l}$.

Die Zwischenstandardlösungen bei 4°C im Dunkeln aufbewahren. Die Lösungen sind 6 Monate haltbar.

2.3.11 Standardlösungen

Mindestens 5 Konzentrationen geeigneter Verdünnungen der Zwischenstandardlösungen (siehe 2.3.10) mit Extraktionsmittel (siehe 2.3.3) herstellen.

Geeignete Konzentrationen liegen im ng/ml-Bereich. Diese Lösungen bei etwa 4 °C im Dunkeln aufbewahren. Die Lösungen sind mindestens 1 Monat haltbar.

2.4 Geräte

2.4.1 Gaschromatograph, ausgestattet mit einem Elektroneneinfang-Detektor oder einem anderen geeigneten Detektor und geeigneten Säulen.

Die Trennung leichtflüchtiger halogenierter Kohlenwasserstoffe erfordert eine hohe Trennleistung. Die besten Trennleistungen werden mit Kapillarsäulen erreicht.

Im Handel sind verschiedene Säulen (speziell für flüchtige Verbindungen) erhältlich. Die Auswahl hängt von den zu bestimmenden Substanzen ab, der Probenahmetechnik, der gaschromatographischen Einrichtung und anderem mehr.

Als allgemeine Richtlinie gelten die folgenden Festlegungen für geeignete Säulen:

- a) nicht polare [Poly(dimethylsiloxan)]- oder semipolare [(Poly(5 %-diphenyl-95 %-dimethylsiloxan)]-gebundene Phasen;
- b) das Verhältnis zwischen dem inneren Durchmesser und der Filmdicke ist eine kritische Größe — ein Phasenverhältnis von 80 bis 100 (geeignet für flüchtige Verbindungen von geringem Molekulargewicht) sollte erreicht werden;
- c) Länge: üblicherweise über 30 m.

Anhang B gibt einige Beispiele für die Trennung.

ANMERKUNG: Die Anwesenheit nichtflüchtiger Verbindungen, z. B. in Abwasser, kann die Lebensdauer der Chromatographiesäule verkürzen.

2.4.2 Übliches Laborglasgerät

Glasgeräte können beispielsweise mit Spülmitteln gewaschen, mit deionisiertem Wasser und schließlich mit Extraktionsmittel gespült werden oder in einem Ofen mindestens 1 h bei 150 °C behandelt und vor dem Gebrauch auf Raumtemperatur abgekühlt werden.

Um die Verunreinigung während des Transports oder der Lagerung zu minimieren, die Gefäße verschließen und die Flaschenhalse beispielsweise mit Aluminiumfolie umwickeln.

Alle Spritzen gründlich reinigen und ihren einwandfreien Zustand vor Gebrauch gaschromatographisch prüfen.

2.4.3 Flaschen, z. B. 250 ml, mit massiven Glasstopfen

Flaschen und ihre Stopfen vor Gebrauch umgekehrt in einen Umlufttrockenschrank stellen und mindestens 1 h bei 150 °C erhitzen.

2.4.4 Glas-Vials, Fassungsvermögen etwa 30 bis 40 ml, mit Polytetrafluorethen-(PTFE)-beschichtetem Septum

2.4.5 Magnetrührer oder mechanische Schüttelmaschine

2.4.6 Rührstäbchen für den Magnetrührer (Länge etwa 4 cm), mit PTFE beschichtet. Die Rührstäbchen gesondert für jeden Konzentrationsbereich aufbewahren.

2.4.7 Mikroseparator (Beispiel siehe Anhang C, Bild C.1)

2.4.8 Glaswolle, mit Extraktionsmittel gewaschen

2.4.9 Flaschen, mit PTFE-beschichtetem Septum, Fassungsvermögen etwa 2 ml, zur Aufbewahrung des Extrakts

2.5 Probenahme und Probenvorbereitung

Proben nach ISO 5667-1 und ISO 5667-2 nehmen.

Die Proben in Flaschen (siehe 2.4.3), gereinigt wie in 2.4.2, nehmen und aufbewahren.

Im Sonderfall der Septum-Vial-Extraktion (siehe 2.6.2) Glas-Vials (siehe 2.4.4) verwenden.

Üblicherweise durch Untertauchen der Flasche oder des Glas-Vials diese vollständig füllen, diese Wasserprobe verwerfen, erneut füllen und verschließen, so daß kein Dampfraum über der Flüssigkeitsoberfläche bleibt.

Es dürfen keine Entgasungsverluste auftreten. Die Flasche am Probenahmehahn langsam füllen, bis das zu untersuchende Wasser überläuft. Turbulenzen vermeiden.

