

Wasserbeschaffenheit
**Bestimmung ausgewählter Organochlorinsektizide,
 Polychlorbiphenyle und Chlorbenzole**
 Gaschromatographisches Verfahren nach Flüssig-Flüssig-Extraktion
 (ISO 6468 : 1996) Deutsche Fassung EN ISO 6468 : 1996

DIN
EN ISO 6468

ICS 13.060.01

Deskriptoren: Wasserbeschaffenheit, Organochlorinsektizid, PCB, Chlorbenzol, Bestimmung

Water quality — Determination of certain organochlorine insecticides, polychlorine biphenyls and chlorobenzenes — Gas-chromatographic method after liquid-liquid extraction (ISO 6468 : 1996);

German version EN ISO 6468 : 1996

Qualité de l'eau — Dosage des certains insecticides organochlorés, des polychlorobiphényles et des chlorobenzènes — Méthode par chromatographie en phase gazeuse après extraction liquide-liquide (ISO 6468 : 1996);

Version allemande EN ISO 6468 : 1996

Die Europäische Norm EN ISO 6468 : 1996 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:

Bestimmung ausgewählter Organochlorinsektizide, Polychlorbiphenyle und Chlorbenzole — Gaschromatographisches Verfahren nach Flüssig-Flüssig-Extraktion (F1)

Nationales Vorwort

Die Internationale Norm ISO 6468, die vom ISO/TC 147 "Wasserbeschaffenheit" (Sekretariat: Deutschland) erarbeitet wurde, wurde von CEN aufgrund der Ergebnisse der auf Basis der Wiener Vereinbarung durchgeführten Parallelumfrage und der formellen Abstimmung ohne Änderungen als Europäische Norm EN ISO 6468 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 Loseblatt-Sammlung "Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung" gemeinsam vom Beuth Verlag GmbH und von der VCH Verlagsgesellschaft Weinheim publiziert. Die für das

Fortsetzung Seite 2
und 35 Seiten EN

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

Wasserhaushaltsgesetz (WHG) und für das Abwasserabgabengesetz (AbwAG) relevanten Einheitsverfahren sind zusammen mit allen bisher erschienenen Abwasserverwaltungsvorschriften und dem WHG als DIN-Taschenbuch (DIN-TAB 230) herausgegeben worden.

Normen oder Norm-Entwürfe mit dem Gruppentitel

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

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

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

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

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

ISO 5667-1 siehe DIN EN 25667-1

ISO 5667-2 siehe DIN EN 25667-2

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN EN 25667-1

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

DIN EN 25667-2

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

ICS 13.060.40

Deskriptoren: Wasser, Beschaffenheit, Wasserverunreinigung, Wasseruntersuchung, chemische Analyse, Bestimmung von Inhaltstoffen, chlororganische Bestandteile, Polychlorbiphenole, Chlorbenzole, Extraktionsverfahren, Gasphasenchromatographie

Deutsche Fassung

Wasserbeschaffenheit

**Bestimmung ausgewählter Organochlorinsektizide,
Polychlorbiphenyle und Chlorbenzole
Gaschromatographisches Verfahren nach Flüssig-Flüssig-Extraktion
(ISO 6468 : 1996)**

Water quality — Determination of certain organochlorine insecticides, polychlorine biphenyls and chlorobenzenes — Gas-chromatographic method after liquid-liquid extraction (ISO 6468 : 1996)

Qualité de l'eau — Dosage des certains insecticides organochlorés, des polychlorobiphényles et des chlorobenzènes — Méthode par chromatographie en phase gazeuse après extraction liquide-liquide (ISO 6468 : 1996)

Diese Europäische Norm wurde von CEN am 1996-11-08 angenommen.

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

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

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

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

CEN

EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG

European Committee for Standardization

Comité Européen de Normalisation

Zentralsekretariat: rue de Stassart 36, B-1050 Brüssel

Vorwort

Der Text der Internationalen Norm ISO 6468 : 1996 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 Juni 1997, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Juni 1997 zurückgezogen werden.

