

DIN EN ISO 17943



ICS 13.060.50

Ersatz für
DIN 38407-41:2011-06

**Wasserbeschaffenheit –
Bestimmung flüchtiger organischer Verbindungen in Wasser –
Verfahren mittels Headspace-Festphasenmikroextraktion (HS-SPME)
gefolgt von der Gaschromatographie und Massenspektrometrie (GC-MS)
(ISO 17943:2016);
Deutsche Fassung EN ISO 17943:2016**

Water quality –
Determination of volatile organic compounds in water –
Method using headspace solid-phase micro-extraction (HS-SPME) followed by gas
chromatography-mass spectrometry (GC-MS) (ISO 17943:2016);
German version EN ISO 17943:2016

Qualité de l'eau –
Détermination de composés organiques volatils dans l'eau –
Méthode utilisant une micro-extraction en phase solide (MEPS) de l'espace de tête suivie
d'une chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (CG-SM) (ISO 17943:2016);
Version allemande EN ISO 17943:2016

Gesamtumfang 59 Seiten

DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (EN ISO 17943:2016) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 147 „Water quality“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 230 „Wasseranalytik“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom DIN (Deutschland) gehalten wird.

Das zuständige deutsche Gremium ist der Arbeitskreis NA 119-01-03-02-05 AK „Pflanzenbehandlungsmittel und leichtflüchtige Verbindungen, SPME-GC-Verfahren“ des Arbeitsausschusses NA 119-01-03 AA „Wasseruntersuchung“ im DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW).

Das Verfahren beruht auf der DIN 38407-41:2011-06, das in diesem Arbeitskreis erarbeitet wurde.

Bezeichnung des Verfahrens:

Bestimmung flüchtiger organischer Verbindungen in Wasser — Verfahren mittels Headspace-Festphasenmikroextraktion (HS-SPME) gefolgt von der Gaschromatographie und Massenspektrometrie (GC-MS) (F 41):

Verfahren DIN EN ISO 17943 — F 41

Für die in diesem Dokument zitierten Internationalen Normen wird im Folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen hingewiesen:

ISO 648	siehe DIN EN ISO 648
ISO 1042	siehe DIN EN ISO 1042
ISO 3696	siehe DIN ISO 3696
ISO 4796-2	siehe DIN EN ISO 4796-2
ISO 5667-1	siehe DIN EN ISO 5667-1
ISO 5667-3	siehe DIN EN ISO 5667-3
ISO 5667-5	siehe DIN ISO 5667-5
ISO 8466-1	siehe DIN 38402-51
ISO 10301	siehe DIN EN ISO 10301
ISO 15680	siehe DIN EN ISO 15680

Es ist erforderlich, bei den Untersuchungen nach dieser Norm Fachleute oder Facheinrichtungen einzuschalten und bestehende Sicherheitsvorschriften zu beachten.

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

Die vorliegende Norm enthält das vom DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW) und von der Wasserchemischen Gesellschaft – eine Fachgruppe in der Gesellschaft Deutscher Chemiker – gemeinsam erarbeitete Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung:

Bestimmung flüchtiger organischer Verbindungen in Wasser —
Verfahren mittels Headspace-Festphasenmikroextraktion (HS-SPME)
gefolgt von der Gaschromatographie und Massenspektrometrie (GC-MS) (F 41).

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: Am DIN-Platz, Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin), Auskunft.

Änderungen

Gegenüber DIN 38407-41:2011-06 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) der Titel wurde geändert;
- b) der Anwendungsbereich wurde erweitert und umfasst nun 63 flüchtige und mittelflüchtige Substanzen, darin eingeschlossen sind Halogenkohlenwasserstoffe, Trihalogenmethane, Benzininhaltsstoffe (wie BTEX, MTBE und ETBE), Naphthalin, 2-Ethyl-4-methyl-1,3-dioxolan und geruchsintensive Stoffe, wie Geosmin und 2-Methylisoborneol;
- c) das Arbeitsprinzip wurde nicht umgestellt, aber die Möglichkeit zur Verlängerung der Anreicherungsdauer mittelflüchtiger Stoffe wurde eingeräumt, da dies zu einer Steigerung der Empfindlichkeit beim Nachweis dieser Stoffe führen kann, z. B. bei Geosmin;
- d) das Verfahren ist für eine weitere Matrix - behandeltes Abwasser - anwendbar;
- e) der Abschnitt „Störungen“ wurde konkretisiert:
 - die entsprechenden Internationalen Normen zur Probenahme wurden aufgenommen,
 - die Beschreibung möglicher Störungen während der Extraktion mit Automaten, die eine Kreisbewegung der Probenfläschchen während der Extraktion durchführen, wurde verbessert.
- f) die Verfahrenskenndaten der neu in den Anwendungsbereich aufgenommenen Substanzen wurden durch einen im Juni 2013 durchgeführten internationalen Ringversuch ermittelt, der auch die Matrix „behandeltes Abwasser“ einschloss;
- g) die Norm wurde redaktionell überarbeitet.

