

Wasserbeschaffenheit <b>Bestimmung leichtflüchtiger halogenierter Kohlenwasserstoffe</b> Gaschromatographische Verfahren (ISO 10301 : 1997) Deutsche Fassung EN ISO 10301 : 1997	<b>DIN</b> <b>EN ISO 10301</b>
---	-----------------------------------

ICS 13.060.01

Deskriptoren: Wasserbeschaffenheit, Kohlenwasserstoff, Gaschromatographie, Halogen

Ersatz für  
DIN 38407-4 : 1988-05  
und  
DIN 38407-5 : 1991-11

Water quality — Determination of highly volatile halogenated hydrocarbons —  
Gas-chromatographic methods (ISO 10301 : 1997);  
German version EN ISO 10301 : 1997

Qualité de l'eau — Dosage des hydrocarbures halogénés hautement volatils —  
Méthodes par chromatographie en phase gazeuse (ISO 10301 : 1997);  
Version allemande EN ISO 10301 : 1997

### **Die Europäische Norm EN ISO 10301 : 1997 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 zwei Verfahren für die Bestimmung leichtflüchtiger halogenierter Kohlenwasserstoffe mittels Gaschromatographie (F4)

- Verfahren 1: mit Flüssig/Flüssig-Extraktion (F4-1)
- Verfahren 2: Statisches Headspace-Verfahren (F4-2)

### **Nationales Vorwort**

Die Internationale Norm ISO 10301, die vom ISO/TC 147 "Wasserbeschaffenheit" (Sekretariat: Deutschland) erarbeitet wurde, wurde vom CEN aufgrund der Ergebnisse der auf der Basis der Wiener Vereinbarung durchgeführten Parallelumfrage und der formellen Abstimmung ohne Änderungen als Europäische Norm EN ISO 10301 übernommen.

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

Bei Anwendung der Norm ist im Einzelfall ja 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 publiziert. Die für das Wasserhaushaltsgesetz (WHG) und für das Abwasserabgabengesetz (AbwAG) relevanten

Fortsetzung Seite 2 und 3  
und 47 Seiten EN

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

Einheitsverfahren sind zusammen mit dem WHG und allen bisher erschienenen Abwasserverwaltungsvorschriften 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 Europäischer und Internationaler Normen als DIN-EN-, DIN-EN-ISO- und DIN-ISO-Normen vor, die ebenfalls Bestandteil der “Deutschen Einheitsverfahren” sind.

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

Für die im Abschnitt 1.2 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

### **Änderungen**

Gegenüber DIN 38407-4 : 1988-05 und DIN 38407-5 : 1991-11 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Titel geändert;
- b) Inhalt zusammengefaßt und hinsichtlich Aufbau, Durchführung und Darstellung des Analysenverfahrens geändert.

### **Frühere Ausgaben**

DIN 38407-4: 1988-05  
DIN 38407-5: 1991-11

## **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 13.060.30

Deskriptoren:

**Deutsche Fassung**

Wasserbeschaffenheit

**Bestimmung leichtflüchtiger halogenierter Kohlenwasserstoffe  
Gaschromatographische Verfahren  
(ISO 10301 : 1997)**

Water quality — Determination of highly  
volatile halogenated hydrocarbons — Gas-  
chromatographic methods  
(ISO 10301 : 1997)

Qualité de l'eau — Dosage des hydrocar-  
bures halogénés hautement volatils —  
Méthodes par chromatographie en phase  
gazeuse (ISO 10301 : 1997)

---

Diese Europäische Norm wurde von CEN am 1997-03-28 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 10301 : 1997 wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 147 "Water quality" in Zusammenarbeit mit 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 1997, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Oktober 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 10301 : 1997 wurde von CEN als Europäische Norm ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

## Inhalt

	Seite
<b>Vorwort</b> .....	2
<b>Einleitung</b> .....	3
<b>1 Allgemeines</b> .....	4
1.1 Anwendungsbereich .....	4
1.2 Normative Verweisungen .....	6
1.3 Definition .....	6
<b>2 Flüssig/Flüssig-Extraktion und Analyse durch Gaschromatographie</b> .....	6
2.1 Grundlage des Verfahrens .....	6
2.2 Störungen .....	6
2.3 Reagenzien .....	7
2.4 Geräte .....	9
2.5 Probenahme und Probenvorbereitung .....	10
2.6 Durchführung .....	11
2.7 Kalibrierung .....	13
2.8 Identifizierung und Auswertung .....	17
2.9 Angabe der Ergebnisse .....	19
2.10 Verfahrenskenndaten .....	19
2.11 Analysenbericht .....	22

<b>3</b>	<b>Statisches Headspace-Verfahren und Analyse mittels Gaschromatographie</b>	22
3.1	Grundlage des Verfahrens	22
3.2	Störungen	22
3.3	Reagenzien	22
3.4	Geräte	23
3.5	Probenahme	23
3.6	Durchführung	24
3.7	Kalibrierung	26
3.8	Identifizierung und Auswertung	29
3.9	Angabe der Ergebnisse	30
3.10	Verfahrenskenndaten	30
3.11	Analysenbericht	30
<b>Anhang A</b>	<b>(informativ) Kenndaten leichtflüchtiger halogener Kohlenwasserstoffe</b>	32
<b>Anhang B</b>	<b>(informativ) Beispiele für Gaschromatogramme für leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe</b>	38
<b>Anhang C</b>	<b>(informativ) Beispiel eines Mikroseparators</b>	42
<b>Anhang D</b>	<b>(informativ) Empfindlichkeit des Elektroneneinfang-Detektors</b>	43
<b>Anhang E</b>	<b>(informativ) Extraktionsausbeuten mit Pentan</b>	44
<b>Anhang F</b>	<b>(informativ) Qualitatives Verfahren zur Prüfung der Beschaffenheit der Stopfen vom "Penicillin-Typ"</b>	45
<b>Anhang G</b>	<b>(informativ) Probenahme</b>	46
<b>Anhang ZA</b>	<b>(normativ) Normative Verweisungen auf internationale Publikationen mit ihren entsprechenden europäischen Publikationen</b>	47

## Einleitung

Durch die Verwendung leichtflüchtiger halogener Kohlenwasserstoffe in industriellen, kommerziellen und häuslichen Bereichen kommen diese Verbindungen über das Abwasser in die Gewässer und können folglich auch Trinkwasser gefährden. Sie entstehen weiterhin durch die Verwendung von oxidierenden Chemikalien bei der Wasser- und Abwasseraufbereitung. Sie können auch durch unsachgemäße Handhabung eingebracht werden. Außerdem können sie sich bei der Zersetzung von höher molekularen Organohalogenderivaten bilden.

Im nicht verunreinigten Grundwasser und Regenwasser liegen die Konzentrationen an leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen im allgemeinen unter 0,1 µg/l. Im Oberflächenwasser können sie höher sein, abhängig von Herkunft und Belastung des Wassers. In unbehandeltem Abwasser können Konzentrationen bis zur Sättigungsgrenze der wäßrigen Phase vorliegen. Im allgemeinen überschreitet die Fettlöslichkeit dieser Verbindungen ihre Löslichkeit in Wasser.

## 1 Allgemeines

### 1.1 Anwendungsbereich

Diese Internationale Norm legt zwei Verfahren zur Bestimmung von leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen durch Gaschromatographie fest.

Abschnitt 2 beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung von leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen durch Flüssig/Flüssig-Extraktion in Trinkwasser, Grundwasser, Schwimmbadwasser, in den meisten Flüssen und Seen und in vielen Kläranlagenabläufen und in Industrieabwässern. Typische "Quantifizierungsgrenzen" enthält Tabelle 1.

**Tabelle 1: Typische "Quantifizierungsgrenzen" einiger leichtflüchtiger halogenierter Kohlenwasserstoffe nach der Flüssig/Flüssig-Extraktion**

Verbindung	Quantifizierungsgrenze µg/l
Dichlormethan	50
Trichlormethan	0,05 bis 0,3
Tetrachlormethan	0,01 bis 0,1
1,1-Dichlorethan	1,0 bis 5
1,2-Dichlorethan	5 bis 10
1,1,1-Trichlorethan	0,02 bis 0,1
1,1,2,2-Tetrachlorethan	0,05 bis 0,1
Hexachlorethan	0,01 bis 0,05
cis-1,2-Dichlorethen	5 bis 50
trans-1,2-Dichlorethen	1 bis 10
Trichlorethen	0,05 bis 0,1
Tetrachlorethen	0,1
Hexachlorbutadien	0,01
Tribrommethan	0,1
1,1,2-Trichlortrifluorethan	0,1



Abschnitt 3 beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung von leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen in Trinkwasser, Oberflächenwasser und Grundwasser durch ein statisches Headspace-Verfahren. Typische "Quantifizierungsgrenzen" enthält Tabelle 2.

In der Praxis ist das Headspace-Verfahren auf industrielle Abwässer als Screeningverfahren anwendbar, aber in einigen Fällen bedarf das Ergebnis der Bestätigung durch das Flüssig/Flüssig-Extraktionsverfahren.

ANMERKUNG: Bei der Anwendung dieser Norm ist es vorteilhaft, der Richtlinie zur analytischen Qualitätskontrolle in der Wasseranalytik (siehe ISO/TR 13530) zu folgen, vor allem im Hinblick auf die Kalibrierschritte.

**Tabelle 2: Typische "Quantifizierungsgrenzen" einiger leichtflüchtiger halogener Kohlenwasserstoffe nach dem Headspace-Verfahren**

Verbindung	Quantifizierungsgrenzen µg/l
Dichlormethan	50
Trichlormethan	0,3
Tetrachlormethan	0,1
1,1-Dichlorethan	100
1,2-Dichlorethan	100
1,1,1-Trichlorethan	0,1
1,1,2-Trichlorethan	20
1,1-Dichlorethen	10
cis-1,2-Dichlorethen	50
trans-1,2-Dichlorethen	25
Trichlorethen	0,2
Tetrachlorethen	0,2
1,2-Dichlorpropan	50
1,3-Dichlorpropan	200
cis+trans-1,3-Dichlorpropen	10
Dibrommethan	0,3
Tribrommethan	5
1,2-Dibrommethan	2
Bromchlormethan	1
Bromdichlormethan	0,2
Dibromchlormethan	0,3
1,1,3-Trifluorethan	1

## 1.2 Normative Verweisungen

Die folgenden normativen Dokumente enthalten Festlegungen, die durch die Verweisung in diesem Text Bestandteil der vorliegenden Internationalen Norm sind. Zum Zeitpunkt der Veröffentlichung dieser Internationalen Norm waren die angegebenen Ausgaben gültig. Alle normativen Dokumente 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 : 1980

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

ISO 5667-2 : 1991

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

ISO/TR 13 350<sup>1)</sup>

Water quality — Guide to analytical quality control for water analysis

## 1.3 Definition

Für die Anwendung dieser Internationalen Norm gilt folgende Definition:

**1.3.1 Leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe:** fluorierte, chlorierte, bromierte und/oder iodierte, hauptsächlich nichtaromatische Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen.

ANMERKUNG: Ihre Siedepunkte bei Atmosphärendruck liegen vorwiegend im Bereich von 20 °C bis 220 °C (siehe Anhang A).

## 2 Flüssig/Flüssig-Extraktion und Analyse durch Gaschromatographie

### 2.1 Grundlage des Verfahrens

Die leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffe werden in ein organisches Lösemittel extrahiert. Die Lösung wird dann gaschromatographisch mit einem Elektroneneinfang- oder einem anderen geeigneten Detektor untersucht.

### 2.2 Störungen

Störungen können durch das Probenahmeverfahren, Glas-Vials und Stopfen, Lösemittel, Gase, Spuren von organischen Verbindungen in der Laboratmosphäre und durch Verunreinigungen aus dem automatischen Probenwechsler kommen. Maßnahmen zur Minimierung siehe 2.5 und 2.6.

---

<sup>1)</sup> in Vorbereitung

## **2.3 Reagenzien**

Alle Reagenzien müssen von ausreichender Reinheit sein, so daß keine signifikant störenden Peaks im Gaschromatogramm des Extraktionsmittels auftreten. Die Reinheit der Reagenzien muß durch ein geeignetes Verfahren (z. B. durch Blindwertbestimmungen, siehe 2.6.4) geprüft werden.

Die Reagenzien können durch den Kontakt mit Luft und anderen Stoffen verunreinigt werden, z. B. durch Kunststoffe oder durch vom Licht hervorgerufene Zersetzung. Alle Reagenzien im Dunkeln in fest verschlossenen Ganzglas- oder in anderen, geeigneten Gefäßen aufbewahren.

### **2.3.1 Wasser für die Herstellung der Bezugslösungen und für die Blindwertbestimmung**

Die Beschaffenheit des Wassers muß geprüft werden. Z. B. ist das nachfolgend beschriebene Verfahren zur Herstellung des Wassers geeignet:

Eine 2-l-Steilbrustflasche mit Glasschliffstopfen, nach 2.4.2 vorbereiten und Wasser einfüllen.

Den Gehalt dieses Wassers an leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen untersuchen.

Ist das Wasser verunreinigt, wie folgt reinigen:

- Eine Glasfritte einige Millimeter über dem Flaschenboden positionieren;
- Das Wasser auf etwa 60 °C erwärmen;
- 1 h einen Strom reinen Stickstoffs (etwa 150 ml/min bis 200 ml/min) über die Fritte durch das Wasser leiten. Das Wasser auf Raumtemperatur abkühlen lassen und die Flasche verschließen;
- Das Wasser in einer Glasflasche im Dunkeln aufbewahren.

Erneut die Abwesenheit von halogenierten Kohlenwasserstoffen prüfen. Wenn das Wasser immer noch kontaminiert ist, Gas einer anderen Herkunft verwenden und das Verfahren wiederholen.

### **2.3.2 Gase für die Gaschromatographie**

Stickstoff, ultrarein, Volumenkonzentration mindestens 99,996 %, oder Argon-Methan-Mischung, ultrarein. Andere Gase für die Gaschromatographie müssen nach den Anweisungen des Herstellers eingesetzt werden.

### **2.3.3 Extraktionsmittel (Pentan), frei von leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen**

Eine Probe des Lösemittels gaschromatographisch mit dem Elektroneneinfangdetektor untersuchen, um sicherzugehen, daß das Lösemittel keine Stoffe enthält, die zu störenden Peaks im Chromatogramm führen. Wenn die interessierende Verbindung im gleichen Bereich wie das Lösemittel eluiert wird, andere Lösemittel, wie beispielsweise Hexan, Petrolether, Heptan oder Xylol (für Abwasser) verwenden, vorausgesetzt, die Richtigkeit des Ergebnisses wird beibehalten.

#### **2.3.4 Natriumsulfat, wasserfrei**

Etwa 250 ml bis 300 ml  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bei  $500^\circ\text{C} \pm 20^\circ\text{C}$  4 h  $\pm$  30 min erhitzen. Im Muffelofen auf etwa  $200^\circ\text{C}$  abkühlen lassen und in einem Exsikkator über Magnesiumperchlorat (siehe 2.3.6) oder einem entsprechenden Trocknungsmittel aufbewahren.

