

DIN EN ISO 27108



ICS 13.060.50

Ersatz für
DIN 38407-34:2006-05

**Wasserbeschaffenheit –
Bestimmung ausgewählter Pflanzenschutzmittel und Biozidprodukte –
Verfahren mittels Festphasenmikroextraktion (SPME) gefolgt von der
Gaschromatographie und Massenspektrometrie (GC-MS)
(ISO 27108:2010);
Deutsche Fassung EN ISO 27108:2013**

Water quality –

Determination of selected plant treatment agents and biocide products –

Method using solid-phase microextraction (SPME) followed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) (ISO 27108:2010);

German version EN ISO 27108:2013

Qualité de l'eau –

Détermination d'agents de traitement et de produits d'usine sélectionnés –

Méthode utilisant une micro-extraction en phase solide (MEPS) suivie d'une chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (CG-SM) (ISO 27108:2010);

Version allemande EN ISO 27108:2013

Gesamtumfang 46 Seiten

Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN

Nationales Vorwort

Der Text von ISO 27108:2010 wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 147 „Water quality“ der Internationalen Organisation für Normung (ISO) erarbeitet und als EN ISO 27108:2013 durch das Technische Komitee CEN/TC 230 „Wasseranalytik“ übernommen, 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 Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN.

Das Verfahren beruht auf der DIN 38407-34:2006-05, die in diesem Arbeitskreis erarbeitet wurde.

Bezeichnung des Verfahrens:

Bestimmung ausgewählter Pflanzenbehandlungsmittel, Biozide und Abbauprodukte — Verfahren mittels Gaschromatographie (GC-MS) nach Festphasenmikroextraktion (SPME) (F 34):

Verfahren DIN EN ISO 27108 — F 34

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 4788	siehe DIN EN ISO 4788
ISO 5667-1	siehe DIN EN ISO 5667-1
ISO 5667-3	siehe DIN EN ISO 5667-3
ISO 8466-1	siehe DIN 38402-51
ISO 8466-2	siehe DIN ISO 8466-2

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 Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN und von der Wasserchemischen Gesellschaft — eine Fachgruppe in der Gesellschaft Deutscher Chemiker — gemeinsam erarbeitete Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung:

Bestimmung ausgewählter Pflanzenschutzmittel und Biozidprodukte - Verfahren mittels
Festphasenmikroextraktion (SPME) gefolgt von der Gaschromatographie und Massenspektrometrie (GC-MS)
(F 34).

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 38407-34:2006-05 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) der Titel wurde geändert;
- b) um Störungen in der Durchführung des Verfahrens zu vermeiden, wurde der Abschnitt „Störungen“ konkretisiert:
 - die entsprechenden Internationalen Normen zur Probenahme wurden aufgenommen,
 - die Extraktionszeiten bei der Messung einer Probensequenz sind für alle Proben konstant zu halten;
- c) im Abschnitt „Probenahme und Probenvorbereitung“ wurden neue Lagerungsbedingungen für die Temperatur und die Stabilität der Proben angegeben;
- d) für die „Durchführung“ wird auf die Besonderheiten zum richtigen Flüssigkeitsstand bei der Verwendung von Automaten hingewiesen;
- e) im Abschnitt „Kalibrierung“ wird nur die Kalibrierung mit einem internen Standard über das Gesamtverfahren beschrieben;
- f) die Norm wurde redaktionell überarbeitet.

Frühere Ausgaben

DIN 38407-34: 2006-05

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 648, *Laborgeräte aus Glas — Vollpipetten*

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

DIN EN ISO 4788, *Laborgeräte aus Glas — Messzylinder und Mischzylinder*

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

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

Deutsche Fassung

Wasserbeschaffenheit —
Bestimmung ausgewählter Pflanzenschutzmittel und
Biozidprodukte —
Verfahren mittels Festphasenmikroextraktion (SPME) gefolgt von
der Gaschromatographie und Massenspektrometrie (GC-MS)
(ISO 27108:2010)

Water quality —
Determination of selected plant treatment agents and
biocide products —
Method using solid-phase microextraction (SPME) followed
by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)
(ISO 27108:2010)