Frühere Ausgaben

DIN 38407-41: 2011-06

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

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 648, *Laborgeräte aus Glas — Vollpipetten*

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

DIN EN ISO 4796-2, *Laborgeräte aus Glas — Flaschen — Teil 2: Flaschen mit konischem Hals*

DIN EN ISO 5667-1, *Wasserbeschaffenheit — Probenahme — Teil 1: Anleitung zur Erstellung von Probenahmeprogrammen und Probenahmetechniken*

DIN EN ISO 5667-3, *Wasserbeschaffenheit — Probenahme — Teil 3: Anleitung zur Konservierung und Handhabung von Wasserproben*

DIN EN ISO 10301, *Wasserbeschaffenheit — Bestimmung leichtflüchtiger halogener Kohlenwasserstoffe — Gaschromatographische Verfahren*

DIN EN ISO 15680, *Wasserbeschaffenheit — Gaschromatographische Bestimmung einer Anzahl monocyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe, Naphthalin und einiger chlorierter Substanzen mittels Purge und Trap-Anreicherung und thermischer Desorption*

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*

— Leerseite —

Deutsche Fassung

**Wasserbeschaffenheit —
Bestimmung flüchtiger organischer Verbindungen in Wasser —
Verfahren mittels Headspace-Festphasenmikroextraktion
(HS-SPME) gefolgt von der Gaschromatographie und
Massenspektrometrie (GC-MS)
(ISO 17943:2016)**

Water quality —
Determination of volatile organic compounds in water —
Method using headspace solid-phase micro-extraction
(HS-SPME) followed by gas chromatography-mass
spectrometry (GC-MS)
(ISO 17943:2016)

Qualité de l'eau —
Détermination de composés organiques volatils dans l'eau —
Méthode utilisant une micro-extraction en phase solide
(MEPS) de l'espace de tête suivie d'une chromatographie
en phase gazeuse-spectrométrie de masse (CG-SM)
(ISO 17943:2016)

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 13. Februar 2016 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 des CEN-CENELEC 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, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, der ehemaligen jugoslawischen Republik Mazedonien, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, den Niederlanden, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, der Schweiz, der Slowakei, Slowenien, Spanien, der Tschechischen Republik, der Türkei, Ungarn, dem Vereinigten Königreich und Zypern.



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

CEN-CENELEC Management-Zentrum: Avenue Marnix 17, B-1000 Brüssel

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort.....	3
Vorwort.....	4
Einleitung.....	5
1 Anwendungsbereich.....	6
2 Normative Verweisungen.....	9
3 Grundlage des Verfahrens.....	9
4 Störungen.....	10
5 Reagenzien.....	11
6 Geräte.....	13
7 Probenahme und Probenvorbereitung.....	14
8 Durchführung.....	14
9 Kalibrierung.....	19
10 Berechnung der Ergebnisse.....	21
11 Angabe der Ergebnisse.....	21
12 Analysenbericht.....	21
Anhang A (informativ) Beispiele für geeignete SPME-Fasern.....	22
Anhang B (informativ) Beispiele für GC-Säulen.....	23
Anhang C (informativ) Beispiele für interne Standards.....	24
Anhang D (informativ) Geeignete gaschromatographische Bedingungen und Beispiel- Chromatogramme der Verbindungen nach Tabelle 1.....	27
Anhang E (informativ) Allgemeine Informationen zu SPME.....	41
Anhang F (informativ) Verfahrenskennndaten.....	42
Literaturhinweise.....	53

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (EN ISO 17943:2016) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 147 „Water quality“ 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 Oktober 2016, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Oktober 2016 zurückgezogen werden.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. CEN [und/oder CENELEC] sind nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Entsprechend der CEN-CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen: Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, Schweiz, Slowakei, Slowenien, Spanien, Tschechische Republik, Türkei, Ungarn, Vereinigtes Königreich und Zypern.