#### **2.3.5 Natriumthiosulfat**

Natriumthiosulfat-Lösung (30 g/l) herstellen, indem  $(46 \pm 0,2)$  g Natriumthiosulfat-Pentahydrat,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ , in  $(1\,000 \pm 5)$  ml Wasser (siehe 2.3.1) gelöst werden.

#### **2.3.6 Magnesiumperchlorat**

#### **2.3.7 Lösungsvermittler**

ANMERKUNG: Methanol, Aceton oder Dimethylformamid dürfen verwendet werden.

#### **2.3.8 Bezugssubstanzen**

Reinsubstanzen der zu bestimmenden leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffe sind notwendig.

Diese Bezugssubstanzen getrennt von dem Raum aufbewahren, in dem Proben, Probenextrakte und Extraktionsmittel aufbewahrt werden.

ANMERKUNG: Im Fall von Bezugssubstanzen, die bei Raumtemperatur gasförmig sind, ist es empfehlenswert, im Handel erhältliche Lösungen zu verwenden.

#### **2.3.9 Stammlösungen**

Mit einer Mikroliterspritze definierte Volumina jeder Bezugssubstanz (siehe 2.3.8) unter die Oberfläche eines geeigneten Lösemittels dosieren.

ANMERKUNG 1: Geeignete Lösemittel für die Herstellung der Stammlösungen sind Aceton, Pentan, Hexan, Dimethylbenzol oder Isooctan.

Die die Lösungen enthaltenden Gefäße markieren oder wägen, so daß jeder Verlust an Lösemittel erkannt werden kann. Die Lösungen in Meßkolben mit Glasschliffstopfen bei  $4^\circ\text{C}$  im Dunkeln aufbewahren. Vor dem Gebrauch die Lösungen auf Raumtemperatur bringen und den Lösemittelgehalt, wenn nötig, anpassen.

ANMERKUNG 2: Eine angemessene Konzentration einer Stammlösung kann erhalten werden, indem 50 mg Referenzsubstanz gewogen und in 100 ml Lösemittel aufgelöst werden. Die Lösung ist etwa 1 Jahr haltbar.

ANMERKUNG 3: Aus praktischen Gründen ist es vorteilhaft, Misch-Stammlösungen zu verwenden.

#### **2.3.10 Zwischenstandardlösungen**

Zwischenstandardlösungen herstellen, indem Stammlösungen (siehe 2.3.9) in geeigneter Weise mit dem Extraktionsmittel (siehe 2.3.3) verdünnt werden.

Eine typische Konzentration beträgt  $10 \mu\text{g/l}$ .

Die Zwischenstandardlösungen bei  $4^\circ\text{C}$  im Dunkeln aufbewahren. Die Lösungen sind 6 Monate haltbar.

### 2.3.11 Standardlösungen

Mindestens 5 Konzentrationen geeigneter Verdünnungen der Zwischenstandardlösungen (siehe 2.3.10) mit Extraktionsmittel (siehe 2.3.3) herstellen.

Geeignete Konzentrationen liegen im ng/ml-Bereich. Diese Lösungen bei etwa 4°C im Dunkeln aufbewahren. Die Lösungen sind mindestens 1 Monat haltbar.

## 2.4 Geräte

**2.4.1 Gaschromatograph**, ausgestattet mit einem Elektroneneinfang-Detektor oder einem anderen geeigneten Detektor und geeigneten Säulen.

Die Trennung leichtflüchtiger halogenierter Kohlenwasserstoffe erfordert eine hohe Trennleistung. Die besten Trennleistungen werden mit Kapillarsäulen erreicht.

Im Handel sind verschiedene Säulen (speziell für flüchtige Verbindungen) erhältlich. Die Auswahl hängt von den zu bestimmenden Substanzen ab, der Probenahmetechnik, der gaschromatographischen Einrichtung und anderem mehr.

Als allgemeine Richtlinie gelten die folgenden Festlegungen für geeignete Säulen:

- a) nicht polare [Poly(dimethylsiloxan)]- oder semipolare [(Poly(5%-diphenyl-95%-dimethylsiloxan)]-gebundene Phasen;
- b) das Verhältnis zwischen dem inneren Durchmesser und der Filmdicke ist eine kritische Größe — ein Phasenverhältnis von 80 bis 100 (geeignet für flüchtige Verbindungen von geringem Molekulargewicht) sollte erreicht werden;
- c) Länge: üblicherweise über 30 m.

Anhang B gibt einige Beispiele für die Trennung.

ANMERKUNG: Die Anwesenheit nichtflüchtiger Verbindungen, z. B. in Abwasser, kann die Lebensdauer der Chromatographiesäule verkürzen.

### 2.4.2 Übliches Laborglasgerät

Glasgeräte können beispielsweise mit Spülmitteln gewaschen, mit deionisiertem Wasser und schließlich mit Extraktionsmittel gespült werden oder in einem Ofen mindestens 1 h bei 150°C behandelt und vor dem Gebrauch auf Raumtemperatur abgekühlt werden.

Um die Verunreinigung während des Transports oder der Lagerung zu minimieren, die Gefäße verschließen und die Flaschenhalse beispielsweise mit Aluminiumfolie umwickeln.

Alle Spritzen gründlich reinigen und ihren einwandfreien Zustand vor Gebrauch gaschromatographisch prüfen.

### 2.4.3 Flaschen, z. B. 250 ml, mit massiven Glasstopfen

Flaschen und ihre Stopfen vor Gebrauch umgekehrt in einen Umlufttrockenschrank stellen und mindestens 1 h bei 150°C erhitzen.

### 2.4.4 Glas-Vials, Fassungsvermögen etwa 30 bis 40 ml, mit Polytetrafluorethen-(PTFE)-beschichtetem Septum

#### **2.4.5 Magnetrührer oder mechanische Schüttelmaschine**

**2.4.6 Rührstäbchen für den Magnetrührer** (Länge etwa 4 cm), mit PTFE beschichtet. Die Rührstäbchen gesondert für jeden Konzentrationsbereich aufbewahren.

**2.4.7 Mikroseparator** (Beispiel siehe Anhang C, Bild C.1)

**2.4.8 Glaswolle, mit Extraktionsmittel gewaschen**

**2.4.9 Flaschen**, mit PTFE-beschichtetem Septum, Fassungsvermögen etwa 2 ml, zur Aufbewahrung des Extrakts

### **2.5 Probenahme und Probenvorbereitung**

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

Die Proben in Flaschen (siehe 2.4.3), gereinigt wie in 2.4.2, nehmen und aufbewahren.

Im Sonderfall der Septum-Vial-Extraktion (siehe 2.6.2) Glas-Vials (siehe 2.4.4) verwenden.

Üblicherweise durch Untertauchen der Flasche oder des Glas-Vials diese vollständig füllen, diese Wasserprobe verwerfen, erneut füllen und verschließen, so daß kein Dampfraum über der Flüssigkeitsoberfläche bleibt.

Es dürfen keine Entgasungsverluste auftreten. Die Flasche am Probenahmehahn langsam füllen, bis das zu untersuchende Wasser überläuft. Turbulenzen vermeiden.

Um Verluste und Verunreinigung der zu untersuchenden Substanz bei der Probenahme zu vermeiden, muß der Gebrauch von Kunststoffschläuchen auf ein Minimum beschränkt werden.

Soll die Reaktion von freiem Chlor mit organischen Stoffen, die zur Bildung von Trihalogenmethanen in der Probe führt, ausgeschlossen werden, nach dem Vorspülen, aber vor der Probenahme einen Überschuß an Natriumthiosulfat (siehe 2.3.5) in die Probenflasche oder in das Vial geben.

**ANMERKUNG 1:** Die Masse an Natriumthiosulfat, die der Probe zugesetzt wird, ist nicht kritisch; sie sollte jedoch ausreichen, das gesamte Chlor umzusetzen. Üblicherweise reichen 0,1 bis 0,2 ml einer Lösung von 30 g/l (siehe 2.3.5) oder einige Kristalle (3 mg bis 5 mg) festes Natriumthiosulfat für ein Probenvolumen von 250 ml aus.

Wird ein interner Standard benötigt, diesen sobald als möglich nach der Probenahme zusetzen.

Ein Aufwärmen der Proben während des Transports vermeiden.

Läßt sich eine Lagerung nicht vermeiden, die Proben auf 4°C kühlen und die Extraktion, wenn möglich, innerhalb von 48 h durchführen, da die Extrakte bedeutend stabiler sind als die Wasserproben.

**ANMERKUNG 2:** Sollen Mischproben analysiert werden, können beim Mischen der Einzelproben Verluste an leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen auftreten. Deshalb werden die Einzelproben extrahiert und die Lösemittlextrakte vereinigt.

## 2.6 Durchführung

Das Extraktionsverfahren wie in 2.6.1 oder 2.6.2 beschrieben durchführen. Das Septum-Vial-Extraktionsverfahren (siehe 2.6.2) anwenden, wenn eine Verunreinigung durch die Laborluft nicht ausgeschlossen werden kann.

### 2.6.1 Extraktion

Aus dem vollen Probengefäß (siehe 2.5) so viel Wasser abgießen, daß ein Restvolumen der Probe von  $(200 \pm 10)$  ml übrig bleibt. Flasche und Probe wägen, um das genaue Probenvolumen zu ermitteln. Das Extraktionsmittel (siehe 2.3.3) zusetzen und 5 min mit einem Magnetrührer oder einer mechanischen Schüttelmaschine (siehe 2.4.5) kräftig mit der Probe vermischen. Das Extraktionsmittel muß in der Probe fein verteilt sein, um eine reproduzierbare Wiederfindungsrate zu erhalten.

ANMERKUNG 1: Das verwendete Volumen an Extraktionsmittel hängt von der Art der Probe ab. Geeignete Volumina sind 10 ml für Trinkwasser und 50 ml für Abwasser.

Nach dem Mischen das Probengefäß bis zur Trennung der Schichten stehenlassen. Die obere Lösemittelschicht direkt mit einer Pipette abziehen, oder, wenn sich die Schichten nicht getrennt haben, mit einem Mikroseparator (siehe 2.4.7) wie folgt verfahren:

Einen Glaswattepfropfen (etwa 2 cm) durch das Mittelrohr des Mikroseparators einführen, bis der Pfropfen den erweiterten Teil erreicht hat. Das Rohr und den Pfropfen mit dem Extraktionsmittel abspülen und beide trocknen. Den Mikroseparator oben auf die Flasche mit der extrahierten Probe aufsetzen und langsam durch das Seitenrohr so viel Wasser (siehe 2.3.1) einfüllen, daß der Extrakt im Mittelrohr ansteigt und dabei die Glaswolle passiert.

Es ist nicht erforderlich, die gesamte organische Phase durch die Glaswolle zu filtrieren, um eine ausreichende Flüssigkeitsmenge für die Analyse zu erhalten. Ist diese Behandlung nicht erfolgreich, die Phasen durch Zentrifugieren einiger ml der trüben organischen Phase in einem geschlossenen Glasgefäß (wie z. B. einem Zentrifugenglas mit Schraubkappe) oder durch Tiefkühlen trennen.

#### **Den Probenextrakt nicht durch Eindampfen konzentrieren.**

Sofort mit der gaschromatographischen Analyse (siehe 2.6.3) beginnen; andernfalls den Lösemittelextrakt in einer luftdicht verschlossenen Flasche (siehe 2.4.9) bei einer Temperatur von etwa 4 °C nicht länger als einen Monat aufbewahren.

ANMERKUNG 2: Bei höhersiedenden Extrakten (wie beispielsweise Hexan oder 1,2-Dimethylbenzol (o-Xylol)) ist keine Kühlung erforderlich. 1,2-Dimethylbenzol-Extrakte sollten mit wasserfreiem Natriumsulfat (siehe 2.3.4) oder mit Magnesiumperchlorat (siehe 2.3.6) (etwa 10 mg/ml) vor der gaschromatographischen Analyse getrocknet werden.

Die Extraktion muß in einer Atmosphäre ausgeführt werden, die möglichst frei ist von leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen. Oft treten, besonders am Anfang des Chromatogramms, störende Peaks auf. Ursachen der Probenverunreinigung können Sprays, Lösemittel im Laboratorium oder Kältemitteln aus Kühlaggregaten sein. Eine stetige Überwachung durch Blindwertbestimmungen (siehe 2.6.4) ist notwendig.

### 2.6.2 Septum-Vial-Extraktion

ANMERKUNG 1: Da sich kein Dampfraum über der Flüssigkeit befindet, ist das Schüttelverfahren weniger wirksam als die Verwendung einer Flasche nach 2.6.1. Die Wiederfindungsraten sind etwas niedriger, aber sie sind akzeptabel und reproduzierbar.

Das vollständig nach 2.5 gefüllte Vial (siehe 2.4.4) festhalten und eine hypodermische Spritzenadel etwa 1 cm tief durch das Septum in die Probe einstechen. Eine 5-ml-Spritze mit dem Extraktionsmittel (siehe 2.3.3) füllen und das Volumen in der Spritze auf 2,5 ml einstellen, dabei Luftblasen in der Spritze vermeiden. Die Spritzenadel, an der die Spritze mit dem Lösemittel angeschlossen ist, durch das Septum so weit wie möglich in das Vial einführen. Spritze mit Vial umdrehen (das Vial befindet sich nun über der Spritze) und 2,5 ml des Extraktionsmittels in das Vial spritzen. 2,5 ml der Probe über die offene Spritzenadel verdrängen. Beide Nadeln herausziehen und das Vial kräftig schütteln.

Die Schichten sich absetzen lassen.

Sofort mit der gaschromatographischen Analyse (siehe 2.6.3) beginnen oder den Extrakt, zusammen mit dem Wasser, für die Analyse aufbewahren. Es hat sich gezeigt, daß diese Extrakte mindestens einen Monat haltbar sind, wenn sie in den Vials im Dunkeln bei einer Temperatur von etwa 4°C aufbewahrt werden.

ANMERKUNG 2: Dieses Verfahren beruht darauf, daß die Vialvolumina reproduzierbar sind. Trotzdem sollte jedes Vial geprüft und das Volumen für spätere Wiederfindungsuntersuchungen notiert werden.

### 2.6.3 Gaschromatographie

Den Gaschromatographen (siehe 2.4.1), ausgerüstet mit einem Elektroneneinfangdetektor oder einem anderen geeigneten Detektor und mit geeigneten Säulen, nach Angaben des Herstellers einstellen.

Mit Kapillarsäulen wird üblicherweise eine bessere Trennleistung erzielt.

Der Elektroneneinfangdetektor ist für halogenierte Kohlenwasserstoffe selektiv, aber nicht spezifisch. Die Empfindlichkeit des Elektroneneinfangdetektors ist für die verschiedenen halogenierten Kohlenwasserstoffe unterschiedlich groß (siehe Anhang D, Tabelle D.1), und die Linearität bezüglich der zu bestimmenden Substanzen und der mögliche Arbeitsbereich müssen durch Analyse einer Reihe von Bezugsstandards bekannter Konzentration bestimmt werden.

