

Validierungsdokument

zu

DIN 38407-27

**„Bestimmung ausgewählter Phenole in Grund-
und Bodensickerwasser, wässrigen Eluaten
und Perkolaten“**

Inhalt	Seite	
1	Allgemeine Angaben zur Bearbeitung des Verfahrens	4
1.1	Beginn und Ende der Bearbeitung	4
1.2	Obmann und stellvertretender Obmann	4
1.3	Liste der Arbeitskreismitglieder	4
2	Anwendungsbereich	5
2.1	Erfasste Parameter	5
2.2	Arbeitsbereich	6
3	Grundlagen des Verfahrens	7
4	Störungen	7
5	Reagenzien und Geräte	7
5.1	Blindwerte	7
5.2	Reinheit der Reagenzien	8
5.3	Verfügbarkeit von Standards	8
5.4	Herstellung von Stamm- und Bezugslösungen	8
5.5	Haltbarkeit von Reagenzien/ angesetzten Lösungen	9
5.6	GC-Säulen und chromatographische Bedingungen	10
5.7	Massenspektrometrische Bedingungen	11
6	Probenahme, Probenlagerung und Probenvorbehandlung	11
7	Hinweise zur Durchführung des analytischen Verfahrens	11
7.1	Auswahl der internen Standards	12
7.2	Wahl des Reduktionsmittels	12
7.3	Einwirkungszeit des Reduktionsmittels und Acetylierungsbedingungen	13
7.4	Wahl des verwendeten Extraktionsmittels	13
8	Ermittlung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen aus Kalibrierungen und über das Signal/ Rausch-Verhältnis – Bestimmung der Wiederfindungsrate	14
9	Verfahrenskenndaten aus einer internen Vergleichsuntersuchung	17
10	Messunsicherheit	18
11	Verfahrenskenndaten aus dem Validierungsringversuch	19
11.1	Rahmendaten zum Validierungsringversuch	19
11.2	Beschreibung der Proben	19
11.3	Konzentrationen	19
11.4	Ergebnisse der Auswertung des Validierungsringversuches	19
11.5	Zusammenfassung des Validierungsringversuches	31
12	Literaturangaben	31

Abbildungen	Seite
Abbildung 1:	Derivatisierung von Phenol mit Essigsäureanhydrid 12
Abbildung 2:	Kalibriergeraden von Resorcin (als Acetat) unter Verwendung von NaHCO_3 bzw. von K_2CO_3 (1 M Lösung) 13
Abbildung 3:	Kalibrierung, Beispiel 1: Phenol, o- und m-Kresol 15
Abbildung 4:	Kalibrierung, Beispiel 2: p-Kresol und Dihydroxybenzole 15
Abbildung 5a – 5u:	Graphische Darstellung der Ergebnisse des Ringversuchs zur Validierung von DIN 38407-27 (DEV F 27) 21 - 31

Tabellen	Seite
Tabelle 1:	Erfasste Einzelstoffe, deren Bestimmung nach diesem Verfahren erprobt wurde 6
Tabelle 2:	Herstellung der Bezugslösung in 10 mL Wasser 9
Tabelle 3:	Stabilität von Zwischenstandardlösungen am Beispiel der Dihydroxybenzole 10
Tabelle 4:	Kalibrierung, Beispiel 1 14
Tabelle 5:	Signal/Rausch-Verhältnisse der Analyten, NWG und BG 16
Tabelle 6:	Relative Wiederfindungsraten ermittelt über die Wiederfindungsfunktion 17
Tabelle 7:	Verfahrenskenndaten interne Laborvergleichsuntersuchung 18
Tabelle 8:	Validierungsringversuch zu DIN 38407-27 „Bestimmung ausgewählter Phenole in Sickerwasser“ - Verfahrenskenndaten nach DIN/ISO 5725-2 20

1 Allgemeine Angaben zur Bearbeitung des Verfahrens

Das Verfahren zur „Bestimmung von Mono- und Dihydroxybenzolen in Sickerwasser“ wurde im Arbeitskreis 2.15 „Phenole und Kresole in Sickerwasser“ des Unterausschusses 2 des Normenausschusses „Wasseruntersuchungen“ NA-119-01-03 erarbeitet.

Grundsätzliche Aufgabenstellung war die Erarbeitung einer Methode, um Phenol, die Kresole, also die monomethylierten Hydroxybenzole, und auch die Dihydroxybenzole in Bodensickerwasser qualitativ und quantitativ zu erfassen. Die gezielte Bestimmung dieser „Phenole“ im Bodensickerwasser soll eine wichtige Ergänzung zur Bestimmung des „Phenolindex“ sein. Während das Verfahren des „Phenol-Index“ (DIN 38409: Juni 1984) alle Stoffe erfasst, welche mit dem Reagenz 4-Amino-2,3-dimethyl-1-phenyl-3-pyrazolin-5-on unter definierten Bedingungen reagieren, erfasst die hier beschriebene Methode gezielt ausgewählte Mono- und Dihydroxybenzole. Darüber hinaus sollte das Verfahren geeignet sein, aus einem geringen Probenvolumen, welches bei den Probenahmen von Bodensickerwasser im Allgemeinen im Bereich von 10 bis 100 ml liegt, die Zielverbindungen zu bestimmen.

1.1 Beginn und Ende der Bearbeitung

Der Arbeitskreis wurde am 23.09.2004 gegründet. Die Normverlage wurde in 14 Sitzungen erstellt und im Herbst 2008 dem Normenausschuss NA-119-01-03 „Wasseruntersuchungen“ zur weiteren Veranlassung vorgelegt. Der Validierungsprozess des Verfahrens fand von Ende 2004 bis zum Validierungsringversuch, welcher im Herbst 2009 durchgeführt wurde, statt. Eine Zusammenfassung der Validierungsdaten aus dem genannten Zeitraum durch den Obmann konnte aus organisatorischen Gründen mit Verspätung erst Anfang 2016 erfolgen.

1.2 Obmann und stellvertretender Obmann

Herr Dr. Klaus Sielex (Obmann)
Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW – Labor Düsseldorf
Leibnizstraße 10
45659 Recklinghausen

Herr Dr. Hinrich Woldmann (stellv. Obmann)
Aqualitas Wasserbetriebs GmbH
Maschener Str. 49
21218 Seevetal

1.3 Liste der Arbeitskreismitglieder

Herr Dr. Claus Bornemann
Eurofins Umwelt West GmbH
Vorgebirgsstraße 20
50389 Wessling

Herr Dipl.-Ing. Frank Brille
Bergisches Wasser- und Umweltlabor der BVT-GmbH
Schützenstraße 34
422814 Wuppertal

Herr Matthias Bülter
Wessling Laboratorien GmbH
Oststr. 7
48341 Altenberge

Herr Dr. Ralf Donau
Landeslabor Brandenburg
Gerhard-Neumann Str. 2/3
15236 Frankfurt/ Oder

Frau Ute Dorgerloh
Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM)
Richard-Willstätter Str. 11
12489 Berlin




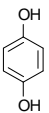



Herr Dr. Tobias Licha
Universität Göttingen
Geowissenschaftliches Zentrum - Angewandte Geologie
Goldschmidtstr. 3
37077 Göttingen

2. Anwendungsbereich

2.1 Erfasste Parameter

Bei den ausgewählten Einzelsubstanzen handelt es sich um die polaren Dihydroxybenzole, um das Phenol und die monomethylierten Hydroxybenzole. Zum Zeitpunkt der Erarbeitung des Verfahrens gab es keine genormte Methode, welche es erlaubt, diese Stoffe in Wasserproben zu bestimmen. Ein normiertes Verfahren für chlorierte Phenole lag dagegen bereits vor (DIN EN 12673 – Mai 1999 „Gaschromatographische Bestimmung einiger ausgewählter Chlorphenole in Wasser“). Da die Methode zur Bestimmung des „Phenol-Index“ alle Substanzen erfasst, welche mit dem Reagenz 4-Amino-2,3-dimethyl-1-phenyl-3-pyrazolin-5-on unter in der Norm festgelegten reagieren, also nicht nur „Phenole“ im strengeren Sinne, sondern auch „andere oxidativ-kupplungsfähige Verbindungen“ (DIN 38409: Juni 1984), war es notwendig, ein Verfahren zu erarbeiten, welches erlaubt, gezielt einzelne Phenole zu bestimmen. Neben den ausgewählten Verbindungen hat das erarbeitete Verfahren Potential, auch andere alkylierte Phenole zu bestimmen. Dies ist aber im Einzelfall zu prüfen und ist nicht Gegenstand des vorliegenden Validierungsdokumentes.

Tabelle 1: Erfasste Einzelstoffe, deren Bestimmung nach diesem Verfahren erprobt wurde

Verbindung	Trivialname	Summenformel	CAS-Nummer	Struktur
Hydroxybenzol	Phenol	C ₆ H ₆ O	108-95-2	
1,2-Dihydroxybenzol	Brenzkatechin	C ₆ H ₆ O ₂	120-80-9	
1,3-Dihydroxybenzol	Resorcin	C ₆ H ₆ O ₂	108-46-3	
1,4-Dihydroxybenzol	Hydrochinon	C ₆ H ₆ O ₂	123-31-9	
2-Methylhydroxybenzol	o-Kresol	C ₇ H ₈ O	95-48-7	
3-Methylhydroxybenzol	m-Kresol	C ₇ H ₈ O	108-39-4	
4-Methylhydroxybenzol	p-Kresol	C ₇ H ₈ O	106-44-5	

2.2 Arbeitsbereich

Das Verfahren eignet sich zur Bestimmung der in der Tabelle 1 genannten Verbindungen in Bodensickerwasser oberhalb einer Massenkonzentration von 1 µg/L.

Im Rahmen der Validierung wurde das Verfahren auch an anderen Wasserarten geprüft. Dazu gehört Trinkwasser und ein Bodeneluat. Näheres dazu siehe Kapitel 9 und 10.

Die Anwendbarkeit des Verfahrens auf weitere, in Tabelle 1 nicht genannte Verbindungen oder andere Wasserarten, z.B. Deponiesickerwasser, wird nicht ausgeschlossen. Die Grundlage des Verfahrens (Derivatisierung der Zielverbindungen zu den Acetaten in der Wasserphase mit anschließender Flüssigflüssig-Extraktion) wurde auch für chlorierte Verbindungen in einer Norm beschrieben (DIN EN 12673 – Mai 1999 „Gaschromatographische Bestimmung

einiger ausgewählter Chlorphenole in Wasser“); somit ist es wahrscheinlich, dass diese auch mit dem hier beschriebenen Verfahren erfasst werden können. Diese Annahme muss jedoch im Einzelfall geprüft werden und ist nicht Gegenstand dieser Validierung.

3. Grundlage des Verfahrens

Die ausgewählten Mono- und Dihydroxybenzole werden in der mit Natriumhydrogencarbonat gepufferten Wasserprobe mit Essigsäureanhydrid acetyliert und die Acetate anschließend mit einem hexanähnlichen Lösungsmittel extrahiert. Die so gewonnenen Extrakte werden mittels Gaschromatographie gekoppelt mit einem massenselektiven Detektor (GC-MS) identifiziert und quantifiziert.

4. Störungen

Oberflächenaktive Stoffe, Emulgatoren, höhere Konzentrationen polarer Lösemittel und andere phenolische Verbindungen können den extraktiven Derivatisierungsschritt stören. Suspendierte Stoffe im Wasser können ebenfalls stören und die Wiederfindung herabsetzen. Eine zweite flüssige Phase im Wasser (z. B. Mineralölverbindungen, leichtflüchtige Halogenverbindungen, emulgierte Fette oder Wachse) kann bei der Probenahme, der Probenvorbereitung und der Anreicherung stören. In diesen Fällen beschränkt sich die Bestimmung auf die wässrige Phase und der Anteil in der nichtwässrigen Phase wird getrennt angegeben. Die Bestimmung der Analyten in der nichtwässrigen Phase ist nicht Bestandteil dieser Norm.

Sollten o- und/oder p-Chinon in der Probe anwesend sein, so werden diese aufgrund der Zugabe des für die Derivatisierung notwendigen Reduktionsmittels (Ascorbinsäure) zu den entsprechenden Stoffen Brenzkatechin und Hydrochinon reduziert und erfasst.

Bei der gaschromatographischen Analyse kann es zu Trennproblemen zwischen den Paaren m-Kresol und p-Kresol bzw. Resorcin und Hydrochinon kommen. Sollte die Trennung unzureichend sein (Auflösung kleiner 30 %), dann ist die Gesamtsumme der beiden Isomere anzugeben.

Große Anteile von Alkanen können auf einzelnen Massenspuren zu Störungen führen. Ggf. ist dann auf andere Massen auszuweichen (siehe Tabelle B.1 in der Norm).