Qualité de l'eau —
Détermination d'agents de traitement et de produits d'usine
sélectionnés —
Méthode utilisant une micro-extraction en phase solide
(MEPS) suivie d'une chromatographie en phase gazeuse-
spectrométrie de masse (CG-SM)
(ISO 27108:2010)

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 12. April 2013 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
Vorwort	3
Einleitung.....	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen.....	5
3 Grundlage des Verfahrens	5
4 Störungen	6
4.1 Störungen während der Probenahme.....	6
4.2 Störungen während der Extraktion.....	7
4.3 Störungen während der Gaschromatographie und Massenspektrometrie	7
5 Reagenzien	8
6 Geräte.....	9
7 Probenahme und Probenvorbereitung	10
8 Durchführung	11
8.1 Probenvorbereitung und Extraktion	11
8.2 Gaschromatographie.....	12
8.3 Identifizierung einzelner Verbindungen mittels GC-MS.....	12
8.4 Blindwertmessungen	12
9 Kalibrierung	13
9.1 Allgemeines	13
9.2 Kalibrierung mit internem Standard über das Gesamtverfahren	14
10 Auswertung	15
11 Angabe der Ergebnisse.....	15
12 Analysenbericht.....	16
Anhang A (informativ) Beispiele für gaschromatographische Bedingungen und Chromatogramme der Stoffe nach Tabelle 1	17
Anhang B (informativ) Massenspektren der Stoffe nach Tabelle 1 (full-scan, EI, 70 eV)	26
Anhang C (informativ) Verfahrenskennndaten	40
Anhang D (informativ) Allgemeine Informationen über SPME	41
Literaturhinweise	42

Vorwort

Der Text von ISO 27108:2010 wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 147 „Water quality“ der Internationalen Organisation für Normung (ISO) erarbeitet und als EN ISO 27108:2013 durch das Technische Komitee CEN/TC 230 „Wasseranalytik“ übernommen, 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 Februar 2014, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Februar 2014 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 27108:2010 wurde vom CEN als EN ISO 27108:2013 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

Einleitung

Belastungen von Grund- und Oberflächenwässern durch Einträge von Pflanzenschutzmittelrückständen sind in neuerer Zeit zu einem öffentlichen Anliegen geworden. Die Identifizierung und Quantifizierung von Pflanzenschutzmitteln in niedrigsten Konzentrationen macht oft nicht nur hoch empfindliche und leistungsstarke Systeme der Chromatographie erforderlich, sondern auch effektive Schritte der Analytanreicherung. Im Bereich der Wasseranalytik werden für letzteres häufig Verfahren der Probenvorbehandlung auf der Basis der Festphasenextraktion (en: solid-phase extraction (SPE)) eingesetzt. Diese Verfahren sind in der Regel sehr zeitaufwändig und können vielfach und mit gutem Erfolg durch die Festphasenmikroextraktion (en: solid-phase microextraction (SPME)) ersetzt werden.

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

WARNUNG — Anwender dieser Internationalen Norm sollten mit der üblichen Laborpraxis vertraut sein. Diese Norm gibt nicht vor, alle unter Umständen mit der Anwendung des Verfahrens verbundenen Sicherheitsaspekte anzusprechen. Es liegt in der Verantwortung des Arbeitgebers, angemessene Sicherheits- und Schutzmaßnahmen zu treffen und sicherzustellen, dass diese mit nationalen Festlegungen übereinstimmen.

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

1 Anwendungsbereich

Diese Internationale Norm legt ein Verfahren für die Bestimmung ausgewählter Pflanzenschutzmittel und Biozidprodukte, gelöst in Trink-, Grund- und Oberflächenwasser mittels Festphasenmikroextraktion (SPME) und einem gaschromatographischen Verfahren mit massenspektrometrischer Detektion (GC-MS) fest. Die Bestimmungsgrenze des Verfahrens ist abhängig von der Probenmatrix, der jeweils zu untersuchenden Verbindung und der Empfindlichkeit des Massenspektrometers. Für die meisten Pflanzenschutzmittel und Biozidprodukte, auf die sich diese Internationale Norm bezieht, liegt sie mindestens bei 0,05 µg/l. In einem Ringversuch wurden Daten zur Methodenvvalidierung in einem Konzentrationsbereich von 0,05 µg/l bis 0,3 µg/l erhoben.

