DIN EN ISO 21253-1

ICS 13.060.50 Einsprüche bis 2019-01-16

Entwurf

Wasserbeschaffenheit – Multi-Class-Verfahren – Teil 1: Anleitung für die Identifizierung von Zielverbindungen durch Gas- und Flüssigchromatographie und Massenspektrometrie (ISO/DIS 21253-1:2018); Deutsche und Englische Fassung prEN ISO 21253-1:2018

Water quality –
Multi-compound class methods –
Part 1: Criteria for the identification of target compounds by gas and liquid chromatography and mass spectrometry (ISO/DIS 21253-1:2018);
German and English version prEN ISO 21253-1:2018

Qualité de l'eau –
Méthodes de composés multi-class –
Partie 1: Critères pour l'identification des composées cibles par chromatographie en phase gazeuse et liquide et spectrométrie de masse (ISO/DIS 21253-1:2018);
Version allemande et anglaise prEN ISO 21253-1:2018

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2018-11-16 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfs besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal von DIN unter www.din.de/go/entwuerfe bzw. für Norm-Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter www.entwuerfe.normenbibliothek.de, sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an naw@din.de möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/go/stellungnahmen-norm-entwuerfe oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an den DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW), 10772 Berlin, Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin.

Die Empfänger dieses Norm-Entwurfs werden gebeten, mit ihren Kommentaren jegliche relevanten Patentrechte, die sie kennen, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 58 Seiten

DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW)

Documents
Document Sharing Hub

Full document details: E DIN EN ISO 21253-1:2018-12

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 21253-1:2018) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 147 „Water quality“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 230 „Wasseranalytik“ erarbeitet, dessen Sekretariat von DIN (Deutschland) gehalten wird.

Das zuständige deutsche Normungsgremium ist der Arbeitsausschuss NA 119-01-03 AA „Wasseruntersuchung (CEN/TC 230, ISO/TC 147)“ im DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW).

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung beigefügt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen Text.

DIN EN ISO 21253 besteht unter dem allgemeinen Titel *Wasserbeschaffenheit — Multi-Class-Verfahren* aus den folgenden Teilen:

— *Teil 1: Anleitung für die Identifizierung von Zielverbindungen durch Gas- und Flüssigchromatographie und Massenspektrometrie*

— *Teil 2: Anleitung für die Beurteilung eines analytischen Verfahrens für mehrere Gruppen organischer Stoffe*

Für die in diesem Dokument zitierten internationalen Dokumente wird im Folgenden auf die entsprechenden deutschen Dokumente hingewiesen:

ISO 17294-1:2004	siehe DIN EN ISO 17294-1:2007-02
ISO 17943:2016	siehe DIN EN ISO 17943:2016-10
ISO 22892:2006	siehe DIN EN ISO 22892:2011-09
ISO/DIS 21253-2	siehe E DIN EN ISO 21253-2*)
ISO/IEC 17025	siehe DIN EN ISO/IEC 17025

*) Befindet sich derzeit in der Entwurfsphase.

Documents
Document Sharing Hub

Full document details: E DIN EN ISO 21253-1:2018-12

Nationaler Anhang NA
(informativ)

Literaturhinweise

DIN EN ISO 17294-1:2007-02, *Wasserbeschaffenheit — Anwendung der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) — Teil 1: Allgemeine Anleitung (ISO 17294-1:2004); Deutsche Fassung EN ISO 17294-1:2006*

DIN EN ISO 17943:2016-10, *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*

DIN EN ISO 22892:2011-09, *Bodenbeschaffenheit — Anleitungen für die Identifizierung von Zielverbindungen durch Gaschromatographie und Massenspektrometrie (ISO 22892:2006); Deutsche Fassung EN ISO 22892:2011*

DIN EN ISO/IEC 17025, *Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien*

E DIN EN ISO 21253-2, *Wasserbeschaffenheit — Multi-Class-Verfahren — Teil 2: Anleitung für die Beurteilung eines analytischen Verfahrens für mehrere Gruppen organischer Stoffe*

AVA Documents
Document Sharing Hub

Full document details: E DIN EN ISO 21253-1:2018-12

— Leerseite —

Documents
Document Sharing Hub

Full document details: E DIN EN ISO 21253-1:2018-12

– Entwurf –

CEN/TC 230

Datum: 2018-10

prEN ISO 21253-1:2018

CEN/TC 230

Sekretariat: DIN

Wasserbeschaffenheit — Multi-Class-Verfahren — Teil 1: Anleitung für die Identifizierung von Zielverbindungen durch Gas- und Flüssigchromatographie und Massenspektrometrie (ISO/DIS 21253-1:2018)