Verunreinigungen am Elektroneneinfangdetektor, die eine hohe oder instabile Basislinie hervorrufen können, nach Anleitung des Herstellers entfernen. Solche Störungen können von verunreinigtem Gas (besonders durch Sauerstoff) oder durch einen verschmutzten Detektor aufgrund überlasteter Säulen verursacht sein.

Wenn es nötig erscheint, den Detektor zu reinigen, müssen seine Anzeigeintensität und die Linearität nach der Reinigung und vor der Analyse weiterer Proben sichergestellt werden.

Ein Aliquot des klaren Extraktes (siehe 2.6.1) in den Injektor des Gaschromatographen einspritzen. Im Falle der Septum-Vial-Extraktion (siehe 2.6.2) mit einer geeigneten Mikroliterspritze Teilvolumina aus der Lösemittelschicht durch das Septum für die gaschromatographische Analyse entnehmen.



Das erhaltene Gaschromatogramm mit dem der Standardlösungen (siehe 2.7) vergleichen.

Das Gaschromatogramm qualitativ und quantitativ (siehe 2.8) auswerten. Die Anforderungen an die Meßgenauigkeit, Kalibrierung, Auswertung und Rechenverfahren sind in 2.7 und 2.8 angegeben.

#### **2.6.4 Blindwertbestimmungen**

Vor der Analyse und außerdem in regelmäßigen Abständen Blindwertbestimmungen mit Wasser (siehe 2.3.1) durchführen.

Die Blindwertbestimmung über das gesamte Analysenverfahren, beginnend mit der Probenahme, über alle folgenden Schritte bis zur gaschromatographischen Auswertung durchführen.

Ist der Blindwert unzulässig hoch ( $>10\%$  des Meßwertes einer interessierenden Substanz), die Ursache durch eine schrittweise Untersuchung des Verfahrens feststellen. Den Blindwert durch geeignete Maßnahmen verringern (z. B. durch Extrahieren von "reinem Wasser" mit dem Extraktionsmittel vor der Analyse, Ausschalten der Verunreinigung durch die Raumluft, Prüfen des Gaschromatographen und der Integrationsparameter).

Werden die hohen Blindwerte durch eine Verunreinigung der Laboratoriumsluft verursacht, das in 2.6.2 beschriebene Verfahren anwenden.

### **2.7 Kalibrierung**

Zunächst die Wiederfindungsrate bestimmen, die mit folgenden zwei Kalibriereschritten erhalten wird:

- a) Kalibrierung durch direkte Einspritzung der Standardlösungen (siehe 2.7.1)  
Damit werden Hinweise über den linearen Arbeitsbereich des Detektors, Retentionszeiten und relative Ansprechempfindlichkeiten der zu bestimmenden Substanzen erhalten.
- b) Kalibrierung über das Gesamtverfahren (siehe 2.7.2) unter Verwendung aufgestockter, extrahierter Wasserproben.

Die nach 2.7 a) erhaltenen Daten werden mit denen nach 2.7 b) verglichen und daraus die Wiederfindungsrate (siehe 2.7.3) jeder Verbindung ermittelt.

Täglich mit einer Standardlösung nach a) oder mit dotierten wäßrigen Extrakten nach b) nachkalibrieren (siehe 2.7.4).

Die Verwendung eines internen Standards (siehe 3.7.3.2) wird empfohlen; hierdurch können abweichende Extraktwiederfindungen und Fehler beim injizierten Volumen erkannt werden; es werden z. B. eingesetzt:

- 1-Brom-2-dichlorethan;
- 1,2-Dibromethan;
- trans-1,2-Dichlorethen;
- Bromtrichlormethan;
- 1,2-Dibrom-1,1-dichlorethan;

Tabelle 3 erläutert die in den Gleichungen und im nachfolgendem Text verwendeten Indizes.

**Tabelle 3: Erläuterung der bei den Symbolen verwendeten Indizes**

Index	Bedeutung
i	Identität der Substanz
e	Kalibrierung
g	Gesamtverfahren
I	interner Standard

### 2.7.1 Kalibrierung mit externem Standard, nicht über das Gesamtverfahren

Definierte Volumina der Standardlösungen (siehe 2.3.11) im Bereich 1 µl bis 5 µl in den Gaschromatographen injizieren.

Die gaschromatographischen Signale für jede Substanz (Peakhöhen oder Peakflächen oder Flächenintegrationseinheiten) und Konzentration auswerten. Zur graphischen Darstellung der Bezugskurve die entsprechenden gemessenen Werte  $y_{ie}$  auf der Ordinate gegen die zugehörigen Massenkonzentrationen  $Q_{ie}$  der Substanz  $i$  auf der Abszisse auftragen.

Das Einspritzvolumen für die Kalibrierung und für die Messung der Probenlösungen muß konstant gehalten werden.

Die so erhaltenen Meßwertserien werden zur Ermittlung einer linearen Regressionsfunktion wie folgt berechnet:

$$y_{ie} = m_i \cdot Q_{ie} + b_i \quad (1)$$

Dabei ist:

- $y_{ie}$  die abhängige Variable: Meßwert der Substanz  $i$ , abhängig von  $Q_{ie}$ , die Einheit hängt von der Auswertung ab, z. B. Flächenwert;
- $Q_{ie}$  die (unabhängige Variable) Massenkonzentration der Substanz  $i$  (externer Standard) in der Bezugslösung, in Mikrogramm je Liter;
- $m_i$  die Steigung der Bezugskurve der Substanz  $i$  (entspricht dem substanzspezifischen Ansprechfaktor  $f_i$ ); die Einheit hängt von der Auswertung ab, z. B. Flächenwert  $\cdot$  (l/µg);
- $b_i$  der Achsenschnittpunkt der Bezugskurve mit der Ordinate; die Einheit hängt von der Auswertung ab, z. B. Flächenwert. Üblicherweise ist der Achsenschnittpunkt sehr klein. Ist er groß, müssen das gaschromatographische System und das Auswertesystem geprüft werden.

### 2.7.2 Kalibrierung des Gesamtverfahrens mit externem Standard

Für jede Verbindung eine eigene Bezugsfunktion (über das gesamte Verfahren) erstellen, die aus mindestens fünf Meßpunkten besteht. Es ist zulässig, mehrere Verbindungen in einem Kalibrierexperiment zu untersuchen.

Zur Kalibrierung des Gesamtverfahrens wäßrige Lösungen durch Dotieren von Wasser (siehe 2.3.1) mit den zu untersuchenden Verbindungen herstellen; diese müssen in einem individuellen Konzentrationsbereich innerhalb des linearen dynamischen Bereichs des Detektors, wie in 2.7.2.1 beschrieben, liegen.

### 2.7.2.1 Herstellung der dotierten wäßrigen Standardlösungen

In einen 100-ml-Meßkolben, der etwa 90 ml Lösungsvermittler (siehe 2.3.7) enthält, mit einer Mikroliterspritze (siehe 2.4.2) definierte Volumina der Stammlösungen (siehe 2.3.9) von jeder in Frage kommenden Substanz unter die Lösemitteloberfläche spritzen. Sofort mit Lösungsvermittler (siehe 2.3.7) bis zur Marke auffüllen.

Den Kolben mit seinem Schliffstopfen verschließen und die Lösung vorsichtig schütteln.

Die entsprechende Konzentration jeder der zugesetzten Substanzen berechnen. Die auf diese Weise hergestellte Stammlösung kann im Dunkeln bei einer Temperatur von etwa 4 °C mehrere Wochen aufbewahrt werden. Vor dem Aliquotieren mindestens 15 min bei Raumtemperatur belassen.

Mindestens 5 dotierte wäßrige Standardlösungen herstellen, die (in Abhängigkeit von den zu bestimmenden Stoffen) den Bereich von 1 µg/l bis 200 µg/l abdecken, indem verschiedene Volumina der Lösung zu Wasser (siehe 2.3.1) gegeben werden.

Für die Blindwertmessung Wasser (siehe 2.3.1) mit dem gleichen Volumen Lösemittel versetzen, das für den Ansatz der dotierten wäßrigen Standardlösung verwendet wurde.

Die Volumina so bemessen, daß das zugesetzte Volumen so klein als möglich ist ( $\leq 1$  ml/l Wasser), um das Verteilungsgleichgewicht nicht zu stark durch den Lösungsvermittler zu beeinflussen.

Die dotierten wäßrigen Standardlösungen frisch vor der Verwendung ansetzen.

### 2.7.2.2 Aufstellen der Bezugskurve

Die dotierten wäßrigen Standardlösungen (siehe 2.7.2.1) wie in 2.6.1 oder 2.6.2 beschrieben extrahieren.

Das Volumenverhältnis wäßrige Lösung/Extraktvolumen muß mit dem Verhältnis übereinstimmen, das in den die Proben enthaltenden Flaschen herrscht.

Die Proben in den Gaschromatographen einspritzen, beginnend mit dem Extrakt der Blindwertlösung, gefolgt von den Konzentrationen  $Q_{ieg}$  in aufsteigender Reihenfolge. Die Peakwerte  $y_{ieg}$  der Bezugsproben messen.

Aus den Wertepaaren  $y_{ieg}$  und  $Q_{ieg}$  eine Regressionsfunktion für jede Substanz berechnen. Den zugehörigen Blindwert von jedem Meßwert  $y_{ieg}$  abziehen.

$$y_{ieg} = m_{ig} \cdot Q_{ieg} + b_{ig} \quad (2)$$

Dabei ist:

- $y_{ieg}$  (abhängige Variable) das gemessene Signal der Substanz  $i$  bei der Kalibrierung, abhängig von  $Q_{ieg}$ ; die Einheit hängt von der Auswertung ab, z. B. Flächenwert;
- $Q_{ieg}$  (unabhängige Variable) die Massenkonzentration der Substanz  $i$  in der Bezugslösung (= externer Standard), in Mikrogramm je Liter;
- $m_{ig}$  die Steigung der Bezugskurve der Substanz  $i$ ; entspricht dem substanzspezifischen Ansprechfaktor, oft als  $f_i$  bezeichnet; die Einheit hängt von der Auswertung ab, z. B. Flächenwert  $\cdot$  (l/µg);

$b_{ig}$  der Achsenschnittpunkt der Bezugskurve mit der Ordinate; die Einheit hängt von der Auswertung ab; z. B. Flächenwert.

Die Bezugsfunktion mit den substanzspezifischen Meßsignalen  $y_{ieg}$  auf der Ordinate und die Massenkonzentrationen  $Q_{ieg}$  der Substanz  $i$  in der dotierten wäßrigen Bezugslösung auf der Abszisse erstellen. Mit Hilfe der Bezugskurve den Arbeitsbereich des Verfahrens festlegen.

### 2.7.3 Bestimmung der Wiederfindungsrate

Mit Hilfe der Kalibrierverfahren nach 2.7.1 und 2.7.2 die substanzspezifische mittlere Wiederfindungsrate  $A_i$  für die Substanz  $i$  bestimmen [siehe Gleichung (3)].

$$A_i = \frac{m_{ig}}{(m_i/F_v)} = \frac{m_{ig} \cdot V_E}{m_i \cdot V_p} \quad (3)$$

Dabei ist:

- $A_i$  die mittlere Wiederfindungsrate für die Substanz  $i$ ; dimensionslos;
- $m_i$  siehe Gleichung (1);
- $m_{ig}$  siehe Gleichung (2);
- $F_v$  Verhältnis des Extrakt-Endvolumens zum Probenvolumen; dieser Faktor wird unter Berücksichtigung des Probenvolumens, des Extraktvolumens, des Verdünnungsfaktors (wenn zutreffend) berechnet.

Die folgende Gleichung gilt:

$$F_v = \frac{V_E}{V_p} \quad (4)$$

Dabei ist:

- $V_E$  Endvolumen des Extrakts, in Millilitern;
- $V_p$  Probenvolumen, in Millilitern.

Die hierdurch ermittelte Wiederfindungsrate gilt nur für die gewählten Untersuchungsbedingungen.

Eine hohe Wiederfindungsrate ist eine wesentliche Voraussetzung für eine gute Vergleichbarkeit des analytischen Ergebnisses. Schwanken diese Werte, so ist dies ein Hinweis auf Probleme bei der Extraktion und Herstellung der Standards. Die Wiederfindungsrate hängt von der jeweiligen Substanz ab und ist im allgemeinen größer als 60%, ist dies nicht der Fall, sollte das Verfahren geprüft werden.

Anhang E (siehe Tabelle E.1) enthält Beispiele typischer Wiederfindungsdaten aus einem Ringversuch mit Trinkwasser.

### 2.7.4 Nachkalibrierung

Für eine routinemäßige Nachkalibrierung des Verfahrens ist es wesentlich, im vorher festgelegten linearen Bereich zu arbeiten (siehe 2.7.1 oder 2.7.2). Dieser muß regelmäßig aktualisiert werden, besonders dann, wenn stark belastete Proben, wie beispielsweise kommunale Abwässer oder Industrieabwässer, analysiert werden, da diese den Detektor und damit den linearen Bereich beeinträchtigen können.

Der Mindestaufwand für eine tägliche Rekalibrierung sind Doppelspritzungen einer Standardlösung (siehe 2.3.11) oder 2 Extrakte datierten Wassers (siehe 2.7.2) Die Konzentration der ersten Lösung muß etwa 20 % des gewählten linearen Arbeitsbereichs, die der zweiten Lösung etwa 80 % des Arbeitsbereichs betragen.

Eine Regressionsgerade ermitteln.

Diese Funktion mit der früher (siehe 2.7.1 oder 2.7.2) ermittelten vergleichen. Liegen die Werte innerhalb des Vertrauensbereichs der früher ermittelten Bezugskurve (siehe 2.7.1 oder 2.7.2), die neue Bezugskurve für die Auswertung verwenden. Ist das nicht der Fall, das System auf Fehler untersuchen und eine neue Bezugskurve erstellen.

## 2.8 Identifizierung und Auswertung

### 2.8.1 Identifizierung einzelner Verbindungen

Tritt im Gaschromatogramm des Probenextraktes, das mit einer bestimmten Kapillarsäule aufgenommen wurde, bei der substanzspezifischen Retentionszeit kein Peak auf, dann ist die Substanz als nicht vorhanden zu betrachten.

Tritt bei einer bestimmten, substanzspezifischen Retentionszeit ein Peak auf, so ist die entsprechende Substanz möglicherweise vorhanden. Die Identität dieser Verbindung muß bestätigt werden.

Das gesamte Vergleichsverfahren mit einer Kapillarsäule wiederholen, die einer anderen Polaritätsgruppe angehört.

Üblicherweise wächst die Zuverlässigkeit der Identifizierung mit steigendem Unterschied in der Polarität der eingesetzten Säulen. Falls die Vergleichsstudie mit zwei Kapillarsäulen von unterschiedlicher Polarität die Anwesenheit der Peaks bei den erwarteten substanzspezifischen Retentionszeiten ergibt, kann die Identität der Substanzen gewöhnlich als höchst wahrscheinlich angenommen werden.