Die Anwendbarkeit des Verfahrens auf weitere, in dieser Internationalen Norm nicht ausdrücklich genannten Verbindungen oder andere Wässer ist nicht ausgeschlossen. Sie muss jedoch im Einzelfall geprüft werden.

ANMERKUNG Die Bestimmungen nach dieser Internationalen Norm werden mit kleinen Probenvolumina (z. B. zwischen 8 ml und 16 ml) durchgeführt.

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 — 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: Guidance on the preservation and handling of water samples*

3 Grundlage des Verfahrens

Die zu untersuchenden Analyten werden mittels Festphasenmikroextraktion (SPME) entsprechend ihres Verteilungsgleichgewichtes aus der Wasserprobe extrahiert. Zur Extraktion werden modifizierte fused-silica Fasern verwendet, die auf ihrer Oberfläche mit einem geeigneten Adsorbens (Polymer) beschichtet sind. Für die Zeit der Extraktion wird die SPME-Faser in die flüssige Phase der Probe eingetaucht. Nach der Extraktion wird die Faser in die Nadel zurückgezogen, aus der Wasserprobe entfernt und in den Injektor eines Gaschromatographen eingeführt. Durch Thermodesorption der exponierten Faser gelangen die Analyten auf die Kapillarsäule.

Die Substanzen werden mittels Kapillar-Gaschromatographie getrennt und massenspektrometrisch (GC-MS) im Ionenstoß-Betriebsmodus (EI) identifiziert.

Tabelle 1 — Pflanzenschutzmittel und Biozidprodukte, bestimmt nach diesem Verfahren

Name	Summenformel	CAS-NR ^a	Molare Masse g/mol	Referenz-Nr im Beispielchromatogram im Bild		
				A.1	A.2	A.3
Dichlobenil	C ₇ H ₃ Cl ₂ N	1194-65-6	172,0	1	1	1
Desethylatrazin	C ₆ H ₁₀ ClN ₅	6190-65-4	187,6	2	2	3
Desethylterbutylazin	C ₇ H ₁₂ ClN ₅	30125-63-4	201,7	3	3	2
Simazin	C ₇ H ₁₂ ClN ₅	122-34-9	201,7	4	4	7
Atrazin	C ₈ H ₁₄ ClN ₅	1912-24-9	215,7	6	5	5
Lindan	C ₆ H ₆ Cl ₆	58-89-9	290,8	7	6	8
Terbutylazin	C ₉ H ₁₆ ClN ₅	5915-41-3	229,7	8	7	6
Metribuzin	C ₈ H ₁₄ N ₄ OS	21087-64-9	214,3	9	8	14
Parathion-methyl	C ₈ H ₁₀ NO ₅ PS	298-00-0	263,2	10	9	11
Heptachlor	C ₁₀ H ₅ Cl ₇	76-44-8	373,3	11	10	9
Terbutryn	C ₁₀ H ₁₉ N ₅ S	886-50-0	241,4	12	11	12
Aldrin	C ₁₂ H ₈ Cl ₆	309-00-2	364,9	13	12	10
Metolachlor	C ₁₅ H ₂₂ ClNO ₂	51218-45-2	283,8	14	13	13
Parathion-ethyl	C ₁₀ H ₁₄ NO ₅ PS	56-38-2	291,3	15	14	15
exo-Heptachlorepoxyd	C ₁₀ H ₅ Cl ₇ O	1024-57-3	389,3	16	16	16
Pendimethalin	C ₁₃ H ₁₉ N ₃ O ₄	40487-42-1	281,3	17	15	17
endo-Heptachlorepoxyd	C ₁₀ H ₅ Cl ₇ O	28044-83-9	389,3	18	17	18
Triclosan	C ₁₂ H ₇ Cl ₃ O ₂	3380-34-5	289,5	19	18	19
Dieldrin	C ₁₂ H ₈ Cl ₆ O	60-57-1	380,9	20	19	20
Carfentrazone-ethyl	C ₁₅ H ₁₄ Cl ₂ F ₃ N ₃ O ₃	128639-02-1	412,2	21	20	21
Diflufenican	C ₁₉ H ₁₁ F ₅ N ₂ O ₂	83164-33-4	394,3	22	21	22
Mefenpyr-diethyl	C ₁₆ H ₁₈ Cl ₂ N ₂ O ₄	135590-91-9	373,2	23	22	23

^a CAS: Chemical Abstracts Services Registrier-Nummer.