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO 17943:2016 wurde vom CEN als EN ISO 17943:2016 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

Vorwort

ISO (die Internationale Organisation für Normung) ist eine weltweite Vereinigung von Nationalen Normungsorganisationen (ISO-Mitgliedsorganisationen). Die Erstellung von Internationalen Normen wird normalerweise von ISO Technischen Komitees durchgeführt. Jede Mitgliedsorganisation, die Interesse an einem Thema hat, für welches ein Technisches Komitee gegründet wurde, hat das Recht, in diesem Komitee vertreten zu sein. Internationale Organisationen, staatlich und nicht-staatlich, in Liaison mit ISO, nehmen ebenfalls an der Arbeit teil. ISO arbeitet eng mit der Internationalen Elektrotechnischen Kommission (IEC) bei allen elektrotechnischen Themen zusammen.

Die Verfahren, die bei der Entwicklung dieses Dokuments angewendet wurden und die für die weitere Pflege vorgesehen sind, werden in den ISO/IEC-Direktiven, Teil 1 beschrieben. Im Besonderen sollten die für die verschiedenen ISO-Dokumentenarten notwendigen Annahmekriterien beachtet werden. Dieses Dokument wurde in Übereinstimmung mit den Gestaltungsregeln der ISO/IEC-Direktiven, Teil 2 erarbeitet (siehe www.iso.org/directives).

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. ISO ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren. Details zu allen während der Entwicklung des Dokuments identifizierten Patentrechten finden sich in der Einleitung und/oder in der ISO-Liste der empfangenen Patenterklärungen (siehe www.iso.org/patents).

Jeder in diesem Dokument verwendete Handelsname wird als Information zum Nutzen der Anwender angegeben und stellt keine Anerkennung dar.

Eine Erläuterung der Bedeutung ISO-spezifischer Benennungen und Ausdrücke, die sich auf Konformitätsbewertung beziehen, sowie Informationen über die Beachtung der Grundsätze der Welthandelsorganisation (WTO) zu technischen Handelshemmnissen (TBT, en: Technical Barriers to Trade) durch ISO enthält der folgende Link: www.iso.org/iso/foreword.html.

Das für dieses Dokument verantwortliche Komitee ist ISO/147, *Water quality*, Subcommittee SC 2, *Physical, chemical and biochemical methods*.

Einleitung

Flüchtige organische Verbindungen (VOC) werden oftmals in den Herstellungsprozessen von Farben, Klebstoffen, Erdölprodukten, pharmazeutischen Produkten und Kühlmitteln vorgefunden. Einige werden als Benzinadditive, Lösemittel, Hydraulikflüssigkeiten und als Mittel für die chemische Reinigung verwendet. Diese Gruppe von Verbindungen gehört zur Gruppe der anthropogenen Chemikalien. Die Verunreinigung der Wasserressourcen mit flüchtigen organischen Verbindungen stellt eine Gesundheitsgefährdung dar, weil viele toxisch und als Humankarzinogene bekannt sind oder vermutet werden.

Verschiedene veröffentlichte Verfahren stehen zur Bestimmung von flüchtigen organischen Verbindungen zur Verfügung (siehe Literaturhinweise [4], [5], [6], [7], [9], [12], [13] und [14]).

WARNUNG — Anwender dieser Internationalen Norm sollten mit der üblichen Laborpraxis vertraut sein. Diese Internationale 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.

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

1 Anwendungsbereich

Diese Internationale Norm legt ein Verfahren zur Bestimmung von flüchtigen organischen Verbindungen fest (siehe Tabelle 1). Darin eingeschlossen sind z. B. Halogenkohlenwasserstoffe, Trihalogenmethane, Benzininhaltsstoffe (wie BTEX, MTBE und ETBE), Naphthalin, 2-Ethyl-4-methyl-1,3-dioxolan und geruchsintensive Stoffe, wie Geosmin und 2-Methylisoborneol in Trink-, Grund-, Oberflächenwasser und behandeltem Abwasser, die mittels Headspace-Festphasenmikroextraktion (HS-SPME) gefolgt von Gaschromatographie und Massenspektrometrie (GC-MS) bestimmt werden. Die Nachweisgrenze ist abhängig von der Matrix, der zu analysierenden spezifischen Verbindung sowie von der Empfindlichkeit des Massenspektrometers. Bei den meisten Verbindungen innerhalb des Anwendungsbereichs dieser Internationalen Norm ist die Nachweisgrenze mindestens 0,01 µg/l. In einem Ringversuch wurden die auf einen Konzentrationsbereich zwischen 0,02 µg/l und 2,6 µg/l bezogenen Validierungsdaten nachgewiesen. Aus der Normungsarbeit abgeleitete zusätzliche Validierungsdaten zeigen die Anwendbarkeit des Verfahrens innerhalb eines Konzentrationsbereichs von 0,01 µg/l bis 100 µg/l der einzelnen Stoffe. Alle Bestimmungen werden an kleinen Probenmengen (z. B. Probenvolumina von 10 ml) durchgeführt.