ANMERKUNG: Wenn nötig, ist es empfehlenswert, mit Hilfe der Massenspektrometrie eine weitere Absicherung vorzunehmen.

### 2.8.2 Auswertung einzelner Verbindungen

#### 2.8.2.1 Auswertung nach (Nach)kalibrierung entsprechend 2.7.1

Die Massenkonzentration  $Q_i$  der Substanz  $i$  in einer Wasserprobe mit Hilfe von Gleichung (5) berechnen, nachdem Gleichung (1) nach der Massenkonzentration  $Q_i$  aufgelöst wurde

$$Q_i = \frac{y_i - b_i}{m_i} \quad (5)$$

Dabei ist:

- $Q_i$  die Massenkonzentration der Substanz  $i$  in der Wasserprobe (um die Wiederfindung noch nicht korrigiert), in Mikrogramm je Liter;
- $y_i$  der gemessene Wert der Substanz  $i$  im Extrakt der Wasserprobe (unter der Bedingung, daß das gleiche Verfahren bei der Kalibrierung und der Probenmessung angewendet wurde); Einheit auswertabhängig, z. B. Flächenwert;

- $m_i$  die Steigung der Bezugskurve (siehe 2.7.1 oder 2.7.4) der Substanz  $i$ ; Einheit auswertabhängig, z. B. Flächenwert  $\cdot$  (l/ $\mu$ g);
- $b_i$  Achsenschnittpunkt der Bezugskurve mit der Ordinate; Einheit auswertabhängig, z. B. Flächenwert.

Werden Werte benötigt, die die Wiederfindung berücksichtigen, die Massenkonzentration  $Q_{ic}$  der Substanz  $i$  mit Hilfe der Gleichung (6) nach Auflösen der Gleichung (1) nach  $Q_{ic}$  ermitteln:

$$Q_{ic} = \frac{y_i - b_i}{m_i A_i} \quad (6)$$

Dabei ist:

- $Q_{ic}$  die Massenkonzentration der Substanz  $i$  in der Wasserprobe (um die mittlere Wiederfindung korrigiert), in Mikrogramm je Liter;
- $y_i$  der gemessene Wert der Substanz  $i$  im Extrakt der Wasserprobe (vorausgesetzt, das gleiche Verfahren wurde bei der Kalibrierung und der Probenmessung angewendet); Einheit auswertabhängig, z. B. Flächenwert;
- $m_i$  die Steigung der Bezugskurve (siehe 2.7.1 oder 2.7.4) der Substanz  $i$ ; Einheit auswertabhängig, z. B. Flächenwert  $\cdot$  (l/ $\mu$ g);
- $b_i$  der Achsenschnittpunkt der Bezugskurve mit der Ordinate; Einheit auswertabhängig, z. B. Flächenwert;
- $A_i$  die spezifische mittlere Wiederfindungsrate der Substanz  $i$ .

**2.8.2.2** Auswertung unter Verwendung der (Nach)kalibrierung entsprechend 2.7.2  
Die Massenkonzentration  $Q_{ig}$  der Substanz  $i$  in der Wasserprobe nach Gleichung (7) nach Auflösen der Gleichung (2) nach der Massenkonzentration  $Q_{ig}$  ermitteln:

$$Q_{ig} = \frac{y_{ig} - b_{ig}}{m_{ig}} \quad (7)$$

Dabei ist:

- $Q_{ig}$  die Massenkonzentration der Substanz  $i$  in der Wasserprobe (korrigiert um die Wiederfindung), in Mikrogramm je Liter;
- $y_{ig}$  der gemessene Wert für die Substanz  $i$  im Extrakt der Wasserprobe (vorausgesetzt, das gleiche Verfahren wurde bei der Kalibrierung und der Messung verwendet); Einheit auswertabhängig, z. B. Flächenwert;
- $m_{ig}$  die Steigung der Bezugskurve (siehe 2.7.2 oder 2.7.4) der Substanz  $i$ ; Einheit auswertabhängig, z. B. Flächenwert  $\cdot$  (l/ $\mu$ g);
- $b_{ig}$  der Achsenschnittpunkt der Bezugskurve mit der Ordinate; Einheit auswertabhängig, z. B. Flächenwert.

### 2.8.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

Wenn das beschriebene Verfahren angewendet wird, liefert die Gaschromatographie ein individuelles Ergebnis für jede der verwendeten Säulen. Das quantitative Endergebnis wird von diesen beiden Einzelergebnissen wie folgt ermittelt:

- a) den Mittelwert bilden, wenn die Differenz der Einzelwerte weniger als 10 % (bezogen auf das niedrigere Ergebnis) beträgt;
- b) im Falle einer größeren Differenz den niedrigeren Wert wählen, vorausgesetzt, der niedrigere Wert ist nicht auf ein Leck im gaschromatographischen System zurückzuführen. Der höhere Wert kann das Resultat einer Peaküberlagerung sein. Ein derartiges Ergebnis ist als Meßwert zu kennzeichnen, der aus nur einer Trennung stammt.

### 2.9 Angabe der Ergebnisse

Die Ergebnisse werden in Mikrogramm je Liter mit höchstens zwei signifikanten Stellen angegeben:

- bei einer Massenkonzentration  $< 1 \mu\text{g/l}$  auf die nächsten  $0,1 \mu\text{g/l}$  gerundet;
- bei einer Massenkonzentration  $\geq 1 \mu\text{g/l}$  auf die nächsten  $\mu\text{g/l}$  gerundet.

BEISPIELE:

- Trichlorethen  $0,8 \mu\text{g/l}$ ;
- Tetrachlorethen  $110 \mu\text{g/l}$ .

### 2.10 Verfahrenskenndaten

Werte, erhalten aus Ringversuchen, sind in den Tabellen 4, 5 und 6 angegeben.

**Tabelle 4: Standardabweichungen bei der Analyse von Leitungswasser**

Verbindung	a) gering dotiert				b) hoch dotiert			
	Dotierung µg/l	Mittlere gefundene Konzentra- tion	Standard- abweichung %	Wieder- findung %	Dotierung µg/l	Mittlere gefundene Konzentra- tion	Standard- abweichung %	Wieder- findung %
1,1-Dichlorethen	2,00	2,09	7,9	105	20,0	18,4	3,7	92,2
1,1,1-Trichlorethan	0,500	0,453	9,1	91	5,0	4,72	2,3	94
1,1,2-Trichlorethan	10,00	8,18	3,5	82	100,0	72,2	4,2	77
Tetrachlorethen	0,500	0,600	11,2	120	5,0	5,26	3,4	105
1,1,1,2-Tetrachlorethan	0,500	0,385	7,2	77	5,0	4,85	2,2	97
1,1,2,2-Tetrachlorethan	2,00	1,68	6,4	84	20,0	17,1	4,0	86
Tetrachlormethan	0,250	0,200	8,8	80	2,5	2,53	3,2	101
Trichlormethan	2,50	2,15	6,2	86	25,0	19,5	4,9	98
Trichlorethen	0,500	0,479	10,4	96	5,0	4,89	4,2	78
Bromdichlormethan	2,50	1,85	9,8	74	25,0	21,1	3,4	84
Dibromchlormethan	2,50	1,80	6,2	72	25,0	22,3	3,7	89
Tribrommethan	2,50	2,26	10,5	90	25,0	22,2	5,1	89
Pentachlorethan	0,500	0,215	47,6	42	5,0	4,47	3,8	89

ANMERKUNG 1: Diese Daten stammen aus "Determination of very low concentrations of hydrocarbons and halogenated hydrocarbons in water 1984-5, Table 6", in der Reihe "Methods for the Examination of Waters and Associated Materials, Her Majesty's Stationery Office".  
ANMERKUNG 2: Extraktionsbedingungen: 10 ml Petrolether je 200 ml Probe, Extraktion im Scheidetrichter, 5 min von Hand schütteln.



**Tabelle 5: Verfahrenskenndaten bei der Analyse von Trinkwasser**

Parameter	$l$	$n$	$n_a$ %	$x_{ref}$ $\mu\text{g/l}$	$\bar{x}$ $\mu\text{g/l}$	$R$ %	$\sigma_r$ $\mu\text{g/l}$	$VC_r$ %	$\sigma_R$ $\mu\text{g/l}$	$VC_R$ %	
Trichlormethan	18	70	0	14,7	16,1	110	1,6	9,9	2,99	18,6	
Tetrachlormethan	18	70	0	15,9	16,8	106	2,0	12,0	4,8	28,6	
1,1,1-Trichlorethan	17	63	10	13,1	13,7	105	0,96	7,0	2,1	14,9	
Trichlorethen	16	60	14	14,6	15,2	104	1,0	6,8	2,6	17,0	
Tetrachlorethen	17	65	7	16,1	15,9	99	1,2	7,7	3,1	19,1	
Tribrommethan	17	65	7	14,3	13,2	92	1,2	8,7	2,2	16,3	
$l$	Anzahl der Laboratorien;				$R$	Wiederfindung;					
$n$	Anzahl der Werte;				$\sigma_r$	Wiederholstandardabweichung;					
$n_a$	Anzahl der Ausreißer;				$VC_r$	Wiederholvariationskoeffizient;					
$x_{ref}$	Bezugskonzentration;				$\sigma_R$	Vergleichstandardabweichung;					
$\bar{x}$	Gesamtmittelwert;				$VC_R$	Vergleichvariationskoeffizient.					
ANMERKUNG 1: Ringversuch, durchgeführt 1986 in Deutschland.											
ANMERKUNG 2: Verwendetes Extraktionsmittel: Pentan. Die Kenndaten wurden erhalten bei Kalibrierung nach 2.7.2 und Verwendung eines Phasen-Volumen-Verhältnisses bei der Extraktion von 50 : 1. In einigen Fällen mußten deshalb die Extrakte vor der anschließenden Messung verdünnt werden. Alle Teilnehmer haben dieselbe Stammlösung verwendet.											

**Tabelle 6: Verfahrenskenndaten bei der Analyse von Abwasser**

Parameter	$l$	$n$	$n_a$ %	$x_{ref}$ $\mu\text{g/l}$	$\bar{x}$ $\mu\text{g/l}$	$R$ %	$\sigma_r$ $\mu\text{g/l}$	$VC_r$ %	$\sigma_R$ $\mu\text{g/l}$	$VC_R$ %
Trichlormethan	18	70	0	—	79,2	—	4,2	5,3	18,7	23,6
Tetrachlormethan	18	70	0	79,3	76,2	96	7,2	9,4	18,3	23,9
1,1,1-Trichlorethan	18	70	0	65,7	71,2	108	6,3	8,9	12,3	17,2
Trichlorethen	17	66	6	73,0	74,7	102	7,3	9,7	14,8	19,8
Tetrachlorethen	18	70	0	80,5	81,3	101	6,4	7,8	14,7	18,1
Dichlormethan	9	33	13	65,8	101	153	11,9	11,8	46,5	46,2
Zeichenerklärung siehe Tabelle 5										
ANMERKUNG 1: Ringversuch, durchgeführt 1986 in Deutschland.										
ANMERKUNG 2: Verwendetes Extraktionsmittel: Pentan. Die Kenndaten wurden erhalten bei Kalibrierung nach 2.7.2 bzw. mit internem Standard. Das Phasen-Volumen-Verhältnis bei der Extraktion betrug 20 : 1. In einigen Fällen mußten deshalb die Extrakte vor der anschließenden Messung verdünnt werden. Alle Teilnehmer haben dieselbe Stammlösung verwendet.										
Die Messung von Dichlormethan war Bestandteil der Kenndaten-Ermittlung. Bei einer Bezugskonzentration von 65 $\mu\text{g/l}$ waren die Ergebnisse ungenügend.										

## 2.11 Analysenbericht

Der Analysenbericht muß sich auf diese Internationale Norm beziehen und folgende Einzelheiten enthalten:

- a) Identität der Wasserprobe;
- b) Angewendetes Verfahren (unter Bezug auf den betreffenden Abschnitt dieser Internationalen Norm);
- c) Probenvorbereitung, falls eine solche durchgeführt wurde;
- d) verwendetes Extraktionsmittel, Angabe des Extraktionsverfahrens (unter Bezug auf die betreffenden Abschnitte in dieser Internationalen Norm);
- e) Auswertefunktion nach 2.8.2 (um die Wiederfindungsrate korrigiert oder nicht korrigiert);
- f) Angabe der Ergebnisse nach 2.9;
- g) Alle Abweichungen von diesem Verfahren und Angabe aller Umstände, die das Ergebnis beeinflußt haben könnten.

## 3 Statisches Headspace-Verfahren und Analyse mittels Gaschromatographie

### 3.1 Grundlage des Verfahrens

Ein Probenanteil wird geschlossenen Vials entnommen, in denen das Verhältnis Wasserprobe/Luftvolumen festgelegt ist. Die Temperatur der Vials wird in einem Thermostaten im Bereich von 50°C bis 80°C stabil gehalten, um definierte Gleichgewichtsbedingungen festzulegen.

Die chromatographische Analyse der Gasphase, die sich mit dem Wasser im Probenvial im Gleichgewicht befindet, wird unter Verwendung eines Elektroneneinfang- oder eines anderen geeigneten Detektors vorgenommen.

### 3.2 Störungen

Das in dieser Norm beschriebene Verfahren erfordert äußerste Vorsicht bei der Probenahme und Analyse. Eine Kontamination der Wasserprobe durch die Laborluft ist möglich. Es wird empfohlen, Blindwertmessungen (siehe 3.6.3) durchzuführen.

### 3.3 Reagenzien

Die Reagenzien verwenden, die in 2.3.2, 2.3.5, 2.3.7, 2.3.8 aufgeführt sind, und zusätzlich:

#### 3.3.1 Wasser für die Herstellung von Bezugs- und Blindwertlösungen

Das in 2.3.1 beschriebene Wasser verwenden; zusätzlich gilt:

Wenn der Eindampfrückstand (Mineralisierung) der Proben weniger als 5 g/l beträgt, ist destilliertes oder demineralisiertes Wasser geeignet. Bei Proben mit einem Eindampfrückstand von > 5 g/l können Matrixeinflüsse die Gleichgewichtsbedingungen beeinflussen. In diesem Fall werden Bezugs- und Blindwertlösungen mit einem Eindampfrückstand hergestellt, der dem der Probe nahekommt. Dazu wird Natriumchlorid (siehe 3.3.2) zugesetzt.

### **3.3.2 Natriumchlorid**

### **3.3.3 Natriumcarbonat**

## **3.4 Geräte**

**3.4.1 Gaschromatograph**, ausgestattet mit einem Elektroneneinfang-Detektor oder einem anderen geeigneten Detektor und geeigneten Säulen.

Siehe 2.4.1.

### **3.4.2 Übliches Laboratoriumsglasgerät**

Siehe 2.4.2.

### **3.4.3 Headspaceprobenflaschen aus Glas (-Vials mit geeignetem Septum für die Probenahme**

Es ist empfehlenswert, Vials mit einem PTFE-überzogenem Septum und Metallbördelkappen zu verwenden.