Qualité de l'eau — Méthodes de composés multi-class — Partie 1 : Critères pour l'identification des composées cibles par chromatographie en phase gazeuse et liquide et spectrométrie de masse (ISO/DIS 21253-1:2018)

Water quality — Multi-compound class methods — Part 1: Criteria for the identification of target compounds by gas and liquid chromatography and mass spectrometry (ISO/DIS 21253-1:2018)

ICS:

Deskriptoren:

Dokument-Typ: Europäische Norm
Dokument-Untertyp:
Dokumentstufe: parallele Umfrage
Dokumentsprache: D

STD Version 2.9d

Documents
Document Sharing Hub

Full document details: E DIN EN ISO 21253-1:2018-12

Inhalt

Seite

Europäisches Vorwort ... 3
Vorwort ... 4
1 Anwendungsbereich ... 6
2 Normative Verweisungen ... 6
3 Begriffe ... 6
4 Abkürzungen und ihre Bedeutung ... 7
5 Kurzbeschreibung ... 9
6 Geräte ... 9
7 Identifizierung von Zielverbindungen ... 9
7.1 Verfahren der Chromatographie-Massenspektrometrie ... 9
7.1.1 Schritt 1 (siehe 7.2) ... 9
7.1.2 Schritt 2 (siehe 7.3) ... 10
7.1.3 Schritt 3 (siehe 7.4) ... 10
7.2 Schritt 1: Chromatographische Trennung ... 11
7.3 Schritt 2: Massenspektrometrische Auswertung ... 12
7.3.1 Massenspektrometrischer Nachweis ... 12
7.3.2 Auswahl der diagnostischen Ionen (Teil von Schritt 2) ... 12
7.3.3 Vergabe von Identifizierungspunkten ... 14
7.4 Schritt 3 Auswertung zusätzlicher analytischer Bestätigungsmethoden ... 16
7.5 Dokumentation des Vorhandenseins von Zielverbindungen ... 16
7.5.1 Identifizierung ... 16
7.5.2 Anzeichen ... 16
7.5.3 Nichtvorhandensein der Zielverbindung (< Nachweisgrenze) ... 17
8 Prüfbericht ... 17
Anhang A (informativ) Empfehlungen für die am häufigsten verwendeten Verfahren ... 18
Anhang B (normativ) Kriterien für die Aufzeichnung des vollständigen Massenbereichs (Full Scan) ... 20
Anhang C (informativ) Für die Identifizierung mittels GC-MS^n und LC-MS^n zu verwendende diagnostische Ionen ... 21
Anhang D (informativ) Beispiele für die Berechnung von Identifizierungspunkten ... 22
Literaturhinweise ... 29

Documents
Document Sharing Hub

Full document details: E DIN EN ISO 21253-1:2018-12

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 21253-1:2018) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 147 „Water quality“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 230 „Wasseranalytik“ erarbeitet, dessen Sekretariat von DIN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur parallelen Umfrage vorgelegt.

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO/DIS 21253-1:2018 wurde von CEN als prEN ISO 21253-1:2018 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

Documents
Document Sharing Hub

Full document details: E DIN EN ISO 21253-1:2018-12

Vorwort

ISO (die Internationale Organisation für Normung) ist eine weltweite Vereinigung nationaler Normungsorganisationen (ISO-Mitgliedsorganisationen). Die Erstellung von Internationalen Normen wird üblicherweise von Technischen Komitees von ISO 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 staatliche und nichtstaatliche Organisationen, die in engem Kontakt mit ISO stehen, nehmen ebenfalls an der Arbeit teil. ISO arbeitet bei allen elektrotechnischen Themen eng mit der Internationalen Elektrotechnischen Kommission (IEC) 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. Es sollten insbesondere die unterschiedlichen Annahmekriterien für die verschiedenen ISO-Dokumentenarten 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 erhaltenen Patenterklärungen (siehe www.iso.org/patents).

Jeder in diesem Dokument verwendete Handelsname dient nur zur Unterrichtung der Anwender und bedeutet keine Anerkennung.

Eine Erläuterung zum freiwilligen Charakter von Normen, der Bedeutung ISO-spezifischer Begriffe und Ausdrücke in Bezug auf Konformitätsbewertungen sowie Informationen darüber, wie ISO die Grundsätze der Welthandelsorganisation (WTO) hinsichtlich technischer Handelshemmnisse (TBT) berücksichtigt, enthält der folgende Link: www.iso.org/iso/foreword.html.