Entsprechend der CEN/CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen:

Belgien, Dänemark, Deutschland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Luxemburg, Niederlande, Norwegen, Österreich, Portugal, Schweden, Schweiz, Spanien und das Vereinigte Königreich.

Anerkennungsnotiz

Der Text der Internationalen Norm ISO 6468 : 1996 wurde von CEN als Europäische Norm ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

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

WARNUNG UND SICHERHEITSVORKEHRUNGEN

Bei diesem Verfahren werden entflammbare und giftige organische Lösemittel verwendet. Bei deren Handhabungen sind die gültigen Sicherheitsvorschriften zu beachten.

Der Elektroneneinfangdetektor (ECD) enthält Radionuklide. Ausreichende Sicherheitsmaßnahmen und gesetzliche Auflagen sind zu beachten.

Die Halogenkohlenwasserstoffe und Chlorpestizide zur Herstellung der Bezugslösungen sind giftig; die zutreffenden Sicherheitsvorschriften sind streng zu beachten.

1 Anwendungsbereich

Diese Internationale Norm beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung einiger Organochlorinsektizide, Polychlorbiphenyle (PCB) und Chlorbenzole (ausgenommen Mono- und Dichlorbenzole) in Trinkwasser, Grundwasser, Oberflächenwasser und Abwasser.

Dieses Verfahren eignet sich für Proben, die bis zu 0,05 g/l suspendierte Stoffe enthalten; in Gegenwart von organischem Material, suspendierten Stoffen und Kolloiden treten häufiger Störungen auf, und die Nachweisgrenzen sind demzufolge höher.

Das in dieser Internationalen Norm beschriebene Verfahren erlaubt nur Angaben über spezifische PCB-Verbindungen, jedoch nicht über den Gesamtgehalt an PCB.

Abhängig von der Art der zu erfassenden Substanzen und der Herkunft des Wassers, können dem in dieser Internationalen Norm beschriebenen Verfahren bei Wässern mit niedriger organischer Belastung die in Tabelle 1 beschriebenen Nachweisgrenzen zugeordnet werden.

Bei den sehr niedrigen, in Wässern vorkommenden Konzentrationen ist das Problem der Verunreinigung außerordentlich wichtig. Je niedriger der zu messende Wert liegt, desto umfangreichere Vorsichtsmaßnahmen sind zu treffen; ganz besondere Aufmerksamkeit erfordern Konzentrationen unterhalb von 10 ng/l.

Tabelle 1: Nachweisgrenzen

Akronyme	Chemische Bezeichnungen (IUPAC)	Nachweisgrenzen
Organochlorinsektizide:		1 ng/l bis 10 ng/l, abhängig von der Verbindung
HCH	1, 2, 3, 4, 5, 6-Hexachlorcyclohexan, fünf Stereoisomere Alpha-HCH Beta-HCH Gamma-HCH Delta-HCH Epsilon-HCH	
o,p'-DDE	1,1-Dichlor-2-(2-chlorphenyl)-2-(4-chlorphenyl)ethylen	
p,p'-DDE	1,1-Dichlor-2,2-bis(4-chlorphenyl)ethylen	
o,p'-TDE	1,1-Dichlor-2-(2-chlorphenyl)-2-(4-chlorphenyl)ethan (= o,p'-DDD)	
p,p'-TDE	1,1-Dichlor-2,2-bis(4-chlorphenyl)ethan (= p,p'-DDD)	
o,p'-DDT	1,1,1-Trichlor-2-(2-chlorphenyl)-2-(4-chlorphenyl)ethan	
p,p'-DDT	1,1,1-Trichlor-2,2-bis(4-chlorphenyl)ethan	
Methoxychlor	1,1,1-Trichlor-2,2-bis(4-methoxyphenyl)ethan	
Aldrin	(1R, 4S, 4aS, 5S, 8R, 8aR)-1, 2, 3, 4, 10, 10-Hexachlor-1, 4, 4a, 5, 8, 8a-hexahydro-1, 4:5,8-dimethannaphthalin	
Dieldrin	(1R, 4S, 4aS, 5R, 6R, 7S, 8S, 8aR)-1, 2, 3, 4, 10, 10-Hexachlor-1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-octahydro-6, 7-epoxy-1, 4:5, 8-dimethannaphthalin	
Endrin	(1R, 4S, 4aS, 5S, 6S, 7R, 8R, 8aR)-1, 2, 3, 4, 10, 10-Hexachlor-1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-octahydro-6, 7-epoxy-1, 4:5, 8-dimethannaphthalin	
(fortgesetzt)		

