

**DIN EN ISO 15680**

ICS 13.060.50

**Wasserbeschaffenheit –  
Gaschromatographische Bestimmung einer Anzahl  
monocyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe,  
Naphthalin und einiger chlorierter Substanzen mittels  
Purge-und-Trap-Anreicherung und thermischer Desorption  
(ISO 15680:2003);  
Deutsche Fassung EN ISO 15680:2003**

Water quality –

Gas-chromatographic determination of a number of monocyclic aromatic hydrocarbons, naphthalene and several chlorinated compounds using purge-and-trap and thermal desorption (ISO 15680:2003);  
German version EN ISO 15680:2003

Qualité de l'eau –

Dosage par chromatographie en phase gazeuse d'un certain nombre d'hydrocarbures aromatiques monocycliques, du naphthalène et de divers composés chlorés par dégazage, piégeage et désorption thermique (ISO 15680:2003);  
Version allemande EN ISO 15680:2003

Gesamtumfang 49 Seiten

Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN

## **Die Europäische Norm EN ISO 15680:2003 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 das Verfahren

Gaschromatographische Bestimmung einer Anzahl monocyclischer  
aromatischer Kohlenwasserstoffe, Naphthalin und einiger chlorierter  
Substanzen mittels Purge-und-Trap-Anreicherung und thermischer  
Desorption (F 19).

### **Nationales Vorwort**

Die Internationale Norm ISO 15680, 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 15680 übernommen.

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.

Die als DIN-Normen veröffentlichten Einheitsverfahren sind beim Beuth Verlag einzeln oder zusammengefasst erhältlich. Außerdem werden die genormten Einheitsverfahren in der Loseblattsammlung „Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung“ gemeinsam vom Beuth Verlag GmbH und von dem Wiley-VCH Verlag publiziert.

Alle für die Abwasserverordnung (AbwV) — enthalten in der neuen Verordnung zu § 7a des Gesetzes zur Ordnung des Wasserhaushaltes (WHG) über „Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer und zur Anpassung des Abwasserabgabengesetzes“ — relevanten Einheitsverfahren sind zusammen mit der AbwV und dem WHG und allen noch fortgeltenden Abwasserverwaltungsvorschriften als Loseblattsammlung „Analysenverfahren in der Abwasserverordnung — Rechtsvorschriften und Normen“ mit dem Ergänzungsband 1 (DIN-Normen), Ergänzungsband 2 (DIN-EN- und DIN-EN-ISO-Normen) und dem Ergänzungsband 3 (DIN-, DIN-EN- und DIN-EN-ISO-Normen) 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) |
| Sensorische Verfahren (Gruppe B)                               | (DIN 38403) |
| 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 Internationaler und Europäischer 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 — 25 49, oder der Beuth Verlag GmbH, Burggrafenstraße 6, 10787 Berlin, Postanschrift 10772, Auskunft.

Für die im Abschnitt 2 zitierten Internationalen Normen wird im Folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen hingewiesen:

|            |                         |
|------------|-------------------------|
| ISO 3696   | siehe DIN ISO 3696      |
| ISO 5667-3 | siehe DIN EN ISO 5667-3 |
| ISO 8466-1 | siehe DIN 38402-51      |

**Nationaler Anhang NA**  
(informativ)

**Literaturhinweise**

DIN 38402-51, *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (Gruppe A) — Kalibrierung von Analysenverfahren, Auswertung von Analyseergebnissen und lineare Kalibrierfunktionen für die Bestimmung von Verfahrenskenngrößen (A 51).*

DIN EN ISO 5667-3, *Wasserbeschaffenheit — Probenahme — Teil 3: Anleitung zur Konservierung und Handhabung von Proben (ISO 5667-3:1994); Deutsche Fassung EN ISO 5667-3:1995.*

DIN ISO 3696, *Wasser für analytische Zwecke — Anforderungen und Prüfungen; Identisch mit ISO 3696:1997.*

**Deutsche Fassung**

Wasserbeschaffenheit  
Gaschromatische Bestimmung einer Anzahl monocyclischer aromatischer  
Kohlenwasserstoffe, Naphthalin und einiger chlorierter Substanzen mittels  
Purge-und-Trap-Anreicherung und thermischer Desorption  
(ISO 15680:2003)

Water quality —  
Gas-chromatographic determination of a number of  
monocyclic aromatic hydrocarbons, naphthalene and  
several chlorinated compounds using purge-and-trap and  
thermal desorption  
(ISO 15680:2003)

Qualité de l'eau —  
Dosage par chromatographie en phase gazeuse d'un  
certain nombre d'hydrocarbures aromatiques  
monocycliques, du naphthalène et de divers composés  
chlorés par dégazage, piégeage et désorption thermique  
(ISO 15680:2003)

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 28. Oktober 2003 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 Management-Zentrum 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 Management-Zentrum 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, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Portugal, Schweden, Schweiz, der Slowakei, Spanien, der Tschechischen Republik, Ungarn und dem Vereinigten Königreich.



EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG  
EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION  
COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION

Management-Zentrum: rue de Stassart, 36 B-1050 Brüssel

## Inhalt

|                                                                                                                                                                                                                  | Seite |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| <b>Vorwort</b> .....                                                                                                                                                                                             | 3     |
| <b>1 Anwendungsbereich</b> .....                                                                                                                                                                                 | 4     |
| <b>2 Normative Verweisungen</b> .....                                                                                                                                                                            | 4     |
| <b>3 Begriffe</b> .....                                                                                                                                                                                          | 4     |
| <b>4 Grundlage des Verfahrens</b> .....                                                                                                                                                                          | 6     |
| <b>5 Störungen</b> .....                                                                                                                                                                                         | 6     |
| <b>6 Reagenzien</b> .....                                                                                                                                                                                        | 7     |
| <b>7 Geräte</b> .....                                                                                                                                                                                            | 11    |
| <b>8 Probenahme, Probenkonservierung und Probenvorbereitung</b> .....                                                                                                                                            | 13    |
| <b>9 Durchführung</b> .....                                                                                                                                                                                      | 14    |
| <b>10 Kalibrierung</b> .....                                                                                                                                                                                     | 16    |
| <b>11 Berechnung</b> .....                                                                                                                                                                                       | 17    |
| <b>12 Angabe des Ergebnisses</b> .....                                                                                                                                                                           | 18    |
| <b>13 Verfahrenskennndaten</b> .....                                                                                                                                                                             | 18    |
| <b>14 Analysenbericht</b> .....                                                                                                                                                                                  | 18    |
| <b>Anhang A</b> (informativ) <b>Anwendungsbeispiel der Purge-und-Trap-Anreicherung für die GC-Analyse flüchtiger Verbindungen in Wasser; Beispiel 1: Validierungsstudie aus dem Vereinigten Königreich</b> ..... | 20    |
| <b>Anhang B</b> (informativ) <b>Anwendungsbeispiel der Purge-und-Trap-Anreicherung für die GC-Analyse flüchtiger Verbindungen in Wasser; Beispiel 2: Daten aus Deutschland</b> .....                             | 28    |
| <b>Anhang C</b> (informativ) <b>Anwendungsbeispiel der Purge-und-Trap-Anreicherung für die GC-Analyse flüchtiger Verbindungen in Wasser; Beispiel 3: Validierungsstudie aus den Niederlanden</b> .....           | 31    |
| <b>Anhang D</b> (normativ) <b>Kriterien für die GC/MS-Identifizierung der Zielverbindungen</b> .....                                                                                                             | 34    |
| <b>Anhang E</b> (informativ) <b>Verfahrensweisen zur Reinigung von Glasgeräten und die Herstellung von unkontaminiertem Wasser</b> .....                                                                         | 38    |
| <b>Anhang F</b> (informativ) <b>Herstellung der Standardlösungen flüchtiger Verbindungen</b> .....                                                                                                               | 41    |
| <b>Anhang G</b> (informativ) <b>Bestimmung der Wiederfindung (absolut) von Verbindungen nach Purge-und-Trap-Anreicherung</b> .....                                                                               | 43    |
| <b>Literaturhinweise</b> .....                                                                                                                                                                                   | 44    |
| <b>Anhang ZA</b> (normativ) <b>Normative Verweisungen auf internationale Publikationen mit ihren entsprechenden europäischen Publikationen</b> .....                                                             | 45    |

## Vorwort

Dieses Dokument (EN ISO 15680:2003) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 147 „Wasserbeschaffenheit“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee 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 Mai 2004, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Mai 2004 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, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Portugal, Schweden, Schweiz, Slowakei, Spanien, Tschechische Republik, Ungarn und Vereinigtes Königreich.

## Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO/FDIS 15680:2003 wurde vom CEN als EN ISO 15680:2003 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

ANMERKUNG Die normativen Verweisungen auf Internationale Normen sind im Anhang ZA (normativ) aufgeführt.

**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.**

## 1 Anwendungsbereich

Diese Internationale Norm legt ein allgemeines Verfahren zur Bestimmung flüchtiger organischer Verbindungen (VOC) in Wasser nach Purge-und-Trap-Anreicherung und Gaschromatographie (GC) fest. Die Anhänge A, B und C enthalten Beispiele für Analyten, die nach diesem Verfahren bestimmbar sind. Das Verfahren umfasst alle nicht polaren, organischen Verbindungen, deren Flüchtigkeit zwischen Difluordichlormethan (R-12) und Trichlorbenzol liegt.

Die Substanzen werden vorzugsweise massenspektrometrisch im Elektronenstoß-Modus (electron impact (EI)) nachgewiesen; andere Detektoren können ebenfalls verwendet werden.

Die Nachweisgrenze hängt weitgehend vom Detektor und von den Betriebsbedingungen ab. In der Regel können Nachweisgrenzen von 10 ng/l erreicht werden. Der Arbeitsbereich beträgt üblicherweise bis 100 µg/l.

Diese Internationale Norm kann auf Trink-, Grund-, Oberflächen- und Meerwasser und (verdünntes) Abwasser angewendet werden.

## 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).

ISO 3696, *Water for analytical laboratory use — Specifications and test methods*.

ISO 5667-3, *Water quality — Sampling — Part 3: Guidance on the preservation and handling of water samples*.

ISO 8466-1, *Water quality — Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics — Part 1: Statistical evaluation of the linear calibration function*.

## 3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

### 3.1

#### flüchtige organische Verbindung

#### VOC

im Allgemeinen nicht polare, organische Verbindungen mit Siedepunkten zwischen -30 °C und 220 °C

---

<sup>1)</sup> Nachweisgrenze — Der angegebene Wert ist ein Hinweis auf die Nachweisgrenze und wird als das Dreifache der Standardabweichung aus einer Reihe von zehn Wiederholmessungen unter Wiederholbedingungen berechnet.

**3.2****Zielverbindung**

ausgewählte Substanz, deren Anwesenheit oder Abwesenheit bestimmt wird

ANMERKUNG Diese Definition kann sich auch auf ein Derivat der Ausgangsverbindung beziehen, das während einer beabsichtigten Derivatisierung gebildet wird.

**3.3****Standardverbindung**

Zielverbindung höchstmöglicher Reinheit, frei von Störungen, die das Massenspektrum beeinflussen können, die bei der Analyse als Referenzsubstanz verwendet wird

**3.4****Retentionszeit-Standard**

Verbindung, die der Probe (oder dem Probenextrakt) und der externen Standardlösung (3.6) zugesetzt wird, deren Retentionszeit zur Berechnung der relativen Retentionszeit der Zielverbindungen verwendet wird

ANMERKUNG Der Retentionszeit-Standard darf mit dem (den) internen Standard(s) identisch sein.

**3.5****relative Retentionszeit**

Verhältnis zwischen der Retentionszeit der Zielverbindung und dem Retentionszeit-Standard

**3.6****externe Standardlösung**

Lösung der Zielverbindung in bekannter Konzentration

**3.7****geringste Konzentration zur Identifizierung**

geringste Konzentration der Zielverbindung, die, wenn in der Probe noch unter Berücksichtigung der Identifizierungskriterien vorhanden, mit dem gewählten diagnostischen Ion mit der geringsten Intensität immer noch im Massenspektrum mit einem Signal-zu-Rauschen-Verhältnis größer als 3:1 nachweisbar ist

ANMERKUNG Diese Konzentration hängt stark von der Empfindlichkeit des Geräts und von den Verfahrenskennndaten des Analysenverfahrens ab.

**3.8****diagnostisches Ion**

aus dem Massenspektrum der Zielverbindungen ausgewähltes Ion mit der höchstmöglichen Spezifität

ANMERKUNG Zur Auswahl diagnostischer Ionen siehe D.5.

## 4 Grundlage des Verfahrens

Ein festgelegtes Probenvolumen wird mit einem festgelegten Volumen eines inerten Gases durchströmt, um die flüchtigen Verbindungen auszublasen und anschließend einzufangen. Dies kann vorgenommen werden:

- a) auf einer mit Adsorptionsmittel versehenen Säule (vorzugsweise kombiniert mit einem Kryofokussierungssystem) oder
- b) direkt in einer Kapillar-Kryofalle (cold-trap).