Dieses Dokument wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 147, *Water quality,* Unterkomitee SC 2, *Physical, chemical and biochemical methods* erarbeitet.

Eine Auflistung aller Teile der Normenreihe ISO 21253 ist auf der ISO-Internetseite abrufbar.

Documents
Document Sharing Hub

Full document details: E DIN EN ISO 21253-1:2018-12

Einleitung

In vielen analytischen Normen wird die Anwendung der Gaschromatographie (GC) und Flüssigchromatographie (LC) in Kombination mit dem Nachweis durch Massenspektrometrie (MS) beschrieben. Der dabei eingesetzte MS-Detektor ist bei ordnungsgemäßer Verwendung ein leistungsfähiges Instrument. In dem vorliegenden Dokument werden Kriterien für die Identifizierung von Zielverbindungen in verschiedenen Wasserarten bereitgestellt. Dieses Dokument kann in Kombination mit spezifischen analytischen Normen oder in Kombination mit jedem GC-MS- und LC-MS-Verfahren verwendet werden. Das Ergebnis des Verfahrens wird beschrieben als: identifiziert, Anzeichen (für das Vorhandensein) oder nicht vorhanden.

Dieses Dokument basiert grundsätzlich auf ISO 22892 [5].

Die genannten Kriterien zur Identifizierung stimmen mit der Entscheidung 2002/657/EG der Kommission vom 12. August 2002 zur Umsetzung der Richtlinie 96/23/EG des Rates betreffend die Durchführung von Analysemethoden und die Auswertung von Ergebnissen überein. [Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften 2002, L221-228] [6].

AVA Documents
Document Sharing Hub

Full document details: E DIN EN ISO 21253-1:2018-12

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument stellt Kriterien für die massenspektrometrische Identifizierung von Zielverbindungen in Wasserproben bereit und darf generell auf Umgebungsproben angewendet werden. Dieses Dokument muss in Verbindung mit einer Norm angewendet werden, die für die Bestimmung der spezifischen Verbindungen entwickelt wurde, zum Beispiel ISO 17943 [3] für flüchtige organische Substanzen oder ISO 16693 [1] für die Bestimmung von Organochlorpestiziden (OCP). Wenn das Normverfahren für die Analyse spezifischer Verbindungen Kriterien für die Identifizierung enthält, dann müssen diese Kriterien befolgt werden.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente werden im Text in solcher Weise in Bezug genommen, dass einige Teile davon oder ihr gesamter Inhalt Anforderungen des vorliegenden Dokuments darstellen. 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/DIS 21253-2, *Water quality — Multi-compound class methods — Part 2: Criteria for the quantitative determination of organic substances using a multi-compound class analytical method*

ISO/IEC 17025, *General requirements for the competence of testing and calibration laboratories*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die Begriffe nach ISO 6107 und die folgenden Begriffe.

ISO und IEC stellen terminologische Datenbanken für die Verwendung in der Normung unter den folgenden Adressen bereit:

— IEC Electropedia: unter http://www.electropedia.org/

— ISO Online Browsing Platform: unter http://www.iso.org/obp

3.1
diagnostisches Ion
ausgewähltes Fragment-Ion, Molekül-Ion oder sonstiges charakteristisches Ion aus dem Massenspektrum der Zielverbindung mit der höchstmöglichen Spezifität

[QUELLE: ISO 22892:2006, [5] 3.6]

3.2
Identifizierungspunkt
Ergebnis der massenspektrometrischen Untersuchung oder sonstiger Untersuchungen/Informationen, die der Identifizierung eines Bestandteils in Umweltmatrizes dienen

[QUELLE: ISO 22892:2006, [5] 3.7]

3.3
relative Retentionszeit
Verhältnis zwischen der Retentionszeit der Zielverbindung und der Retentionszeit des Retentionszeitstandards

[QUELLE: ISO 22892:2006, [5] 3.4]

Documents
Document Sharing Hub

Full document details: E DIN EN ISO 21253-1:2018-12

3.4
Retentionszeitstandard
Verbindung, die zur Probe (oder dem Probenextrakt) und der Kalibrierstandardlösung zugegeben und eingesetzt wird, um die relativen Retentionszeiten der Zielverbindungen zu berechnen

[QUELLE: ISO 22892:2006, [5] 3.3]

3.5
Einzelionendetektion/SIM
Messung der Intensität ausschließlich von ausgewählten diagnostischen Ionen

3.6
Standardverbindung
Zielverbindung, die die höchstmögliche Reinheit aufweist und bei der Analyse zu Bezugszwecken verwendet werden kann

Anmerkung 1 zum Begriff: Mögliche Unreinheiten sollten keinerlei Einfluss auf das Massenspektrum der Standardverbindung haben.