Tabelle 1 (abgeschlossen)

Akronyme	Chemische Bezeichnungen (IUPAC)	Nachweis- grenzen
Organochlorinsektizide: (fortgesetzt)		1 ng/l bis 10 ng/l, abhängig von der Verbindung
Heptachlor¹⁾	1, 4, 5, 6, 7, 8-Heptachlor-3a, 4, 7, 7a-tetrahydro-4, 7-methanoinden	
Heptachlor-Epoxid	1, 4, 5, 6, 7, 8, 8-Heptachlor-2, 3-epoxy-3a, 4, 7, 7a-tetrahydro-4,7-methanoindan	
Endosulfan¹⁾2)	1, 4, 5, 6, 7, 7-Hexachlor-8, 9, 10-trinorborn-5-en-2, 3-ylene-bismethylensulfit Alpha-Endosulfan Beta-Endosulfan	
Chlorbenzole:		1 ng/l bis 10 ng/l, abhängig von der Verbindung
TrCB	Trichlorbenzol	
TeCB	Tetrachlorbenzol	
PeCB	Pentachlorbenzol	
HCB	Hexachlorbenzol	
PCNB (Quintozen)	Pentachlornitrobenzol	
Polychlorbiphenyle:		1 ng/l bis 10 ng/l, abhängig von der Verbindung
PCB 28	2, 4, 4'-Trichlorbiphenyl	
PCB 52	2, 2', 5, 5'-Tetrachlorbiphenyl	
PCB 101	2, 2', 4, 5, 5'-Pentachlorbiphenyl	
PCB 138	2, 2', 3, 4, 4', 5'-Hexachlorbiphenyl	
PCB 153	2, 2', 4, 4', 5, 5'-Hexachlorbiphenyl	
PCB 180	2, 2', 3, 4, 4', 5, 5'-Heptachlorbiphenyl	
PCB 194	2, 2', 3, 3', 4, 4', 5, 5'-Octachlorbiphenyl	
1) Die Analyse von Alpha- und Beta-Endosulfan wie auch von Heptachlor erfordert aufgrund der geringen Stabilität besondere Aufmerksamkeit.		
2) Die Bezeichnung "Endosulfan" ist in Italien nicht zulässig, da mit dieser Bezeichnung ein Handelsprodukt eingetragen ist.		

2 Normative Verweisungen

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

ISO 5667-1

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

ISO 5667-2

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

3 Grundlage des Verfahrens

Flüssig-Flüssig-Extraktion von Organochlorinsektiziden und PCB durch ein Extraktionsmittel. Nach dem Konzentrieren der schwerflüchtigen Komponenten und nach gegebenenfalls erforderlichen Vorreinigungsschritten (clean-up) werden die Extrakte gaschromatographisch mit Hilfe eines Elektroneneinfangdetektors (ECD) analysiert.

Alle Substanzen stören, die am Elektroneneinfangdetektor bei einer Retentionszeit, die sich nicht von der einer gesuchten Substanz unterscheidet, ein Signal erzeugen. In der Praxis werden viele der möglichen Störsubstanzen während der Vorreinigung und der Extraktionen entfernt.