5. Reagenzien und Geräte

5.1 Blindwerte

Während der Erarbeitung des Verfahrens wurde in Einzelfällen festgestellt, dass Essigsäureanhydrid mit Phenol verunreinigt sein kann. Andere Quellen für die Entstehung von Blindwerten können insbesondere Kunststoffe sein; konkrete, immer

wieder auftauchende Blindwertquellen konnten während der Erarbeitung des Verfahrens nicht festgestellt werden.

5.2 Reinheit der Reagenzien

Zur Reinheit der Reagenzien gilt das in der Norm unter Kapitel 7.1 gesagte. Mittels Blindproben über das Gesamtverfahren ist die Abwesenheit der zu analysierenden Stoffe regelmäßig zu prüfen.

5.3 Verfügbarkeit von Standards

Die nativen Standards sind als Festsubstanzen oder als Lösungen im Handel zu erwerben. Gleiches gilt für die fluorierten Standards, die gemäß der Norm als interne Standards verwendet werden. Aus Arbeitssicherheitsgründen wird die Verwendung von Lösungen empfohlen. Beispiel von Bezugsadressen:

Neochema GmbH & Co KG
Am Kümmerling 37 a
55294 Bodenheim

Alfa Aesar GmbH & Co KG
Postfach 11 07 65
76057 Karlsruhe

Labmix24 GmbH
Jonas-Elkan-Weg 4
D-46499 Hamminkeln

Die hier genannten Hersteller sind als zu Beispiele verstehen. Die Aufstellung ist nicht vollständig.

5.4 Herstellung von Stamm- und Bezugslösungen

In der Norm sind unter Kapitel 7.20 und 7.21 die Herstellung der Stammlösungen – wenn diese nicht im Handel bezogen werden – und der Zwischenstandardlösungen beschrieben. An dieser Stelle sollen konkrete Beispiele angegeben werden:

Stammlösung:

Ca. 10 mg der Reinsubstanz werden in einem 10 ml Messkolben genau eingewogen und der Kolben bis zur Marke mit Ethanol aufgefüllt. Die Auffüllung kann gravimetrisch abgesichert werden.

Zwischenstandardlösungen können als Bezugslösungen verwendet werden.

Zwischenstandardlösungen:

Die beiden Zwischenstandardlösungen (ZS1 und ZS2) können aus der Stammlösung durch Verdünnen wie folgt hergestellt werden:

Zwischenstandardlösung 1 (ZS1): Konzentration 10 µg/ml
Jeweils 1 ml der Stammlösung in einen 100 ml Maßkolben geben (1000 µl GC-Spritze verwenden) und mit Ethanol auf 100 ml auffüllen. Verdünnungsschritt ggf. gravimetrisch kontrollieren. Man erhält die Zwischenstandardlösung 1 (ZS1)

Zwischenstandardlösung 2 (ZS2): Konzentration 1 µg/ml
1 ml der Zwischenstandardlösung 1 (ZS1) in einem 10 ml Maßkolben vorlegen (1000 µl-GC-Spritze verwenden) und mit Ethanol auf 10 ml auffüllen. Verdünnungsschritt ggf. gravimetrisch kontrollieren. Man erhält die Zwischenstandardlösung 2 (ZS2).

Durch Dotieren der ZS1 und ZS2 in 10 ml Wasser erhält man die Bezugslösungen. Die Tabelle 2 zeigt beispielhaft die Herstellung der verschiedenen Bezugslösungen.

Tabelle 2: Herstellung der Bezugslösung in 10 mL Wasser

Dosierung	Zwischenstandardlösung	Konzentration
5 µl	ZS 2 (1 µg/ml)	0,5 µg/L
10 µl	ZS 2 (1 µg/ml)	1 µg/L
2 µl	ZS 1 (10 µg/ml)	2 µg/L
5 µl	ZS 1 (10 µg/ml)	5 µg/L
10 µl	ZS 1 (10 µg/ml)	10 µg/L
15 µl	ZS 1 (10 µg/ml)	15 µg/L
20 µl	ZS 1 (10 µg/ml)	20 µg/L

Es wird darauf verwiesen, dass es sich bei den in der Tabelle 2 aufgeführten Verdünnungen um Beispiele handelt, welche den analytischen Gegebenheiten angepasst werden müssen. Ob der angegebene lineare Bereich, den diese Bezugslösungen abdecken, notwendig und sinnvoll ist, ist abhängig von der jeweiligen Fragestellung.

5.5 Haltbarkeit von Reagenzien/ angesetzten Lösungen

Die Stammlösungen sind gemäß der Norm 6 Monate haltbar. Dies gilt auch in der Regel für die im Handel erhältlichen Lösungen. Eine Überprüfung der Stammlösungen hinsichtlich der Haltbarkeit erfolgte nicht; geprüft wurden die Zwischenstandardlösungen.

Die Zwischenstandardlösungen sind gemäß der Norm 5 Tage haltbar, wenn sie im Kühlschrank aufbewahrt werden.

Beispielhaft wird die Stabilität der Zwischenstandardlösung der Dihydroxybenzole gezeigt. Diese haben sich während der Ausarbeitung des Verfahrens als empfindlicher gezeigt als das Phenol und die Kresole. Dazu wurden die frisch angesetzten Lösungen an mehreren Tagen hintereinander dem Derivatisierungsverfahren unterzogen die erhaltenen Peakflächen ausgewertet. Die Messungen basieren auf Vierfachbestimmungen. Tabelle 3 fasst die Ergebnisse zusammen:

Tabelle 3: Stabilität von Zwischenstandardlösungen am Beispiel der Dihydroxybenzole

	Brenzkatechin 6,25 µg/L	Resorcin 23,5 µg/L	Hydrochinon 16,0 µg/L
Alter (Tage)	Peakfläche (rel. STD)	Peakfläche (rel. STD)	Peakfläche (rel. STD)
0	1,0515 (1,16%)	4,2948 (1,75 %)	2,5561 (2,30 %)
1	1,0561 (0,98%)	4,1537 (0,59 %)	2,4981 (2,15 %)
4	1,0252 (2,00%)	4,1607 (0,66 %)	2,4296 (0,19 %)

Anzahl der Wiederholungen: n= 4

Der Überblick zeigt, dass die Zwischenstandardlösungen im Rahmen der Messgenauigkeit stabil bleiben.

Die Stammlösungen für Phenole und alkylierte Phenole können jeweils getrennt oder als gemeinsame Lösung hergestellt werden. Die Dihydroxybenzole sollten in jedem Fall jeweils separat angesetzt werden. Die Zwischenstandardlösungen, in denen alle Analyten enthalten sind, sind mindestens vier Tage stabil (siehe Tabelle 3). Die Stabilität der Zwischenlösungen, die alle Analyten enthalten, kann jedoch eingeschränkt sein. Es wird dringend empfohlen, gemäß der Norm (Kapitel 7. 20) zu verfahren.

5.6 GC-Säulen und chromatographische Bedingungen

Im Rahmen der Erprobung des Verfahrens wurden unterschiedliche Kapillar-Trennsäulen verwendet. Dabei wurde festgestellt, dass Säulen unterschiedlicher Polarität geeignet sind, die 7 Zielanalyten und die untersuchten internen Standards mit ausreichender Auflösung zu trennen. Dies ist vor allem wichtig bei den Isomeren der Dihydroxybenzole resp. den drei Kresolen, da die erhaltenen Massenspektren nahezu identisch sind.

Im Anhang A der Norm ist ein Beispiel für die gaschromatographischen Bedingungen und ein Chromatogramm der acetylierten Analyten angegeben (Variante A).

Varianten B und C geben weitere Beispiele für verwendete Trennsäulen und chromatographische Bedingungen an.

Variante B:

Trennsäule: Zebron ZB-5 (5% Phenyl-, 95% Dimethylpolysiloxan), Länge 30 m, Innendurchmesser 0,25mm, Filmdicke 0,25µm

Injektion: splitless, Injektortemperatur 250 °C, Injektionsvolumen 3 µl
60 °C (2 min); 5 °C/min → 160 °C (0 min); 30 °C/min → 280 °C (15 min),

Fluss: 2 ml/min, Trägergas: He

Variante C:

Trennsäule: BPX-35, 30 m, 0,25 µm, 0,25 mm I.D.

Injektion: Injektortemperatur 250 °C, 1 µl splitlos

50 °C (1 min); 6 °C/min → 120 °C (0 min); 3 °C/Min → 210 °C (0 min); 15 °C/Min → 310 °C (15 min)

5.7 Massenspektrometrische Bedingungen

Die Einstellungen des Massenspektrometers bedurften keiner besonderen Maßnahmen für die zu untersuchenden Verbindungen. Die Geräte wurden nach den Herstellerangaben justiert, d.h. in der Regel wurde ein Autotune durchgeführt; ein spezielles Tuning für die Analyten ist nicht notwendig. Auch die Temperaturen der Ionenquelle, Transferline usw. entsprechen den „normalen“ Bedingungen. Beispielsweise betrug die Transferlinientemperatur 300 °C, die Ionenquellentemperatur 230 °C und die Temperatur des Quadrupols 150 °C. Weitere Angaben zu den Bedingungen des Massenspektrometers finden sich im Anhang A der Norm.

Massenspektren aller Acetate der Analyten und der in der Norm empfohlenen internen Standards finden sich im Anhang C der Norm und werden hier nicht noch einmal gezeigt.

6. Probennahme, Probenlagerung, Probenvorbehandlung

Die Proben sollen 48 Stunden nach der Probenahme bzw. nach der Herstellung der Eluate bzw. Perkolate auf die Analyten hin untersucht werden und unmittelbar nach der Probenahme gekühlt werden, ansonsten ist ein Abbau einzelner Analyten nicht auszuschließen.

Wasserproben aus biologisch aktivierten Sanierungsbereichen (in-situ-Sanierung oder Grundwasseraufbereitungsanlagen mit biologischer Reinigungsstufe) müssen unmittelbar nach der Probenahme stabilisiert werden. Die Stabilisierung mit verdünnter Schwefelsäure auf einen pH < 2 führt zu einer ausreichenden Stabilisierung des Phenols und der Methylphenole. Bei der Acetylierung ist allerdings auf ausreichende Pufferung des Systems zu achten. /

Literatur: Abschlussbericht LFP B4.11; 2013

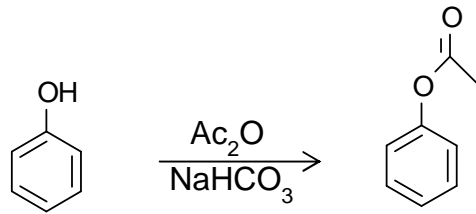
http://www.laenderfinanzierungsprogramm.de/cms/WaBoAb_prod/WaBoAb/Vorhaben/LABO/B_4.11/Abschlussbericht__LFP-B4-11.pdf

7. Hinweise zur Durchführung des analytischen Verfahrens

Das hier beschriebene Verfahren, welches für die Bestimmung von Phenol, der Dihydroxybenzole und der Kresole zum Einsatz kam, also die Derivatisierung der Analyten mit Essigsäureanhydrid direkt in Wasser zu den entsprechenden Acetaten und anschließender Extraktion der jetzt unpolaren Acetate mit einem organischen Lösungsmittel (extraktive Derivatisierung), ist bereits länger bekannt und hinreichend beschrieben (DIN EN 12673 – Mai 1999 „Gaschromatographische Bestimmung einiger ausgewählter Chlorphenole in Wasser“).

Die Abbildung 1 zeigt beispielhaft die Umsetzung von Phenol mit Essigsäureanhydrid zum entsprechenden Acetat:

Abbildung 1: Derivatisierung von Phenol mit Essigsäureanhydrid



Im Rahmen der hier durchgeführten Normungsarbeit mussten mehrere Aspekte experimentell abgeklärt werden. Dazu gehörten:

- Auswahl der internen Standards (7.1)
- Wahl des Reduktionsmittels (siehe 7.2)
- Bildungsgeschwindigkeit der Acetate (7.3)
- Wahl des verwendeten Extraktionsmittels (7.4)

7.1 Auswahl der internen Standards

Das Konzept des internen Standards (IS) hat sich für die Bestimmung von organischen Substanzen in Wasserproben mittels der GC-MS-Technik bewährt. Dieser Ansatz wurde auch für die Bestimmung der hier zu analysierenden Stoffe gewählt. Die Wahl für die internen Standards fiel auf fluorierte Phenolverbindungen. Vorteile der fluorierten internen Standards sind:

- I.d.R. kostengünstiger als isotopenmarkierte Stoffe.
- Deuterierte Substanzen zeigen im Vergleich zu den nativen Analyten nur einen relativ geringen Massenunterschied. Dies könnte zu Problemen bei der Verwendung des massenselektiven Detektors führen; dies wurde aber im Einzelnen nicht getestet, da sich die ausgewählten IS bewährt hatten.
- Die fluorierten Phenolverbindungen sind relativ stabil. Im Gegensatz dazu könnte es bei deuterierten Standards zum H–D–Austausch kommen, was zu Blindwerten führen könnte.