[QUELLE: ISO 22892:2006, [5] 3.2]

3.7
Zielverbindung
ausgewählte Verbindung, deren Vorhandensein bzw. Nichtvorhandensein festgestellt wird

Anmerkung 1 zum Begriff: Diese Definition kann auch für Derivate der ursprünglichen Verbindung gelten, die bei einem beabsichtigten Derivatisierungsverfahren entstehen.

[QUELLE: ISO 22892:2006, [5] 3.1]

3.8
Kalibrierstandard
aus einem sekundären Standard und/oder Stammlösungen hergestellte Lösung zur Kalibrierung des Responses des Geräts in Bezug auf die Analytkonzentration

[QUELLE: ISO 18073:2004, [4] 3.1.2]

3.9
Kalibrierlösung
zur Kalibrierung des Gerätes verwendete Lösung, die aus (einer) Stammlösung(en) oder einem zertifizierten Standard hergestellt wird

[QUELLE: ISO 17294-1:2004, [2] 3.4]

4 Abkürzungen und ihre Bedeutung

LC	Flüssigkeitschromatographie (en: liquid chromatography)
GC	Gaschromatographie
MS	Massenspektrometrie
GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektrometrie
LC-MS	Flüssigkeitschromatographie-Massenspektrometrie

Documents
Document Sharing Hub
Full document details: E DIN EN ISO 21253-1:2018-12

ESI	Elektrospray-Ionisation
APCI	Chemische Ionisation bei Atmosphärendruck (en: atmospheric pressure chemical ionization)
SIM	Einzelionendetektion (en: selected ion monitoring)
SRM	Selektives Reaktionsmonitoring
MRM	Multiples Reaktionsmonitoring
S/N	Signal-Rausch-Verhältnis (en: signal to noise ratio)
EI	Elektronenstoßionisation
EI-GC-MS	Elektronenstoßionisation-Gaschromatographie-Massenspektrometrie
CI	Chemische Ionisation
CI-GC-MS	Chemische-Ionisation-Gaschromatographie-Massenspektrometrie
HRMS	Hochauflösende Massenspektrometrie (en: high resolution mass spectrometry)
FWHM	Volle Halbwertsbreite (en: full width at half maximum)
MS-MS^n	Massenspektrometrie-Massenspektrometrie
mDa	Millidalton
OCP	Organochlorpestizide
PCB	Polychlorierte Biphenyle
PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
LR-MS	Niedrigauflösende Massenspektrometrie
MTBE	Methyltertiärbutylether
TAME	Tertiäramylmethylether
ECD	Elektroneneinfangdetektor (en: electron capture detector)
PFPD	Gepulster flammenphotometrischer Detektor (en: pulsed flame photometric detector)
NPD	Stickstoff-Phosphor-Detektor
PID	Photoionisationsdetektor
UV/Vis	Ultraviolettspektroskopie + Spektroskopie im Sichtbaren
m/z	Masse-zu-Ladung-Verhältnis

Documents
Document Sharing Hub

Full document details: E DIN EN ISO 21253-1:2018-12

5 Kurzbeschreibung

Eine Zielverbindung ist identifiziert, wenn die gemessenen Werte die Kriterien erfüllen, die in diesem Dokument oder in der Norm, in der die Verfahren zur Analyse der Zielverbindung beschrieben sind, festgelegt sind. Die Kriterien beruhen auf den relativen Retentionszeiten und der Intensität der diagnostischen Ionen sowie auf anderen relevanten Faktoren. Zusätzliche Informationen hinsichtlich der diagnostischen Ionen aus spezifischen internationalen Normen zur Analyse der Zielverbindung können ebenfalls verwendet werden. Zur Anwendung kommt das Prinzip der Identifizierungspunkte.

6 Geräte

Da dieses Dokument andere Normen ergänzt, bei denen GC-MS und LC-MS zum Einsatz kommt, wird davon ausgegangen, dass die verwendeten Geräte und Messinstrumente die Anforderungen dieser Normen erfüllen und eine detaillierte Beschreibung im vorliegenden Dokument nicht erforderlich ist. Geeignete Anforderungen an die Qualitätssicherung sind in ISO/IEC 17025 dargelegt.