ANMERKUNG 1: Im allgemeinen reicht die Verwendung von zwei Kapillarsäulen unterschiedlicher Polarität für die Analyse chlororganischer Verbindungen nach dieser Internationalen Norm aus; die so errechneten Ergebnisse sollten jedoch als maximale Konzentrationen angesehen werden, die möglicherweise noch durch gleichzeitig eluierte Substanzen beeinflusst sind. Es kann Fälle geben, die eine genauere Identifizierung erfordern.

4 Reagenzien

Alle Reagenzien müssen von ausreichender Reinheit sein, so daß keine signifikant störenden Peaks im Gaschromatogramm der Blindwertmessungen entstehen. Die Reinheit der bei diesem Verfahren verwendeten Reagenzien wird durch Blindwertbestimmungen geprüft (siehe 7.6).

ANMERKUNG 2: Pestizidfreie Lösemittel sind handelsüblich. Ihre Verwendung wird nur nach einer Qualitätsprüfung empfohlen. Die Qualität eines Lösemittels wird geprüft durch Eindampfen von etwa 200 ml auf 1 ml und Analyse des Konzentrats mit dem Ziel, das Vorkommen von Peaks der Substanzen zu erkennen, die geprüft werden sollen. Das Lösemittel gilt als geeignet, wenn es im Chromatogramm keine erkennbaren, überlappenden Peaks mit den zu untersuchenden Substanzen zeigt.

4.1 Wasser, gereinigt, z. B. mit Hilfe von Ionenchromatographie oder Adsorption über Aktivkohlesäulen.

4.2 Extraktionsmittel

Geeignet sind Hexan, Petrolether oder Heptan.

ANMERKUNG 3: Jedes andere Lösemittel, das die Anforderungen von 8.3 erfüllt (Wiederfindung $\geq 60\%$), darf verwendet werden.

4.3 Natriumsulfat, (Na_2SO_4), wasserfrei

Etwa 250 bis 300 ml pulverisiertes Natriumsulfat 4 h $\pm$ 30 min auf $(500 \pm 20)^\circ\text{C}$ erhitzen, in einem Muffelofen auf 200°C und dann in einem Exsikkator, der Magnesiumperchlorat oder ein gleichwertiges Trockenmittel enthält, auf Raumtemperatur abkühlen lassen.

4.4 Decan ($\text{C}_{10}\text{H}_{22}$) oder **Dodecan** ($\text{C}_{12}\text{H}_{26}$) oder eine andere Rückhaltesubstanz (Keeper), die vom ECD nicht nachgewiesen wird.

4.5 Trockenes Aluminiumoxid

Eine Charge von höchstens 500 g neutrales Al_2O_3 in einer Quarzglasschale im Muffelofen 4 h $\pm$ 30 min bei $(500 \pm 20)^\circ\text{C}$ behandeln. Im Ofen auf etwa 200°C und dann in einem Exsikkator auf Raumtemperatur abkühlen lassen und in einem dicht schließenden Glasbehälter aufbewahren.

4.6 Desaktiviertes Aluminiumoxid

Eine Portion trockenen Aluminiumoxids (4.5) in einem verschließbaren Glasgefäß wägen und $(7 \pm 0,2)\%$ (Massenanteil) Wasser (4.1) zusetzen, verschließen und zur Homogenisierung mindestens 2 h schütteln. Im verschlossenen Glasbehälter aufbewahren.

Nach dem erstmaligen Öffnen beträgt die Lagerzeit üblicherweise etwa eine Woche. Nach Ablauf der maximalen Lagerzeit die Chargen, wie in 4.5 und 4.6 beschrieben, neu herstellen.