Die Anwendbarkeit des Verfahrens auf weitere, in dieser Internationalen Norm nicht ausdrücklich genannten Verbindungen oder auf andere Wasserarten ist möglich. Sie muss jedoch für jeden Einzelfall nachgewiesen werden.

Tabelle 1 — Mit diesem Verfahren bestimmbare flüchtige organische Verbindungen

Name	Summenformel	CAS-RN ^d	Molare Masse g/mol	Dichte kg/l
<i>tert</i> -Amylmethylether (TAME)	C ₆ H ₁₄ O	994-05-8	102,17	0,76
Benzol	C ₆ H ₆	71-43-2	78,12	0,88
Brombenzol	C ₆ H ₅ Br	108-86-1	157,01	1,50
Bromchlormethan	CH ₂ BrCl	74-97-5	129,38	1,99
Bromdichlormethan	CHBrCl ₂	75-27-4	163,83	1,98
<i>n</i> -Butylbenzol	C ₁₀ H ₁₄	104-51-8	134,22	0,86
<i>sec</i> -Butylbenzol	C ₁₀ H ₁₄	135-98-8	134,22	0,86
^a Die Signale der Stoffe können in Chromatogrammen überlappen, da die Stoffe gegebenenfalls koeluiieren. ^b Die Flüssigkeitsdichte im Siedepunkt (–13,4 °C). ^c Zu Validierungsdaten und zusätzlichen Angaben siehe Tabellen F.1 und F.2. ^d CAS: Chemical Abstracts Service.				

Tabelle 1 (fortgesetzt)

Name	Summenformel	CAS-RN ^d	Molare Masse g/mol	Dichte kg/l
<i>tert</i> -Butylbenzol	C ₁₀ H ₁₄	98-06-6	134,22	0,87
Chlorbenzol	C ₆ H ₅ Cl	108-90-7	112,56	1,11
2-Chlortoluol	C ₇ H ₇ Cl	95-49-8	126,59	1,08
4-Chlortoluol	C ₇ H ₇ Cl	106-43-4	126,59	1,07
Dibromchlormethan	CHBr ₂ Cl	124-48-1	208,34	2,45
1,2-Dibrom-3-chlorpropan (DBCP)	C ₃ H ₅ Br ₂ Cl	96-12-8	236,33	2,03
1,2-Dibromethan	C ₂ H ₄ Br ₂	106-93-4	187,86	2,18
Dibrommethan	CH ₂ Br ₂	74-95-3	173,83	2,48
1,2-Dichlorbenzol	C ₆ H ₄ Cl ₂	95-50-1	147,00	1,30
1,3-Dichlorbenzol	C ₆ H ₄ Cl ₂	541-73-1	147,00	1,29
1,4-Dichlorbenzol	C ₆ H ₄ Cl ₂	106-46-7	147,00	1,25
1,1-Dichlorethan	C ₂ H ₄ Cl ₂	75-34-3	98,96	1,20
1,2-Dichlorethan	C ₂ H ₄ Cl ₂	107-06-2	98,96	1,25
1,1-Dichlorethen	C ₂ H ₂ Cl ₂	75-35-4	96,95	1,21
<i>cis</i> -1,2-Dichlorethen	C ₂ H ₂ Cl ₂	156-59-2	96,94	1,28
<i>trans</i> -1,2-Dichlorethen	C ₂ H ₂ Cl ₂	156-60-5	96,94	1,26
Dichlormethan	CH ₂ Cl ₂	75-09-2	84,93	1,33
1,2-Dichlorpropan	C ₃ H ₆ Cl ₂	78-87-5	112,99	1,16
1,3-Dichlorpropan	C ₃ H ₆ Cl ₂	142-28-9	112,99	1,19
2,2-Dichlorpropan ^c	C ₃ H ₆ Cl ₂	594-20-7	112,99	1,08
1,1-Dichlorpropen	C ₃ H ₄ Cl ₂	563-58-6	110,97	1,19
<i>cis</i> -1,3-Dichlorpropen ^c	C ₃ H ₄ Cl ₂	10061-01-5	110,97	1,23
<i>trans</i> -1,3-Dichlorpropen ^c	C ₃ H ₄ Cl ₂	10061-02-6	110,97	1,21
^a Die Signale der Stoffe können in Chromatogrammen überlappen, da die Stoffe gegebenenfalls koeluiieren. ^b Die Flüssigkeitsdichte im Siedepunkt (–13,4 °C). ^c Zu Validierungsdaten und zusätzlichen Angaben siehe Tabellen F.1 und F.2. ^d CAS: Chemical Abstracts Service.				