Gemäß Kapitel 7.19 wird aber die Verwendung anderer IS nicht ausgeschlossen, aber deren Eignung ist zu prüfen.

7.2 Wahl des Reduktionsmittels

Im Rahmen der Erarbeitung des Verfahrens wurde neben Ascorbinsäure auch Bisulfit als Reduktionsmittel erprobt. Ein Reduktionsmittel muss angewendet werden, um das in der Probe eventuell vorliegende Hydrochinon in seine Hydroxyform zu überführen, damit es dann quantitativ zu den entsprechenden Acetaten derivatisiert werden kann. Ansonsten ist mit Minderbefunden zu rechnen.

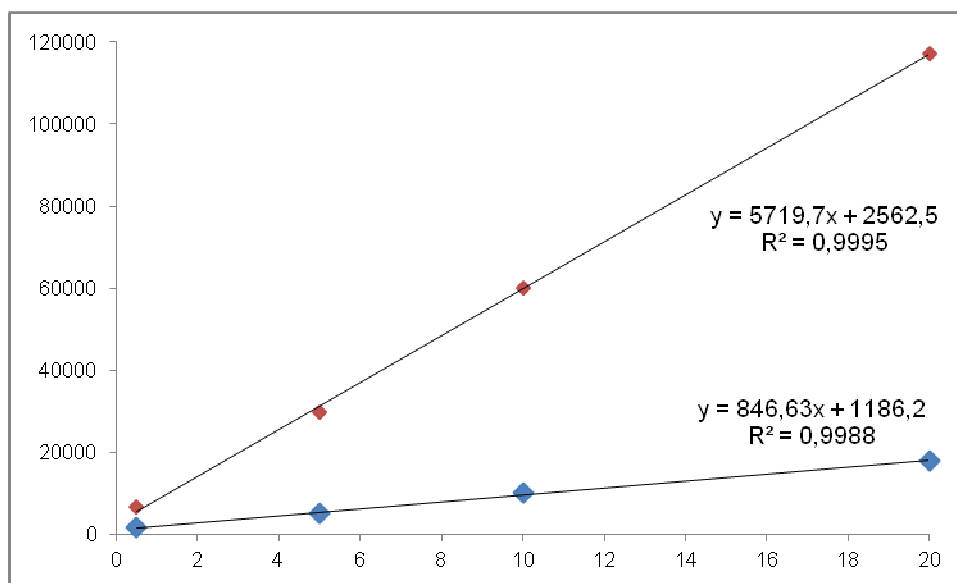
Prinzipiell wäre auch Natriumbisulfit als Reduktionsmittel geeignet. Allerdings können dabei u.U. Sulfonsäuren aus Hydrochinon gebildet werden, welche die Analytik stören können (Minderbefunde). Demzufolge wurde dieses Reduktionsmittel nicht weiter betrachtet.

7.3 Einwirkungszeit des Reduktionsmittels und Acetylierungsbedingungen

Nachdem die Probe mit den internen Standards versetzt wurde, werden etwa 100 mg Ascorbinsäure als Reduktionsmittel zugesetzt (siehe Norm Kapitel 10). Es hatte sich gezeigt, dass erst nach einer gewissen Wartezeit die Reduktion vollständig abgelaufen war. Dabei ist eine Wartezeit von 15 min absolut ausreichend. Anschließend kann die Derivatisierung durchgeführt werden.

Es wurden sowohl Natriumhydrogencarbonat als auch Kaliumcarbonat getestet, um gute Reaktionsbedingungen für die Acetylierung zu erproben. Dabei wurde NaHCO_3 als Feststoff und K_2CO_3 als Lösung (1 M) zugegeben. Insbesondere bei den Dihydroxyverbindungen konnte bei der Verwendung des NaHCO_3 eine deutliche Empfindlichkeitssteigerung hinsichtlich der erhaltenen Kalibriergeraden erzielt werden (Beispiel Resorcin siehe Abbildung 2). Vermutlich ist dies auf die pH-Bedingungen zurückzuführen, welche einen Einfluss auf die Acetylierung haben können.

Abbildung 2: Kalibriergeraden von Resorcin (als Acetat) unter Verwendung von NaHCO_3 bzw. von K_2CO_3 (1 M Lösung)



Rot: NaHCO_3 , blau: K_2CO_3
Y-Achse: Intensität
X-Achse: Konzentration [$\mu\text{g/L}$]

Es wurde künftig nur die feste Natriumhydrogencarbonat-Zugabe weiter verwendet.

7.4 Wahl des verwendeten Extraktionsmittels

Die Extraktion der acetylierten Analyten gelingt sowohl mit Dichlormethan als auch mit Isohexan bzw. Cyclohexan. Den letztgenannten Lösungsmitteln wurde der Vorzug gegeben, da diese sich aufgrund ihrer geringeren Dichte als Wasser bequem mit einer Pasteurpipette von der Wasserphase isolieren lassen. Auch sollte aus

ökologischen Gesichtspunkten chlorierten Lösungsmitteln nur in Ausnahmefällen der Vorzug gegeben werden.

8. Ermittlung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen aus Kalibrierungen und über das Signal/ Rausch-Verhältnis – Bestimmung der Wiederfindungsrate

NWG und BG mittels Kalibrierverfahren

Aufgrund der Erfahrungen aus der Norm DIN EN 12673 wurde von vorneherein das Kalibrierverfahren mit der internen Standardisierung favorisiert. Prinzipiell ist auch eine externe Kalibrierung möglich, welches aber nicht im Einzelnen getestet wurde. Alle Bezugslösungen werden über das Gesamtverfahren hergestellt. Diese Vorgehensweise ist aufwändig, wurde aber gewählt, da so der Derivatisierungsschritt mit in die Kalibrierung eingeht. Um in der Routine den Analysenaufwand in Grenzen zu halten, ist die Grundkalibrierung 1 Jahr gültig. In jeder Probenserie müssen dann aber zwei Konzentrationsniveaus der Bezugslösungen über das Gesamtverfahren analysiert werden (siehe Norm Kapitel 11.4).

Die Kalibrierung wurde im Laufe der Erarbeitung des Verfahrens umfangreich getestet und mehrfach wiederholt. Beispielhaft seien die Daten von zwei Kalibrierungen aufgeführt:

Tabelle 4: Kalibrierung, Beispiel 1

	Phenol	o-Kresol	m-Kresol	p-Kresol	Brenzkatechin	Resorcin	Hydrochinon
Kal.-Bereich [µg/L]	0,1 - 5	0,1 - 5	0,1 - 5	0,1 - 5	0,023 - 5	0,1 - 18,8	0,064 - 12,8
Steigung (korr.) - a	0,1793	0,2362	0,1997	0,2285	0,4886	0,4589	0,4338
Achsenabschnitt - b	0,2148	0,0165	0,0096	0,0028	0,0325	-0,0072	0,0037
Korrelation - R	0,9979	0,9984	0,9994	0,9993	0,9982	0,9957	0,9939
NWG [µg/L]	0,04	0,08	0,1	0,12	0,02	0,04	0,04
BG [g/L]	0,15	0,29	0,37	0,47	0,05	0,13	0,14

Interne Standards: 5 µg/L 2-F-Phenol (für Phenol und Kresole), 5 µg/L 3-F-Brenzkatechin (für Dihydroxybenzole)

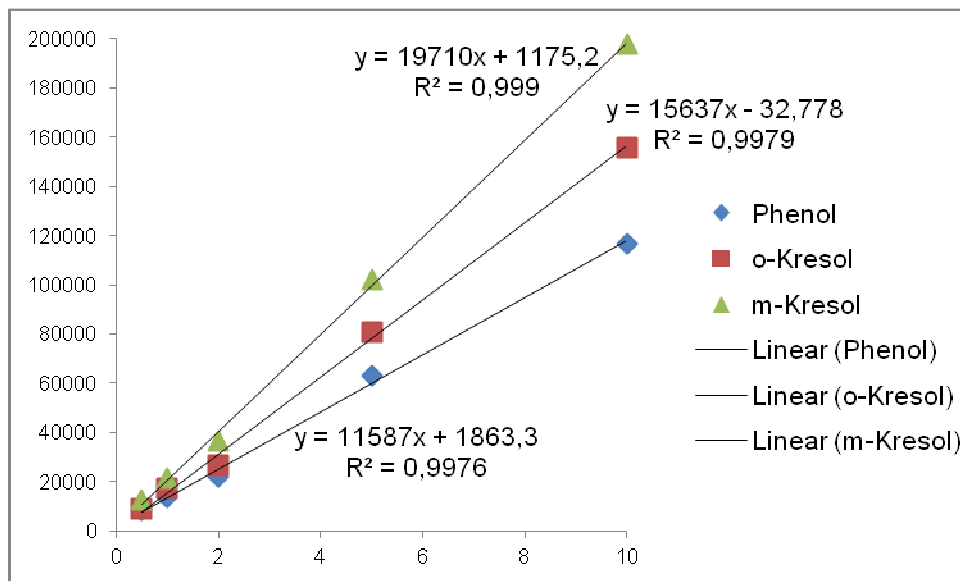
(Auswertung gemäß DIN 32645, Kalibriergeradenmethode, k = 3 und P = 95%)

Bewertung:

Die Kalibrierung erfolgte über das Gesamtverfahren. Die Linearität ist für alle Analyten in dem gewählten Arbeitsbereich gut. Die ermittelten Bestimmungsgrenzen (0,05 bis 0,47 µg/L) lagen in nahezu allen Fällen über dem kleinsten Kalibrierstandard von 0,1 µg/L. Demzufolge wurde in der Norm der Anwendungsbereich der Norm (siehe Kapitel 1) auf 1 µg/L festgelegt. Es ist nicht auszuschließen, dass die Bestimmungsgrenze noch weiter abgesenkt werden kann.

Im **Beispiel 2** wurde gleichfalls eine Kalibrierung über das Gesamtverfahren durchgeführt. Der Arbeitsbereich lag zwischen 0,5 und 10 µg/L.

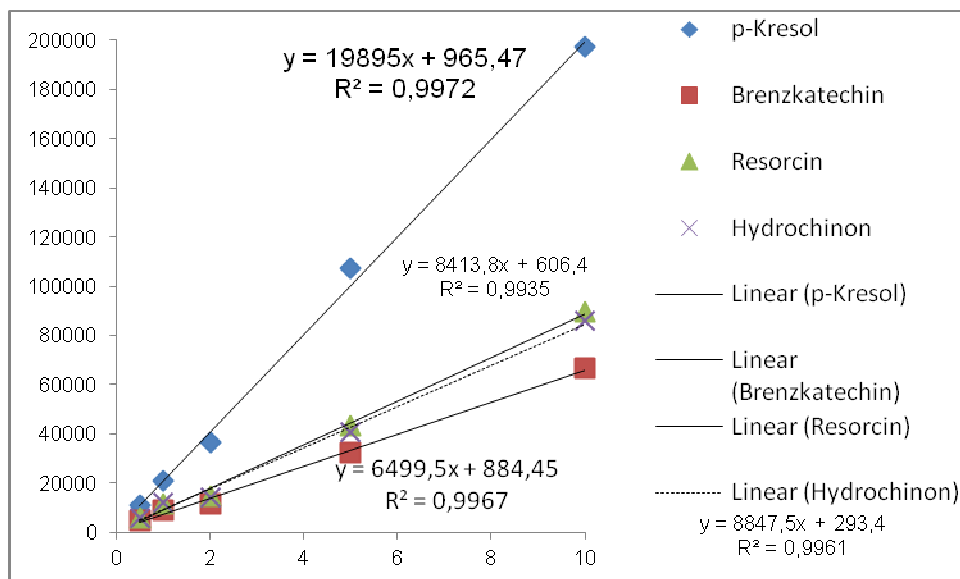
Abbildung 3: Kalibrierung, Beispiel 2: Phenol, o- und m-Kresol



Y-Achse: Intensität

X-Achse: Konzentration [µg/L]

Abbildung 4: Kalibrierung, Beispiel 2: p-Kresol und Dihydroxybenzole



Y-Achse: Intensität

X-Achse: Konzentration [µg/L]

Bewertung:

Bei allen Analyten zeigt sich ein lineares Ansprechverhalten über den hier definierten Kalibrierbereich von 0,5 bis 10 µg/L.

