

Validierungsdokument zur Norm DIN 38 407-20

Bestimmung von Bentazon, Bromoxynil und 8 ausgewählten Phenoxyalkancarbonsäuren mittels Gaschromatographie und massenspektrometrischer Detektion nach Fest-Flüssig-Extraktion und Derivatisierung

Inhaltsverzeichnis

Basisvalidierung genormter Verfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung

- 0 Allgemeine Angaben**
- 1 Anwendungsbereich**
- 2 Störungen**
- 3 Chemikalien / Geräte**
- 4 Proben / Probenaufbereitung**
- 5 Kalibrierung**
- 6 Untersuchungen zur Richtigkeit und Wiederfindung**
- 7 Probleme bei der Probenuntersuchung / Testdurchführung**
- 8 Verfahrenskenndaten zur Kontrolle der Richtigkeit, Präzision, Robustheit (aus Ringversuchen)**

0 Allgemeine Angaben

Genormte Verfahren gelten nach ihrer Erstellung als validiert.

Nach DIN EN ISO 8402 ist "Validierung" definiert als: "Bestätigen aufgrund einer Untersuchung und durch Bereitstellung eines Nachweises, daß die besonderen Forderungen für einen speziellen, beabsichtigten Gebrauch erfüllt worden sind".

Die hier beschriebene Validierung von Normverfahren (im folgenden "Basisvalidierung" genannt) kann nicht den gesamten Validierungsprozeß abdecken. Sie beschäftigt sich lediglich mit den im Zuge der Erstellung eines Analysenverfahrens notwendigen Validierungsschritten.

Ziel der Basisvalidierung ist es, durch gemeinsame Untersuchungen der am Normungsprozeß beteiligten Laboratorien nachzuweisen, daß das genormte Verfahren in der täglichen Praxis die Anforderungen der vorgesehenen analytischen Anwendung erfüllt. In die Validierung werden deshalb neben den reinen Verfahrenskenndaten auch solche Erfahrungen aus dem Normungsprozeß einbezogen, die den Analytiker über die experimentellen Grundlagen informieren und ihm wertvolle Hilfen bei der Anwendung der Norm bieten.

Die weiteren notwendigen Validierungsschritte (Vergleich mit den Qualitätsforderungen des Auftragsgebers und der Nachweis ihrer Erfüllung) müssen in der praktischen Anwendung durch den Anwender erbracht werden.

Um die Basisvalidierung nachvollziehbar zu machen, werden nachfolgend in den Kapiteln 1 bis 9 zu den einzelnen Abschnitten der Norm erläuternde Angaben gemacht.

0.1 Vollständige Liste der AK-Mitglieder

Adressenliste und Verteiler: DIN Arbeitskreis AK 10 (NAW IW1 / UA 2)

Stand: 21.12.1998

<u>Obmann des AK10</u>	<u>Stellvertretender Obmann des AK10</u>
Herr Dr. F. Werres IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasser Beratungs- und Entwicklungsgesellschaft mbH Moritzstr. 26 D-45476 Mülheim an der Ruhr Tel.: 0208/40303220 Fax: 0208/4030380	Herr Dr. M. Sengl Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft Lazarettstr. 67 D-80636 München Tel.: 089/12101492 Fax: 089/12101435
Herr Dr. J. Alberti Landesumweltamt NRW Postfach 10 23 63 D-45023 Essen Tel.: 0211/1590305 Fax: 0211/1590176	Herr Dr. R. Kurz Institut Fresenius Im Maisel 14 D-65232 Taunusstein Tel.: 06128 / 744330 Fax: 06128 / 744 777