Tabelle 1 (fortgesetzt)

Name	Summenformel	CAS-RN ^d	Molare Masse g/mol	Dichte kg/l
Ethylbenzol	C ₈ H ₁₀	100-41-4	106,17	0,86
Ethyl- <i>tert</i> -butylether (ETBE)	C ₆ H ₁₄ O	637-92-3	102,17	0,73
2-Ethyl-4-methyl-1,3-dioxolan	C ₆ H ₁₂ O ₂	4359-46-0	116,16	0,90
2-Ethyl-5,5-dimethyl-1,3-dioxan	C ₈ H ₁₆ O ₂	768-58-1	144,21	0,88
Geosmin	C ₁₂ H ₂₂ O	16423-19-1	182,30	0,99
Hexachlorbutadien	C ₄ Cl ₆	87-68-3	260,76	1,67
Isopropylbenzol (Cumol)	C ₉ H ₁₂	98-82-8	120,19	0,86
4-Isopropyltoluol (<i>p</i> -Cymol)	C ₁₀ H ₁₄	99-87-6	134,21	0,86
2-Methylisoborneol	C ₁₁ H ₂₀ O	2371-42-8	168,28	0,97
Methyl- <i>tert</i> -butylether (MTBE)	C ₅ H ₁₂ O	1634-04-4	88,15	0,74
Naphthalin	C ₁₀ H ₈	91-20-3	128,17	1,14
<i>n</i> -Propylbenzol	C ₉ H ₁₂	103-65-1	120,19	0,86
Styrol	C ₈ H ₈	100-42-5	104,15	0,91
1,1,1,2-Tetrachlorethan	C ₂ H ₂ Cl ₄	630-20-6	167,85	1,55
1,1,2,2-Tetrachlorethan	C ₂ H ₂ Cl ₄	79-34-5	167,85	1,59
Tetrachlorethen	C ₂ Cl ₄	127-18-4	165,83	1,62
Tetrachlormethan	CCl ₄	56-23-5	153,82	1,59
Toluol	C ₇ H ₈	108-88-3	92,14	0,87
Tribrommethan (Bromoform)	CHBr ₃	75-25-2	252,75	2,89
1,2,3-Trichlorbenzol	C ₆ H ₃ Cl ₃	87-61-6	181,45	1,68
1,2,4-Trichlorbenzol	C ₆ H ₃ Cl ₃	120-82-1	181,45	1,45
1,3,5-Trichlorbenzol	C ₆ H ₃ Cl ₃	108-70-3	181,45	1,87
1,1,1-Trichlorethan	C ₂ H ₃ Cl ₃	71-55-6	133,40	1,34
1,1,2-Trichlorethan	C ₂ H ₃ Cl ₃	79-00-5	133,40	1,44
Trichlorethen	C ₂ HCl ₃	79-01-6	131,39	1,46
^a Die Signale der Stoffe können in Chromatogrammen überlappen, da die Stoffe gegebenenfalls koeluiieren. ^b Die Flüssigkeitsdichte im Siedepunkt (–13,4 °C). ^c Zu Validierungsdaten und zusätzlichen Angaben siehe Tabellen F.1 und F.2. ^d CAS: Chemical Abstracts Service.				

Tabelle 1 (fortgesetzt)

Name	Summenformel	CAS-RN ^d	Molare Masse g/mol	Dichte kg/l
Trichlormethan (Chloroform)	CHCl ₃	67-66-3	119,38	1,47
1,2,3-Trichlorpropan	C ₃ H ₅ Cl ₃	96-18-4	147,43	1,38
1,2,4-Trimethylbenzol (Pseudocumol)	C ₉ H ₁₂	95-63-6	120,19	0,88
1,3,5-Trimethylbenzol (Mesitylen)	C ₉ H ₁₂	108-67-8	120,19	0,86
Vinylchlorid	C ₂ H ₃ Cl	75-01-4	62,5	1,88 ^b
<i>m</i> -Xylol ^a	C ₈ H ₁₀	108-38-3	106,17	0,86
<i>o</i> -Xylol	C ₈ H ₁₀	95-47-6	106,17	0,88
<i>p</i> -Xylol ^a	C ₈ H ₁₀	106-42-3	106,17	0,86
^a Die Signale der Stoffe können in Chromatogrammen überlappen, da die Stoffe gegebenenfalls koeluiieren. ^b Die Flüssigkeitsdichte im Siedepunkt (–13,4 °C). ^c Zu Validierungsdaten und zusätzlichen Angaben siehe Tabellen F.1 und F.2. ^d CAS: Chemical Abstracts Service.				