Nach dem Ausblasen wird die Falle (Adsorptionssäule oder Kryofalle) erhitzt, um die flüchtigen Komponenten zu desorbieren, die dann mit dem GC-Trägergas entweder online oder offline auf die GC-Kapillarsäule gebracht werden. Um schmale Injektionsbandbreiten zu erhalten, wird bei Verwendung einer Adsorptionssäule eine Kryofokussierung empfohlen (a), oder es wird ein Split-Injektor, eingestellt auf ein Split-Verhältnis von etwa 20:1, eingesetzt, sofern die Empfindlichkeit des Analysensystems dies zulässt.

Die Komponenten werden unter Verwendung eines Temperaturprogramms gaschromatographisch getrennt und mit Hilfe eines Massenspektrometers detektiert und durch Aufnahme ganzer Massenspektren (Full scan) oder mit einer ausreichenden Anzahl spezifischer Fragmente, die einen Abgleich gegen jene des Standards erlauben, gemessen. Eine Verbindung gilt als nachgewiesen, wenn die Kriterien im Anhang D erfüllt sind. Zur Quantifizierung werden ausgewählte charakteristische Fragmente jedes Analyten herangezogen.

## 5 Störungen

### 5.1 Allgemeines

Grundsätzlich stört jede ausblasbare Verbindung, die die gleiche Retentionszeit und ein identisches oder sehr ähnliches Massenspektrum wie die zu untersuchende Verbindung aufweist. In der Praxis ist dies unwahrscheinlich, da die meisten Analyten charakteristische Spektren zeigen. Mit den Retentionszeiten und den Massenspektren über einen weiten Massenbereich ist die Möglichkeit einer falschen Zuordnung/Identifizierung ziemlich klein. Peaks von Ionen mit nicht spezifischen  $m/z$ -Werten können stören, jedoch können die Quantifizierungs-Ionen so gewählt werden, dass dies ausgeschlossen wird.

Eine etwaige Kontamination, eingeschleppt während des Analysengangs, wird durch die Bestimmung von Blindwerten (9.4) kontrolliert.

### 5.2 Störungen während der Probenahme

VOCs können während der Probenahme, des Transports, der Lagerung und der Probenvorbereitung verdampfen oder ausgasen. Dies kann zu Minderbefunden führen. VOCs können auch aus der Umgebungsluft oder der Kühltisch-Atmosphäre eingeschleppt werden. Hierdurch werden höhere Konzentrationen vorgetäuscht.

### 5.3 Störungen durch das Purge-Gas oder das GC-Trägergas

Ungenügende Reinheit dieser Gase kann zu Störungen führen.

#### 5.4 Störungen während des Purge-und-Trap-Schritts

Eine der Hauptursachen für eine Probenkontamination während des Proben-transportes ist verunreinigte Laborluft in dem Ausblas-Gefäß oder im Probenbehälter. Daher sollte die Laborluft frei von Lösemitteln und konzentrierten Standardlösungen sein.

Auch die Laborkleidung kann eine mögliche Verunreinigungsquelle, vor allem an leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen, sein.

Um Störungen zu vermeiden, sollten alle Geräte (Schläuche, Verschlüsse, Ventile usw.) aus nicht rostendem Stahl oder Glas bestehen. Die Verwendung von Kunststoffmaterialien sollte vermieden werden. Glasgerät, das direkt mit der Probe oder den ausgeblasenen Verbindungen in Kontakt kommt, sollte gründlich gereinigt werden (siehe Anhang E). Vor allem nach der Messung von hochbelasteten Proben besteht ein hohes Einschlepp-Risiko.

Vor allem mit einer Fritte versehene Ausblas-Gefäße können die Ursache für eine Verunreinigung sein (siehe auch 7.1).

Beim Ausblasen von tensidhaltigen Wasserproben kann sich Schaum bilden, der direkt auf das Adsorbens gelangen kann. Ist dies der Fall, muss der Ausblas-Vorgang sofort beendet werden.

#### 5.5 Störungen während der thermischen Desorption

Während der thermischen Desorption können Stoffe zersetzt werden.

Die Verbindungsleitungen zwischen der Adsorptionsfalle und dem gaschromatographischen Injektionssystem sollte keine „kalten“ Stellen haben, die zur Adsorption und damit zu einem Verlust an VOC führen.