<p>Frau Dipl.-Ing. S. Leichtfuß Riedwerke Groß-Gerau Tanusstr. 100 D-64521 Groß-Gerau</p> <p>Tel.: 06152/173152 Fax: 06152/173157</p>	<p>Herrn Dr. H.-J. Neu BASF AG Labor für Umweltanalytik DUU/OU - Z 570 D-67056 Ludwigshafen</p> <p>Tel.: 0621/60-5 8022 Fax: 0621/60-5 8279</p>
<p>Herrn Dr. L. Plaggenborg Institut Fresenius Im Maisel 14 D-65232 Taunusstein</p> <p>Tel.: 06128/744355 Fax: 06128/744205</p>	<p>Herrn Dipl.-Ing. O. Rörden GEW-Werke Köln AG Parkgürtel 24 D-50823 Köln</p> <p>Tel.: 0221/1784127 Fax: 0221/1782237</p>
<p>Herrn Dr. F. Sacher DVGW-Technologiezentrum Wasser Karlsruher Straße 84 D-76139 Karlsruhe</p> <p>Tel.: 0721/9678156 Fax: 0721/9678104</p>	<p>Herrn Prof. Dr. H. F. Schöler Institut für Umweltgeochemie Im Neuenheimer Feld 236 D-69120 Heidelberg</p> <p>Tel.: 06221/544806 Fax: 06221/545228 e-mail: schoeler@classic.min.uni-heidelberg.de</p>
<p>Herrn Dr. E. Stottmeister Umweltbundesamt Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene Forschungsstelle Bad Elster Heinrich-Heine-Straße 12 D-08645 Bad Elster</p> <p>Tel.: 037437-76246 Fax: 037437-76219</p>	<p>Herrn Dipl.-Ing. M. Tzschaschel Hessisches Landesamt für Umwelt Postfach 3209 D-65022 Wiesbaden</p> <p>Tel.: 0611/581613 Fax: 0611/581655</p>
<p><u>Gast:</u></p> <p>Frau A. Bokelmann Gelsenwasser AG Willy-Brandt-Allee 26 D-45891 Gelsenkirchen</p> <p>Tel.: 0209/708384 Fax: 0209/708666</p>	

<u>nachrichtlich an:</u> Frau Dr. S. Schmidt Morsbroicher Str. 40 D-51375 Leverkusen Tel.: 0214/8505963 Fax: 0214/8505964	<u>nachrichtlich an:</u> Herrn Dr. D. Anwand Varrentrappstr. 40-42 D-60486 Frankfurt am Main Tel.: 069/7917-483 Fax: 069/7917-513 e-mail: d.anwand@gdch.de
<u>nachrichtlich an:</u> DIN Deutsches Institut für Normung e.V. Normenausschuß Wasserwesen (NAW) z. Hd. Frau Schwarz Burggrafenstraße 6 D-10787 Berlin Tel.: 030/2601-2423 Fax: 030/2601-1231	

1 Anwendungsbereich

1.1 erfaßte Parameter

Das beschriebene Verfahren ist geeignet zur Bestimmung ausgewählter gelöster Phenoxyalkancarbonsäuren (z.B.: 2,4-D, Mecoprop, Dichlorprop, 2,4,5-T, Fenoprop, 2,4-DB, MCPB und MCPA) und anderer polarer Pflanzenbehandlungsmittel (z.B.: Bentazon und Bromoxynil) in Grund- und Trinkwasser in Massenkonzentrationen > 50 ng/l. Die nachfolgende Tabelle 1 gibt einen Überblick über die mit dem Verfahren erfaßten Parameter, deren Summenformeln, Molekulargewichte sowie CAS-Nummern:

Tabelle 1: Pflanzenbehandlungsmittel, deren Bestimmung nach diesem Verfahren erprobt wurde

Nr.	Name	Summenformel	CAS-Nr.	Molare Masse g/mol
1	Bentazon	$C_{10}H_{12}N_2O_3S$	25057-89-0	240,28
2	Bromoxynil	$C_7H_3Br_2NO$	1689-84-5	276,93
3	2,4-D	$C_8H_6Cl_2O_3$	94-75-7	221,04
4	2,4-DB	$C_{10}H_{10}Cl_2O_3$	94-82-6	249,10
5	Dichlorprop	$C_9H_8Cl_2O_3$	7547-66-2	235,06
6	Fenoprop	$C_9H_7Cl_3O_3$	93-72-1	269,51
7	MCPA	$C_9H_9ClO_3$	94-74-6	200,62
8	MCPB	$C_{11}H_{13}ClO_3$	94-81-5	228,67
9	Mecoprop	$C_{10}H_{11}ClO_3$	7085-19-0	214,65
10	2,4,5-T	$C_8H_5Cl_3O_3$	93-76-5	255,49

Die Anwendbarkeit des Verfahrens auf weitere, in Tabelle 1 nicht genannte Verbindungen (z.B.: Ioxynil, Triclopyr, Pentachlorphenol - PCP -, Clopyralid, Dicamba, Dinoseb, Dinoterb) ist möglich; sie muß jedoch im Einzelfall geprüft werden. In den Laboren einiger Arbeitskreisteilnehmer sind entsprechende Erfahrungen vorhanden.

Es wird darauf hingewiesen, daß zur Bestimmung von Phenoxyalkancarbonsäuren auch die Norm DIN 38407-14 herangezogen werden kann.