Tabelle 1 — Mindestanforderungen an die Erfassung bei niedrigauflösender Massenspektrometrie

Massenbereich:	**Peaks (Massen) mit einem S/N-Wert < 3 werden nicht berücksichtigt, und das untere Ende des Massenbereichs wird bei Messungen über den vollständigen Massenbereich auf 35 bis zur höchsten Masse der Zielverbindung +10 atomare Masseneinheiten (u) begrenzt (um die Erfassung von Sauerstoff und Stickstoff zu vermeiden).**
Messrate:	**Mindestens 7 Messungen (Scans) pro Peak.**
Messmodus:	**Vollständiger Massenbereich (Full Scan) oder SIM.**
Massenauflösung:	**Muss auf nominale Auflösung abgeglichen werden; die Peakbreite bei halber Peakhöhe sollte für jede abgeglichene Masse 0,7 Da nicht überschreiten.**

Tabelle 2 — Mindestanforderungen bei hochauflösender Massenspektrometrie

Messrate:	**Mindestens 7 Messungen (Scans) pro Peak.**
Massenauflösung:	**Die Auflösung muss größer sein als die 10 000-fache volle Halbwertsbreite (FWHM) bei dem verwendeten Massenbereich.**
Massengenauigkeit:	**Die Massengenauigkeit sollte ≤ 5 ppm sein.**

7 Identifizierung von Zielverbindungen

WICHTIG — Die Bedienung der Geräte/Messinstrumente sowie die Bestimmung müssen von angemessen geschultem Personal vorgenommen werden.

7.1 Verfahren der Chromatographie-Massenspektrometrie

Das Verfahren zur Qualifizierung einer Komponente besteht aus drei Schritten (siehe das Flussdiagramm in Bild 1):

7.1.1 Schritt 1 (siehe 7.2)

Chromatographische Auswertung: Die relative Retentionszeit muss die festgelegten Kriterien erfüllen.

AVA Documents
Document Sharing Hub

Full document details: E DIN EN ISO 21253-1:2018-12

Nur bei positivem Ergebnis bei Schritt 1 wird mit Schritt 2 fortgefahren.

7.1.2 Schritt 2 (siehe 7.3)

Massenspektrometrische Auswertung: Erfassung der Identifizierungspunkte anhand der massenspektrometrischen Messdaten. Bei der qualitativen Bestimmung (Qualifizierung) wird das Prinzip der Identifizierungspunkte angewendet (siehe ISO 16693 [1]).

Identifizierungspunkte können aus massenspektrometrischen Daten erhalten werden; sie lassen sich aber auch aus anderen analytischen Informationen ermitteln.

7.1.3 Schritt 3 (siehe 7.4)

Auswertung zusätzlicher analytischer Bestätigungsmethoden.

Danach kann die folgende Klassifizierung erfolgen:

a) Identifizierung (siehe 7.5.1): Die Zielverbindung ist in dem analysierten Extrakt vorhanden und es werden mindestens 3 Identifizierungspunkte erhalten.

b) Anzeichen (siehe 7.5.2): Die Zielverbindung kann vorhanden sein und es werden lediglich 1 oder 2 Identifizierungspunkte erhalten.

c) Nichtvorhandensein (unterhalb der Nachweisgrenze) (siehe 7.5.3): Bei der Massenspektrometrie werden keine Identifizierungspunkte erhalten.

Falls das Klassifizierungsergebnis „Anzeichen“ nicht gewünscht wird, dann muss jedes Ergebnis mit weniger als 3 Identifizierungspunkten als nicht identifiziert angesehen werden.