Die Füllhöhe markieren; sie muß für alle Vials identisch sein. Vials sind geeignet, mit denen mindestens 10 ml Wasserprobe genommen werden können.

ANMERKUNG: Stopfen "für Penicillin geeignet" dürfen verwendet werden. Die Stopfen sollten austauschbar sein und ihre einwandfreie Beschaffenheit sollte geprüft werden (Beispiel für ein geeignetes Verfahren siehe Anhang F).

### **3.4.4 Bördelverschlußzange**

### **3.4.5 Thermostatsystem**

Zum Temperieren der Vials (zwischen 50°C und 80°C) oder eine Einrichtung mit voreingestellter Temperatur.

## **3.5 Probenahme**

Für jede Analyse mindestens zwei Proben nehmen. Die Vials unmittelbar vor der Probenahme mit dem zu untersuchenden Wasser vorspülen. Die Vials bis zur Marke (z. B. Graduierungsmarke oder bis zum oberen Ende des zylindrischen Teils des Vials) füllen. Die Vials mit ihren Stopfen verschließen, die Metallkappe auflegen und umbördeln (siehe Anhang G).

Eine Probenflasche für die Herstellung von Verdünnungen vollständig füllen, wenn Konzentrationen außerhalb des Kalibrierbereichs erwartet werden.

Werden die Proben aus einem Rohrleitungssystem genommen, vor der Probenahme ein genügendes Wasservolumen ablaufen lassen, um Verunreinigung zu vermeiden.

Wenn eine Reaktion zwischen freien Halogenen und organischen Stoffen, die in der Probe Trihalogenmethane bilden können, vermieden werden soll, nach dem Ausspülen des Vials, jedoch vor der Probenahme, einen Überschuß Natriumthiosulfat (siehe 2.3.5) zufügen.

ANMERKUNG 1: Die zugefügte Menge Natriumthiosulfat ist nicht kritisch; sie sollte jedoch ausreichend sein, damit das gesamte Chlor reagieren kann. Üblicherweise reichen 0,1 ml bis 0,2 ml einer 30-g/l-Lösung (siehe 2.3.5) oder einige Kristalle (3 mg bis 5 mg) festes Natriumthiosulfat aus.

Im besonderen Fall von Wässern, die einen hohen Gehalt an gelöstem CO<sub>2</sub> enthalten, vor der Probenahme so viel Natriumcarbonat (siehe 3.3.3) in die Probenials geben, daß eine Carbonatkonzentration von 1 % (Massenanteil) erhalten wird. Die Bezugslösungen und die Blindwertlösung müssen mit den gleichen Konzentrationen an Natriumcarbonat hergestellt werden.

Wird ein interner Standard benötigt (siehe 3.7.3.2), diesen unmittelbar nach der Probenahme zufügen.

ANMERKUNG 2: Eine Luftanalyse an der Probenahmestelle kann helfen, die Güte der Analyse besser zu beurteilen, wenn die Ergebnisse interpretiert werden.

Während des Probenverkehrs plötzliche Temperaturänderungen vermeiden. Die Analyse ohne Verzug durchführen. Wenn eine Aufbewahrung unumgänglich ist, die Proben auf etwa 4 °C kühlen und innerhalb von 48 h analysieren.

### **3.6 Durchführung**

#### **3.6.1 Temperaturstabilisierung der Proben**

Die Probenials (siehe 3.5) für eine jeweils identische Zeit von mindestens 30 min in ein thermostatisiertes System mit einer konstanten Temperatur im Bereich von 50 °C bis 80 °C stellen.

ANMERKUNG: Die zur Temperaturstabilisierung erforderliche Zeit kann schwanken; besonders in Abhängigkeit von der Substanz und vom verwendeten Vialvolumen; die Erfahrung hat gezeigt, daß etwa 90 min benötigt werden.

#### **3.6.2 Gaschromatographie**

Den Gaschromatographen (siehe 3.4.1), versehen mit einem Elektroneneinfang-Detektor oder einem anderen geeigneten Detektor und einer geeigneten Säule, nach den Anweisungen des Geräteherstellers optimieren.

Üblicherweise werden bessere Ergebnisse mit Kapillarsäulen erreicht.

ANMERKUNG 1: Für die Analyse eines gut bekannten Wassers (z. B. Überwachung eines Wasservorrats) ist die Identifizierung mit nur einer Säule zulässig.

Der Elektroneneinfang-Detektor ist für halogenierte Kohlenwasserstoffe selektiv, aber nicht spezifisch. Seine Empfindlichkeit variiert erheblich in Abhängigkeit von den halogenierten Kohlenwasserstoffen (siehe Anhang D, Tabelle D.1), und die Linearität bezüglich der zu bestimmenden Substanzen und der mögliche Arbeitsbereich müssen durch Analyse einer Reihe von Bezugsstandards bekannter Konzentration bestimmt werden.

Jede Art von Kontamination des Elektroneneinfang-Detektors, die eine zu hohe oder instabile Basislinie verursacht, nach den Anweisungen des Herstellers eliminieren. Dieser Effekt kann durch kontaminiertes Gas (vor allem durch Sauerstoff) oder einen verschmutzten Detektor aufgrund einer Säulenüberlastung verursacht werden.

Wenn es nötig erscheint, den Detektor zu reinigen, müssen seine Anzeigeintensität und die Linearität nach der Reinigung und vor der Analyse weiterer Proben sichergestellt werden.

Ein Aliquot des Dampfraums des die Probe enthaltenden Vials in die Chromatographiesäule injizieren. Von den bei der gewählten Temperatur gehaltenen Vials die Injektion automatisch vornehmen oder eine manuelle Injektion mit einer auf die gewählte Temperatur vorgeheizten Spritze durchführen.

ANMERKUNG 2: Bei der Verwendung von Kapillarsäulen ist das zu injizierende Probenvolumen begrenzt. Es wird empfohlen, den Anweisungen des Herstellers zu folgen. Üblicherweise reicht eine 1-ml-Injektion aus.

Ist die Konzentration der zu messenden Proben zu hoch (oder zu niedrig), wird empfohlen, zuerst ein kleineres (oder ein größeres) Volumen der Gasphase einzuspritzen, anstelle zu verdünnen. Tatsächlich bedingt jede Verdünnung zusätzliche Arbeitsschritte, die zu einem Verlust der zu bestimmenden Substanz durch Verflüchtigung und zu einer Verunreinigung durch die Umgebungsluft führen können. Dann muß mit dem entsprechenden eingespritzten Luftvolumen rekali-briert werden.

Das erhaltene Gaschromatogramm mit dem von Standardlösungen (siehe 3.7) vergleichen.

Das Gaschromatogramm qualitativ und quantitativ (siehe 3.8) auswerten.

Die Anforderungen an den Meßumfang, die Kalibrierung, die Auswertung und die Berechnung sind in 3.7 und 3.8 beschrieben.

### 3.6.3 Blindwertmessungen

Vor und während einer Meßreihe Blindwertbestimmungen mit Wasser (siehe 2.3.1) und nötigenfalls internem Standard und Salzen (siehe 3.5) durchführen. Diese Untersuchungen müssen den gesamten Verlauf des Analysenverfahrens, einschließlich aller Reagenzien, von der Probenahme bis zur Auswertung der Gaschromatogramme umfassen. Ist der Blindwert unzulässig hoch ( $> 10\%$  des Meßwertes einer interessierenden Substanz), eine Untersuchung aller Verfahrensschritte durchführen, um die Ursache zu ermitteln. Es muß versucht werden, den Blindwert durch geeignete Maßnahmen zu verringern (z. B. durch das Ausschalten der Verunreinigung aus der Umgebungsluft, Untersuchen der Reagenzien und Prüfen der gaschromatographischen und der Integrationsparameter). Müssen Messungen in der Nähe der Nachweisgrenze durchgeführt werden, können Blindwerte die Auswertung verhindern.

Liegt der "Leerwert" (nur die Flasche, ohne Wasser, Salz und internen Standard) in der gleichen Größenordnung oder höher als der Blindwert, müssen andere Bedingungen für die Handhabung der Probe (saubere Luft) gewählt werden.

Ein Abzug des Blindwertes ist nur in den Fällen erlaubt, in denen die Standardabweichung der Blindwertmessungen die Standardabweichung des Gesamtverfahrens nicht übersteigt; andernfalls müssen die systematischen Fehler eliminiert werden.

### 3.7 Kalibrierung

Es werden zwei Verfahrensweisen beschrieben, um die Bezugsfunktionen für die Headspace-Analyse aufzustellen:

- a) Kalibrierung des Gesamtverfahrens mit externem Standard (siehe 3.7.1, 3.7.2, 3.7.3, 3.7.3.1);
- b) Kalibrierung des Gesamtverfahrens mit internem Standard (siehe 3.7.1, 3.7.2, 3.7.3, 3.7.3.2).

Die für eine bestimmte Substanz erhaltene Bezugsfunktion ist nur für den eingesetzten Konzentrationsbereich und die angewandte Probenvorbereitung gültig. Sie hängt ferner von den Betriebsbedingungen des gesamten analytischen Systems ab. Eine häufige Prüfung in regelmäßigen Zeitabständen ist notwendig.

Für jede zu bestimmende Substanz wird eine aus mindestens fünf Meßpunkten bestehende, separate Bezugsfunktion erstellt. Es ist zulässig, mehrere Substanzen in einem Kalibrierexperiment zu untersuchen. Die Kenntnis der einzelnen Retentionszeiten der entsprechenden Substanzen ist Voraussetzung. Die Retentionszeiten können mit Hilfe von Einzelstandards bestimmt werden, die unter definierten Analysenbedingungen untersucht werden.

Die Headspace-Analyse erfordert eine Kalibrierung über das Gesamtverfahren. Dies geschieht durch Einsatz wäßriger Lösungen der zu bestimmenden Verbindungen in einem individuellen Konzentrationsbereich, der innerhalb des lineardynamischen Bereichs des Detektors liegen muß.

Dimethylformamid, Aceton oder Methanol dürfen als Lösungsvermittler verwendet werden. Diese Lösemittel sorgen für eine schnelle und gleichmäßige Verteilung der halogenierten Kohlenwasserstoffe im Wasser. Ihre Mengen müssen so bemessen sein, daß das zugesetzte Volumen so klein wie möglich ist ( $\leq 1$  ml/l Wasser), um das Verteilungsgleichgewicht nicht zu sehr zu beeinflussen.

ANMERKUNG: Die Kalibrierung mit externem Standard, wie in 3.7.3.1 beschrieben, kann unabhängig mit dem Verfahren der Standardaddition (hier nicht beschrieben) geprüft werden.

Die in den Gleichungen verwendeten Indizes sind in Tabelle 3 in 2.7 erläutert.

#### 3.7.1 Herstellung der Stammlösung und der Aufstocklösungen

In einen 100-ml-Meßkolben, der 90 ml Lösungsvermittler (siehe 2.3.7) enthält, mit einer Mikroliterspritze (siehe 2.4.2) definierte Volumina von 100  $\mu$ l bis 300  $\mu$ l von jeder zu bestimmenden Substanz (siehe 2.3.8) unter die Lösemitteloberfläche spritzen.

Sofort mit dem Lösungsvermittler (siehe 2.3.7) zur Marke auffüllen.

Den Kolben mit einem Glasschliffstopfen verschließen und die Lösung vorsichtig schütteln.

Die entsprechende Konzentration der zugesetzten Substanz berechnen.

Die auf diese Weise hergestellte Stammlösung kann im Dunkeln bei einer Temperatur von etwa 4 °C mehrere Wochen aufbewahrt werden. Vor dem Aliquotieren mindestens 15 min bei Raumtemperatur belassen.

Aus dieser Stammlösung mindestens 5 Aufstocklösungen durch Verdünnen mit dem gleichen Lösungsvermittler herstellen. Die einzelnen Verdünnungsschritte dürfen ein Verhältnis von 1 : 100 nicht überschreiten.

### 3.7.2 Herstellung der Bezugslösungen

Ein graduiertes Vial mit Wasser (siehe 2.3.1) und einem PTFE-beschichteten Magnetrührstäbchen (siehe 2.4.6) auf einem Magnetrührer (siehe 2.4.5) bereitstellen und den Rührer anstellen.

Kräftig rühren und ein geeignetes Volumen ( $< 1$  ml/l Wasser) der Aufstocklösung (siehe 3.7.1) direkt in den Turbulenztrichter des Wassers einbringen. Wenn erforderlich, die gleiche Menge an internem Standard zu allen Vials geben. Die gleiche Menge auch der Probe selbst zusetzen.

Die Geschwindigkeit des Magnetrührers so weit vermindern, bis der Turbulenztrichter verschwindet. Bei verschlossenem Vial etwa 1 h weiterrühren.

Bezugslösungen höherer und niedrigerer Konzentrationen mit passend angesetzten Standardlösungen (Aufstocklösungen nach 3.7.1) herstellen. Die datierten wäßrigen Lösungen dürfen nicht verdünnt werden.

Die Bezugslösungen vor Gebrauch frisch herstellen.

### 3.7.3 Aufstellen der Bezugskurve

Zur Untersuchung der Probenvorbereitungsstelle eine Headspaceprobenflasche (Vial) (siehe 3.4.3) mit Umgebungsluft füllen und verschließen;

Ein zweite Headspaceprobenflasche (siehe 3.4.3) mit dem gleichen Wasservolumen (siehe 2.3.1) wie für Kalibrierung bzw. Probenmessung verwendet, füllen und verschließen. Werden für die Analyse Salz und interner Standard benötigt, diese ebenfalls zusetzen.

Diese Probe liefert den Blindwert.

Mindestens 5 Glas-Vials (siehe 3.4.3) vorbereiten. Wenn erforderlich, Salz und die entsprechende wäßrige Bezugslösung (siehe 3.7.2) zusetzen. Die Vials verschließen.

Die in 3.6.1 und 3.6.2 beschriebenen Arbeitsschritte durchführen.

Das Verhältnis Volumen der Bezugslösungen/Volumen der Luft muß dem Verhältnis in den Vials mit den Proben identisch sein. Das Volumen der eingespritzten Gasphase muß das gleiche sein wie für die Wasserprobe.

Beginnend mit der Probe der Umgebungsluft und der Blindwertprobe in aufsteigender Reihenfolge der Konzentrationen  $Q_{ieg}$  die Peakwerte  $y_{ieg}$  der Bezugslösungen bestimmen.

Die substanzspezifischen Meßsignale  $y_{ieg}$  auf der Ordinate und die Massenkonzentrationen  $Q_{ieg}$  der Substanz  $i$  in der wäßrigen Bezugslösung auf der Abszisse auftragen.

Aus den Wertepaaren  $y_{ieg}$  und  $Q_{ieg}$  eine Regressionsgerade für jede Substanz berechnen. Wurde ein interner Standard  $I$  benutzt, die Werte  $y_{ieg}/y_{Ieg}$  und  $Q_{ieg}$  einsetzen. Den zugehörigen Blindwert von jedem Meßwert  $y_{ieg}$  abziehen (siehe 3.6.3).