NWG und BG mittels Signal/Rausch-Verhältnis

Trinkwasser wurde mit den Analyten in einem Konzentrationsbereich von 0,1 µg/L dotiert und über das Gesamtverfahren jeweils viermal analysiert. Für die

Bestimmung des Signal/Rausch-Verhältnisses (S/N-Verhältnis) wurde jeweils das Hauptfragment ausgewertet. Das Rauschen in unmittelbarer Nähe zum Signal wurde ermittelt. Zur Berechnung der Nachweisgrenze wurden die ermittelten S/N-Verhältnisse gemittelt. Die Einzelergebnisse sind in der Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5: Signal/Rausch-Verhältnisse der Analyten, NWG und BG

Analyt	S/N-A	S/N-B	S/N-C	S/N-D	MW	s	rel. s [%]	NWG [µg/L]	BG [µg/L]
Phenol	54	45	38	56	48	8	18	0,006	0,02
o-Kresol	52	52	36	20	40	15	38	0,008	0,02
m-Kresol	30	52	35	26	36	11	32	0,008	0,03
p-Kresol	32	43	30	25	33	8	24	0,009	0,03
Brenzkatechin	22	10	15	15	15	5	34	0,020	0,06
Resorcin	10	18	10	28	16	9	52	0,018	0,05
Hydrochinon	19	52	37	52	40	16	39	0,008	0,02

S/N-A, usw. S/N-Verhältnis Messung A usw.
 MW Mittelwert aus vier Messungen
 S Standardabweichung
 rel. s relative Standardabweichung
 NWG Nachweisgrenze
 BG Bestimmungsgrenze

Bewertung:

Die Berechnung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen erfolgte über die Formeln:

$$X_{\text{NWG}} = 3 \cdot 0,1 \text{ µg/L} / (\text{S/N-Verhältnis}) \quad (\text{Formel 1})$$

$$X_{\text{BG}} = 3 \cdot X_{\text{NWG}} \quad (\text{Formel 2})$$

Bei der Berechnung wurde der Mittelwert der ermittelten S/N-Verhältnisse in den Formeln 1 und 2 verwendet. Die Berechnungen zeigen, dass das Verfahren gut geeignet ist, die Analyten mit einer hinreichenden Empfindlichkeit in den genannten Wässern zu quantifizieren.

Bestimmung der Wiederfindungsrate

Die relative Wiederfindungsrate wurde über die Wiederfindungsfunktion bestimmt. Dabei wurde die Grundkalibrierung angesetzt in Trinkwasser verglichen mit den Kalibrierungen, welche durch Standardadditionen von Bodeneluat in den Konzentrationsbereich zwischen 5 und 20 µg/L erhalten wurden. Die Kalibriergeraden erhalten durch Standardaddition bestanden aus jeweils 4 Kalibrierpunkten.

Folgende Böden wurden für die Standardadditionen verwendet:

Boden 204	„PAK HK 125-204“, gefriergetrocknete Bodenprobe, Humus, Siebfraktion 125 µm, Rückstellmuster RV9, 2003, BAM I.2, TOC im Eluat 26,56 ± 0,07 mg/L
Boden 160	„PAK/PCB RFOH-125-160“, gefriergetrocknete Rieselfeldprobe, Siebfraktion 125 µm, Rückstellmuster Kandidatenmaterial PAK/PCB, BAM I.2, TOC im Eluat 47,78 ± 0,30 mg/L
Boden 98	„PCP-SWAB 063-098“, Sägewerksboden/ Ackerboden, gefriergetrocknet, Siebfraktion 63 µm, Rückstellprobe RV5, 1999, BAM I.2, TOC im Eluat 26,56 ± 0,07 mg/L
„Erde“	Blumenerde, Uni Göttingen, Standard des Arbeitskreises für vergleichende Untersuchungen, TOC im Eluat 49,53 ± 0,24 mg/L

In der Tabelle 6 sind die ermittelten relativen Wiederfindungsraten zusammengefasst.

Tabelle 6: Relative Wiederfindungsraten ermittelt über die Wiederfindungsfunktion

Analyt	WFR [%]
Phenol	82 – 98
o-Kresol	84 – 102
m-Kresol	85 – 105
p-Kresol	87 – 99
Hydrochinon	91 – 95
Resorcin	99 – 107
Brenzkatechin	87 – 96

9. Verfahrenskenndaten aus einer internen Vergleichsuntersuchung

Im Rahmen einer internen Vergleichsuntersuchung wurde das erarbeitete Verfahren durch die Mitglieder des Arbeitskreises getestet. Diese Vergleichsuntersuchung sollte dazu dienen vor dem eigentlichen Validierungsringversuch eventuelle Verfahrensschwächen aufzuzeigen und ggf. dann abzustellen.

Im Rahmen der Vergleichsuntersuchung wurden ein Trinkwasser und ein Sickerwasser mit den Analyten dotiert und gemäß der erarbeiteten Vorschrift analysiert. Aufgrund der ermittelten Kenndaten konnte gezeigt werden, dass das Verfahren sehr gut für die Bestimmung der Analyten in den genannten Wässern verwendet werden kann. Lediglich beim Hydrochinon in der Trinkwasserprobe war der Vergleichskoeffizient mit 47 % etwas hoch. Es sei aber angemerkt, dass die Dotierung bei 0,5 µg/L lag.

In der Tabelle 7 sind die Verfahrenskenndaten der internen Vergleichsuntersuchung zusammengefasst.

Tabelle 7: Verfahrenskennndaten interne Laborvergleichsuntersuchung

Matrix	Analyt	N	L	NA	NAP	XREF	X	WFR	SR	VR	SI	VI
						µg/L	µg/L	%	µg/L	%	µg/L	%
Trinkwasser	Phenol	10	5	0	0	0,5	0,492	98	0,136	28	0,034	7
	o-Kresol	10	5	0	0	0,5	0,513	103	0,115	22	0,059	12
	m-Kresol	10	5	(C)	0	0,5	0,517	103	0,062	12	0,051	10
	p-Kresol	10	5	B	20	0,5	0,483	97	0,071	15	0,028	6
	Resorcin	10	5	0	0	0,5	0,547	109	0,088	16	0,026	5
	Hydrochinon	10	5	0	0	0,5	0,552	110	0,262	47	0,065	12
	Brenz-katechin	10	5	0	0	0,514	0,482	94	0,054	11	0,026	5
						µg/L	µg/L	%	µg/L	%	µg/L	%
Sickerwasser	Phenol	10	5	0	0	1,0	1,098	110	0,25	23	0,022	2
	o-Kresol	10	5	(C)	0	1,0	1,120	112	0,151	13	0,066	6
	m-Kresol	10	5	0	0	1,0	0,987	99	0,195	20	0,043	4
	p-Kresol	10	5	0	0	1,0	0,976	98	0,052	5	0,063	6
	Resorcin	10	5	0	0	1,0	1,002	100	0,103	10	0,098	10
	Hydrochinon	10	5	B	20	1,0	0,947	95	0,092	10	0,098	10
	Brenz-katechin	10	5	0	0	1,028	0,996	97	0,090	9	0,080	8

N Anzahl der ausreißerfreien Einzel-Analysenwerte
L Anzahl der Laboratorien
NA Anzahl der Ausreißerwerte
NAP relativer Anteil der Ausreißerwerte
XREF konventionell richtiger Wert
X Gesamtmittelwert
WFR Wiederfindungsrate
SR Vergleichsstandardabweichung
VR Vergleichsvariationskoeffizient
SI Wiederholstandardabweichung
VI Wiederholstandardabweichungskoeffizient

Ausreißerarten:

B Abweichende Labormittelwerte C Überhöhte Laborstandardabweichung

10. Messunsicherheit

Zur Messunsicherheit wird auf die Norm, Kapitel 12, verwiesen. Zitat aus der Norm:

Die bei der Anwendung dieser Norm erhaltenen Analysenergebnisse sind mit einer Messunsicherheit behaftet, die bei der Interpretation der Ergebnisse zu berücksichtigen ist. DIN ISO 11352 beschreibt Verfahren zur Abschätzung der Messunsicherheit. Diese wird vorzugsweise als erweiterte Messunsicherheit angegeben. Dazu wird die ermittelte kombinierte Standardunsicherheit — ausgedrückt als Standardabweichung oder Variationskoeffizient — mit einem Erweiterungsfaktor von 2 multipliziert. Dies entspricht einem Vertrauens-niveau von etwa 95 %.

Die erweiterte Messunsicherheit kann — sofern noch keine geeigneten laborinternen Validierungsdaten vorliegen — auch durch Multiplikation des Vergleichsvariationskoeffizienten CV_R des Validierungsringversuchs siehe Tabelle 6 mit dem Faktor 2

geschätzt werden. Die so abgeleitete erweiterte Messunsicherheit dient jedoch nur zur Orientierung, und sie kann die Abschätzung der eigenen Messunsicherheit aus laborinternen Daten nicht ersetzen.

ANMERKUNG Die relative Messunsicherheit ist konzentrations- und matrixabhängig und im unteren Anwendungsbereich des Verfahrens am größten.

11. Verfahrenskenndaten aus dem Validierungsringversuchen

11.1 Rahmendaten zum Validierungsringversuch

Das im Arbeitskreis entwickelte Verfahren wurde in einem Validierungsringversuch einer dezidierten Prüfung unterzogen. 12 Laboratorien haben Ergebnisse für die einzelnen Parameter abgegeben. Die Proben wurden am 28.09.2009 verschickt, die Analytik sollte im Zeitraum vom 29.09.2009 bis 12.10.2009 durchgeführt werden. Die Abgabe der Ergebnisse war auf den 13.10.2009 festgesetzt worden.

11.2 Beschreibung der Proben

Um einen Abbau von einzelnen Substanzen während des Probenverkehrs auszuschließen, wurden die Wasserproben getrennt von den Analyten verschickt. Die Analyten befanden sich in Methanol gelöst und sollten nach Anweisung den drei Wasserproben jeweils zugegeben werden. Bei den Proben handelte es sich um Trinkwasserproben (1 und 2) und um ein Bodeneluat.

11.3 Konzentrationen

Die Trinkwasserprobe 1 wurde mit den Analyten in einem Konzentrationsbereich von 1,3 bis 1,8 µg/l dotiert, die Trinkwasserprobe 2 wurde mit den Analyten in einem Konzentrationsbereich von 3,2 bis 4,6 µg/l dotiert, das Bodeneluat enthielt die Analyten in einem Konzentrationsbereich von 3,5 bis 6,9 µg/l.

11.4 Ergebnisse der Auswertung des Validierungsringversuches:

In der Tabelle 8 sind die Verfahrenskenndaten des Validierungsringversuchs zusammengefasst.

**Tabelle 8: Validierungsringversuch zu DIN 38407-27 „Bestimmung ausgewählter Phenole in Sickerwasser“ -
Verfahrenskenndaten nach DIN/ISO 5725-2**

Probe	Parameter	<i>l</i>	<i>n</i>	<i>n</i> _{AP}	\bar{x}	<i>x</i> _{soll}	η	<i>s</i> _R	<i>CV</i> _R	<i>s</i> _r	<i>CV</i> _r
1 Trinkwasser, aufgestockt	Phenol	11	33	8,3	1,55	1,3	119,6	0,337	21,7	0,128	8,2
	o-Kresol	11	33	8,3	1,53	1,6	95,7	0,303	19,8	0,072	4,7
	m-Kresol	10	30	16,7	1,87	1,8	103,7	0,222	11,9	0,090	4,8
	p-Kresol	10	30	16,7	1,45	1,4	103,9	0,263	18,1	0,056	3,8
	Brenzkatechin	8	24	11,1	0,57	1,2	47,6	0,464	81,2	0,100	17,5
	Resorcin	8	24	20,0	1,50	1,5	100,0	0,263	17,5	0,128	8,5
	Hydrochinon	8	24	20,0	1,13	1,25	90,6	0,292	25,8	0,127	11,2
2 Trinkwasser, aufgestockt	Phenol	12	36	0,0	4,63	4,0	115,8	1,320	28,5	0,207	4,5
	o-Kresol	12	36	0,0	3,66	3,8	96,3	0,750	20,5	0,235	6,4
	m-Kresol	11	33	8,3	4,18	4,2	99,6	0,591	14,1	0,227	5,4
	p-Kresol	12	36	0,0	4,53	4,5	100,7	0,786	17,3	0,259	5,7
	Brenzkatechin	9	27	10,0	2,94	3,9	75,3	1,011	34,4	0,324	11,0
	Resorcin	8	24	20,0	3,37	3,2	105,3	0,597	17,7	0,137	4,1
	Hydrochinon	9	27	10,0	3,72	4,6	80,9	1,051	28,2	0,313	8,4
3 Eluat	Phenol	12	36	0,0	7,23	6,9	104,8	1,872	25,9	0,299	4,1
	o-Kresol	12	36	0,0	3,74	4,0	93,6	0,840	22,4	0,282	7,5
	m-Kresol	12	36	0,0	4,16	4,2	99,1	1,058	25,4	0,264	6,3
	p-Kresol	11	33	8,3	4,47	4,5	99,2	0,732	16,4	0,149	3,3
	Brenzkatechin	8	24	20,0	3,03	3,5	86,7	0,714	23,5	0,232	7,6
	Resorcin	9	27	10,0	5,04	5,0	100,8	1,000	19,9	0,409	8,1
	Hydrochinon	9	27	10,0	3,68	4,6	80,1	1,060	28,8	0,566	15,4

l Anzahl der Laboratorien nach Ausreißereliminierung;

n Anzahl der Analyseergebnisse nach Ausreißereliminierung

*n*_{AP} Ausreißeranteil in %

\bar{x} Gesamtmittelwert aller ausreißerfreien Analysenwerte im Ringversuch in µg/l; *x*_{soll} Sollwert in µg/l