4 Störungen

4.1 Störungen während der Probenahme

Um Störungen zu vermeiden, die Proben nach Abschnitt 7 unter Beachtung der Anweisungen nach ISO 5667-1 und ISO 5667-3 nehmen.

4.2 Störungen während der Extraktion

Die im Handel erhältlichen SPME-Fasern sind oft von unterschiedlicher Beschaffenheit. Auch können von Charge zu Charge Schwankungen in der Selektivität der Materialien auftreten, so dass unter Umständen signifikant abweichende Extraktionsausbeuten erhalten werden. Dies beeinträchtigt — abgesehen von einer daraus resultierenden etwaigen höheren Nachweisgrenze einzelner Stoffe — prinzipiell nicht deren Eignung.

Nicht ausreichend konditionierte Fasern führen häufig zu niedrigeren Extraktionsausbeuten und schlecht reproduzierbaren Ergebnissen; daher neue Fasern nach Abschnitt 8 vorkonditionieren. Auch gebrauchte Fasern müssen vor der erneuten Verwendung konditioniert werden. Hierzu mindestens 2 Probengefäße, die nur Wasser (5.1) enthalten, an den Anfang einer Probensequenz stellen und vor der ersten Probe abarbeiten.

Die Leistungsfähigkeit der verwendeten Fasern nimmt im Laufe einer Probenreihe allmählich ab. Daher innerhalb der Probenreihe regelmäßig Bezugslösungen vermessen (siehe 9.1). Die Faser kann solange verwendet werden, wie mit dem Verfahren die erforderliche Empfindlichkeit für die zu untersuchenden Stoffe erreicht wird.

Die Zugabe von NaCl zur Probe führt für die meisten Stoffe aus Tabelle 1 zu einer deutlichen Verbesserung der Extraktionsausbeute. Daher wird eine Salzzugabe nahe der Sättigung empfohlen. Einige Stoffe aus Tabelle 1 zeigen einen meist schwächer ausgeprägten umgekehrten Effekt. Salzzugaben von < 20 % der Sättigungskonzentration (z. B. etwa 0,5 g NaCl in 8 ml Wasserprobe) führen zu einer Verschlechterung der Reproduzierbarkeit. Ein exaktes Einhalten gleicher Salzzugaben bei allen Proben einer Kalibrierreihe und/oder Probenserie ist notwendig.

In der Metallkanüle des Faserhalters können nach längerem Betrieb Salzabscheidungen auftreten. Mit Verkrustungen durch Salzabscheidungen muss immer gerechnet werden, wenn die Metallkanüle des Faserhalters versehentlich während der Extraktion in die Wasserprobe eintaucht. Hierdurch kann es in Folge zu Beschädigungen der Faser und des Injektor-Liners kommen. Daher die Eintauchtiefe der Metallkanüle in das Gefäß genau einstellen. Die Kanüle gegebenenfalls spülen, um Salzverkrustungen zu lösen.

Um die Präzision und Richtigkeit der Messergebnisse sicherzustellen, Extraktionszeiten bei der Messung einer Probensequenz für alle Proben konstant halten (z. B. 60 min). Daher vorzugsweise für den SPME-Einsatz geeignete automatische Probengeber einsetzen.

Für den automatischen Betrieb vorzugsweise Probengefäße mit dünnen Septen (z. B. 0,9 mm bis 1,3 mm) verwenden, um beim Einstechen der Metallkanüle in das Septum des Probengefäßes mechanische Störungen zu vermeiden.

ANMERKUNG Dies ist besonders wichtig, wenn Automaten verwendet werden, die das Probengefäß kreisförmig bewegen. Andernfalls kann es während der Extraktion zu einer Beschädigung der Metallkanüle (einschließlich der exponierten Faser) kommen.