4.7 Aluminiumoxid/Silbernitrat

Zu $(0,75 \pm 0,01)$ g Silbernitrat $(0,75 \pm 0,01)$ ml Wasser (4.1) aus einer Mikrobürette zugeben und lösen. $(4,0 \pm 0,2)$ ml Aceton und danach $(10 \pm 0,2)$ g desaktiviertes Aluminiumoxid (4.6) zusetzen. Durch Schütteln in einem offenen, konischen Kolben unter Lichtausschluß gründlich mischen. Das Aceton bei Raumtemperatur verdampfen lassen, dabei mit der Hand erwärmen, um Kondensation zu verhindern. Im Dunkeln aufbewahren und innerhalb von 4 h nach der Herstellung verwenden.

4.8 Silicagel, Teilchengröße 63 μm bis 200 μm

Chargen von höchstens 500 g etwa 14 h im Ofen bei $(500 \pm 30)^\circ\text{C}$ behandeln. Im Ofen auf etwa 200°C und dann in einem verschlossenen Kolben in einem

Exsikkator ohne Trockenmittel auf Raumtemperatur abkühlen lassen. Dieses Material innerhalb einer Woche verwenden. Das Silicagel durch Wägen einer geeigneten Menge und Zugabe von 3 % (Massenanteil) Wasser desaktivieren. Zur Homogenisierung mindestens 2 h schütteln. Im verschlossenen Glasbehälter aufbewahren. Das desaktivierte Silicagel innerhalb von 24 h verwenden.

4.9 Toluol

4.10 Diethylether (peroxidfrei)

4.11 Siedesteinchen, mit Aceton gewaschen

4.12 Stammlösungen

Für die Herstellung der Stammlösungen hochreine oder zertifizierte Organochlorinsektizide, Chlorbenzole und PCB verwenden.

ANMERKUNG 4: Als Lösemittel für die Herstellung der Stammlösungen sind Aceton, Pentan, Hexan, Dimethylbenzol oder Isooctan geeignet.

Die Gefäße für die Lösungen so markieren oder wiegen, daß Verdunstungsverluste der Lösemittel eindeutig erkannt werden können. Die Lösungen in Meßkolben mit Glasschliffstopfen bei 4 °C im Dunkeln aufbewahren. Vor dem Gebrauch auf Raumtemperatur bringen und, falls nötig, mit Lösemittel bis zur Markierung auffüllen.

ANMERKUNG 5: Eine geeignete Konzentration der Stammlösung wird erhalten, indem 50 mg jeder zu bestimmenden Substanz abgewogen und in 100 ml Lösemittel gelöst werden. Die Lösung ist etwa 1 Jahr haltbar.

4.13 Zwischen-Standardlösungen

Durch geeignete Verdünnung der Stammlösung (4.12) mit dem Extraktionsmittel (4.2) Zwischen-Standardlösungen herstellen, z. B. mit einer Konzentration von 10 µg/nl.

Die Zwischen-Standardlösungen bei 4 °C im Dunkeln aufbewahren; die Lösungen sind 6 Monate haltbar.

4.14 Standardlösungen

Durch geeignete Verdünnung der Zwischen-Standardlösungen (4.13) mit Extraktionsmittel (4.2) mindestens 5 Standardlösungen unterschiedlicher Konzentration herstellen.

Geeignete Konzentrationen liegen im Bereich Nanogramm je Milliliter.

Die Lösungen bei etwa 4 °C im Dunkeln aufbewahren; sie sind mindestens 1 Monat haltbar.

4.15 Watte oder Glaswolle (mit Extraktionsmittel gewaschen)

4.16 Lösungsvermittler

ANMERKUNG 6: Aceton, Methanol oder Dimethylformamid sind geeignet.

5 Geräte

5.1 Gaschromatograph, mit Elektroneneinfangdetektor (ECD), der den Einbau geeigneter Kapillarsäulen erlaubt. Er wird nach den Anweisungen des Herstellers betrieben. Ein On-column-Injektor oder glasausgekleidete Einspritzsysteme können verwendet werden. Der Ofen muß isothermen und temperaturprogrammierbaren Betrieb erlauben.