1.2 Arbeitsbereich

a) die folgenden Matrices wurden geprüft:

- Trinkwasser Bereich Mülheim, mittlerer Härtegrad (Härtebereich 2), DOC ca. 0,75 mg/l, nicht desinfiziert, gewonnen aus Uferfiltrat und Aufbereitung mittels Ozonung, Mehrschichtfiltration (Kies, Sand, Aktiv-Kohle)
- Grundwasser Bereich nördliches Ruhrgebiet, weich (Härtebereich 1), DOC ca. 0,35 mg/l, nicht reduziertes Tiefbrunnenwasser (gefördert aus ca. 65 m Tiefe)

Bei der Analytik anderer Wässer (z. B. Oberflächenwasser) können Störungen auftreten. Die Anwendbarkeit muß im Einzelfall geprüft werden.

b) geprüfter und kalibrierter Konzentrationsbereich:

Für die in der Tabelle 1 genannten Stoffe wurde das Verfahren im Bereich von 0,05 µg/l bis 2,00 µg/l auf Linearität getestet. Die sichere

2 Störungen

Da die im Handel erhältlichen RP-C18-Materialien von unterschiedlicher Beschaffenheit sind und von Charge zu Charge beträchtliche Schwankungen in der Qualität und Selektivität der Materialien (auch eines Herstellers) auftreten können, sollten die Wiederfindungen einzelner Verbindungen häufig (auch in Abhängigkeit von ihrer Konzentration) ermittelt werden, selbst dann, wenn über das Gesamtverfahren geeicht wird (siehe auch Kapitel 7 des Validierungsdokuments). Die Kalibrierung und Analyse sollte nur mit Material aus einer Charge durchgeführt werden.

Eine Filtration der Wasserprobe über Glasfaserfilter wird immer dann empfohlen, wenn die Wasserprobe fein disperse Stoffe (ggf. erkennbar an Trübung) enthält.

Die Quantifizierung über das Ion (m/z) 101 kann zu Mehrbefunden führen. Insbesondere bei Belastungen der Proben durch die Probenmatrix kann es zu Interferenzen durch Störkomponenten kommen. In diesem Fall sollten andere Ionen zur Quantifizierung herangezogen werden. Darüber hinaus kann der methylierte Probenextrakt in zwei Stufen über 1. Kieselgel und 2. Florisil gereinigt werden (miteinander verbundene handelsübliche, mit je 1 g Kieselgel bzw. Florisil gefüllte, 6 ml-Polypropylenkartuschen). Hierzu wird zunächst vorsichtig zur Trockene eingengt und in 4 ml Acetonitril aufgenommen. Die Kieselgel/Florisil-Phasen werden zunächst drucklos mit ca. 15 ml Acetonitril konditioniert. Die 4 ml Probenextrakt gibt man auf die Reinigungssäulen. Nachdem das Acetonitril vollständig durchgetropft ist, werden weitere 2 ml Acetonitril in den Probenkolben gegeben.

Mit diesen 2 ml spült man die Reinigungssäulen nach. Nach vollständigem Durchlaufen wird das in den Säulen verbliebene Acetonitril herausgedrückt. Die aufgefangenen 6 ml Acetonitril werden vorsichtig mit Stickstoff abgeblasen. Der Rückstand wird anschließend mit Lösungsmittel (Essigester) aufgenommen.

Anmerkung: Der clean-up-Schritt kann auch nur mit Florisil bzw. nur mit Kieselgel durchgeführt werden. Die verwendeten Lösungsmittelmengen sind entsprechend anzupassen.