Die Extraktion entsprechend Abschnitt 8 zeigt für einige Stoffe aus Tabelle 1 eine Temperaturabhängigkeit. In der Regel werden bei niedrigeren Temperaturen etwas höhere Extraktionsausbeuten erhalten. Ein exaktes Einhalten der Extraktionstemperatur (z. B. 30 °C) ist daher bei allen Proben einer Probenserie notwendig, um reproduzierbare Extraktionsausbeuten zu erhalten.

4.3 Störungen während der Gaschromatographie und Massenspektrometrie

Zur Beseitigung von Störungen, die zum Beispiel durch das Injektionssystem oder durch unzureichende Trennung hervorgerufen werden, Fachleute einschalten und die Angaben der Hersteller beachten. Die chromatographische und spektrometrische Einheit des Analysensystems (GC-MS) regelmäßig auf seine Leistungsfähigkeit prüfen. Die notwendige Stabilität des Systems sollte regelmäßig mithilfe eines Messstandards geprüft werden.

Die erforderliche Eintauchtiefe der Faser für die Thermodesorption im GC-Injektor ermitteln. Sie entspricht der heißesten Stelle des Injektors und muss während einer Messsequenz konstant gehalten werden.

5 Reagenzien

Reagenzien dürfen keine Blindwerte bei der GC-MS-Bestimmung verursachen.

Reagenzien von hinreichender Reinheit verwenden. Der Gehalt der Reagenzien an Verunreinigungen, die zum Blindwert beitragen, muss im Vergleich zur Konzentration der zu bestimmenden Analyten vernachlässigbar klein sein. Als Reagenzien werden, soweit erhältlich, solche des Reinheitsgrades „zur Rückstandsanalyse“ oder besser verwendet, um den Einfluss störender Blindwerte zu vermeiden. Den Blindwerteeinfluss regelmäßig durch Messungen prüfen und, soweit erforderlich, zusätzliche Reinigungsschritte durchführen.

5.1 Wasser, der Qualität 1 nach ISO 3696 oder gleichwertig.

5.2 Betriebsgase für die Gaschromatographie und Massenspektrometrie hoher Reinheit und nach den Angaben des Geräteherstellers.

5.3 Natriumchlorid, NaCl.

5.4 Lösemittel, z. B. Ethylacetat, $C_4H_8O_2$; Aceton (Propanon), C_3H_6O ; Acetonitril, CH_3CN .

Stammlösungen der Referenzsubstanzen (5.9.2) mit den jeweils geeigneten Lösemitteln herstellen. Für die Herstellung der Multikomponenten-Stammlösungen der Referenzsubstanzen (5.9.3) jedoch vorzugsweise nur Aceton oder Ethylacetat verwenden.

5.5 Natriumhydroxid-Lösung, $w(NaOH) = 25\%$ Massenanteil.

5.6 Salzsäure, $w(HCl) = 25\%$ Massenanteil oder **Schwefelsäure**, $w(H_2SO_4) = 12,5\%$ Massenanteil.

5.7 Natriumthiosulfat-Pentahydrat, $Na_2S_2O_3 \cdot 5 H_2O$.

5.8 Interner Standard, z. B. Atrazin-D5, Lindan-D6 oder Parathion-ethyl-D10.

Interne Standard-Substanzen auswählen, die hinsichtlich ihres Extraktionsverhaltens und ihrer Retentionszeit ähnliche physikalisch-chemische Eigenschaften besitzen wie die zu bestimmenden Substanzen. Ein interner Standard sollte selbst nicht in der zu untersuchenden Wasserprobe enthalten sein. Die Auswahl einer geeigneten Substanz kann schwierig sein und muss in Abhängigkeit von der Problemstellung geprüft werden. Vorzugsweise deuterierte oder ^{13}C -markierte Substanzen der zu bestimmenden Stoffe nach Tabelle 1 verwenden. Es ist vorteilhaft, mehrere interne Standards einzusetzen.

Stammlösungen der jeweiligen internen Standards auf die gleiche Weise wie die der Referenzsubstanzen herstellen (5.9.2).

5.9 Referenzsubstanzen

5.9.1 Allgemeines

Referenzsubstanzen (nach Tabelle 1) mit definiertem Gehalt zur Herstellung von Stammlösungen und wässrigen Multikomponenten-Bezugslösungen für die Kalibrierung über das Gesamtverfahren (9.2).