Bei Anwendung einer Kryofokussierung und bei ungenügender Trocknung des Adsorbens nach dem Ausblasen kann die Kapillare durch Eisbildung verstopfen. Dies führt zu einer unvollständigen Desorption; der Probenlauf ist dann nicht auswertbar.

Im Purge-und-Trap-System verwendete Adsorbentien können altern (Verunreinigung, thermische Belastung); hierdurch können sich Wirksamkeit und Blindwerte verändern.

#### 5.6 Störungen im automatischen Probenaufgabesystem (Autosampler)

Die Proben in den Autosamplern müssen vor Licht geschützt sein (z. B. durch braune Glasvials).

Bei Einsatz von Autosamplern sollten die unter 5.4 gegebenen Hinweise beachtet werden.

### 6 Reagenzien

Reagenzien von ausreichender Reinheit verwenden, die keine störenden Peaks im Gaschromatogramm verursachen. Frisch hergestellte Standardlösungen mit solchen älteren Datums vergleichen, um sicherzustellen, dass keine Fehler eingeschleppt werden. Diese Blindwertuntersuchungen sollten immer vorgenommen

men werden, wenn eine neue Charge eingesetzt wird. Lösemittel hoher Analysenqualität verwenden, die keine störenden Verbindungen enthalten, ferner, falls vorhanden, Reagenzien des Reinheitsgrades zur Analyse. Reagenzien können in Kontakt mit Luft und/oder anderen Materialien, insbesondere Kunststoff, oder durch Abbau unter Lichteinfluss verunreinigt werden. Die Reagenzien sollten in Ganzglas-Behältern oder anderen geeigneten Behältern und, wenn nötig, im Dunkeln aufbewahrt werden.

**6.1 Wasser**, für Blindwertbestimmungen, frei von Verunreinigungen, für Verdünnungen oder für die Herstellung von Bezugslösungen.

Wasser sollte frei von Verunreinigungen sein (siehe Anhang E). Im Vergleich mit der geringsten zu bestimmenden Konzentration sollten die Störungen in Übereinstimmung mit ISO 3696 vernachlässigbar sein.

Es sollte ein ausreichender Vorrat an Wasser derselben Charge für eine Analysenserie, einschließlich der Vorbereitungsschritte, vorhanden sein.

**6.2 Methanol**,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , als Lösemittel und für die Herstellung der Standard-Stammlösungen.

Andere, in Wasser leicht lösliche Lösemittel, die den Analysengang nicht stören, können ebenfalls verwendet werden. Dies schließt Dimethylformamid (DMF,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ ), Dimethylsulfoxid (DMSO,  $\text{C}_2\text{H}_6\text{SO}$ ) und Aceton ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ) ein.

**6.3 Natriumthiosulfat-Pentahydrat**,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ .

Wenn nötig, den Proben Natriumthiosulfat zusetzen, um Oxidationsmittel, wie Chlor oder Ozon, zu zerstören. Andere, nicht störende Substanzen können für diesen Zweck ebenfalls eingesetzt werden (z. B. Natriumsulfit).

ANMERKUNG Bereits gebildete Oxidations-Zwischenprodukte, wie halogenierte Essigsäuren, können immer noch Trihalogenmethane bilden, unabhängig von der in diesem Abschnitt beschriebenen Konservierung.

**6.4 Natriumhydrogensulfat**,  $\text{NaHSO}_4$ .

Andere geeignete verdünnte Säuren dürfen ebenfalls verwendet werden.

**6.5 Purge-Gas**

Für das Ausblasen Helium oder Stickstoff hoher Qualität, frei von störenden Stoffen, verwenden. Verunreinigungen können, wenn nötig, durch Einsatz einer Reinigungskartusche beseitigt werden.

**6.6 Standardlösungen**

Aufgrund der hohen Flüchtigkeit der Gase und der z. T. großen Flüchtigkeit der zu untersuchenden Verbindungen ist große Sorgfalt bei der Herstellung der Standardlösungen erforderlich; Verluste können im Dampfraum der Gefäße, die zur Herstellung der Standardlösungen verwendet werden, auftreten. Zur genauen Beschreibung der Herstellung von Standardlösungen flüchtiger Stoffe

siehe Anhang F. Es ist ratsam und günstiger, im Handel erhältliche Standardlösungen zu verwenden. Zwischen-Standardlösungen bei etwa 4 °C aufbewahren und die Lösungen vor dem Einsatz auf Raumtemperatur bringen.