3 Chemikalien / Geräte

- Die Diazomethanlösung enthält immer Störsubstanzen. Daher ist auf eine schonende Herstellung von Diazomethan zu achten durch Verwendung von sauberen Lösungsmitteln und möglichst frischem Diazald sowie durch schonende Destillation (Wasserbadtemperatur nicht größer 60°C). Die Verwendung einer Vigreux-Kolonnen bei der Destillation der Diazomethanlösung wird empfohlen, ist aber nicht unbedingt erforderlich.
- In der Regel lassen sich die Störsubstanzen durch die Auswertung der in Tabelle 2 der Norm aufgeführten Quantifizierungsmassen ausblenden.
- Diazald kann bei der Fa. Aldrich, Steinheim, bezogen werden.
- Eine Konzentrationsbestimmung von Diazomethan in Diethylether ist i.d.R. nicht erforderlich, da schon optisch über die beim Verbrauch verschwindende Gelbfärbung die für die Derivatisierung benötigte Diazomethanmenge bestimmt werden kann (bei kompletter Entfärbung weiteres Diazomethan zugeben).
- Systematisch auftretende Kontaminationen (aus Chemikalien, Lösungsmitteln, verwendeten Geräten) wurden nicht festgestellt.
- Bei Verwendung von Lösungsmitteln der Qualität „zur Rückstandsanalyse“ wurden keine das Verfahren störenden Blindwerte festgestellt.
- Zum Ansäuern der Wasserproben wird neben Salzsäure auch Schwefelsäure zugelassen, da beim Einsatz von automatisierten Festphasenextraktionsgeräten (AutoTrace) Salzsäure zu Korrosion führen kann.
- Der Arbeitskreis hat sich dagegen entschieden, Angaben zur Haltbarkeit der Lösungen zu machen. Wie und in welchen regelmäßigen Abständen die Konzentrationen der Lösungen nach 7.14.1-3 und 7.15.1-3 der Norm zu bestimmen sind wurde nicht festgelegt und bleibt der Erfahrung des Anwenders überlassen.

Als Erfahrung wurde berichtet, daß Stammlösungen der methylierten Einzelsubstanzen bei -18 °C mindestens 6 Monate und Bezugslösungen der Ester bei 4 bis 6 °C mindestens 3 Monate stabil sind.

- Verfügbarkeit von Standardreferenzmaterialien:

freie Säuren und Methylester sind u.a. bei Promochem (Wesel), Labor Dr. Ehrenstorfer (Augsburg) oder Riedel-de Haen (Seelze) zu beziehen.

Interne Standards:

Bentazon (isopropyl D7) und 2,4-D (ring D3): Promochem (Wesel), Mecoprop-D3: Dr. Ehrenstorfer (Augsburg). Auf Anfrage ist auch N-methyliertes Bentazon (isopropyl D7) bei Promochem (Wesel) erhältlich. Ggf. muß jedoch mit einer längeren Lieferzeit gerechnet werden.

Anmerkung: Es kann sein, daß isotope markierte Standards zeitweise nicht verfügbar sind (Bentazon-D7 war z.B. über einen Zeitraum von ca. 18 Monaten nicht, Mecoprop-D3 ist erst seit kurzem erhältlich)

Im Arbeitskreis wurden eine große Zahl von unpolaren bis schwach polaren Trennphasen für die Gaschromatographie erfolgreich eingesetzt:

DB-17, DB-35ms, DB-5ms, DB-5, HT-5, Rtx-5, Rtx-1701

Am häufigsten wurden folgende Säulendimensionen gewählt:

Länge 30m, Innendurchmesser 0,25mm, Filmdicke 0,25µm

Der Einsatz von längeren Säulen ist möglich, aber nicht erforderlich. Größere Innendurchmesser als 0,25 mm werden bei der Kopplung GC mit MS i.d.R. nicht verwendet. Die Verwendung größerer Filmdicken ist möglich, aber nicht empfehlenswert (stärkeres Säulenbluten möglich).

- Verschiedene Typen von GC-Injektoren (split/splitless, PTV, KAS etc.) können eingesetzt werden
- Für die Festphasenextraktion haben sich RP-C18-Materialien verschiedener Hersteller bewährt. In jedem Fall muß die Eignung des jeweiligen Materials bei jeder verwendeten Charge experimentell geprüft werden.

Stabilität des Massenspektrometers:

Wird mit der Kalibrierung mit externem Standard gearbeitet, muß die Stabilität des Massenspektrometers systematisch geprüft werden.

Kriterien für die Identifizierung von Substanzen:

Erfahrungsgemäß können für aufgenommene Massenspektren oder relative Peakintensitäten keine Qualitätsgrenzen festgelegt werden. Diese Parameter können z.B. aufgrund von Schwankungen bestimmter Geräteparameter oder von Matrixeffekten einzelner Proben stark beeinflußt sein. Die Kriterien für eine sichere Identifizierung bleibt somit der Erfahrung des Anwenders überlassen

4 Proben / Probenaufbereitung

Probenstabilität:

Eine Probenkonservierung durch Kühlung (+ 4 bis 6 °C) ist für die Zeit von einer Woche ausreichend. Bei einer Vorkenntnis über die Matrix (z.B. ungechlortes Trinkwasser oder Tiefengrundwasser) ist ggf. auch eine längere Haltbarkeit der Wasserproben ohne erkennbaren Abbau der zu untersuchenden Stoffe möglich. Hierzu sind jedoch eigene

Laborerfahrungen (Aufstockexperimente etc.) einzubringen. Es wurden umfangreiche Experimente zur Haltbarkeit aufgestockter Proben mit unterschiedlicher Matrix durchgeführt. Die Experimente wurden im Rahmen der vorbereitenden Arbeiten zum externen Ringversuch durchgeführt und sollten unter anderem den Probentransport unter ungünstigen Temperaturbedingungen sowie ausgedehnte Lagerzeiten simulieren. Die Ergebnisse zeigten, daß die Zusammensetzung der Proben für die o.g. Zeit gewährleistet ist.