5.2 Kapillarsäulen

Glas- oder Quarzkapillarsäulen mit einem Innendurchmesser $< 0,4$ mm und einer Länge von 25 m bis 60 m, mit Trennphasen beschichtet, die es ermöglichen, die zu bestimmenden Verbindungen zu trennen.

Anhang B bringt Beispiele gaschromatographischer Bedingungen (Tabellen B.1, B.2 und B.3) und die zugehörigen Gaschromatogramme (Bilder B.1, B.2).

5.3 Scheidetrichter, 1 l bis 5 l, mit einem mit Hexan gespülten Hahnküken oder mit einem Polytetrafluorethen (PTFE)-Hahnküken.

5.4 Hochgeschwindigkeitsrührer und Magnetrührstäbchen, PTFE-ummantelt.

5.5 Mikroseparator (siehe Beispiel in Bild C.1).

5.6 Kuderna-Danish-Verdampfer (siehe Beispiel in Bild D.1).

5.7 Mikrosäule nach Snyder

5.8 Rotationsverdampfer oder ein anderes geeignetes Verdampfungssystem.

5.9 Säule zum Trocknen des Extraktes; eine Säule z. B. mit 10 mm innerem Durchmesser und 250 mm Länge (siehe Bild E.1), die, mit 5 g bis 7 g Natriumsulfat (4.3) gefüllt, eine Füllhöhe von 7 cm bis 10 cm ergibt.

5.10 Säule zur Vorreinigung über Aluminiumoxid/Aluminiumoxid-Silbernitrat, beispielsweise mit 10 mm innerem Durchmesser und 250 mm Länge (siehe Bild E.1).

5.11 Makrosäule zur Silicagel-Vorreinigung, beispielsweise mit 19 mm Innendurchmesser und 400 mm Länge (siehe Bild E.1).

5.12 Mikrosäule für die Silicagel-Vorreinigung, Maße siehe Bild F.1.

5.13 Mikroliterspritzen

5.14 Verschiedene Glasgeräte

Laborglasgeräte mit Reinigungsmittel (Laboratoriumreinigungsmittel) reinigen und dann beispielsweise mit Chromschwefelsäure oder mit einer Mischung von Peroxodisulfat/Schwefelsäure behandeln. Anschließend mit Hexan spülen oder mindestens 12 h bei bis zu 200°C erhitzen, ausgenommen kalibrierte Glasgeräte.

Die Wirksamkeit dieser Behandlung durch Stichproben experimentell mittels Blindwertbestimmungen prüfen, um sicherzustellen, daß keine störenden Verunreinigungen vorhanden sind.

6 Probenahme und Probenvorbereitung

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

Die Wasserproben in braune, 1-l- bis 5-l-Glasflaschen abfüllen (keine Kunststoffflaschen verwenden), gereinigt nach 5.14 und mit Glasschliffstopfen oder mit Schraubkappen und teflonbeschichteten Septen verschließbar. Die Flaschen zu 80 % bis 90 % ihres Volumens füllen.

Bei der Probenahme darauf achten, daß keine störenden Substanzen in die Probe gelangen und keine Verluste an zu bestimmenden Substanzen auftreten. Das ist besonders wichtig, wenn am Probenahmegerät Kunststoffschläuche verwendet werden. Erforderlichenfalls durch Kontrolluntersuchungen belegen, daß keine Verluste durch Adsorption auftreten. Vorzugsweise Geräte aus Glas oder nichtrostendem Stahl verwenden.

Den pH-Wert prüfen und nötigenfalls unmittelbar nach der Probenahme auf 5 bis 7,5 einstellen.

Ist Endosulfan zu bestimmen, eine getrennte Probe nehmen und ansäuern (pH-Wert = 2).

Die Proben nicht in die Nähe konzentrierter Insektizid-, PCB- oder Chlorbenzol-Lösungen bringen. Vor der Extraktion die Proben im Dunkeln bei etwa 4°C aufbewahren.