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).

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

ISO 5667-1, *Water quality — Sampling — Part 1: Guidance on the design of sampling programmes and sampling techniques*

ISO 5667-3, *Water quality — Sampling — Part 3: Preservation and handling of water samples*

ISO 5667-5, *Water quality — Sampling — Part 5: Guidance on sampling of drinking water from treatment works and piped distribution systems*

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 Grundlage des Verfahrens

Die zu bestimmenden Analyten werden mittels Festphasenmikroextraktion (SPME) entsprechend ihrem Verteilungsgleichgewicht aus dem Dampfraum oberhalb der Wasserprobe extrahiert. Extraktionsfasern werden verwendet, die auf ihrer Oberfläche mit geeigneten Adsorbentien beschichtet sind. Die SPME-Faser wird nach der Extraktion aus dem Probenfläschchen (Headspace-Vial) entfernt und in den Injektor eines Gaschromatographen eingeführt. Die Analyten werden durch Thermodesorption auf die Kapillarsäule überführt. Die Stoffe werden getrennt und mittels GC-MS detektiert.

4 Störungen

4.1 Probenahme

Die Proben sind, um Störungen zu vermeiden, nach den Festlegungen in Abschnitt 7 und unter Berücksichtigung der Anweisungen in ISO 5667-1, ISO 5667-3 und ISO 5667-5 zu nehmen.

4.2 Extraktion

Die im Handel erhältlichen SPME-Fasern sind oft von unterschiedlicher Qualität. Auch können von Charge zu Charge Schwankungen in der Selektivität der Materialien auftreten, sodass unter Umständen signifikant abweichende Extraktionsausbeuten erhalten werden (siehe Anhang E). Das beeinträchtigt — abgesehen von einer daraus resultierenden etwaigen höheren Nachweisgrenze einzelner Stoffe — prinzipiell nicht die Eignung derartiger Fasern.

Nicht ausreichend konditionierte Fasern führen häufig zu niedrigeren Extraktionsausbeuten (siehe Anhang E) und schlecht reproduzierbaren Ergebnissen; daher neue Fasern nach Abschnitt 8 durch Ausheizen vorkonditionieren. Auch gebrauchte Fasern vor der erneuten Verwendung konditionieren. Hierzu zwei Probenfläschchen, die nur Wasser (5.2) enthalten, an den Anfang einer Probensequenz stellen und vor der ersten Probe abarbeiten (siehe 8.1).

Die Leistungsfähigkeit der verwendeten Fasern kann im Laufe einer langen Probensequenz geringfügig abnehmen. Daher regelmäßige Bezugslösungen (siehe 5.8.4) innerhalb der Probensequenz vermessen. Die Faser kann solange verwendet werden, wie mit dem Verfahren die für die zu untersuchenden Stoffe erforderliche Empfindlichkeit erreicht wird. In Abhängigkeit von der zu analysierenden Matrix kann von einer Haltbarkeit der Faser zur Bearbeitung von mehr als 500 Proben ausgegangen werden.

Die Zugabe von Natriumchlorid zur Probe führt bei den meisten in Tabelle 1 aufgeführten Stoffen zu einer Verbesserung der Extraktionsausbeute. Es wird eine Salzzugabe nahe der Sättigung der Probe empfohlen (siehe 8.1). Das exakte Einhalten der Salzmenge ist bei allen Proben einer Kalibrierreihe und/oder Probensequenz notwendig.

Nach längerem Betrieb können Salzablagerungen in der Metallkanüle des Faserhalters auftreten. Mit Verkrustungen durch stärkere Salzablagerungen muss immer dann gerechnet werden, wenn die Metallkanüle des Faserhalters versehentlich in die Wasserprobe eintaucht. Hierdurch kann es zu Beschädigungen der Faser und des Injektor-Liners kommen. Daher die Eintauchtiefe der Metallkanüle in das Probenfläschchen genau einstellen. Die Kanüle bei sichtbaren Salzablagerungen mit Wasser (5.2) spülen, um mögliche Salzablagerungen aufzulösen.