Anmerkung:

Werden zur Eichung über das Gesamtverfahren oder zu QS-Maßnahmen Reinstwasserproben dotiert bzw. reale Wässer aufgestockt und hierzu ein Lösungsvermittler (z.B. 200 µl eines organischen Lösungsmittels je Liter Wasser) verwendet, so sollten die Proben innerhalb von 24 Stunden (Methanol, Aceton) aufgearbeitet werden. Die Gefahr einer Verkeimung ist bei Verwendung von Methanol besonders gegeben. Wird als Lösungsvermittler Essigester verwendet, so können die aufgestockten Proben gekühlt - in Abhängigkeit vom Wasser - einige Tage länger gelagert werden. Im Ringversuch wurde Essigester als Lösungsvermittler eingesetzt, da die Ergebnisse der Vorversuche sogar eine Haltbarkeit von 14 Tagen (einschließlich des simulierten Probenversands) bestätigten.

clean-up von Probenextrakten:

der AK hat hierzu keine eigenen Versuche durchgeführt, sondern einen Hinweis auf die einschlägige Literatur in die Norm aufgenommen. Darüber hinaus wurden Erfahrungen aus anderen DIN Arbeitskreisen berücksichtigt (siehe Kapitel 2 / Störungen).

5 Kalibrierung

Für jede der in Tabelle 1 der Norm aufgeführte Verbindung wurden Mehrpunktkalibrierungen mit mindestens 5 Punkten durchgeführt. Hierzu wurden Multikomponenten-Bezugslösungen eingesetzt.

Für die Aufstellung der Bezugsfunktionen wurden die folgenden drei verschiedenen - in der Norm beschriebenen - Arbeitsweisen angewandt, wobei der Arbeitsbereich den realen Anforderungen angepaßt wurde und im Bereich von 0,05 µg/l bis 2,00 µg/l lag:

- Kalibrierung des Gaschromatographie-Bestimmungsschrittes (Kalibrierung mit externem Standard nicht über das Gesamtverfahren),
- Kalibrierung des Gesamtverfahrens mit externem Standard (ESTD) unter Einbeziehung des Extraktionsschrittes und
- Kalibrierung des Gesamtverfahrens mit internem Standard (ISTD) unter Einbeziehung des Extraktionsschrittes.

Für das Bestimmungsverfahren soll sich eine lineare Abhängigkeit vom Meßsignal zur Konzentration ergeben. Die für eine Substanz ermittelte Kalibrierfunktion gilt nur für den damit abgedeckten Konzentrationsbereich; sie ist außerdem abhängig vom Betriebszustand des Gaschromatographen und muß regelmäßig geprüft werden. Für den Routinebetrieb ist eine Justierung der Kalibrierfunktion in Form einer Zweipunktkalibrierung ausreichend.

6 Untersuchungen zur Richtigkeit und Wiederfindung

Zur Bestimmung der Wiederfindungsraten auf unterschiedlichen Konzentrationsniveaus sowie der Derivatisierungsausbeute wurden arbeitskreisintern zahlreiche Untersuchungen durchgeführt. In den Laboratorien der Teilnehmer des Arbeitskreises sind entsprechende Erfahrungen vorhanden. Es zeigte sich, daß die Derivatisierungsausbeute bei allen untersuchten Stoffen etwa 100 % beträgt. Auch die Wiederfindungsraten, die nach Aufarbeitung von gespeikten Trink- und Grundwasserproben erhalten wurden, lagen bei 100 %. Zusätzlich wurde im Rahmen einer internen Vergleichsuntersuchung das Gesamtverfahren erprobt. Hierbei wurde von allen Teilnehmer unter den folgenden Bedingungen gearbeitet:

- Es wurden Stammlösungen und Verdünnungen von allen 10 PBSM in Essigester angesetzt. Darüber hinaus wurden Stammlösungen von allen PBSM und den entsprechenden Methylderivaten zentral von einem Labor hergestellt und an alle Teilnehmer versandt.
- Von allen Teilnehmern wurden die Wiederfindungsraten einschließlich des Anreicherungs- und Derivatisierungsschritts bestimmt. Die Derivatisierungsausbeute wurde zusätzlich bestimmt.
- Alle Untersuchungen wurden auf drei Konzentrationsniveaus (0,05 µg/l, 0,10 µg/l und 0,20 µg/l) jeweils als 4-fach-Bestimmung durchgeführt. Das Verfahren wurde jeweils mit und ohne Berücksichtigung eines internen Standards (deuteriertes 2,4-D oder deuteriertes Bentazon) durchgeführt.