5.9.2 Stammlösungen der Referenzsubstanzen

Z. B. je 50 mg einer Referenzsubstanz in einem 100-ml-Messkolben vorlegen (6.6), mit einem geeigneten Lösemittel (5.4) lösen und bis zur Marke mit demselben Lösemittel auffüllen.

Die Stammlösungen bei 1 °C bis 5 °C nach ISO 5667-3 lichtgeschützt aufbewahren. Die Lösungen sind mindestens 12 Monate haltbar.

ANMERKUNG Die Stammlösungen können zur Aufbewahrung entsprechend üblicher Laborpraxis auch eingefroren werden.

5.9.3 Multikomponenten-Stammlösung der Referenzsubstanzen

Z. B. je 1 ml der benötigten Stammlösungen der Referenzsubstanzen (5.9.2) und der internen Standards (5.8) in einem 100-ml-Messkolben (6.6) vorlegen und anschließend mit Etylacetat oder Aceton (5.4) bis zur Marke auffüllen.

Multikomponenten-Stammlösungen lichtgeschützt bei 1 °C bis 5 °C aufbewahren. Die Lösungen sind mindestens sechs Monate haltbar.

5.9.4 Wässrige Multikomponenten-Bezugslösung der Referenzsubstanzen für die Kalibrierung über das Gesamtverfahren

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

100 ml Wasser abmessen, z. B. in einem Messkolben (6.6), und ein Magnetrührstäbchen zugeben.

Gefäß auf einen Magnetrührer (6.9) stellen und Gerät einschalten.

Mit einer Mikroliterspritze 10 µl der Multikomponenten-Stammlösung (5.9.3) abmessen, unter die Wasseroberfläche des gerührten Wassers injizieren und etwa 5 min bei geschlossenem Gefäß rühren.

Rührgeschwindigkeit so regeln, dass kein Turbulenztrichter entsteht.

Bezugslösungen höherer und niedrigerer Konzentrationen mit passend angesetzten Multikomponenten-Stammlösungen (5.9.3) ebenso herstellen. Alle wässrigen Multikomponenten-Bezugslösungen für die Mehrpunktkalibrierung sollten jeweils die gleiche Menge der verwendeten internen Standards enthalten.

Die dotierten wässrigen Lösungen nicht verdünnen.

Das Dotiervolumen stets konstant halten.

ANMERKUNG Es wird empfohlen, ein kleines Dotiervolumen (z. B. 10 µl in 100 ml Wasser) zu verwenden, um Störungen des Adsorptionsprozesses der zu untersuchenden Stoffe durch den verwendeten Lösungsvermittler so gering wie möglich zu halten.

Die wässrigen Bezugslösungen bei 1 °C bis 5 °C lichtgeschützt aufbewahren. Die Lösungen sind unter Umständen nur kurze Zeit haltbar und daher arbeitstäglich herzustellen.

6 Geräte

Geräte oder Geräteteile, die mit der Wasserprobe oder dem Extrakt in Berührung kommen, müssen frei von Rückständen sein, die Blindwerte verursachen können. Vorzugsweise Geräte aus Glas, nichtrostendem Stahl und Polytetrafluorethylen (PTFE) verwenden.

Neben der üblichen Laborausstattung werden insbesondere nachfolgend aufgeführte Geräte benötigt.

6.1 Probengefäße, z. B. Standflaschen aus braunem Glas, mit Glasstopfen oder PTFE-beschichteten Stopfen, Nennvolumen z. B. 100 ml oder 250 ml.

6.2 Probengefäße aus Glas (Headspace-Vials), mit Kappen (6.3), z. B. 10 ml oder 20 ml.

6.3 Bördelkappen, mit PTFE-beschichteten Septen (z. B. magnetische Kappen mit Butyl-/PTFE-Septen einer Dicke von 0,9 mm bis 1,3 mm).

ANMERKUNG Handelsübliche Headspace-Vials sind meist mit einem Bördelrand, passend für 3 mm Septen ausgelegt. Dünnere Septen (z. B. 0,9 mm bis 1,1 mm) erfordern geeignete Gefäße mit einem dickeren Bördelrand. Alternativ kann zwischen Septum und Bördelkappe eine gelochte Abstandsscheibe (z. B. aus Naturkautschuk oder Butyl, Dicke 1,3 mm) eingelegt werden.