η Wiederfindungsrate in %

*s*_R Vergleichsstandardabweichung in µg/l ;

*CV*_R Vergleichsvariationskoeffizient in %

*s*_r Wiederholstandardabweichung in µg/l;

*CV*_r Wiederholvariationskoeffizient in %

In den folgenden Abbildungen 5a bis 5u sind die Ergebnisse des Validierungsringversuches zusammenfassend dargestellt:

Abbildungen 5a – 5u: Graphische Darstellung der Ergebnisse des Ringversuchs zur Validierung von DIN 38407-27 (DEV F 27)

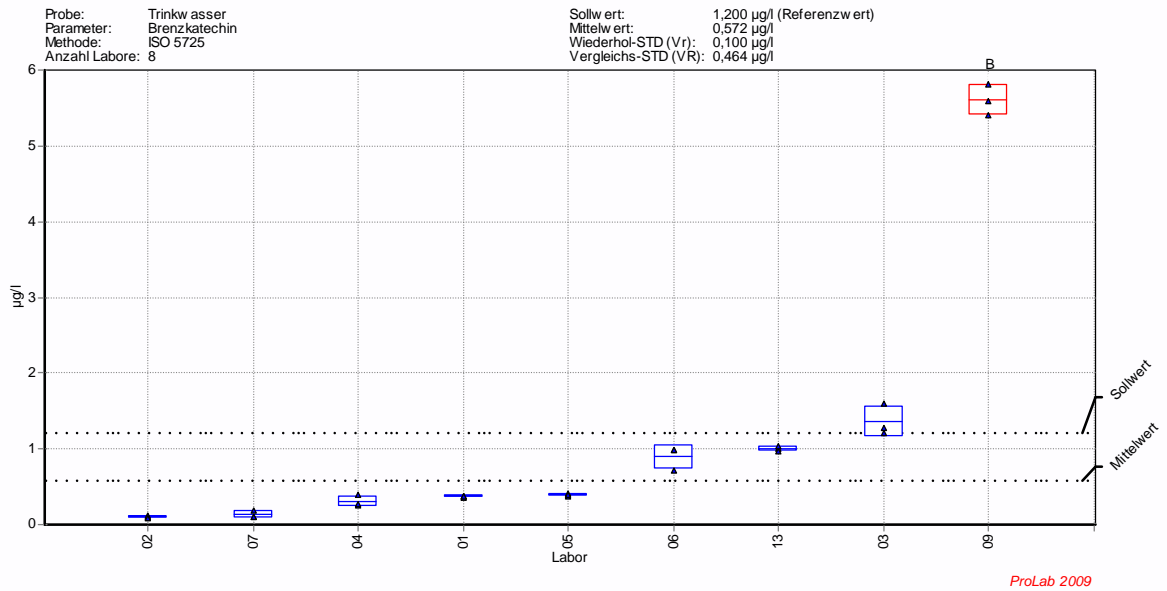


Abbildung 5a: Brenzkatechin, Probe 1

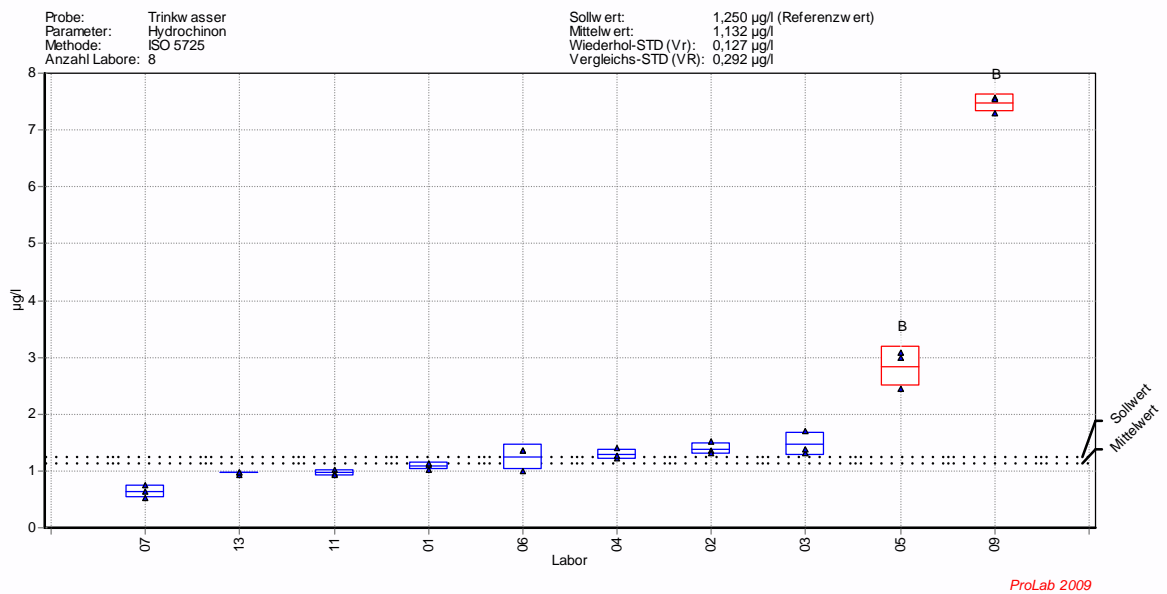


Abbildung 5b: Hydrochinon, Probe 1

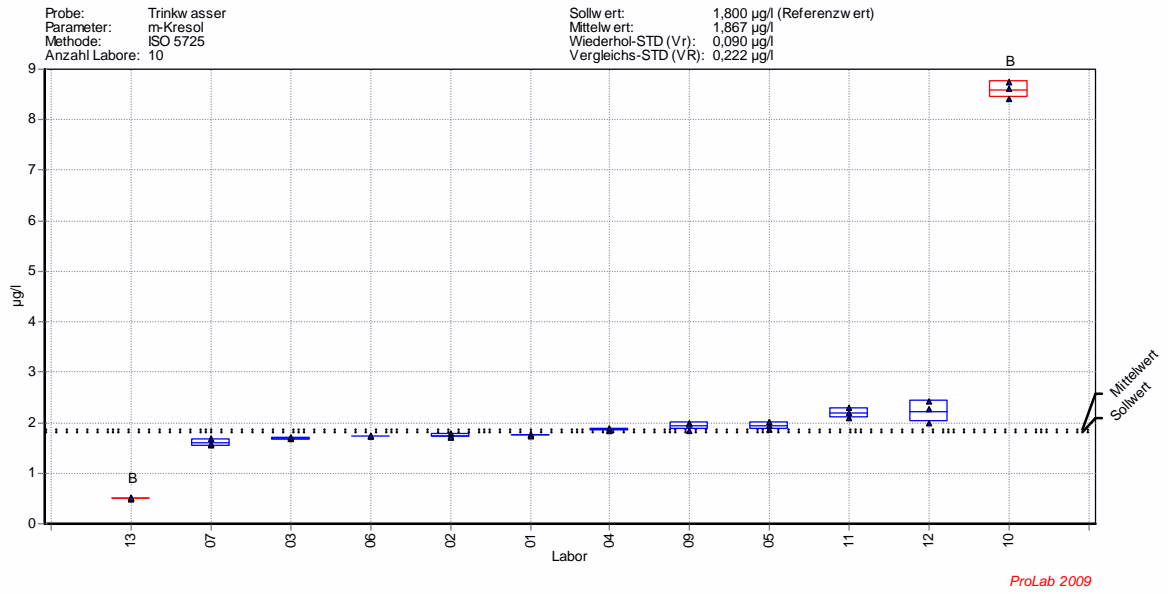


Abbildung 5c: m-Kresol, Probe 1

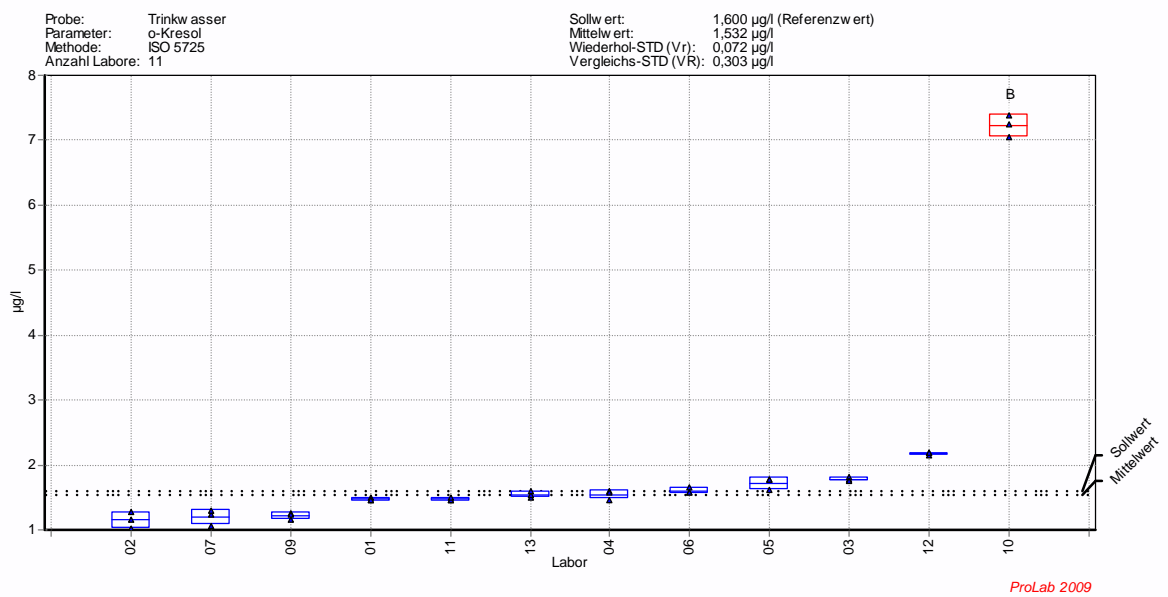