7 Probleme bei der Probenuntersuchung / Testdurchführung

Hinweise zu Störungen sind in Kapitel 4 des Normentwurfs beschrieben. Allgemeine Störungen, die durch das Injektionssystem oder durch unzureichende Trennung begründet sind, werden aufgrund spezieller Laborerfahrung und unter Zuhilfenahme der zum Gerät gehörenden Betriebsanleitung umgangen. Die Stabilität des Analysensystems sollte (z.B. durch Verwendung eines Meßstandards) geprüft werden. Ein sorgfältiges Reinigen des Injektorbereichs wird empfohlen. Die Betriebsbedingungen des verwendeten Gerätes sind nach den Angaben des Herstellers einzustellen und regelmäßig zu kontrollieren. In Abhängigkeit von der Probenmatrix sollte die verwendete Trennsäule häufig auf ihre Trennschärfe geprüft werden. Ggf. ist ein regelmäßiges Kürzen (10 - 20 cm an der Injektorseite) empfehlenswert.

8 Verfahrenskenndaten zur Kontrolle der Richtigkeit, Präzision, Robustheit (aus Ringversuchen)

Am externen Ringversuch haben sich 25 Laboratorien beteiligt. Der Ringversuch wurde im Juni 1996 durchgeführt. 6 Teilnehmer haben keine Ergebnisse abgegeben. 3 Teilnehmer haben nicht nach den Vorgaben des Entwurfs gearbeitet. In die Auswertung gelangten 16 Labore. Zu untersuchen war:

- Probe 1: ein dotiertes Trinkwasser (4 Wiederholmessungen),
- Probe 2: ein dotiertes Grundwasser (4 Wiederholmessungen) sowie

- **Probe 3:** eine Standardlösung (4 Wiederholmessungen), die nach einer mitgelieferten Arbeitsvorschrift mit Diazomethan behandelt und mittels GC-MS zu vermessen war. Nachfolgend die Arbeitsvorschrift:

Auszug aus dem Anschreiben (Probenbegleitunterlagen) an die Ringversuchsteilnehmer:

... Probe 3 enthält ein Gemisch verschiedener unmethylierter PBSM gelöst in Ethylacetat. Der Gehalt der Komponenten ist zu bestimmen und in **Ergebnisblatt 3** einzutragen. **Vor der gaschromatographischen Analyse (GC-MS) ist eine Methylierung des Standardgemisches mit Diazomethan nach folgender Vorschrift vorzunehmen:**

- 1 ml Standardgemisch (**Probe 3**) exakt abmessen (z.B. in einem 1 ml Maßkolben).
- Zugabe von ca. 200 µl Diazomethanlösung nach **Abschnitt 7.16** (Normentwurf). Die Probe muß nach der Zugabe erkennbar gelb gefärbt sein.
- Den Kolben mit Stopfen verschließen und etwa 30 min im Dunkeln aufbewahren.
- Nach Ablauf der Reaktionszeit die Lösung mit schwachem Stickstoffstrom **vorsichtig** auf ein Volumen kleiner als 1 ml (z.B. bis unterhalb des Eichstrichs) einengen.
- Die Probe mit Ethylacetat bis zur Marke auffüllen.
- Gaschromatographisches (GC-MS) Vermessen der Probe nach **Abschnitt 9.3** (Normentwurf)

Die folgenden Angaben über die zu erwartenden Konzentrationen wurden den Teilnehmern am Ringversuch gemacht:

- **Probe 1** (dotiertes Trinkwasser) **und Probe 2** (dotiertes Grundwasser): Die PBSM Konzentrationen werden im Bereich von **unterhalb der Bestimmungsgrenze bis maximal 1,0 µg/l** zu erwarten sein (Die Wasserproben sind dem oben genannten Normentwurf entsprechend auf die dort aufgeführten PBSM zu untersuchen).
- **Probe 3** (PBSM-Standardgemisch): Die absolute Konzentration der PBSM in der Standardlösung wird im Bereich von **unterhalb der Bestimmungsgrenze bis maximal 5,0 µg/ml** zu erwarten sein.