Documents
Document Sharing Hub

Full document details: E DIN EN ISO 21253-1:2018-12

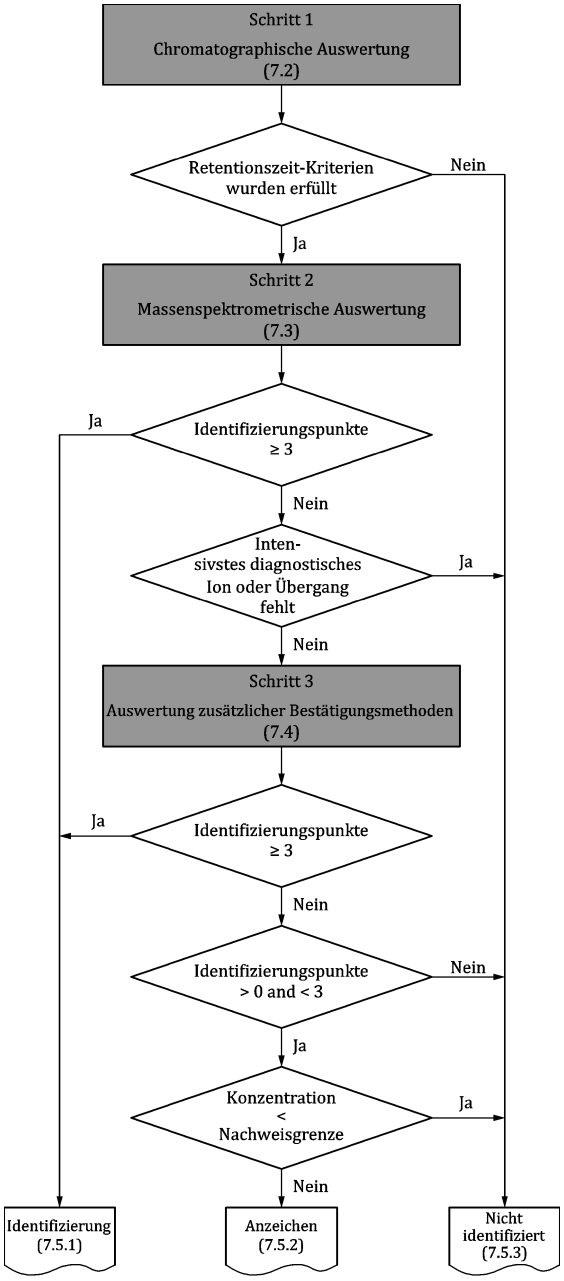

Bild 1 — Flussdiagramm für die Identifizierung einer Zielverbindung in drei Schritten

7.2 Schritt 1: Chromatographische Trennung

Bei GC-MS-Verfahren muss die gaschromatographische Trennung mit einer Kapillar- oder gepackten Säule durchgeführt werden. Bei LC-MS-Verfahren muss die chromatographische Trennung mit einer geeigneten LC-Säule durchgeführt werden. Die akzeptable Mindestretentionszeit für den untersuchten Analyten muss das Doppelte der Retentionszeit, die dem Totvolumen der Säule entspricht, betragen. Die (relative) Retentionszeit des Analyten in der Messprobe muss der (relativen) Retentionszeit des Kalibrierstandards innerhalb eines vorgegebenen Retentionszeitfensters entsprechen. Das Retentionszeitfenster muss dem Auflösungsvermögen des Chromatographiesystems entsprechen. Das Verhältnis der chromatographischen Retentionszeit des Analyten zu der des internen Standards, d. h. die relative Retentionszeit des Analyten, muss dem der Kalibrierlösung entsprechen, mit einer Grenzabweichung von $\pm$2,5 % für die LC bzw. $\pm$0,5 % für die GC.

AVA Documents
Document Sharing Hub

Full document details: E DIN EN ISO 21253-1:2018-12

ANMERKUNG Wenn in einer anderen Norm spezifische Retentionszeit-Kriterien angegeben werden, können diese befolgt werden.

7.3 Schritt 2: Massenspektrometrische Auswertung

7.3.1 Massenspektrometrischer Nachweis

Der massenspektrometrische Nachweis muss mit MS-Verfahren wie beispielsweise der Aufzeichnung von Spektren über den vollständigen Massenbereich (Full Scan) oder der Einzelionendetektion (SIM) sowie MS-MS^n-Verfahren wie dem selektiven Reaktionsmonitoring (SRM), dem multiplen Reaktionsmonitoring (MRM) oder anderen geeigneten MS- oder MS-MS^n-Verfahren in Kombination mit entsprechenden Ionisationsarten durchgeführt werden. Bei der hochauflösenden Massenspektrometrie (HRMS) muss die Auflösung für den gesamten Massenbereich typischerweise größer sein als die 10 000-fache volle Halbwertsbreite (FWHM).

Vollständiger Massenbereich (Full Scan): Wenn die massenspektrometrische Bestimmung durch die Aufzeichnung von Spektren über den vollständigen Massenbereich erfolgt, ist das Vorhandensein aller gemessenen diagnostischen Ionen (Molekül-Ion, charakteristische Addukte des Molekül-Ions, charakteristische Fragment-Ionen und Isotopen-Ionen) mit einer relativen Intensität von mehr als 10 % im Referenzspektrum des Kalibrierstandards obligatorisch. Bei der HRMS kann eine teilweise Erfassung (des begrenzten Massenbereichs) angemessen sein, um eine ausreichende Ausbeute an diagnostischen Ionen für die Identifizierung zu erzielen.