### 3.7.3.1 Bezugsfunktion unter Verwendung eines externen Standards

$$y_{ieg} = m_{ig} \cdot Q_{ieg} + b_{ig} \quad (8)$$

Dabei ist:

- $y_{ieg}$  (abhängige Variable) das gemessene Signal der Substanz  $i$  bei der Kalibrierung, abhängig von  $Q_{ieg}$ ; die Einheit hängt von der Auswertung ab, z. B. Flächenwert;
- $Q_{ieg}$  (unabhängige Variable) die Massenkonzentration der Substanz  $i$  in der Bezugslösung (= externer Standard), in Mikrogramm je Liter;
- $m_{ig}$  die Steigung der Bezugskurve der Substanz  $i$ ; entspricht dem substanzspezifischen Ansprechfaktor, oft als  $f_i$  bezeichnet; die Einheit hängt von der Auswertung ab, z. B. Flächenwert  $\cdot$  (l/ $\mu$ g);
- $b_{ig}$  der Achsenschnittpunkt der Bezugskurve mit der Ordinate; die Einheit hängt von der Auswertung ab, z. B. Flächenwert.

### 3.7.3.2 Bezugsfunktion für Kalibrierung mit internem Standard

Dieses Verfahren schaltet Fehler aus, die durch schwankendes Einspritzvolumen, in gewissem Maß auch durch das Phasenverhältnis der Volumina und durch Matrixeinflüsse in der Probe hervorgerufen werden.

Als interner Standard I wird eine Substanz ausgesucht, die physikalische und chemische Eigenschaften (wie beispielsweise Phasengleichgewicht, Dampfdruck, Retentionszeit, Ansprechverhalten des Detektors) aufweist, die denen der zu bestimmenden Substanz ähnlich sind. Diese Substanz, oder eine andere mit gleicher Retentionszeit, darf in der Probe nicht vorhanden sein. Die Wahl einer geeigneten Substanz ist oft schwierig und ihre Brauchbarkeit muß in jedem Fall geprüft werden (siehe Beispiele interner Standards in 2.7). Der Einsatz mehrerer interner Standards ist nicht ausgeschlossen.

Der interne Standard wird der Probe vor der Analyse zugesetzt. Die Massenkonzentration des internen Standards  $Q_{ieg}$  ist für den Blindwert, die Wasserprobe und für die Kalibrierung gleich.

Die Bezugsfunktion wird durch Regression aus dem Verhältnis  $y_{ieg}/y_{Ieg}$  als Funktion von  $Q_{ieg}/Q_{Ieg}$  berechnet:

$$\frac{y_{ieg}}{y_{Ieg}} = m_{iIg} \cdot \frac{Q_{ieg}}{Q_{Ieg}} + b_{iIg} \quad (9)$$

Dabei ist:

- $y_{ieg}$  siehe Gleichung (8);
- $y_{Ieg}$  (abhängige Variable) der Meßwert des internen Standards I, abhängig von  $Q_{Ieg}$ ; die Einheit hängt von der Auswertung ab, z. B. Flächenwert;
- $Q_{ieg}$  siehe Gleichung (8);
- $Q_{Ieg}$  (unabhängige Variable) die Massenkonzentration des internen Standards I in der Bezugslösung, in Mikrogramm je Liter;



- $m_{iIg}$  die Steigung der Bezugskurve des Verhältnisses  $y_{ieg}/y_{Ieg}$  als Funktion des zugehörigen Verhältnisses der Massenkonzentrationen  $Q_{ieg}/Q_{Ieg}$  (entspricht dem substanzspezifischen Ansprechfaktor, oft als  $f_i$  bezeichnet); dimensionslos;
- $b_{iIg}$  der Achsenschnittpunkt der Bezugskurve mit der Ordinate; dimensionslos.

### 3.8 Identifizierung und Auswertung

#### 3.8.1 Identifizierung einzelner Verbindungen

Siehe 2.8.1.

#### 3.8.2 Berechnung einzelner Verbindungen

##### 3.8.2.1 Kalibrierung mit einem externen Standard

Die Massenkonzentration  $Q_{ig}$  der zu bestimmenden Substanz  $i$  in einer Wasserprobe mit Gleichung (10), die nach Umformung von Gleichung 8 erhalten wird, berechnen:

$$Q_{ig} = \frac{y_{ig} - b_{ig}}{m_{ig}} \quad (10)$$

Dabei ist:

- $Q_{ig}$  die Massenkonzentration der zu bestimmenden Substanz  $i$  in der Wasserprobe, in Mikrogramm je Liter;
- $y_{ig}$  der Meßwert der zu bestimmenden Substanz  $i$  in der Wasserprobe (unter der Bedingung der Anwendung des gleichen Verfahrens wie bei der Kalibrierung und bei der Probenmessung); die Einheit hängt von der Auswertung ab, z. B. Flächenwert (siehe auch Legende zu Gleichung (8));
- $m_{ig}$  die Steigung der Bezugskurve der zu bestimmenden Substanz  $i$ ; die Einheit hängt von der Auswertung ab, z. B. Flächenwert  $\cdot$  l/ $\mu$ g;
- $b_{ig}$  der Achsenschnittpunkt der Bezugskurve mit der Ordinate; die Einheit hängt von der Auswertung ab, z. B. Flächenwert.

[Erläuterung von  $m_{ig}$  und  $b_{ig}$  siehe Gleichung (8)].

##### 3.8.2.2 Auswertung mit internem Standard

Die Massenkonzentration  $Q_{ig}$  der Substanz  $i$  in der Wasserprobe nach Gleichung (11), die durch Umformen der Gleichung (9) erhalten wird, unter der Voraussetzung, daß die Konzentration des internen Standards immer die gleiche ist, berechnen:

$$Q_{ig} = \frac{\frac{y_{ig} - b_{iIg}}{m_{iIg}}}{\frac{y_{Iig} - b_{iIig}}{m_{iIig}}} \cdot Q_{Iig} \quad (11)$$

Dabei ist:

- $Q_{ig}$  Massenkonzentration der zu bestimmenden Substanz  $i$  in der Wasserprobe, die gleiche Einheit wie  $Q_{ieg}$ , z. B. Mikrogramm je Liter [siehe Gleichung (9)];
- $Q_{Ig}$  Massenkonzentration des internen Standards  $I$  in der Wasserprobe; die gleiche Einheit wie  $Q_{Ieg}$ , z. B. Mikrogramm je Liter [siehe Gleichung (9)];
- $y_{ig}$  Meßwert der zu bestimmenden Substanz  $i$ , in der Wasserprobe (unter der Bedingung der Anwendung des gleichen Verfahrens wie bei der Kalibrierung und bei der Probenmessung); die gleiche Einheit wie  $y_{ieg}$ , abhängig von der Auswertung, z. B. Flächenwert [siehe auch Gleichung (9)];
- $y_{Ig}$  Meßwert des internen Standards  $I$  in der Wasserprobe; die gleiche Einheit wie  $y_{Ieg}$ , abhängig von der Auswertung, z. B. Flächenwert [siehe auch Gleichung (9)].

[ $m_{ig}$  und  $b_{ig}$  siehe Gleichung (9)].

### 3.8.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

Siehe 2.8.3.

### 3.9 Angabe der Ergebnisse

Siehe 2.9.

### 3.10 Verfahrenskenndaten

Daten aus einem Ringversuch, durchgeführt in Deutschland im Jahr 1989, sind in den Tabellen 7 und 8 enthalten.

### 3.11 Analysenbericht

Der Bericht muß sich auf diese Internationale Norm beziehen und folgende Information enthalten:

- a) Identität der Wasserprobe;
- b) Angewendetes Verfahren (unter Bezug auf den betreffenden Abschnitt dieser Internationalen Norm);
- c) Probenvorbereitung, falls eine solche durchgeführt wurde;
- d) Auswertung nach 3.8.2;
- e) Angabe der Ergebnisse nach 3.9;
- f) Jede Abweichung von diesem Verfahren und Angabe aller Umstände, die gegebenenfalls das Ergebnis beeinflußt haben können.

**Tabelle 7: Verfahrenskenndaten bei der Analyse von Trinkwasser**

Parameter	$l$	$n$	$n_a$ %	$x_{ref}$ $\mu\text{g/l}$	$\bar{x}$ $\mu\text{g/l}$	$R$ %	$\sigma_r$ $\mu\text{g/l}$	$VC_r$ %	$\sigma_R$ $\mu\text{g/l}$	$VC_R$ %	
Tetrachlorethen	22	85	0	3,084	2,25	72,8	0,147	6,56	0,622	27,7	
Tetrachlormethan	9	32	0	0,151	0,19	122,5	0,007	3,9	0,103	55,7	
Trichlorethen	18	65	0	4,169	2,90	69,6	0,123	4,23	0,472	16,3	
1,1,1-Trichlorethan	21	80	0	8,928	6,05	67,7	0,188	3,11	1,288	21,3	
Trichlormethan	20	76	0	12,59	9,55	75,8	0,493	5,17	1,757	18,4	
Tribrommethan	14	49	0	2,684	2,39	88,8	0,210	8,81	0,419	17,6	
Bromdichlormethan	22	79	5	7,577	5,84	77,0	0,345	5,91	1,055	18,1	
Dichlormethan	13	39	24	25,12	21,4	85,1	1,28	5,99	3,889	18,2	
cis-1,2-Dichlorethen	10	32	18	48,73	31,51	64,7	3,302	10,68	4,950	15,9	
$l$	Anzahl der Laboratorien;				$R$	Wiederfindung;					
$n$	Anzahl der Werte;				$\sigma_r$	Wiederholstandardabweichung;					
$n_a$	Anzahl der Ausreißer;				$VC_r$	Wiederholvariationskoeffizient;					
$x_{ref}$	Bezugskonzentration;				$\sigma_R$	Vergleichstandardabweichung;					
$\bar{x}$	Gesamtmittelwert;				$VC_R$	Vergleichvariationskoeffizient.					

**Tabelle 8: Verfahrenskenndaten bei der Analyse von Abwasser**

Parameter	$l$	$n$	$n_a$ %	$x_{ref}$ $\mu\text{g/l}$	$\bar{x}$ $\mu\text{g/l}$	$R$ %	$\sigma_r$ $\mu\text{g/l}$	$VC_r$ %	$\sigma_R$ $\mu\text{g/l}$	$VC_R$ %
Tetrachlorethen	17	64	0	38,18	27,63	71,3	0,62	2,26	7,03	25,8
Tetrachlormethan	10	36	0	0,625	0,29	45,7	0,05	17,59	0,110	38,5
Trichlorethen	23	78	5	57,35	41,07	71,6	1,226	2,98	8,74	21,3
1,1,1-Trichlorethan	19	72	0	31,58	20,034	63,4	0,764	3,81	4,45	22,8
Trichlormethan	18	60	12	5,774	4,55	78,9	0,131	2,89	0,633	13,9
Dichlormethan	17	62	0	51,85	48,42	93,4	4,28	8,82	19,22	39,7
1,2-Dichlorethan	12	44	0	112	94,16	84,1	3,92	1,06	27,08	28,8
Zeichenerklärung siehe Tabelle 7										

## Anhang A (informativ)

### Kenndaten leichtflüchtiger halogener Kohlenwasserstoffe

**Tabelle A.1: Kenndaten leichtflüchtiger halogener Kohlenwasserstoffe**

Name	Formel	Molekulargewicht g/mol	Siedepunkt °C	Dichte g/cm <sup>3</sup>	Löslichkeit in Wasser g/l	Massenanteil der Halogene %
<b>Chlorierte Verbindungen</b>						
Chlormethan	CH <sub>3</sub> Cl	50,59	-24,2	0,92	7,2	70,2 Cl
Dichlormethan	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	84,93	39,6	1,32	16,7	83,5 Cl
Trichlormethan (Chloroform)	CHCl <sub>3</sub>	119,38	61,2	1,49	7,3	89,0 Cl
Tetrachlormethan (Tetrachlorkohlenstoff)	CCl <sub>4</sub>	153,82	76,6	1,59	1,16	92,2 Cl
Chlorethan	CH <sub>2</sub> ClCH <sub>3</sub>	64,52	12,3	0,89	4,5	54,9 Cl
1,1-Dichlorethan	CHCl <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	98,97	57,3	1,17	5,1	71,6 Cl
1,2-Dichlorethan	CH <sub>2</sub> ClCH <sub>2</sub> Cl	98,97	83,5	1,25	8,7	71,6 Cl
1,1,1-Trichlorethan	CCl <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	133,41	74,1	1,34	4,4	79,8 Cl
1,1,2-Trichlorethan	CHCl <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	133,41	113,8	1,44	4,5	79,8 Cl
1,1,1,2-Tetrachlorethan	CCl <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> Cl	167,85	130,2	1,54	1,1	84,5 Cl
1,1,2,2-Tetrachlorethan	CHCl <sub>2</sub> CHCl <sub>2</sub>	167,85	145,1	1,59	2,9	84,5 Cl
Pentachlorethan	CCl <sub>3</sub> CHCl <sub>2</sub>	202,30	159,9	1,68	0,05	87,6 Cl
Hexachlorethan	CCl <sub>3</sub> CCl <sub>3</sub>	236,74	184,6	2,09	0,05	89,8 Cl
Chlorethen	CHCl=CH <sub>2</sub>	62,5	-13,3	0,91	0,06	56,7 Cl
1,1-Dichlorethen	CCl <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	96,94	37,0	1,22	0,4	73,2 Cl
1,2-Dichlorethene, cis-	CHCl=CHCl	96,94	60,3	1,28	3,5	73,2 Cl
1,2-Dichlorethene, trans-	CHCl=CHCl	96,94	48,4	1,26	6,3	73,2 Cl

(fortgesetzt)