6.4 Bördelzange und Verschlussentferner, (z. B. Hand Crimper und Hand Decapper, 20 mm).

- 6.5 Messzylinder**, Nennvolumen z. B. 100 ml oder 250 ml, ISO 4788 [3], Klasse A.
- 6.6 Messkolben**, Nennvolumen z. B. 10 ml, 25 ml, 50 ml und 100 ml, ISO 1042 [2], Klasse A.
- 6.7 Vollpipetten**, verschiedene Nennvolumina zwischen 1 ml und 50 ml, ISO 648 [1], Klasse A.
- 6.8 Mikroliterspritzen**, z. B. mit verschiedenen Nennvolumina zwischen 5 µl und 50 µl.
- 6.9 Magnetrührer**, mit PTFE-beschichtetem Magnetrührstab geeigneter Größe.
- 6.10 Kapillargaschromatograph mit massenspektrometrischem Detektor** (GS-MS), Elektronenstoß (EI) Ionisations-Modus, Gasversorgung entsprechend den Angaben des Geräteherstellers.
- 6.11 Nicht-diskriminierender GC-Injektor**, z. B. im Betriebsmodus der splitlosen Injektion, mit einem Injektor für die „split/splitless“-Technik oder temperaturgesteuerte Aufgabetechnik (en: programmed temperature vaporization (PTV)).
- 6.12 Automatischer Probengeber**, ausgerüstet für die SPME-Technik, einschließlich SPME-Nadel und der notwendigen Treibersoftware.
- 6.13 SPME-Fasern**, z. B. mittelpolare Polyacrylat-Phasen (PA-Beschichtung: z. B. 85 µm) oder bipolare Polydimethylsiloxan/Divinylbenzol-Phasen (PDMS/DVB-Beschichtung: z. B. 65 µm) von etwa 10 mm Länge. Es können auch andere als die genannten Fasern verwendet werden; jedoch muss ihre Eignung hinsichtlich der geforderten Empfindlichkeit für die Bestimmung der zu untersuchenden Stoffe geprüft werden (siehe 9.1).
- ANMERKUNG Polyacrylat-Phasen (PA 85) haben sich für die Stoffe aus Tabelle 1 als besonders empfindlich erwiesen.
- Vorzugsweise 23-Gauge-Kanülen verwenden (besonders in Verbindung mit Septum-freien GC-Injektoren). Werden Injektoren mit Septum verwendet, sollten 24-Gauge-Kanülen eingesetzt werden, um die Septen zu schonen.
- 6.14 Kapillarsäulen** zur Gaschromatographie (Chromatogramm-Beispiele: siehe Anhang A). Vorzugsweise unpolare Trennsäulen (z. B. niedrigblutende Säulen mit 5 % Phenylsiloxan) verwenden.
- 6.15 Glasfaserfilter aus Borosilicatglas**, Faserdurchmesser 0,75 µm bis 1,5 µm, mit anorganischem Bindemittel.
- 6.16 Zentrifuge**, z. B. geeignet für 2 000 min⁻¹ mit passenden Zentrifugengläsern.
- 6.17 pH-Messgerät**, mit Elektroden.

7 Probenahme und Probenvorbereitung

Die Proben nach ISO 5667-1 und ISO 5667-3 nehmen.

Zur Probenahme sorgfältig gereinigte Standflaschen (6.1) verwenden. Die Flaschen und Verschlussdeckel vor dem Einsatz mit dem Probenwasser spülen.

Die Standflaschen vollständig mit dem zu untersuchenden Wasser füllen.

Chlorhaltigen Wasserproben zur Entfernung des Chlors sofort Natriumthiosulfat-Pentahydrat (5.7) hinzufügen, so dass sich eine Konzentration von etwa 100 mg/l ergibt.

Die Wasserproben so bald wie möglich nach der Probenahme entsprechend ISO 5667-3 aufarbeiten und analysieren. Die Wasserprobe zur Lagerung bei 1 °C bis 5 °C lichtgeschützt aufbewahren.