SIM: Erfolgt die massenspektrometrische Bestimmung mittels Fragmentographie, kann das Molekül-Ion eines der ausgewählten diagnostischen Ionen sein (Molekül-Ion, charakteristische Addukte des Molekül-Ions, charakteristische Fragment-Ionen und die Isotopen-Ionen). Wenn möglich, sollten die gewählten diagnostischen Ionen unabhängig voneinander sein, d. h. sie sollten weder ausschließlich aus demselben Teil des Moleküls stammen noch sollte es sich ausschließlich um Isotopen-Ionen handeln. Das Signal-Rausch-Verhältnis für jedes diagnostische Ion muss $\geq 3 : 1$ sein.

Vollständiger Massenbereich und SIM: Die relativen Intensitäten der nachgewiesenen Ionen, angegeben als Prozentanteil der Intensität des intensivsten Ions oder Übergangs, müssen denen des Kalibrierstandards entsprechen, und zwar entweder aus Kalibrierstandardlösungen oder aus aufgestockten Proben in vergleichbaren Konzentrationen, gemessen unter den gleichen Bedingungen und innerhalb der in Tabelle 3 aufgeführten Grenzabweichungen.

Tabelle 3 — Maximal zulässige Grenzabweichungen für relative Ionenintensitäten bei einer Reihe von massenspektrometrischen Verfahren

Relative Intensität	**Maximal zulässige Grenzabweichung bei EI-GC-MS**	Maximal zulässige Grenzabweichung CI-GC-MS, CI-GC-MS^n, EI-GC-MS^n, LC-MS, LC-MS^n
50 % bis 100 %	±10 %	±30 %
20 % bis 50 %	±15 %	
10 % bis 20 %	±20 %	
≤ 10 %	±50 %	±50 %

7.3.2 Auswahl der diagnostischen Ionen (Teil von Schritt 2)

Sofern verfügbar, müssen drei diagnostische Ionen für jede Zielverbindung ausgewählt werden. Deren Intensitäten müssen in der Kalibrierstandardlösung bestimmt werden, und zwar entweder aus einer Kalibrierstandardlösung oder aus aufgestockten Proben in vergleichbaren Konzentrationen; sie müssen

AVA Documents Document Sharing Hub

Full document details: E DIN EN ISO 21253-1:2018-12

zudem unter den gleichen Bedingungen gemessen werden, und zwar als die Peakfläche oder Peakhöhe der entsprechenden extrahierten Ionenstromchromatogramme. Ihre Intensitäten müssen durch mindestens drei Injektionen bestimmt werden. Die relativen Intensitäten werden als das Verhältnis der bestimmten Peakhöhen (oder -flächen) zur Peakhöhe (oder -fläche) des intensivsten diagnostischen Ions berechnet.

Der Anhang C enthält Auswahlkriterien für diagnostische Ionen. Diagnostische Ionen können auch in dem angewendeten Normverfahren festgelegt sein. Nicht immer ist es möglich, drei diagnostische Ionen zu erhalten (beispielsweise für polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe). In diesem Fall sind die verfügbaren Ionen zu verwenden. Diagnostische Ionen sollten einen hohen „Eindeutigkeitswert“ („uniqueness value“; siehe ISO 22892 [5]) haben. Es wird vorgeschlagen, dass

— hohe m/z-Werte aufgrund ihrer höheren Signifikanz bevorzugt werden sollten;

— geradzahlige Massenfragmente gegenüber ungeradzahligen vorzuziehen sind;

— falls möglich, das Molekül-Ion als eines der diagnostischen Ionen ausgewählt werden sollte;

— die Intensität der diagnostischen Ionen in Relation zum Basispeak im Spektrum vorzugsweise größer ist als 15 %;

— falls charakteristische Isotopen-Cluster im Massenspektrum vorhanden sind (z. B. von Chlor), zwei diagnostische Ionen aus einem Isotopen-Cluster ausgewählt werden sollten; Isotopen können sehr charakteristisch für komplexe, z. B. zinnorganische Verbindungen sein;

— falls während der Probenvorbereitung die Zielverbindungen mit einem Reagenz von geringer Spezifität derivatisiert worden sind, sollte nur eines der Ionen M+ oder [M−der]+ als diagnostisches Ion ausgewählt werden (M+ ist das Molekül-Ion der derivatisierten Zielverbindung);

— bei der Auswahl der diagnostischen Ionen mögliche Säulenartefakte berücksichtigt und die entsprechenden Massen vermieden werden müssen (z. B. m/z 73, m/z 207, m/z 281).

Die Peakform und Retentionszeit aller gemessenen diagnostischen Ionen müssen identisch sein. Koeluierende Substanzen können die Peakform beeinflussen. Solange der interessierende Peak separat integriert werden kann, darf er verwendet werden.