Der Ringversuch ist gut ausgefallen. Insbesondere sind die Vergleichs- und Variationskoeffizienten niedrig. Die statistische Auswertung der Ergebnisse ist zusammen mit den Verfahrenskenndaten (Soll- und Istwerte, Wiederfindungsraten, Vergleichs- und Wiederholvariationskoeffizient, Ausreißer, Bestimmungsgrenze etc.) im Kapitel 14 der Norm beschrieben. Alle Teilnehmer haben eine Kalibrierung über das Gesamtverfahren durchgeführt. 9 Teilnehmer arbeiteten mit externem-, 7 Teilnehmer mit internem Standard. Die nach beiden Verfahren erhaltenen Ergebnisse zu den Konzentrationen aller untersuchten Stoffe waren zufällig verteilt und zeigten keinerlei systematische Abweichungen (nach oben oder unten) vom Sollwert. Jeder Ringversuchsteilnehmer hat seine Ergebnisse zusammen mit detaillierten Angaben zu allen Schritten der Probenaufbereitung (z.B. Extraktion, Elution, Derivatisierung etc), Chromatographie/Spektroskopie (GC-MS) sowie Kalibrierung (siehe Ergebniserfassungsbogen in der Anlage des Validierungspapiers) eingereicht.

####

Anlage

bitte zurücksenden an:

bei Rückfragen:

Tel.: 0208/40303220

Fax.: 0208/4030380

Herrn
Dr. F. Werres
IWW / Rheinisch-Westfälisches Institut
für Wasserchemie und Wassertechnologie
Moritzstraße 26

D-45476 Mülheim an der Ruhr

**Ergebniserfassungsbogen: Ringversuch zum Normentwurf DIN 38407-20
DIN-NAW Iw1-UA 5 (AK 10)
„Bestimmung von Bentazon, Bromoxynil und 8 ausgewählten
Phenoxyalkancarbonsäuren nach Fest-Flüssig-Extraktion und Derivatisierung
mit Diazomethan“**

Labor:

Straße / PLZ:

Postfach / PLZ:

Ort:

Ansprechpartner:

Tel.: Nr.:

Fax-Nr.:

.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....

.....
Ort, Datum

.....
Unterschrift des Bearbeiters

Probenvorbereitung

Probeneingang: (Datum)
Bedingungen der Probenlagerung: bei °C
Beginn der Probenaufbereitung: (Datum)

interner Standard über das Gesamtverfahren: ja , nein

interner Standard:

Filtration: Probe 1 ja , nein

Probe 2 ja , nein

Filtermaterial:
.....

pH-Wert eingestellt: Probe 1 ja , pH: , nein

Probe 2 ja , pH: , nein

eingestellt mit:

Fest-Flüssig-Extraktion

Extraktionssäule: Fertigkartusche

Selbst gefüllte Kartusche

Material: Glas , Kunststoff

Sorbens: Material:

Menge: g

Firma:

Konditionierung des Sorbens:
.....

Extraktionssystem (z.B. handelsübliche Vakuumeinheit / Wasserstrahlpumpe):

.....
.....
.....

Probenvolumen: ml

Probendurchfluß: ml/min

Sonstiges:

Sorbens-Trocknung: ja , nein

Dauer:

Methode:

Elution

Lösemittel: 1. Volumen ml

2. Volumen ml

weitere Angaben zur Durchführung: (z.B. Einwirkzeit):

.....
.....

Eluatvolumen: ca. ml

Aufarbeitung des Eluats

Apparatur / Bedingungen: Rotationsverdampfer

Bedingungen:

.....

N₂-Abblasvorrichtung

Bedingungen:

.....

Sonstige:

Bedingungen:

.....

Eluat vor der Derivatisierung eingeengt bis auf etwa ml

ggf. weitere Behandlung der Probenlösung:

.....

Derivatisierung:

Zugabe von Diazomethanlösung nach **Punkt 7.16:** μ l

Zeit für die Derivatisierung: min

Entfernen von überschüssigem Diazomethan nach der Reaktion durch Abblasen der Probe mit N_2 :

ja , auf ca. ml

nein

Auffüllen mit Lösemittel: auf ml

ja , nein

Sonstige Vorgehensweise:

.....

.....