Um Verluste und Verunreinigung der zu untersuchenden Substanz bei der Probenahme zu vermeiden, muß der Gebrauch von Kunststoffschläuchen auf ein Minimum beschränkt werden.

Soll die Reaktion von freiem Chlor mit organischen Stoffen, die zur Bildung von Trihalogenmethanen in der Probe führt, ausgeschlossen werden, nach dem Vorspülen, aber vor der Probenahme einen Überschuß an Natriumthiosulfat (siehe 2.3.5) in die Probenflasche oder in das Vial geben.

ANMERKUNG 1: Die Masse an Natriumthiosulfat, die der Probe zugesetzt wird, ist nicht kritisch; sie sollte jedoch ausreichen, das gesamte Chlor umzusetzen. Üblicherweise reichen 0,1 bis 0,2 ml einer Lösung von 30 g/l (siehe 2.3.5) oder einige Kristalle (3 mg bis 5 mg) festes Natriumthiosulfat für ein Probenvolumen von 250 ml aus.

Wird ein interner Standard benötigt, diesen sobald als möglich nach der Probenahme zusetzen.

Ein Aufwärmen der Proben während des Transports vermeiden.

Läßt sich eine Lagerung nicht vermeiden, die Proben auf 4 °C kühlen und die Extraktion, wenn möglich, innerhalb von 48 h durchführen, da die Extrakte bedeutend stabiler sind als die Wasserproben.

ANMERKUNG 2: Sollen Mischproben analysiert werden, können beim Mischen der Einzelproben Verluste an leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen auftreten. Deshalb werden die Einzelproben extrahiert und die Lösemittlextrakte vereinigt.

2.6 Durchführung

Das Extraktionsverfahren wie in 2.6.1 oder 2.6.2 beschrieben durchführen. Das Septum-Vial-Extraktionsverfahren (siehe 2.6.2) anwenden, wenn eine Verunreinigung durch die Laborluft nicht ausgeschlossen werden kann.

2.6.1 Extraktion

Aus dem vollen Probengefäß (siehe 2.5) so viel Wasser abgießen, daß ein Restvolumen der Probe von (200 ± 10) ml übrig bleibt. Flasche und Probe wägen, um das genaue Probenvolumen zu ermitteln. Das Extraktionsmittel (siehe 2.3.3) zusetzen und 5 min mit einem Magnetrührer oder einer mechanischen Schüttelmaschine (siehe 2.4.5) kräftig mit der Probe vermischen. Das Extraktionsmittel muß in der Probe fein verteilt sein, um eine reproduzierbare Wiederfindungsrate zu erhalten.

ANMERKUNG 1: Das verwendete Volumen an Extraktionsmittel hängt von der Art der Probe ab. Geeignete Volumina sind 10 ml für Trinkwasser und 50 ml für Abwasser.

Nach dem Mischen das Probengefäß bis zur Trennung der Schichten stehenlassen. Die obere Lösemittelschicht direkt mit einer Pipette abziehen, oder, wenn sich die Schichten nicht getrennt haben, mit einem Mikroseparator (siehe 2.4.7) wie folgt verfahren:

Einen Glaswattepfropfen (etwa 2 cm) durch das Mittelrohr des Mikroseparators einführen, bis der Pfropfen den erweiterten Teil erreicht hat. Das Rohr und den Pfropfen mit dem Extraktionsmittel abspülen und beide trocknen. Den Mikroseparator oben auf die Flasche mit der extrahierten Probe aufsetzen und langsam durch das Seitenrohr so viel Wasser (siehe 2.3.1) einfüllen, daß der Extrakt im Mittelrohr ansteigt und dabei die Glaswolle passiert.

Es ist nicht erforderlich, die gesamte organische Phase durch die Glaswolle zu filtrieren, um eine ausreichende Flüssigkeitsmenge für die Analyse zu erhalten. Ist diese Behandlung nicht erfolgreich, die Phasen durch Zentrifugieren einiger ml der trüben organischen Phase in einem geschlossenen Glasgefäß (wie z. B. einem Zentrifugenglas mit Schraubkappe) oder durch Tiefkühlen trennen.

Den Probenextrakt nicht durch Eindampfen konzentrieren.

Sofort mit der gaschromatographischen Analyse (siehe 2.6.3) beginnen; andernfalls den Lösemittelextrakt in einer luftdicht verschlossenen Flasche (siehe 2.4.9) bei einer Temperatur von etwa 4 °C nicht länger als einen Monat aufbewahren.

ANMERKUNG 2: Bei höhersiedenden Extrakten (wie beispielsweise Hexan oder 1,2-Dimethylbenzol (o-Xylol)) ist keine Kühlung erforderlich. 1,2-Dimethylbenzol-Extrakte sollten mit wasserfreiem Natriumsulfat (siehe 2.3.4) oder mit Magnesiumperchlorat (siehe 2.3.6) (etwa 10 mg/ml) vor der gaschromatographischen Analyse getrocknet werden.

Die Extraktion muß in einer Atmosphäre ausgeführt werden, die möglichst frei ist von leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen. Oft treten, besonders am Anfang des Chromatogramms, störende Peaks auf. Ursachen der Probenverunreinigung können Sprays, Lösemittel im Laboratorium oder Kältemitteln aus Kühlaggregaten sein. Eine stetige Überwachung durch Blindwertbestimmungen (siehe 2.6.4) ist notwendig.

2.6.2 Septum-Vial-Extraktion

ANMERKUNG 1: Da sich kein Dampfraum über der Flüssigkeit befindet, ist das Schüttelverfahren weniger wirksam als die Verwendung einer Flasche nach 2.6.1. Die Wiederfindungsraten sind etwas niedriger, aber sie sind akzeptabel und reproduzierbar.

Das vollständig nach 2.5 gefüllte Vial (siehe 2.4.4) festhalten und eine hypodermische Spritzennadel etwa 1 cm tief durch das Septum in die Probe einstechen. Eine 5-ml-Spritze mit dem Extraktionsmittel (siehe 2.3.3) füllen und das Volumen in der Spritze auf 2,5 ml einstellen, dabei Luftblasen in der Spritze vermeiden. Die Spritzennadel, an der die Spritze mit dem Lösemittel angeschlossen ist, durch das Septum so weit wie möglich in das Vial einführen. Spritze mit Vial umdrehen (das Vial befindet sich nun über der Spritze) und 2,5 ml des Extraktionsmittels in das Vial spritzen. 2,5 ml der Probe über die offene Spritzennadel verdrängen. Beide Nadeln herausziehen und das Vial kräftig schütteln.

Die Schichten sich absetzen lassen.

Sofort mit der gaschromatographischen Analyse (siehe 2.6.3) beginnen oder den Extrakt, zusammen mit dem Wasser, für die Analyse aufbewahren. Es hat sich gezeigt, daß diese Extrakte mindestens einen Monat haltbar sind, wenn sie in den Vials im Dunkeln bei einer Temperatur von etwa 4°C aufbewahrt werden.

ANMERKUNG 2: Dieses Verfahren beruht darauf, daß die Vialvolumina reproduzierbar sind. Trotzdem sollte jedes Vial geprüft und das Volumen für spätere Wiederfindungsuntersuchungen notiert werden.

2.6.3 Gaschromatographie

Den Gaschromatographen (siehe 2.4.1), ausgerüstet mit einem Elektroneneinfangdetektor oder einem anderen geeigneten Detektor und mit geeigneten Säulen, nach Angaben des Herstellers einstellen.

Mit Kapillarsäulen wird üblicherweise eine bessere Trennleistung erzielt.

Der Elektroneneinfangdetektor ist für halogenierte Kohlenwasserstoffe selektiv, aber nicht spezifisch. Die Empfindlichkeit des Elektroneneinfangdetektors ist für die verschiedenen halogenierten Kohlenwasserstoffe unterschiedlich groß (siehe Anhang D, Tabelle D.1), und die Linearität bezüglich der zu bestimmenden Substanzen und der mögliche Arbeitsbereich müssen durch Analyse einer Reihe von Bezugsstandards bekannter Konzentration bestimmt werden.

Verunreinigungen am Elektroneneinfangdetektor, die eine hohe oder instabile Basislinie hervorrufen können, nach Anleitung des Herstellers entfernen. Solche Störungen können von verunreinigtem Gas (besonders durch Sauerstoff) oder durch einen verschmutzten Detektor aufgrund überlasteter Säulen verursacht sein.

Wenn es nötig erscheint, den Detektor zu reinigen, müssen seine Anzeigeintensität und die Linearität nach der Reinigung und vor der Analyse weiterer Proben sichergestellt werden.

Ein Aliquot des klaren Extraktes (siehe 2.6.1) in den Injektor des Gaschromatographen einspritzen. Im Falle der Septum-Vial-Extraktion (siehe 2.6.2) mit einer geeigneten Mikroliterspritze Teilvolumina aus der Lösemittelschicht durch das Septum für die gaschromatographische Analyse entnehmen.