Die Kriterien für die Retentionszeit der ausgewählten diagnostischen Ionen werden zu den Peakmaxima der extrahierten Ionenstromchromatogramme in Relation gesetzt.

Diagnostische Ionen sollten ausschließlich von dem untersuchten Analyten stammen. Das bedeutet, dass theoretisch alle diagnostischen Ionen, die zu ein und demselben Analyten gehören, dieselbe Retentionszeit haben. Falls die Retentionszeit eines der ausgewählten diagnostischen Ionen von den Retentionszeiten der anderen diagnostischen Ionen desselben Analyten abweicht, könnte eine koeluierende Substanz oder eine nur teilweise getrennte Substanz mit derselben Masse vorhanden sein. In diesem Fall kann das jeweilige diagnostische Ion nicht verwendet werden.

Die Genauigkeit der Retentionszeit hängt von der Anzahl der Messungen (Scans) im chromatographischen Peak und folglich von der Messrate ab. Weil die Messrate begrenzt ist, sollten kleine Unterschiede in den Retentionszeiten der diagnostischen Ionen zugelassen werden. Ein geeignetes Kriterium ist, dass der zulässige Unterschied in den Retentionszeiten der diagnostischen Ionen eines Analyten innerhalb eines einzigen Laufs nicht größer sein darf als 40 % der Peakbreite bei halber Peakhöhe. Daher dürfen die Unterschiede in den Retentionszeiten der Peakmaxima aller ausgewählten diagnostischen Ionen in den extrahierten Ionenstromchromatogrammen, die zum selben Analyten gehören, nicht größer sein als 40 % der Peakbreite bei halber Peakhöhe. Für die meisten Analysen entspricht dies einem akzeptablen Unterschied von 1 s. Diese Kriterien gelten sowohl für die Kalibrierstandardlösung als auch für die Probe.

ANMERKUNG 1 MTBE und TAME haben m/z 73 als diagnostisches Ion.

ANMERKUNG 2 Aufgrund von Überladung können sich die Verhältnisse der diagnostischen Ionen ändern.

AVA Documents
Document Sharing Hub

Full document details: E DIN EN ISO 21253-1:2018-12

7.3.3 Vergabe von Identifizierungspunkten

Die Qualifizierung der Ergebnisse ist je nach verwendetem massenspektrometrischem Verfahren unterschiedlich.

Wenn vollständige Spektren in einer Einzelmassenspektrometrie aufgezeichnet werden, müssen mindestens drei Ionen mit einer relativen Intensität von ≥ 10 % des Basispeaks vorhanden sein. Das Molekül-Ion muss dabei eingeschlossen sein, wenn es im Referenzspektrum mit einer relativen Intensität von ≥ 10 % vorhanden ist. Wenn eine computergestützte Bibliothekssuche durchgeführt wird, müssen die in Anhang B beschriebenen kritischen Abgleichfaktoren angewendet werden. Die durch die Probenmatrix und die Leistungsfähigkeit des Detektors verursachte Streuung in den Spektren muss überprüft werden.

Wenn Massenfragmente nicht im Full-Scan-Modus gemessen werden oder ein Bibliotheksabgleich nicht möglich ist, muss ein System von Identifizierungspunkten zur Auswertung der Daten verwendet werden. Für die Bestätigung von Substanzen sind 3 Identifizierungspunkte erforderlich. Die Tabellen 4 und 5 zeigen die Anzahl der Identifizierungspunkte, die jedes der massenspektrometrischen Basisverfahren liefern kann. Damit jedoch die für die Bestätigung erforderlichen Identifizierungspunkte vergeben und die Summe der Identifizierungspunkte berechnet werden kann, müssen folgende Voraussetzungen erfüllt sein:

— Mindestens ein Ionenverhältnis muss gemessen werden, und

— alle relevanten gemessenen Ionenverhältnisse müssen die in Tabelle 3 beschriebenen Kriterien erfüllen, und

— maximal drei separate Verfahren können kombiniert werden, um die Mindestanzahl an Identifizierungspunkten zu erhalten;

— jedes Ion darf nur einmal gezählt werden;

— die GC-MS mit Elektronenstoßionisation gilt als ein anderes Verfahren als die GC-MS mit chemischer Ionisation;

— Übergangsprodukte schließen sowohl Tochter- als auch Enkeltochter-Produkte ein.

Documents
Document Sharing Hub

Full document details: E DIN EN ISO 21253-1:2018-12