**Tabelle A.1** (fortgesetzt)

Name	Formel	Molekulargewicht g/mol	Siedepunkt °C	Dichte g/cm <sup>3</sup>	Löslichkeit in Wasser g/l	Massenanteil der Halogene %
Trichlorethen	CCl <sub>2</sub> = CHCl	131,40	86,9	1,46	1,1	81,0 Cl
Tetrachlorethen	CCl <sub>2</sub> = CCl <sub>2</sub>	165,83	121,2	1,62	0,1	85,6 Cl
1-Chlorpropan	CH <sub>2</sub> ClCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	78,54	46,6	0,89	2,7	45,1 Cl
2-Chlorpropan	CH <sub>3</sub> CHClCH <sub>3</sub>	78,54	35,7	0,86	3,4	45,1 Cl
1,1-Dichlorpropan	CHCl <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	112,99	88,1	1,13	—	62,8 Cl
1,2-Dichlorpropan	CH <sub>2</sub> ClCHClCH <sub>3</sub>	112,99	96,4	1,15	2,8	62,8 Cl
1,3-Dichlorpropan	CH <sub>2</sub> ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	112,99	120,4	1,19	2,7	62,8 Cl
2,2-Dichlorpropan	CH <sub>3</sub> CCl <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	112,99	69,3	1,11	—	62,8 Cl
1,1,1-Trichlorpropan	CCl <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	147,43	106	1,29	—	72,2 Cl
1,1,2-Trichlorpropan	CHCl <sub>2</sub> CHClCH <sub>3</sub>	147,43	132	1,34	—	72,2 Cl
1,1,3-Trichlorpropan	CHCl <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	147,43	145,5	1,35	—	72,2 Cl
1,2,2-Trichlorpropan	CH <sub>2</sub> ClCCl <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	147,43	123	1,32	—	72,2 Cl
1,2,3-Trichlorpropan	CH <sub>2</sub> ClCHClCH <sub>2</sub> Cl	147,43	156,8	1,39	0,19	72,2 Cl
1,1,1,2-Tetrachlorpropan	CCl <sub>3</sub> CHClCH <sub>3</sub>	181,88	150	1,47	—	78,0 Cl
1,1,1,3-Tetrachlorpropan	CCl <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	181,88	159	1,50	—	78,0 Cl
1,1,2,2-Tetrachlorpropan	CHCl <sub>2</sub> CCl <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	181,88	155	1,50	—	78,0 Cl
1,1,2,3-Tetrachlorpropan	CHCl <sub>2</sub> CHClCH <sub>2</sub> Cl	181,88	178	1,51	—	78,0 Cl
1,1,3,3-Tetrachlorpropan	CHCl <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CHCl <sub>2</sub>	181,88	—	1,50	—	78,0 Cl
1,2,2,3-Tetrachlorpropan	CH <sub>2</sub> ClCCl <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	181,88	164	1,49	—	78,0 Cl

(fortgesetzt)

**Tabelle A.1** (fortgesetzt)

Name	Formel	Molekulargewicht g/mol	Siedepunkt °C	Dichte g/cm <sup>3</sup>	Löslichkeit in Wasser g/l	Massenanteil der Halogene %
Chlorpropen, cis-	$\text{CHCl}=\text{CHCH}_3$	76,53	32,8	0,93	—	76,4 Cl
Chlorpropen, trans-	$\text{CHCl}=\text{CHCH}_3$	76,53	37,4	0,93	—	76,4 Cl
2-Chlorpropen	$\text{CH}_2=\text{CClCH}_3$	76,53	22,6	0,90	—	76,4 Cl
3-Chlorpropen	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$	76,53	44,9	0,94	3,3	76,4 Cl
1,1-Dichlorpropen	$\text{CCl}_2=\text{CHCH}_3$	110,97	76	1,18	—	64 Cl
1,2-Dichlorpropen, cis-	$\text{CHCl}=\text{CClCH}_3$	110,97	—	—	—	64 Cl
1,2-Dichlorpropen, trans-	$\text{CHCl}=\text{CClCH}_3$	110,97	77	—	—	64 Cl
1,3-Dichlorpropen, cis-	$\text{CHCl}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$	110,97	104,3	1,22	—	64 Cl
1,3-Dichlorpropen, trans-	$\text{CHCl}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$	110,97	112	1,22	—	64 Cl
2,3-Dichlorpropen	$\text{CH}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$	110,97	94	1,20	—	64 Cl
3,3-Dichlorpropen	$\text{CH}_2=\text{CHCHCl}_2$	110,97	84,4	1,17	—	64 Cl
1,1,2-Trichlorpropen	$\text{CCl}_2=\text{CClCH}_3$	145,42	118	1,38	—	73,2 Cl
1,1,3-Trichlorpropen	$\text{CCl}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$	145,42	—	—	—	73,2 Cl
1,2,3-Trichlorpropen	$\text{CHCl}=\text{CClCH}_2\text{Cl}$	145,42	(142)	1,41	—	73,2 Cl
1,3,3-Trichlorpropen	$\text{CHCl}=\text{CHCHCl}_2$	145,42	—	—	—	73,2 Cl
2,3,3-Trichlorpropen	$\text{CH}_2=\text{CClCHCl}_2$	145,42	—	—	—	73,2 Cl
3,3,3-Trichlorpropen	$\text{CH}_2=\text{CHCCl}_3$	145,42	114	1,37	—	73,2 Cl
1,1,2,3-Tetrachlorpropen	$\text{CCl}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$	179,87	—	—	—	78,9 Cl
1,1,3,3-Tetrachlorpropen	$\text{CCl}_2=\text{CHCHCl}_2$	179,87	—	1,53	—	78,9 Cl
1,2,3,3-Tetrachlorpropen	$\text{CHCl}=\text{CClCHCl}_2$	179,87	—	—	—	78,9 Cl
2,3,3,3-Tetrachlorpropen	$\text{CH}_2=\text{CClCCl}_3$	179,87	—	—	—	78,9 Cl
1,1,2,3,3-Pentachlorpropen	$\text{CCl}_2=\text{CClCHCl}_2$	214,31	185	1,63	—	82,7 Cl
1,1,3,3,3-Pentachlorpropen	$\text{CCl}_2=\text{CHCCl}_3$	214,31	—	—	—	82,7 Cl
1,2,3,3,3-Pentachlorpropen	$\text{CHCl}=\text{CClCCl}_3$	214,31	(183)	—	—	82,7 Cl
Hexachlorpropen	$\text{CCl}_2=\text{CClCCl}_3$	248,77	—	1,77	—	85,5 Cl

(fortgesetzt)

**Tabelle A.1** (fortgesetzt)

Name	Formel	Molekulargewicht g/mol	Siedepunkt °C	Dichte g/cm <sup>3</sup>	Löslichkeit in Wasser g/l	Massenanteil der Halogene %
1-Chlorbutan	CH <sub>2</sub> ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	92,57	78,4	0,89	6,6	38,3 Cl
1,4-Dichlorbutan	CH <sub>2</sub> ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	127,03	153,9	1,14	—	55,8 Cl
3-Chlor-1-Buten	CH <sub>2</sub> = CHCHClCH <sub>3</sub>	90,55	64,0	0,90	—	39,2 Cl
2-Chlor-1,3-Butadien	CH <sub>2</sub> = CCICH = CH <sub>2</sub>	88,54	59,4	0,87	—	40,0 Cl
Hexachlor-1,3-Butadien	CCl <sub>2</sub> = CCICCl = CCl <sub>2</sub>	260,78	221,0	1,67	0,001	81,5 Cl
Chlorbenzol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	112,56	132,0	1,11	0,5	31,5 Cl
1,2-Dichlorbenzol	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	147,00	180,5	1,30	0,26	48,2 Cl
1,3-Dichlorbenzol	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	147,00	173,0	1,29	0,11	48,2 Cl
1,4-Dichlorbenzol	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	147,00	174,5	1,23	0,10	48,2 Cl
1,2,3-Trichlorbenzol	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	181,45	218,5	1,45	—	58,6 Cl
1,2,4-Trichlorbenzol	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	181,45	212,0	1,45	2,20	58,6 Cl
1,3,5-Trichlorbenzol	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	171,45	208,4	1,39	—	58,6 Cl
Bromverbindungen						
Brommethan	CH <sub>3</sub> Br	94,94	3,5	1,67	0,9	84,2 Br
Dibrommethan	CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	173,84	96,9	2,49	11,5	91,9 Br
Tribrommethan	CHBr <sub>3</sub>	252,75	145,5	2,89	3,0	94,8 Br
Tetrabrommethan	CBr <sub>4</sub>	331,65	189,5	2,96	2,24	96,4 Br
1,2-Dibromethan	CH <sub>2</sub> BrCH <sub>2</sub> Br	187,87	131,4	2,18	4,31	85,1 Br
1,1,2-Tetrabromethan	CHBr <sub>2</sub> CHBr <sub>2</sub>	345,67	235	2,68	0,65	92,5 Br
1,2-Dibromethen	CHBr = CHBr	185,86	110	2,27	—	86,0 Br
2,2-Dibrompropan	CH <sub>3</sub> CBBr <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	201,90	144	1,75	—	79,2 Br
1-Brombutan	CH <sub>2</sub> BrCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	137,03	101,6	1,27	0,58	58,3 Br

(fortgesetzt)

**Tabelle A.1** (fortgesetzt)

Name	Formel	Molekulargewicht g/mol	Siedepunkt °C	Dichte g/cm <sup>3</sup>	Löslichkeit in Wasser g/l	Massenanteil der Halogene %
<b>Iodverbindungen</b>						
Iodmethan	CH <sub>3</sub> I	141,94	42,4	2,28	13,6	89,4 I
Diiodmethan	CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	267,84	182	3,32	1,24	94,8 I
Triiodmethan	CHI <sub>3</sub>	393,73	218	4,19	0,1	96,7 I

Name	Formel	Molekulargewicht g/mol	Siedepunkt °C	Dichte g/cm <sup>3</sup>	Löslichkeit in Wasser g/l	Massenanteil der Halogene %
<b>Halogenierte Kohlenwasserstoffe</b>						
Dichlordifluormethan	CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	120,91	-29,8	1,49	0,28	58,6 Cl
Trichlorfluormethan	CCl <sub>3</sub> F	137,37	23,7	1,49	1,1	77,4 Cl
Bromchloromethan	CH <sub>2</sub> BrCl	129,39	68,1	1,93	9,0	27,4 Cl 61,8 Br
Bromdichloromethan	CHBrCl <sub>2</sub>	163,83	90,1	2,00	—	43,3 Cl 48,8 Br
Bromtrichloromethan	CBrCl <sub>3</sub>	198,28	105	2,01	—	53,6 Cl 40,3 Br
Dibromchloromethan	CHBr <sub>2</sub> Cl	208,29	120	2,45	—	17,0 Cl 76,7 Br
Dibromdichloromethan	CBr <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	242,74	150	2,42	—	29,2 Cl 65,8 Br
Dibromdifluormethan	CBr <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	209,83	22,7	2,21	—	18,1 F 76,3 Br
1,2-Dichlor-1,2-difluorethan	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	134,94	59	1,46	—	28,2 F 52,5 Cl
Dichloriodomethan	CHCl <sub>2</sub> I	210,85	132	2,39	—	33,6 Cl 60,2 I
Bromchloriodomethan	CHBrClI	255,31	(68 bis 69)	2,80	—	13,9 Cl 49,7 I
Trichlorfluorethan	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> F	151,38	(102)	—	—	12,6 F 31,8 Br

(fortgesetzt)



**Tabelle A.1** (abgeschlossen)

Name	Formel	Molekulargewicht g/mol	Siedepunkt °C	Dichte g/cm <sup>3</sup>	Löslichkeit in Wasser g/l	Massenanteil der Halogene %
1,1,1-Trichlor- 2,2,2-trifluorethan	CCl <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>	187,38	23,8	1,49	0,07	30,4 F 56,8 Cl
1,1,2-Trichlor- 1,2,2-trifluorethan	CCl <sub>2</sub> FCF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> BrCH <sub>2</sub> Cl	187,38 143,42	47,6 107	1,58 1,73	0,07 6,88	30,4 F 24,7 Cl 55,7 Br
1-Brom-2-chlorethan	CBBrCl <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Br	256,76	178	2,27	—	27,6 Cl 62,2 Br
1,2-Dibrom- 1,1-dichlorethan	CClF <sub>2</sub> CClFCF <sub>3</sub>	220,93	35	1,59	—	32,1 Cl 51,6 F
1,1,2,3,3,3-hexafluorpropan	CH <sub>2</sub> BrCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	157,45	143	1,60	—	22,5 Cl 50,7 Br
1-Brom-3-chlorpropan	CH <sub>2</sub> BrCHBrCH <sub>2</sub> Cl	236,36	196	2,09	1,0	15,0 Cl 67,6 Br
1,2-Dibrom-3-chlorpropan	CH <sub>2</sub> BrCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	171,47	175 bis 176	1,49	—	20,7 Cl 46,4 Br
1-Brom-4-chlorbutan						
<b>Wichtige chlorierte Ketone und Ether</b>						
1,1-Dichloracetone	CHCl <sub>2</sub> COCH <sub>3</sub>	126,97	120	1,24	löslich	55,8 Cl
1,1,3,3-Tetrachloracetone	CHCl <sub>2</sub> COCHCl <sub>2</sub>	196,86	180	1,62	—	72,4 Cl
Bis(chlormethyl)-ether	(CH <sub>2</sub> Cl) <sub>2</sub> O	114,96	104	1,33	—	
Bis(2-chlorethyl)-ether	(CH <sub>2</sub> ClCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O	143,01	177	1,21	12,0	49,6 Cl
Bis(2-chlor-1-methyl- ethyl)-ether	(CH <sub>2</sub> ClCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O	171,07	187,3	1,11	1,9	41,5 Cl

## **Anhang B** (informativ)

### **Beispiele für Gaschromatogramme für leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe**

#### **B.1 Chromatographiebedingungen für Bild 1 und Peakzuordnung**

A: Typ DB-5, Länge 60 m, innerer Durchmesser 0,25 mm, Filmdicke 1 µm.

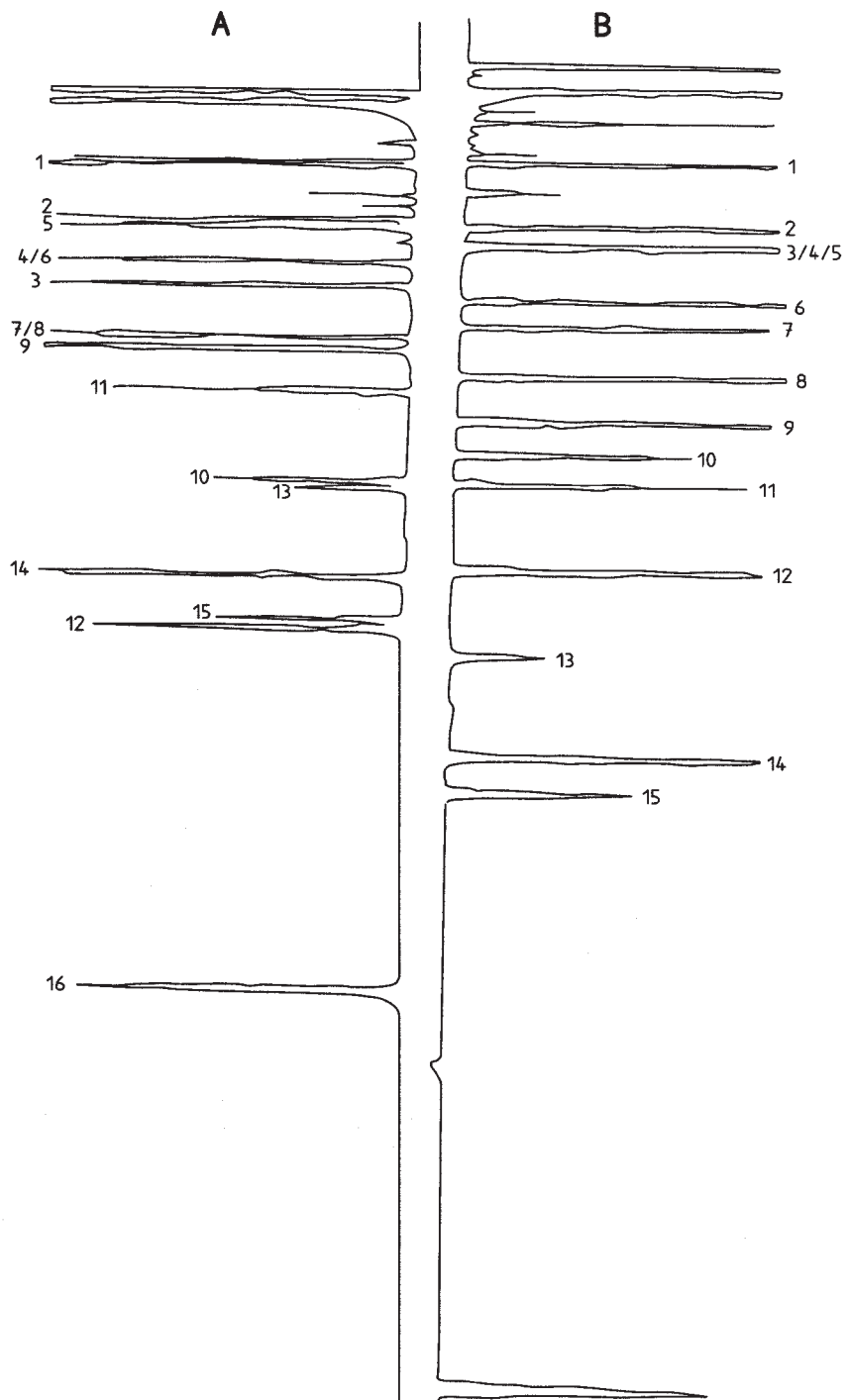
B: Typ DB-1701, Länge 60 m, innerer Durchmesser 0,25 mm, Filmdicke 1 µm.