Für den automatischen Betrieb sollten Probenfläschchen verwendet werden, deren Kappen mit dünnen Septen (z. B. 0,9 mm bis 1,3 mm) ausgerüstet sind, um mechanische Probleme beim Einstechen der Metallkanüle in das Septum zu vermeiden (siehe 6.4).

Bei der Verwendung von Autosamplern, die eine Kreisbewegung der Probenfläschchen während der Extraktion durchführen, sollten immer dünne Septen verwendet werden. Andernfalls kann es während der Extraktion zu einer Beschädigung der Metallkanüle (und der exponierten Faser) kommen.

Die Extraktionszeiten während der Probenmessungen oder bei der Messung von Bezugslösungen konstant halten (z. B. 10 min), um die Präzision und Genauigkeit der Messergebnisse sicherzustellen. Daher vorzugsweise für den SPME-Einsatz geeignete automatische Probengeber verwenden.

Die Extraktion einiger in Tabelle 1 genannter Stoffe nach dem in Abschnitt 8 beschriebenen Verfahren ist temperaturabhängig. Es ist daher erforderlich, die Extraktionstemperatur (z. B. bei 40 °C) für alle Proben einer Probensequenz einzuhalten. Häufig werden bei höheren Temperaturen etwas höhere Extraktionsausbeuten erzielt. Die Extraktionstemperatur sollte jedoch 40 °C nicht wesentlich überschreiten (siehe 8.1), um die bei höheren Temperaturen einsetzende Desorption der Analyten zu minimieren und eine Kondensatbildung an der Faser zu vermeiden.

4.3 Gaschromatographie und Massenspektrometrie

Zur Beseitigung von Störungen, die z. B. durch das Injektionssystem oder durch eine unzureichende Trennung hervorgerufen werden, die Unterstützung von erfahrenem Personal in Anspruch nehmen und die Angaben des Herstellers beachten. Die Leistungsfähigkeit und Stabilität des Analysensystems regelmäßig (z. B. durch Messungen von Bezugslösungen bekannter Zusammensetzung) prüfen.

Um eine Fokussierung der besonders früh eluierenden Stoffe (z. B. Vinylchlorid) auf der Säule zu ermöglichen, einen Injektor-Liner mit einem möglichst geringen Innendurchmesser (z. B. 1 mm) verwenden.

Für die Thermodesorption die erforderliche Eintauchtiefe (Position) der Faser im GC-Injektor ermitteln. Sie entspricht der heißesten Stelle des Injektors und ist während einer Messreihe konstant zu halten.

Kommen Injektoren mit Septum zum Einsatz, vorzugsweise SPME-Kanülen mit einem möglichst kleinen Durchmesser (z. B. 24-Gauge-Kanülen) verwenden, um das Septum zu schonen. Die Faser sollte vor dem Durchstechen eines Septums mindestens 1 mm weit in die Kanüle eingezogen werden, um einen Faserbruch zu vermeiden. Möglichst angestochene Septen verwenden. Beim Einsatz septumloser Injektoren vorzugsweise SPME-Kanülen mit einem größeren Durchmesser (z. B. 23-Gauge-Kanülen) verwenden, da sie stabiler sind und sich besser abdichten lassen (siehe 6.14).

5 Reagenzien

5.1 Allgemeines

Der in den Reagenzien vorhandene Gehalt an Verunreinigungen, die zum Blindwert beitragen, muss im Vergleich zu der zu bestimmenden Konzentration des Analyten vernachlässigbar klein sein. Den Blindwert (8.4) regelmäßig, und vor allem bei Verwendung einer neuen Charge SPME-Fasern prüfen. Als Reagenzien, soweit erhältlich, solche von höchster Güteklasse oder „zur Analyse“ verwenden.

5.2 Wasser, der Qualität 1 nach ISO 3696 oder gleichwertig und ohne störende Blindwerte.

Die Wasserqualität ist zu prüfen.

5.3 Betriebsgase für die Gaschromatographie und Massenspektrometrie von hoher Reinheit und in Übereinstimmung mit den Spezifikationen des Geräteherstellers.

5.4 Natriumchlorid, NaCl.

5.5 Lösemittel, zur Herstellung von Stammlösungen und als Lösungsvermittler in wässrigen Bezugslösungen, z. B. Methanol, CH₃OH, oder Propylencarbonat, C₄H₆O₃.