Abbildung 5d: o-Kresol, Probe 1

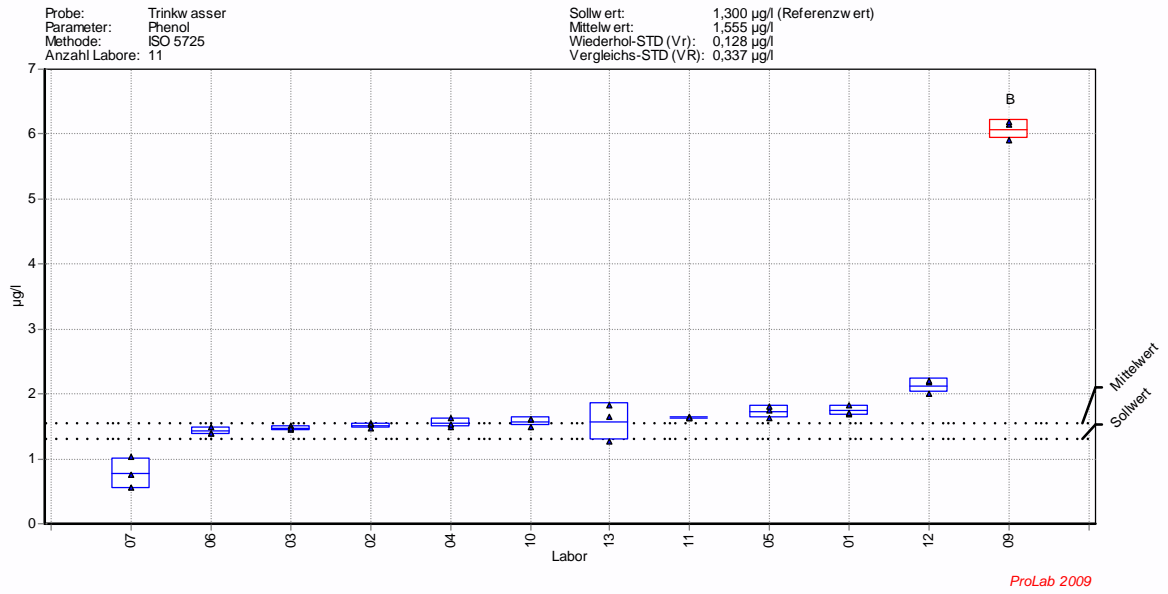


Abbildung 5e: Phenol, Probe 1

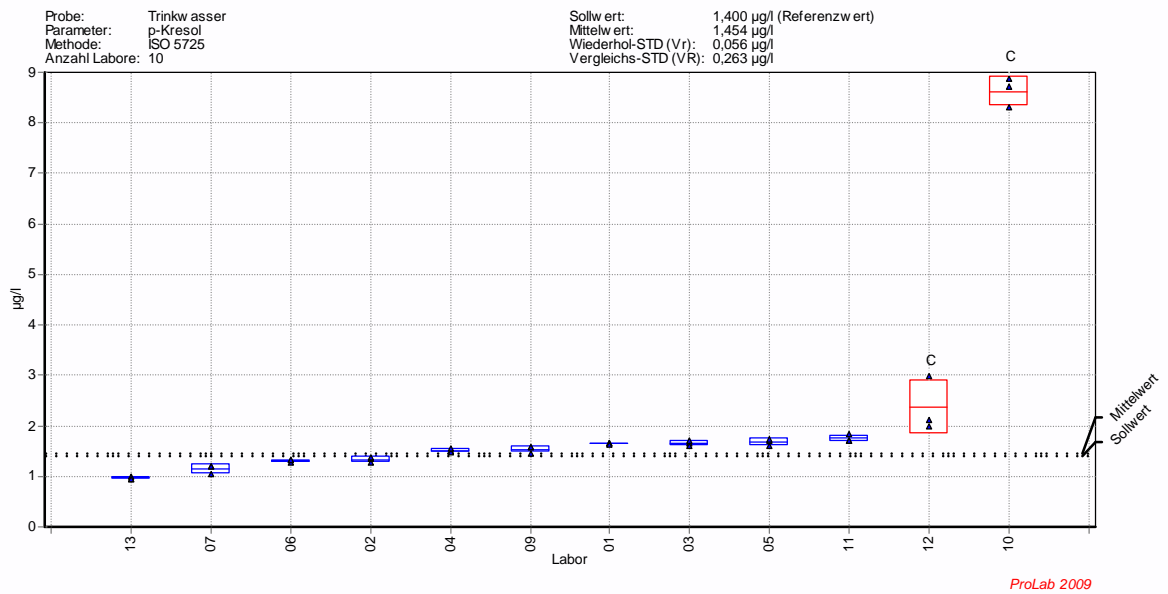


Abbildung 5f: p-Kresol, Probe 1

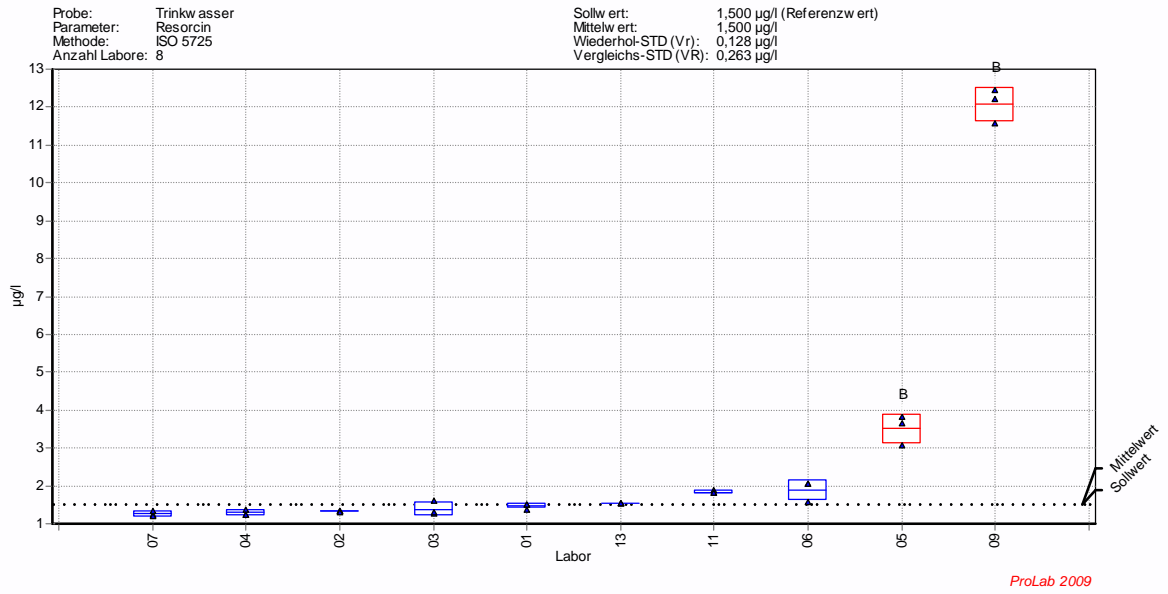


Abbildung 5g: Resorcin, Probe 1

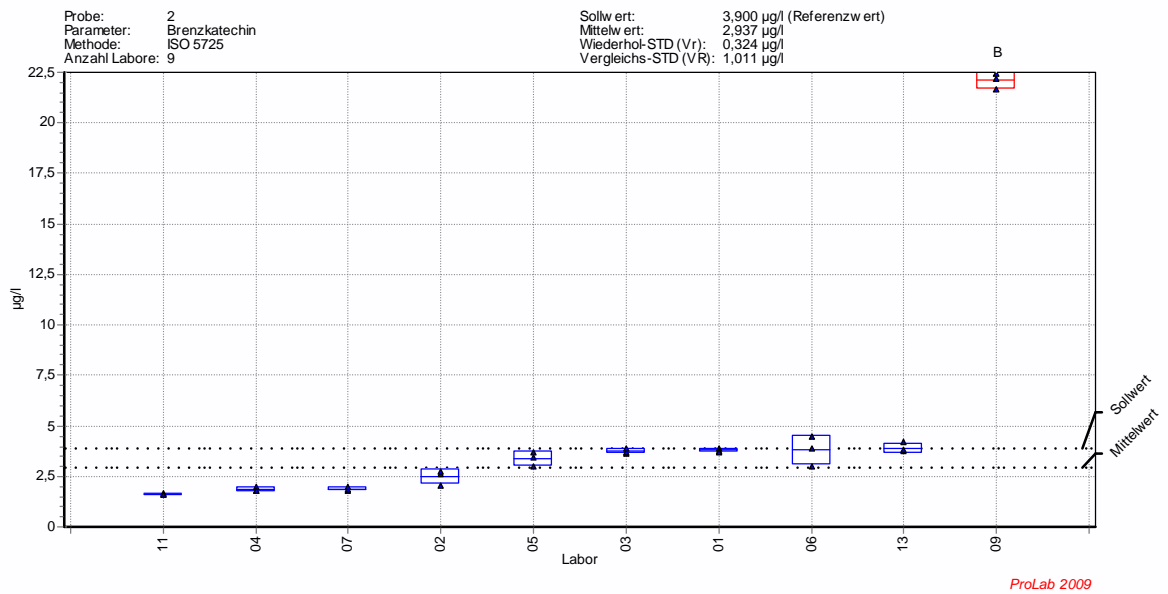


Abbildung 5h: Brenzkatechin, Probe 2

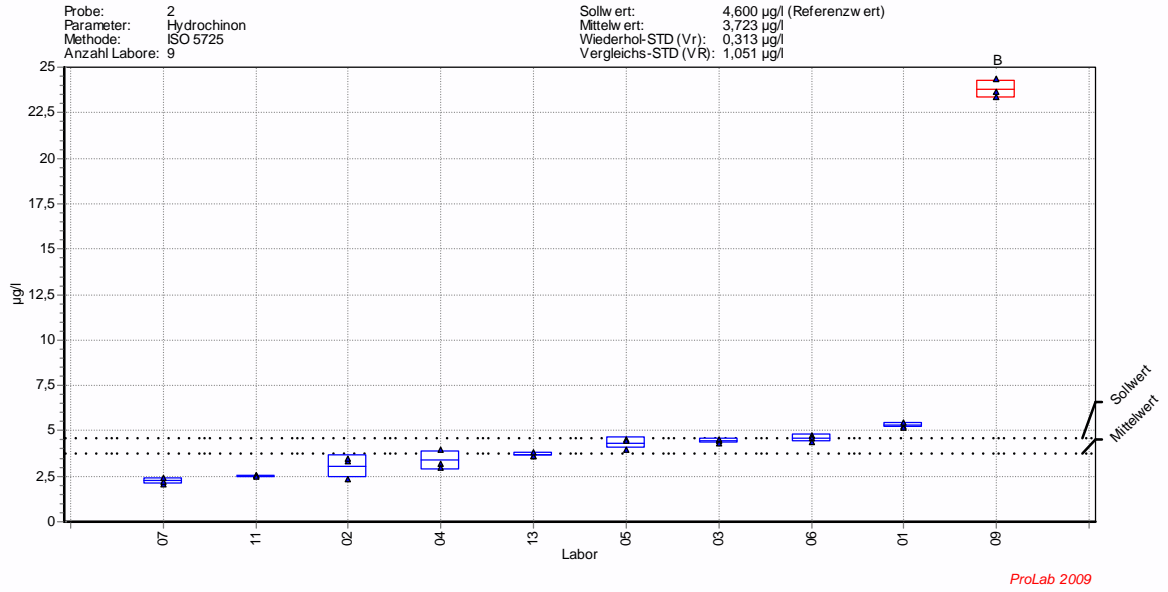


Abbildung 5i: Hydrochinon, Probe 2

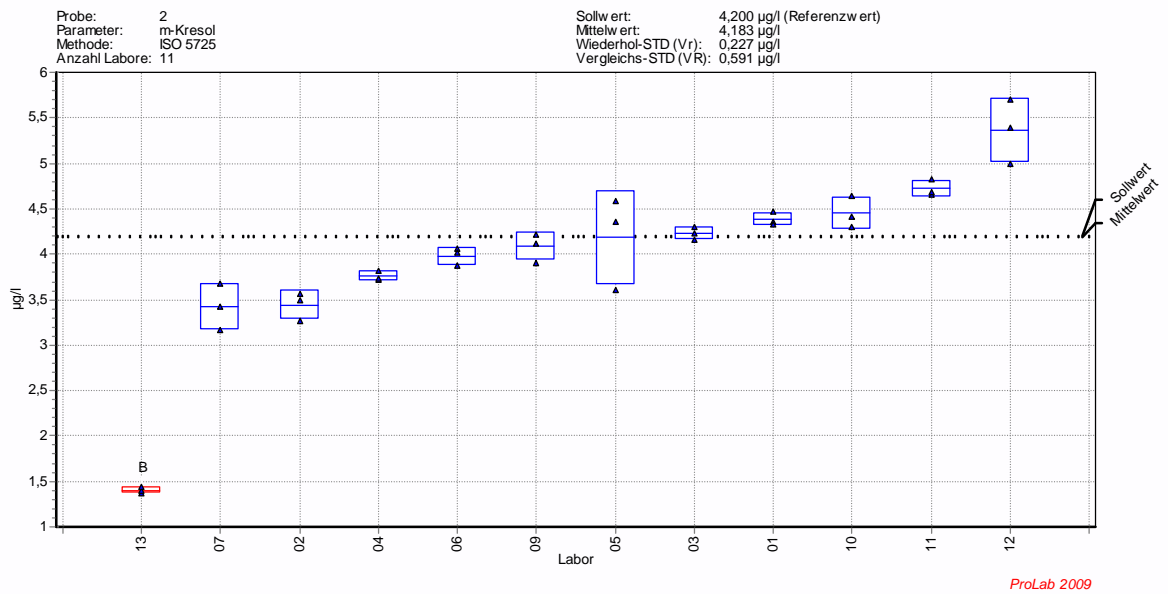


Abbildung 5k: m-Kresol, Probe 2

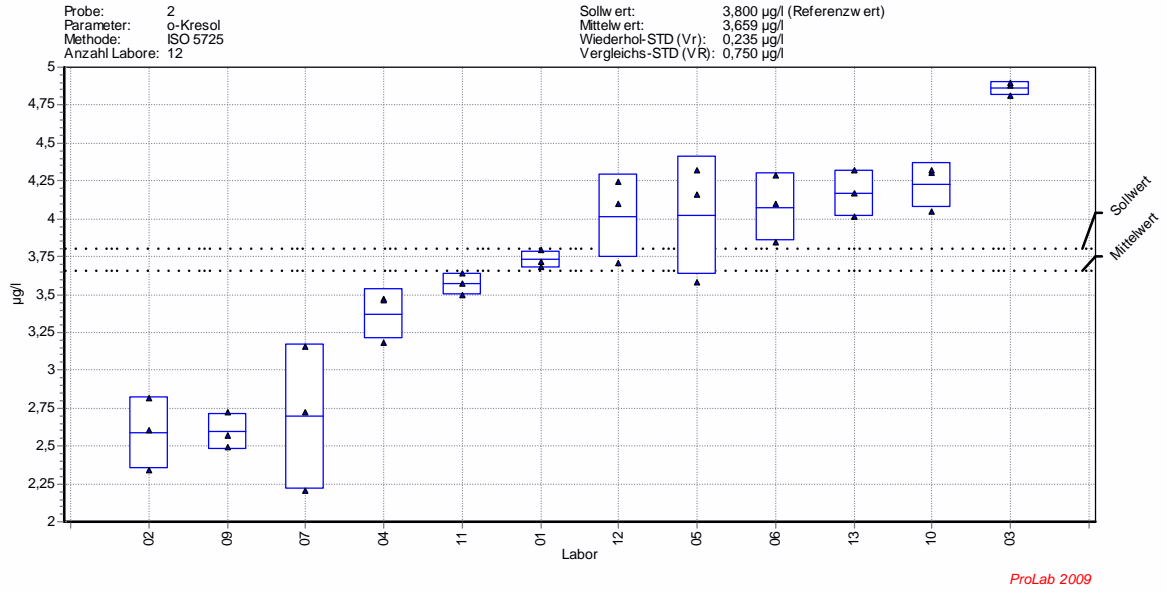


Abbildung 5l: o-Kresol, Probe 2

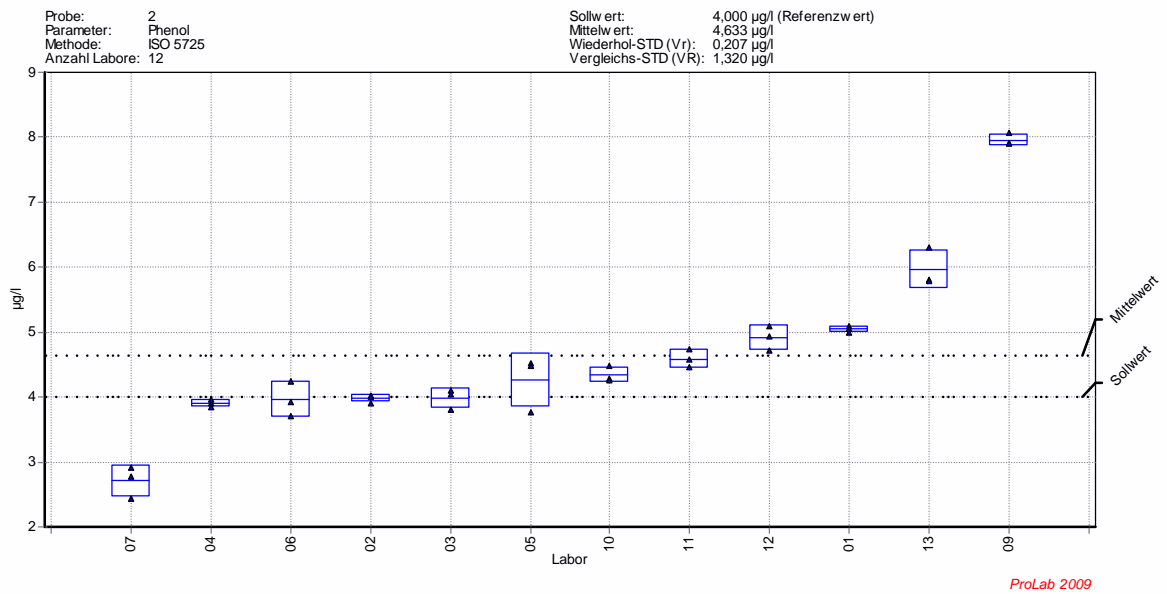


Abbildung 5m: Phenol, Probe 2

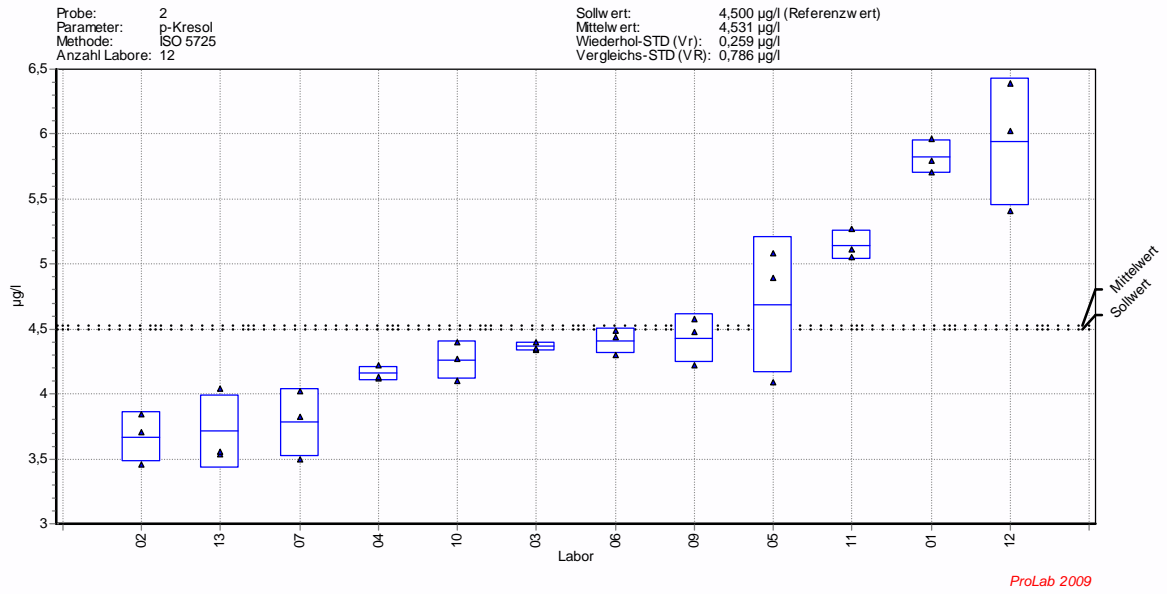


Abbildung 5n: p-Kresol, Probe 2