Alle Proben so schnell wie möglich extrahieren (vorzugsweise innerhalb von 24 h), um eine Zersetzung der Verbindungen nach der Probenahme zu vermeiden.

Leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe und Organochlorpestizide sind — in einem organischen Lösemittel gelöst — relativ stabil. Es ist deshalb möglich, zu extrahieren und die getrockneten Lösemittelextrakte im Kühlschrank bei 4°C bis zu 2 Monate aufzubewahren. Selbst unter Kühlung kann noch Lösemittel verdampfen. Die Extrakte dürfen nicht eintrocknen, und das Lösemittelvolumen muß vor dem Beginn der Analyse auf das ursprüngliche Volumen aufgefüllt werden.

7 Durchführung

7.1 Probenvorbehandlung

Eine Probenvorbehandlung ist üblicherweise nicht notwendig.

Ist das Probengefäß bis an den Schliffstopfen gefüllt, schütteln und 30 ml bis 100 ml der Probe abgießen, um genügend Volumen für die Zugabe des Lösemittels zu schaffen.

Durch Wägen der Flasche vor der Extraktion und nach dem Entleeren das Volumen des zu extrahierenden Wassers bestimmen.

7.2 Extraktion und Abtrennung

Eines dieser beiden Verfahren zur Extraktion und Abtrennung anwenden:

- Extraktion im Probengefäß und Abtrennung in einem Scheidetrichter (7.2.1).
- Extraktion im Probengefäß mit einem Magnetrührer oder einem Hochgeschwindigkeitsrührer und Abtrennung mit einem Mikroseparator (7.2.2).

ANMERKUNG 7: In Abhängigkeit vom Verfahren können verschiedene Wiederfindungsraten erhalten werden. Die Ausbeuten (8.3) sollten im entsprechenden Laboratorium bestimmt werden.

Es ist empfehlenswert, die Extraktion im Probengefäß durchzuführen. Üblicherweise wird ein Probenvolumen von 1 l eingesetzt.

7.2.1 Extraktion durch Schütteln in der Probenflasche und Abtrennung in einem Scheidetrichter

Der Probe (7.1) 30 ml des Extraktionsmittels (4.2) zufügen und die Mischung mindestens 10 min schütteln.

In einen Scheidetrichter geeigneten Volumens (5.3) überführen.

Nach der Phasentrennung das Wasser in das Probengefäß zurücklaufen lassen. Die Extraktion zweimal mit 20 ml bis 30 ml Extraktionsmittel (4.2) wiederholen.

Den Extrakt nach einem der folgenden Verfahren trocknen:

- Den Extrakt durch eine mit wasserfreiem Natriumsulfat (4.3) gepackte und anschließend mit Lösemittel (4.2) gewaschene Säule (5.9) laufen lassen und das Eluat im für die Konzentrierung verwendeten Verdampfungsgefäß auffangen.

ANMERKUNG 8: Es wird empfohlen, die Säule mit einer weiteren Portion des Extraktionsmittels (4.2) von 10 ml bis 20 ml zu waschen, um die Ausbeute zu verbessern. Die Waschlösung in das Verdampfungsgefäß geben.

Oder

- wasserfreies Natriumsulfat (4.3) in den Kolben geben. 1 min schütteln, 5 min stehenlassen und dann die Lösung in das Verdampfungsgefäß dekantieren. Das Natriumsulfat mit weiteren 10 ml bis 20 ml Lösemittel (4.2) nachwaschen und die Waschlösungen in das Verdampfungsgefäß geben.

Oder

- den Extrakt 2 h bei -18°C tiefkühlen. Den Extrakt vom Eis in das Verdampfungsgefäß dekantieren. Das Eis mit weiteren 10 ml bis 20 ml Lösemittel (4.2) nachwaschen und dieses in das Verdampfungsgefäß geben.