Peakzuordnung:

- 1 Dichlormethan
- 2 cis-1,2-Dichlorethen
- 3 Tetrachlormethan
- 4 1,1,1-Trichlorethan
- 5 Trichlormethan
- 6 1,2-Dichlorethan
- 7 Trichlorethen
- 8 1,2-Dichlorpropan
- 9 Bromdichlormethan
- 10 Bromtrichlormethan
- 11 Bromchlorethan (I. S.)\*
- 12 Tetrachlorethen
- 13 1,1,2-Trichlorethan
- 14 Dibromchlormethan
- 15 1,2-Dibromethan
- 16 Tribrommethan

---

\*) Nationale Fußnote: I. S. interner Standard.



**Bild B.1: Chromatogramm von auf 2 Kapillarsäulen simultan injizierten Standards**

## **B.2 Chromatographische Bedingungen für Bild B.2**

### **B.2.1 Säule**

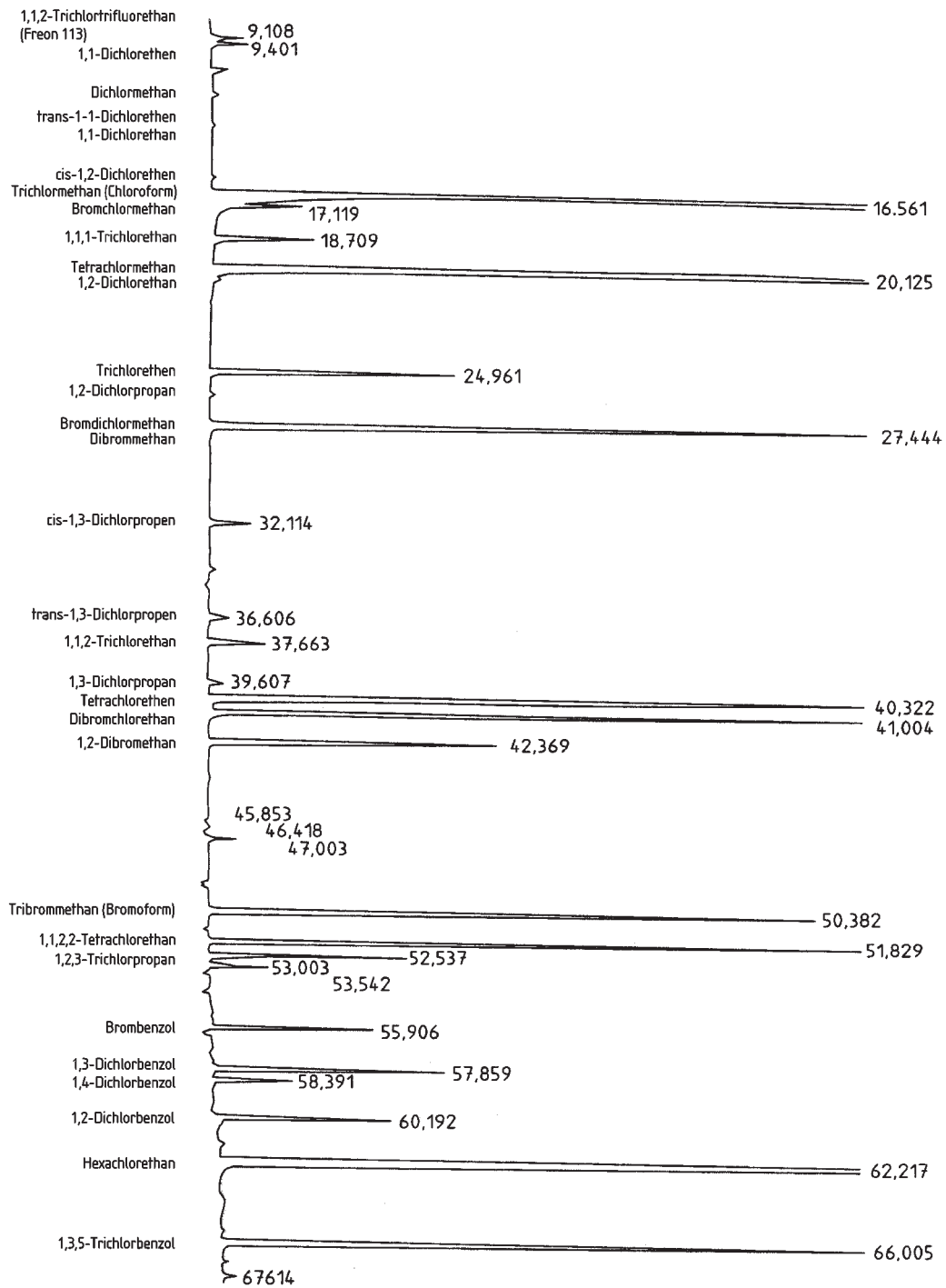
- Typ: Restek volatiles
- Länge: 60 m
- Innerer Durchmesser: 0,25 mm
- Filmdicke: 0,25  $\mu\text{m}$
- Trägergas: Helium (Druck: 2 bar)

### **B.2.2 Chromatographische Bedingungen**

- Anfangs-Säulentemperatur: 35 °C, 2 min
- Temperaturprogrammschritt 1: Endtemperatur 70 °C  
Heizrate 1 °C/min  
Haltezeit 0 min
- Temperaturprogrammschritt 2: Endtemperatur 150 °C  
Heizrate 4 °C/min  
Haltezeit 0 min
- Temperaturprogrammschritt 3: Endtemperatur 190 °C  
Heizrate 2 °C/min  
Haltezeit 0 min

### **B.2.3 Detektorbedingungen**

- Typ: Elektroneneinfang-Detektor
- Temperatur: 300 °C

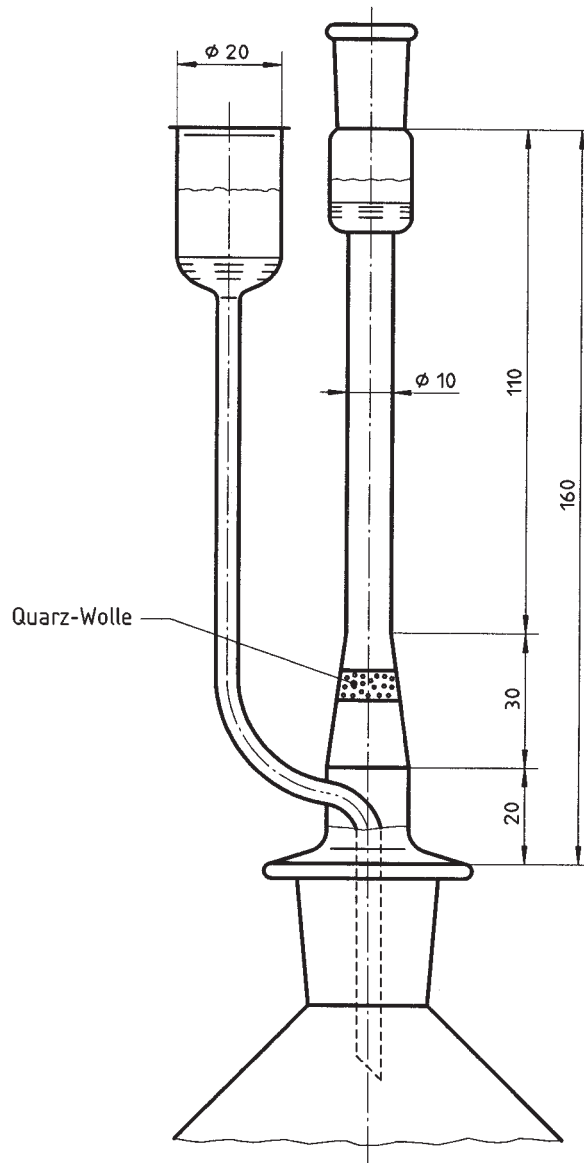


**Bild B.2: Beispiel eines Gaschromatogramms mit leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen**

## Anhang C (informativ)

### Beispiel eines Mikroseparators

Maße in Millimeter — alle Maße sind Ungefährmaße



**Bild C.1: Mikroseparator**

## Anhang D (informativ)

### Empfindlichkeit des Elektroneneinfang-Detektors

**Tabelle D.1: Relative Empfindlichkeit des Elektroneneinfang-Detektors, Chlorbenzol = 100% (Richtwert)**

Substanz	Relative Empfindlichkeit
Chlorbenzol	100
Kohlenwasserstoffe	0,1 bis 1
Ester, Alkohole	1 bis 10
Aliphatische Alkohole, Ketone, Aldehyde, Amine, Ester	1 bis 100
Aromatische Alkohole, Ketone, Aldehyde, Amine, Ester	$10^2$ bis $10^5$
Monofluorverbindungen	0,1 bis 1
Difluorverbindungen	1 bis 10
Trifluorverbindungen	5 bis 100
Polyfluorverbindungen	10 bis $10^4$
Monochlorverbindungen	1 bis 20
Dichlorverbindungen	$10^2$ bis $10^3$
Trichlorverbindungen	$10^4$ bis $10^5$
Polychlorverbindungen	$10^5$ bis $10^6$
Monobromverbindungen	$10^2$ bis $10^3$
Dibromverbindungen	$10^4$ bis $10^5$
Tribromverbindungen	$10^5$ bis $10^6$
Monoiodverbindungen	$10^4$ bis $10^5$
Diiodverbindungen	$10^5$ bis $10^6$
Mononitroverbindungen	$10^4$ bis $10^5$

## Anhang E (informativ)

### Extraktionsausbeuten mit Pentan

**Tabelle E.1: Beispiele für Extraktionsausbeuten mit Pentan aus Trinkwasser**

Konzentrationsbereich: < 100 µg/l

Halogenkohlenwasserstoff	Volumenverhältnis organische zu wäßrige Phase	Wiederfindung in %
Trichlormethan	1 : 100	40
	1 : 40	60
	1 : 20	62
	1 : 10	78
Bromdichlormethan	1 : 40	65
	1 : 10	75
Dibromchlormethan	1 : 40	70
Tribrommethan	1 : 40	75
	1 : 10	90
Trichlorethen	1 : 50	85
	1 : 10	90
Tetrachlorethen	1 : 50	88
	1 : 10	90
1,1,1-Trichlorethan	1 : 10	94
1,1,1,2-Tetrachlorethan	1 : 10	97
1,1,2,2-Tetrachlorethan	1 : 10	87
Tetrachlormethan	1 : 10	101



## **Anhang F** (informativ)

### **Qualitatives Verfahren zur Prüfung der Beschaffenheit der Stopfen vom "Penicillin-Typ"**

**F.1** Der Charge willkürlich verschiedene zu prüfende Stopfen entnehmen.

**F.2** Die Stopfen in kleine Stücke schneiden.

**F.3** Diese Stopfen einlegen in:

- a) ein Standard-Vial, das Bezugswasser enthält;
- b) ein leeres Standard-Vial.

Die Vials in ein Thermostat-System geben (siehe 3.4.5). Die Temperatur stabilisieren, wie in 3.6.1 beschrieben.

**F.4** Die Gasphase der beiden Vials in der für die quantitative Analyse (siehe 3.6.2) üblichen Weise einspritzen.

**F.5** Die erhaltenen Chromatogramme mit folgenden Chromatogrammen vergleichen:

für

- a) mit einem Kontrollchromatogramm des Bezugswassers zur Herstellung der Bezugslösungen;

für

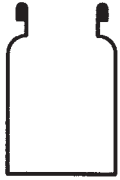
- b) mit einem Kontrollchromatogramm der Laborluft.

In beiden Fällen darf sich kein Hinweis auf eine Verunreinigung im Vergleich zum Bezugswasser und der Laborluft ergeben.

## Anhang G (informativ)

### Probenahme

#### G.1 Erforderliche Ausrüstung



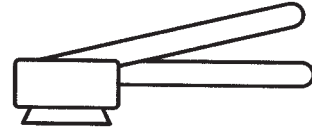
Vial



Metallkappe



Septum



Zange

#### G.2 Durchführung



- Das Vial mit dem zu analysierenden Wasser spülen;
- Das Vial nicht vollständig füllen.  
Bis zur Schulter bzw. bis zur Marke füllen.



- Den oberen Rand des Vials mit der Verschlusszange umfassen und fest verschließen;
- Das Proben-Vial klar beschriften (keinen Filzstift verwenden).

## Anhang ZA (normativ)

### Normative Verweisungen auf internationale Publikationen mit ihren entsprechenden europäischen Publikationen

Diese Europäische Norm enthält datierte oder undatierte Verweisungen, Festlegungen aus anderen Publikationen. Diese normativen Verweisungen sind an den jeweiligen Stellen im Text zitiert und die Publikationen nachstehend aufgeführt. Bei datierten Verweisungen gehören spätere Änderungen oder Überarbeitungen dieser Publikationen nur zu dieser Europäischen Norm, falls sie durch Änderung oder Überarbeitung eingearbeitet sind. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe der in Bezug genommenen Publikation.

Publikation	Titel	EN/HD	Jahr
ISO 5667-1	Water quality — Sampling — Part 1: Guidance on the design of sampling programmes	EN 25667-1	1993
ISO 5667-2	Water quality — Sampling — Part 2: Guidance on sampling techniques	EN 25667-2	1993