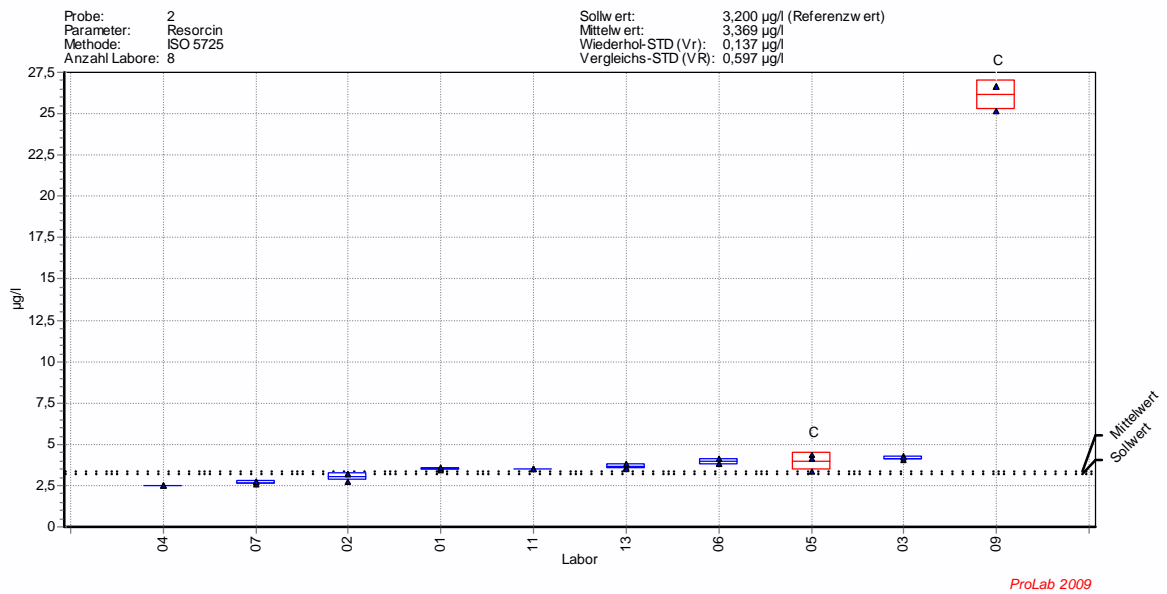


Abbildung 5o: Resorcin, Probe 2

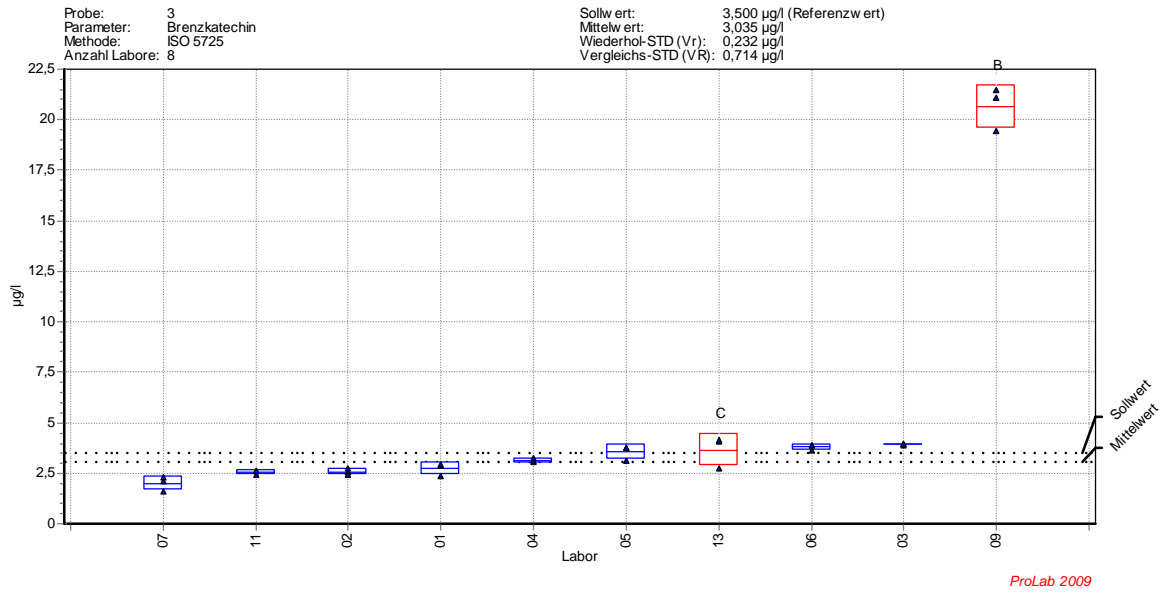


Abbildung 5p: Brenzkatechin, Probe 3

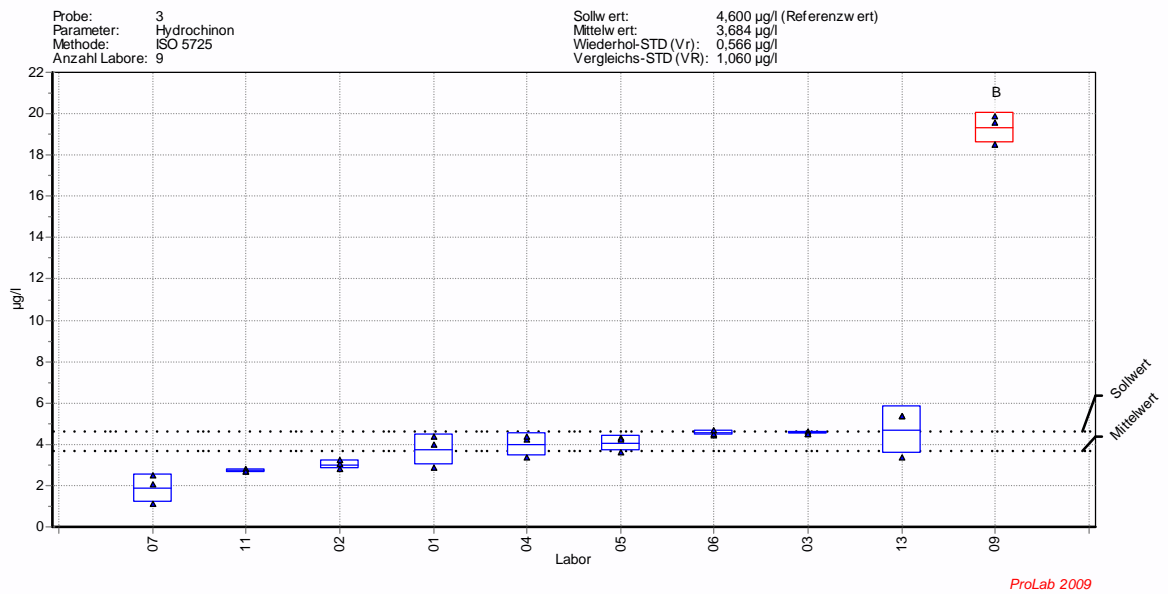


Abbildung 5q: Hydrochinon, Probe 3

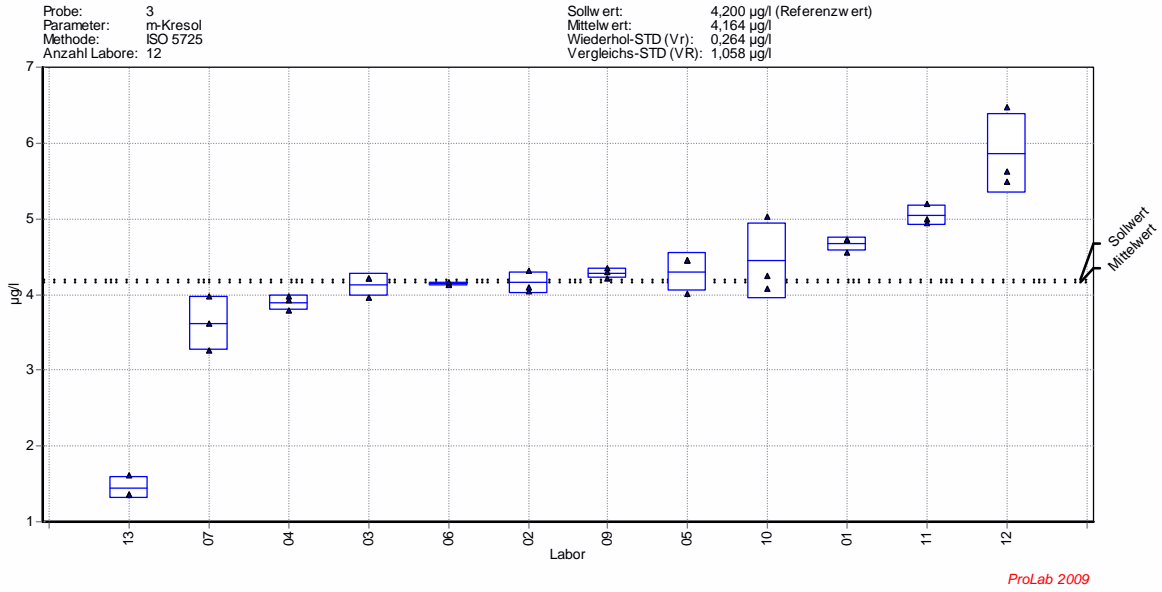


Abbildung 5r: m-Kresol, Probe 3

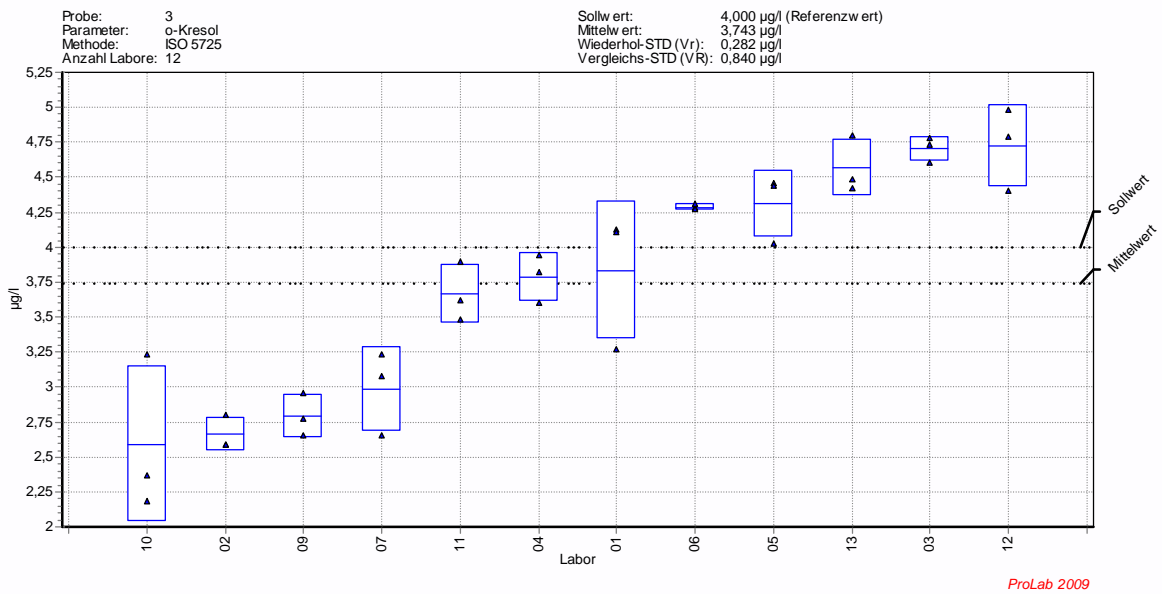


Abbildung 5s: o-Kresol, Probe 3

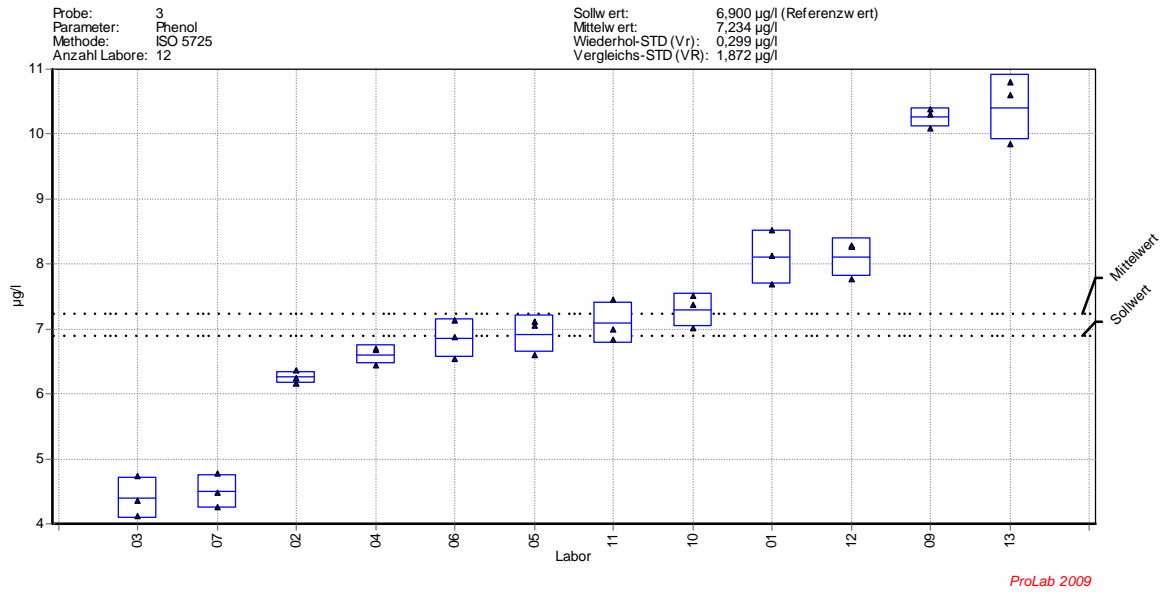


Abbildung 5t: Phenol, Probe 3

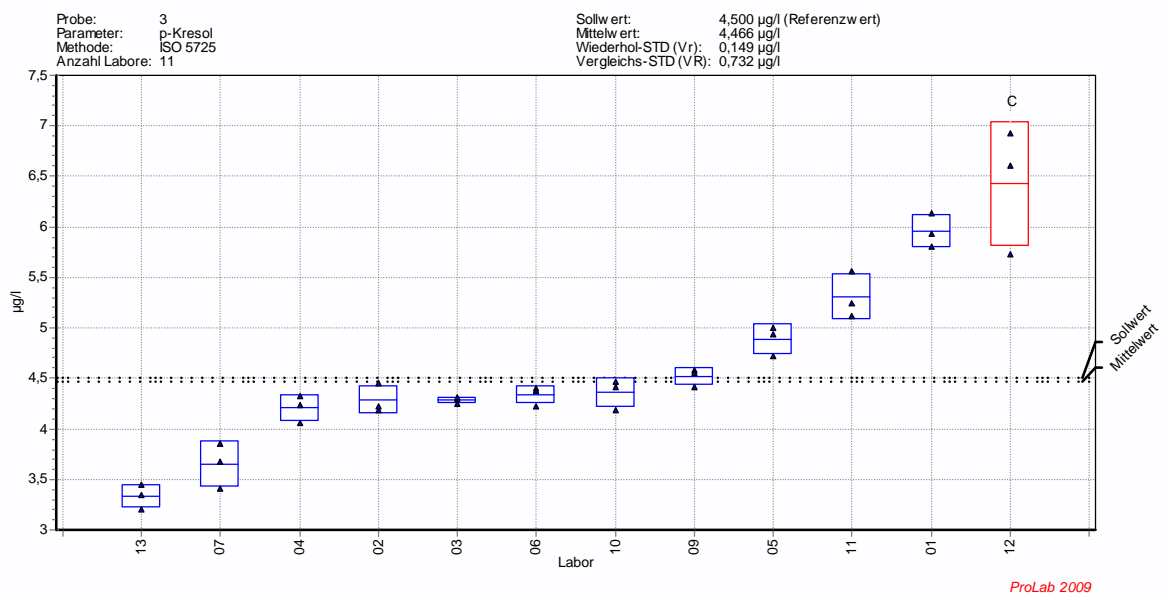


Abbildung 5u: p-Kresol, Probe 3

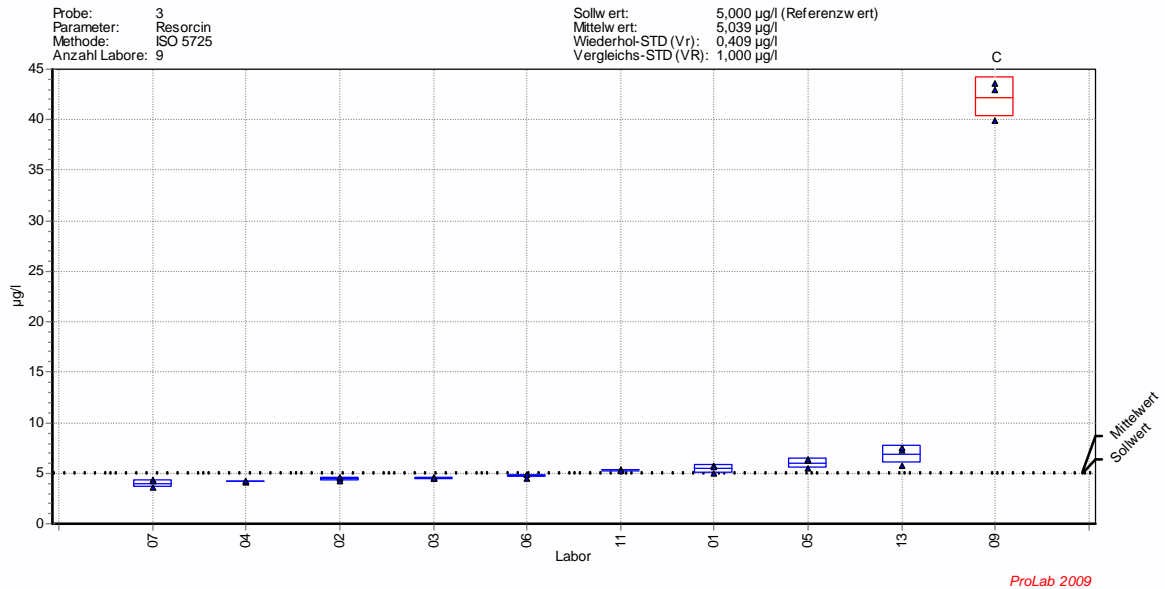


Abbildung 5v: Resorcin, Probe 3

11.5 Zusammenfassung des Validierungsringversuches

Die Ergebnisse des Ringversuches zeigen, dass das Verfahren geeignet ist, die Dihydroxybenzole, das Phenol und die Kresole in Bodensickerwasserproben zu analysieren. Das Verfahren kann zügig in einem geeigneten Analysenlabor eingefahren werden.

12. Literaturangaben

DIN EN 12673:1999 Gaschromatographische Bestimmung einiger ausgewählter Chlorphenole in Wasser

DIN 32645:1994, Chemische Analytik — Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze — Ermittlung unter Wiederholbedingungen; Begriffe, Verfahren, Auswertung

Abschlussbericht LFP B4.11; 2013; U. Dorgerloh, H. Theißen, I. Nehls, R. Becker;
http://www.laenderfinanzierungsprogramm.de/cms/WaBoAb_prod/WaBoAb/Vorhaben/LABO/B_4.11/Abschlussbericht__LFP-B4-11.pdf (geprüft 11-2016)

Weitere Literaturdaten sind in der Norm aufgeführt.