5.6 Natriumthiosulfat-Pentahydrat, Na₂S₂O₃·5H₂O.

5.7 Interner Standard, Beispiele für geeignete interne Standards sind nachstehend angegeben (weiteren Informationen siehe Anhang C).

Stammlösungen einzelner interner Standards auf die gleiche Weise wie die der Referenzsubstanzen (5.8.2) herstellen oder im Handel erhältliche zertifizierte Lösungen einzelner Stoffe (z. B. in Methanol) verwenden. Dotierlösungen zur Probendotierung (8.1) durch weiteres Verdünnen der Stammlösungen mit dem Lösemittel (siehe 5.5) herstellen.

5.8 Herstellung der Bezugslösungen

5.8.1 Referenzsubstanzen

Referenzsubstanzen (nach Tabelle 1) mit definierter Konzentration zur Herstellung von wässrigen Bezugslösungen werden für die Kalibrierung über das Gesamtverfahren (siehe 9.2) verwendet.

5.8.2 Stammlösungen der Referenzsubstanzen

Zum Beispiel Lösemittel (5.5) in einem 100-ml-Messkolben bis fast zur Marke vorlegen. 50 µl bis 300 µl einer Referenzsubstanz mit einer Mikroliterspritze (6.9) unter die Flüssigkeitsoberfläche injizieren und mit Lösemittel bis zur Marke auffüllen. Den Messkolben mit einem Glasschliffstopfen verschließen und die Lösung vorsichtig schütteln. Die Konzentration des zugesetzten Stoffes unter Einbeziehung der Dichte aus Tabelle 1 berechnen.

ANMERKUNG Alternativ kann die Konzentration durch Auswägen berechnet werden. Hierzu ist die Gewichtszunahme zu ermitteln, die sich durch die Zugabe der Referenzsubstanz mit der Mikroliterspritze ergibt (z. B. für Geosmin und 2-Methylisoborneol sowie die internen Standards).

Die Stammlösungen sind bei einer Temperatur von höchstens 6 °C lichtgeschützt aufzubewahren.

Die Lösungen sind mindestens 12 Monate haltbar.

5.8.3 Multikomponenten-Stammlösungen der Referenzsubstanzen

Zum Beispiel Methanol oder Propylencarbonat (5.5) in einem 100-ml-Messkolben bis fast zur Marke vorlegen. 50 µl bis 300 µl der jeweils benötigten Stammlösungen der einzelnen Referenzsubstanzen (Lösungen nach 5.8.2) mit einer Mikroliterspritze (6.9) unter die Flüssigkeitsoberfläche injizieren und mit Lösemittel bis zur Marke auffüllen. Den Messkolben mit einem Glasschliffstopfen verschließen und die Lösung vorsichtig schütteln.

ANMERKUNG Alternativ können im Handel erhältliche zertifizierte Stammlösungen einzelner (oder Gemische mehrerer) Referenzsubstanzen in z. B. Methanol zur Herstellung von Multikomponenten-Stammlösungen verwendet werden.

Die Multikomponenten-Stammlösungen bei einer Temperatur von höchstens 6 °C lichtgeschützt aufbewahren.

Die Lösungen sind mindestens sechs Monate haltbar.

5.8.4 Wässrige Multikomponenten-Bezugslösungen für die Kalibrierung über das Gesamtverfahren

Die wässrige Bezugslösung für die Kalibrierung über das Gesamtverfahren z. B. wie folgt herstellen:

100 ml Wasser abmessen (z. B. in einen Messkolben) und einen Magnetührstab hinzugeben.

Den Kolben auf einen Magnetrührer (6.10) stellen und das Gerät einschalten.

Z. B. 10 µl der Multikomponenten-Stammlösung (5.8.3) mit einer Mikroliterspritze (6.9) abmessen, unter die Wasseroberfläche des gerührten Wassers injizieren und für etwa 5 min bei geschlossenem Kolben rühren.

Die Rührgeschwindigkeit so einstellen, dass sich kein Turbulenztrichter bildet.

Bezugslösungen höherer und niedrigerer Konzentrationen auf die gleiche Weise mit passend angesetzten Multikomponenten-Stammlösungen (5.8.3) herstellen. Alle für die Mehrpunkt-Kalibrierung verwendeten wässrigen Multikomponenten-Bezugslösungen müssen das gleiche Dotiervolumen der jeweils erforderlichen Multikomponenten-Stammlösung enthalten.