Die nachstehende Durchführung ist als Beispiel gedacht. Anwender werden gegebenenfalls ihre eigenen Standardlösungen nach einem anderen Verfahren herstellen wollen oder im Handel erhältliche Stammlösungen verdünnen, von denen bekannt ist, dass sie zu einem vergleichbaren Ergebnis führen.

#### **6.6.1 Stamm-Bezugslösung (2 mg/ml).**

Definierte Massen von etwa 200 mg jedes VOC in einen 100-ml-Messkolben geben, in dem dasselbe Lösemittel (6.3) vorgelegt ist, das zum Auffüllen bis zur Marke verwendet wird; gut mischen. Siehe auch Anhang F.

#### **6.6.2 Stammlösungen von internen Standards (2 mg/ml).**

Definierte Massen von etwa 200 mg jeden internen Standards in einen 100-ml-Messkolben geben, in dem dasselbe Lösemittel (6.2) vorgelegt ist, das zum Auffüllen bis zur Marke verwendet wird; gut mischen. Siehe auch Anhang F.

Es sollte mindestens ein interner Standard für die Quantifizierung verwendet werden. Zusätzliche interne Standardverbindungen können als mögliche Ergänzung verwendet werden. Geeignete Verbindungen siehe Tabelle 1. Nur für die Analyse mit GC/MS deuterierte Standards verwenden. Für die mit (\*) gekennzeichneten Standards der Tabelle 1 ist im Anhang A der Bereich der zugehörigen Analyten beispielhaft angegeben (Tabelle A.2).

#### **6.6.3 Dotierlösungen**

Aus den Lösungen 6.6.1 und 6.6.2 durch entsprechende Verdünnung in einem Messkolben, der dasselbe Lösemittel (6.2) enthält, Dotierlösungen herstellen. Tabelle 2 enthält als Beispiel ein Verdünnungsschema, bezogen auf 100 ml Lösemittel, für das nachfolgende Dotieren von 5 µl zu 100 ml Wasser für die Dotierlösungen 6.6.3.1 bis 6.6.3.6. In diesem Beispiel betragen die Analytkonzentrationen 0 µg/l bis 5 µg/l in Wasser.

Wenn der gewünschte Messbereich von dem in der Tabelle 2 abweicht, sollten andere Verdünnungsverhältnisse gewählt werden oder das Dotiervolumen entsprechend abgeändert werden.

ANMERKUNG Die Lösung 6.6.3.1 wird als interne Standardlösung verwendet, die jeder Probe zugesetzt wird (siehe 9.3).

#### **6.6.4 Bezugslösungen**

Dem Wasser (6.1) in dem Ausblas-Gefäß (7.1) ein kleines Volumen Dotierlösung 6.6.3.2 bis 6.6.3.6 zufügen [oder in den Probenbehälter (7.3), wenn ein Autosampler verwendet wird]. Tabelle 2 gibt ein Beispiel unter Verwendung von einer 5-µl-Dotierung zu 100 ml Wasser (mit den Konzentrationen wie in Spalte 4 angegeben). Werden größere Probenvolumina verwendet, ein entsprechend größeres Volumen Dotierlösung einsetzen.

Sicherstellen, dass der Gehalt an organischem Lösemittel in dem wässrigen Bezugsstandard 2 % (Volumenanteil) nicht übersteigt. Ist der Anteil an organischem Lösemittel hoch, sollte die Linearität geprüft werden.

**6.6.5 Blindwertlösung**

Für eine Qualitätskontroll-Blindwertmessung einen Anteil an nicht dotiertem Wasser zurückbehalten.

**Tabelle 1 — Interne Standardverbindungen**

| CAS-RN                        | Verbindung                 | Formel       |
|-------------------------------|----------------------------|--------------|
| 462-06-6                      | * Monofluorbenzol          | $C_6H_5F$    |
| 3114-55-4                     | * Monochlorbenzol- $d_5$   | $C_6ClD_5$   |
| 3855-82-1                     | * 1,4-Dichlorbenzol- $d_4$ | $C_6Cl_2D_4$ |
| 540-36-3                      | * 1,4-Difluorbenzol        | $C_6H_4F_2$  |
| 460-00-4                      | 1,Brom-4-fluorbenzol       | $C_6H_4BrF$  |
| 2037-26-5                     | Toluol- $d_8$              | $C_7D_8$     |
| 1868-53-7                     | Dibromfluormethan          | $CHBr_2F$    |
| 109-70-6                      | 1-Brom-3-chlorpropan       | $C_3H_6BrCl$ |
| 107-04-0                      | 1-Brom-2-chlorethan        | $C_2H_4BrCl$ |
| 75-62-7                       | Bromtrichlormethan         | $CBrCl_3$    |
| 363-72-4                      | Pentafluorbenzol           | $C_6HF_5$    |
| 1076-43-3                     | Benzol- $d_6$              | $C_6D_6$     |
| 17060-07-0                    | 1,2-Dichlorethan- $d_4$    | $C_2Cl_2D_4$ |
| 20302-26-5                    | Ethylbenzol-(Ring) $d_5$   | $C_8H_5D_5$  |
| 74-97-5                       | Bromchlormethan            | $CH_2BrCl$   |
| 3017-95-6                     | 2-Brom-1-chlorpropan       | $C_3H_6BrCl$ |
| 110-56-5                      | 1,4-Dichlorbutan           | $C_4H_8Cl_2$ |
| 56004-61-6                    | o-Xylol- $d_{10}$          | $C_8D_{10}$  |
| * Analyten siehe Tabelle A.2. |                            |              |

Tabelle 2 — Verdünnungsschema in 100 ml Lösemittel

| Dotierlösung<br>(100 ml<br>Lösemittel)                                                             | ml 6.7.2<br>(zugefügt zu<br>100 ml<br>Lösemittel) <sup>a</sup> | ml 6.7.1<br>(zugefügt zu<br>100 ml<br>Lösemittel) | Analyt-Konzentration in der<br>Dotierlösung<br>(in mg/l<br>Lösemittel) | Konzentration<br>(in µg/l) in der<br>Bezugslösung<br>(5 µl Dotierlösung zu 100 ml<br>Wasser) |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|
| 6.6.3.1                                                                                            | 5                                                              | 0                                                 | 0                                                                      | 0                                                                                            |
| 6.6.3.2                                                                                            | 5                                                              | 1                                                 | 20                                                                     | 1                                                                                            |
| 6.6.3.3                                                                                            | 5                                                              | 2                                                 | 40                                                                     | 2                                                                                            |
| 6.6.3.4                                                                                            | 5                                                              | 3                                                 | 60                                                                     | 3                                                                                            |
| 6.6.3.5                                                                                            | 5                                                              | 4                                                 | 80                                                                     | 4                                                                                            |
| 6.6.3.6                                                                                            | 5                                                              | 5                                                 | 100                                                                    | 5                                                                                            |
| <sup>a</sup> Die Konzentration der internen Standardlösung in jeder Dotierlösung beträgt 100 mg/l. |                                                                |                                                   |                                                                        |                                                                                              |

## 7 Geräte

Übliches Glasgerät und Ausrüstung sind nicht festgelegt, da die benötigte Ausrüstung von der speziellen Anwendung und den Umständen abhängt. Sicherstellen, dass die Ausrüstung keine störenden Verbindungen enthält. Glasgerät und Probenahmegefäße sorgfältig reinigen. Anhang E enthält eine geeignete Verfahrensweise.

### 7.1 Ausblas-Gefäße

Im Handel sind verschiedene Ausblas-Gefäße erhältlich. Welches Gerät zum Einsatz kommt, hängt von dem Purge-und-Trap-Gerät ab. Es gibt Ausrüstungen, die ein Ausblasen direkt aus den Probenahmegefäßen erlauben. Die Ausblas-Gefäße sollten nach Anhang E gereinigt werden.

### 7.2 Probenahmebehälter

Es können verschiedene Probenbehälter verwendet werden, z. B. Behälter mit Schraubverschluss und PTFE (PTFE: Polytetrafluorethen) überzogenen Siliconsepten. Handelsübliche Autosampler-Systeme verwenden. Septen dürfen nicht wiederverwendet werden.

### 7.3 Purge-und-Trap-Geräte

Purge-und-Trap-Geräte sind im Handel erhältlich oder können selbst zusammengesetzt werden. Sie beinhalten vollautomatische, Online-Purge-und-Trap-GC-Geräte mit Autosampler und eingebauter thermischer Desorption sowie manuell bedienbares Offline-Gerät. Jedes Gerät darf eingesetzt werden, vor-