Blindwerte:

Blindwert der Probenaufbereitung geprüft: ja , nein

Blindwerte vorhanden: ja , nein

Störungen: ja

.....

nein

Gaschromatographie:

Gaschromatograph: Hersteller / Typ:

.....

.....

Probenaufgabe: automatisch: ja , nein

wenn ja: Hersteller / Typ:

.....

Gasversorgung: Trägergas: , Reinheit:

Fluß: ml/min bei °C

Injektionsvolumen: µl

Injektor: 1) Betriebsweise mit Split: ja , nein

wenn ja: Splitverhältnis:

Dauer der splitless-Zeit:

Injektortemp.: °C

Septumspülung: ja , nein

wenn ja: Fluß: ml/min

2) Kaltaufgabe: ja , nein

wenn ja: Hersteller / Typ:

.....

Starttemp.: °C

Endtemp.: °C

Heizrate: °C/min

3) On column: ja , nein

wenn ja: Hersteller / Typ:

.....

Säule: Hersteller / Bezeichnung / Typ:

.....

.....

Material der Säule / Trennphase:

.....

Filmdicke: µm

Länge der Säule: m

Innendurchmesser: mm

Temperaturprogramm des Ofens:

.....

.....

.....

Massenspektrometrie (GC-MS):

Massenspektrometer: Hersteller / Typ:

.....

ggf. weitere Spezifikationen:

.....

Massenauftrennung: Sektorfeld Quadrupol Ion TrapIonisierung: EI , positiv/negativ: CI , Reaktandgas:

Meßmodus: (z.B. SIM, Full scan)

zur Quantifizierung ausgewählte Ionen: Bentazon

Bromoxynil

2,4-D

2,4-DB

Dichlorprop

Fenoprop

MCPA

MCPB

Mecoprop

2,4,5-T

GC-MS-Kopplung: direkt open split

Sonstiges:

.....

Auswertung:

1) Kalibrierung des GC-Bestimmungsschrittes mit externem Standard,
Ergebnisse mit Wiederfindungsraten korrigiert: ja , nein

2) Kalibrierung über das Gesamtverfahren:
 Kalibrierung mit externem Standard
 Kalibrierung mit internem Standard

Kalibrierbereich: von bis µg/l
Kalibrierpunkte:
Bezugsfunktion: linear ja , nein

Auswerteeinheit (z.B. PC-Datenverarbeitung, Integrator): Hersteller / Typ:
.....
.....

Meßwert: Peakfläche
 Peakhöhe

ERGEBNISBLATT 1:

Probe 1 (dotiertes Trinkwasser)

Labor Nr.:

Ergebnisse bitte in µg/l und auf drei signifikante Stellen angeben

<u>Probe 1:</u> dotiertes Trinkwasser				
PBSM	1. Best. (µg/l)	2. Best. (µg/l)	3. Best. (µg/l)	4. Best. (µg/l)
Bentazon				
Bromoxynil				
2,4-D				
2,4-DB				
Dichlorprop				
Fenoprop				
MCPA				
MCPB				
Mecoprop				
2,4,5-T				

Name des Labors:

.....

.....

Unterschrift:

ERGEBNISBLATT 2:**Probe 2 (dotiertes Grundwasser)**

Labor Nr.:

Ergebnisse bitte in $\mu\text{g/l}$ und auf drei signifikante Stellen angeben

PBSM	<u>Probe 2:</u> dotiertes Grundwasser			
	1. Best. ($\mu\text{g/l}$)	2. Best. ($\mu\text{g/l}$)	3. Best. ($\mu\text{g/l}$)	4. Best. ($\mu\text{g/l}$)
Bentazon				
Bromoxynil				
2,4-D				
2,4-DB				
Dichlorprop				
Fenoprop				
MCPA				
MCPB				
Mecoprop				
2,4,5-T				

Name des Labors:

.....

.....

Unterschrift:

ERGEBNISBLATT 3:**Probe 3 (Standardgemisch)**

Labor Nr.:

Ergebnisse bitte in $\mu\text{g/ml}$ und auf drei signifikante Stellen angeben

PBSM	<u>Probe 3:</u> Standardgemisch			
	1. Best. ($\mu\text{g/ml}$)	2. Best. ($\mu\text{g/ml}$)	3. Best. ($\mu\text{g/ml}$)	4. Best. ($\mu\text{g/ml}$)
Bentazon				
Bromoxynil				
2,4-D				
2,4-DB				
Dichlorprop				
Fenoprop				
MCPA				
MCPB				
Mecoprop				
2,4,5-T				

Name des Labors:

.....

.....

Unterschrift: