

## **Validierungsdokument zur Norm DIN 38 407-25**

**Bestimmung von Dalapon, Trichloressigsäure und ausgewählten weiteren Halogenessigsäuren mittels Gaschromatographie (GC-ECD und/oder GC-MS) nach Flüssig-Flüssig-Extraktion und Derivatisierung (F 25)**

### **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 8 zu den einzelnen Abschnitten der Norm erläuternde Angaben gemacht.

### 0.1 Vollständige Liste der AK-Mitglieder

#### **Adressenliste und Verteiler: DIN Arbeitskreis AK 2.5 (NAW IW3 / UA 2)**

Stand: 25.10.2000

<b><u>Obmann des AK 2.5</u></b>	<b><u>Stellvertretender Obmann des AK 2.5</u></b>
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 E-Mail: Friedrich.Werres@t-online.de	Herr Dr. M. Sengl Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft Kaulbachstr. 37 D-80539 München  Tel.: 089 / 2180-3309 Fax: 089 / 280 08 38 E-Mail: manfred.sengl@lfw.bayern.de

<p>Herrn Dr. J. Alberti Landesumweltamt NRW Postfach 10 23 63 D-45023 Essen</p> <p>Tel.: 0211 / 1590-2305 Fax: 0211 / 1590176 E-Mail: joerg.alberti@lua.nrw.de</p>	<p>Frau A. Bokelmann Heckgeist 2 D-59368 Werne</p> <p>Tel.: 02389 / 959426 Fax: E-Mail: bokelmann@cvua.nrw.de</p>
<p>Herrn Dr. R. Kurz Institut Fresenius Im Maisel 14 D-65232 Taunusstein</p> <p>Tel.: 06128 / 744330 Fax: 06128 / 744 777</p>	<p>Frau Dipl.-Ing. S. Leichtfuß Riedwerke Groß-Gerau Taunusstr. 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 / 744353 Fax: 06128 / 744205 Plaggenborg@rud.fresenius.com</p>
<p>Herrn Dipl.-Ing. O. Rörden GEW-Werke Köln AG Parkgürtel 24 D-50823 Köln</p> <p>Tel.: 0221 / 1784127 Fax: 0221 / 1782237 E-Mail: o.roerden@gewkoelnag.de</p>	<p>Herrn Dr. F. Sacher DVGW-Technologiezentrum Wasser Karlsruher Straße 84 D-76139 Karlsruhe</p> <p>Tel.: 0721 / 9678156 Fax: 0721 / 9678104 E-Mail: sacher@tzw.de</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 E-Mail: ernst.stottmeister@uba.de</p>

<p>Herrn Dipl.-Ing. M. Tzschaschel Hessisches Landesamt für Umwelt Postfach 3209 D-65022 Wiesbaden</p> <p>Tel.: 0611/6939-(0)-334 Fax: 0611/581655</p>	
<p><u>Nachrichtlich an:</u></p> <p>Frau Dr. S. Schmidt Morsbroicher Str. 40 D-51375 Leverkusen</p> <p>Tel.: 0214/8505963 Fax: 0214/8505964 E-Mail: sibschi Schmidt@aol.com</p>	<p><u>Nachrichtlich an:</u></p> <p>Herrn Dr. Dirk Anwand GDCh Gesellschaft Deutscher Chemiker Geschäftsstelle Postfach 90 04 40 D-60444 Frankfurt am Main</p> <p>Tel.: 069/7917-483 Fax: 069/7917-513 E-Mail: d.anwand@gdch.de</p>
<p><u>Nachrichtlich an:</u></p> <p>DIN Deutsches Institut für Normung e.V. Normenausschuss Wasserwesen (NAW) Frau Sandner Burggrafenstraße 6 D-10787 Berlin</p> <p>Tel.: 030/2601-2467 Fax: 030/2601-1187 E-Mail: SILVIA.SANDNER@DIN.DE</p>	

## 1 Anwendungsbereich

### 1.1 Erfasste Parameter

Das beschriebene Verfahren ist geeignet zur Bestimmung ausgewählter gelöster Halogenessigsäuren (z.B.: Monobromessigsäure, Monochloressigsäure, Dibromessigsäure, Dichloressigsäure und Bromchloressigsäure) in Grund- und Trinkwasser in Massenkonzentrationen > 500 ng/l. Das Verfahren ist ferner für die Bestimmung der polaren Pflanzenbehandlungsmittel Dalapon und Trichloressigsäure (TCA) geeignet. In Abhängigkeit von der Matrix kann für Dalapon und TCA von einem Arbeitsbereich oberhalb 50 ng/l ausgegangen werden. Die nachfolgende Tabelle 1 gibt einen Überblick über die mit dem Verfahren erfassten Parameter, deren Summenformeln, Molekulargewichte sowie CAS-Nummern:

**Tabelle 1: Halogencarbonsäuren, deren Bestimmung nach diesem Verfahren erprobt wurde**

Nr.	Name	Summenformel	CAS-Nr. <sup>1)</sup>	Molare Masse g/mol
1	Bromchloressigsäure	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> BrClO <sub>2</sub>	5589-96-3	173,4
2	Dalapon	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	75-99-0	143,0
3	Dibromessigsäure	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	631-64-1	217,8
4	Dichloressigsäure	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	79-43-6	128,9
5	Monobromessigsäure	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> BrO <sub>2</sub>	79-08-3	138,9
6	Monochloressigsäure	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ClO <sub>2</sub>	79-11-8	94,5
7	Trichloressigsäure (TCA)	C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	76-03-9	163,4

<sup>1)</sup> CAS: Chemical Abstracts System

Die Anwendbarkeit des Verfahrens auf weitere, in Tabelle 1 nicht genannte Verbindungen (z.B.: Dibromchloressigsäure, Bromdichloressigsäure, Tribromessigsäure sowie verschiedene Halogenalkancarbonsäuren aus dem Bereich der Pflanzenbehandlungsmittel) ist möglich; sie muß jedoch im Einzelfall geprüft werden. In den Laboren einiger Arbeitskreisteilnehmer sind entsprechende Erfahrungen vorhanden.

## 1.2 Arbeitsbereich

a) die folgenden Matrices wurden geprüft:

- Unterschiedliche Trinkwässer (desinfiziert und/oder nicht desinfiziert) aus Versorgungsunternehmen in Baden-Württemberg, Bayern, Hessen, Nordrhein-Westfalen und Thüringen, z.B. aus dem Bereich Mülheim an der Ruhr (Nordrhein-Westfalen) mit einem mittleren Härtegrad (Härtebereich 2), DOC ca. 0,75 mg/l, nicht desinfiziert, gewonnen aus Uferfiltrat und Aufbereitung mittels Ozonung, Mehrschichtfiltration (Kies, Sand, Aktiv-Kohle) und
- verschiedene Grundwässer, z.B. aus dem 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 und Badewässer) können Störungen auftreten. Die Anwendbarkeit muss daher im Einzelfall geprüft werden.

b) geprüfter und kalibrierter Konzentrationsbereich:

Für die in der Tabelle 1 genannten Stoffe wurde das Verfahren mehrfach auf Linearität überprüft. Für das MS-Verfahren konnte im Bereich von 0,05 µg/l bis 10,0 µg/l jeweils eine

Linearität mit Korrelationskoeffizienten  $> 0,997$  erreicht werden. Für das ECD-Verfahren wurden vergleichbar hohe Korrelationskoeffizienten im Bereich von  $0,05\mu\text{g/l}$  bis  $2\mu\text{g/l}$  und von  $1\mu\text{g/l}$  bis  $10\mu\text{g/l}$  erhalten. Das Verfahren kann auch bei höheren Konzentrationen der Einzelstoffe angewandt werden. Hierzu ist der erweiterte Kalibrierbereich mit einer ausreichenden Anzahl an Konzentrationspunkten (möglichst equidistant verteilt) auf Linearität zu überprüfen. Im Fall einer Detektion mittels ECD-Detektor muss insbesondere bei höheren Konzentrationen von einem erkennbar nicht-linearen Verhalten des Detektors ausgegangen werden. Aus den bei der Mehrpunktkalibrierung erhaltenen Wertepaaren kann in diesem Fall eine quadratische Bezugskurve erstellt werden.

## **2 Störungen**

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

Die Diazomethanolösung enthält immer Störsubstanzen. Daher ist auf eine schonende Herstellung von Diazomethan zu achten. Wichtig ist die Verwendung von sauberen Lösungsmitteln und möglichst frischem Diazald sowie eine schonend durchgeführte Destillation (Wasserbadtemperatur nicht  $> 60^\circ\text{C}$  bei Verwendung von Diethylether und nicht  $> 75^\circ\text{C}$  bei Verwendung von MTBE). Die Verwendung einer Vigreux-Kolonnen bei der Destillation der Diazomethanolösung (und die Einstellung eines hohen Rückflussverhältnisses) 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.

Zur Vermeidung von Störungen durch die Bildung unkontrollierbarer Reaktionsprodukte aus Matrixbestandteilen der Probe mit überschüssigem Diazomethan sollte die angegebene Reaktionszeit keinesfalls überschritten werden. Experimente konnten zeigen, dass häufig sogar erheblich kürzere Reaktionszeiten von 3 min völlig ausreichend sind. Nach der Reaktion sollte überschüssiges Diazomethan unverzüglich durch Abblasen der Probe entfernt werden. Im Arbeitskreis wurden zu diesem Thema umfangreiche Untersuchungen durchgeführt. Unmittelbar nach der Reaktion kann auch durch Zugabe von etwas Kieselgel überschüssiges Diazomethan entfernt werden. Diese Vorgehensweise kann jedoch allgemein nicht empfohlen werden, da die Gefahr besteht dass Kieselgelpartikel in das Einlasssystem des GC geraten können.

Blindwerte lassen sich bei dem beschriebenen Verfahren nicht vollständig vermeiden. Trotz sorgfältigem Arbeiten werden je nach verwendeten Chemikalien und Materialien (bzw. je nach deren Charge bzw. Vorbehandlung) ggf. Störsignale in den ECD- und MS-Chromatogrammen auftreten. Nachfolgend sind einige Quellen für Blindwerte aufgeführt. In der rechten Spalte sind Empfehlungen zur Vermeidung von Blindwerten gegeben, die jedoch nicht stets zu einer erkennbaren Verbesserung führen:

### Mögliche Ursache für Blindwerte:

- Verwendetes NaCl
- Injektorliner

### ggf. Abhilfe durch:

Ausglühen führt nicht generell zu einer Verbesserung; andere Charge verwenden häufig wechseln, möglichst keine Verwendung von Quarz- oder Glaswollefüllungen

Mögliche Ursache für Blindwerte:

- Verwendetes MTBE
- Verwendetes Diazald
- Signal für TCA wird auf der DB1 Säule oft gestört
- Verwendetes Blindwertwasser

ggf. Abhilfe durch:

Aufreinigen durch fraktioniertes Destillieren (führt jedoch nicht immer zu einer Verbesserung)  
kann durch Umkristallisieren gereinigt werden (ggf. nur wenig Einfluss).  
andere (ggf. zusätzliche) Trennsäule

Leitungswasser kann ggf. über A-Kohle filtriert werden oder durch käufliches Mineralwasser ersetzt werden. Gut geeignet ist z.B. Vittel. Ggf. kann auch abgekochtes und aufgesalztes Millipore-Wasser (MilliQ) verwendet werden.

Generelles:

- Bei DOC-Gehalten von oberhalb 30-50 mg/l (auch in Oberflächenwässern und Badewässern) können insbesondere im Retentionsbereich von TCA und Dalapon erhebliche Störungen auftreten.
- Ein Verzicht einer Extrakt Trocknung mit Trocknungsmitteln wie z.B. Natriumsulfat reduziert die Anzahl der Blindwertstörungen. Daher wird in der Norm auf die Beschreibung eines generellen Trocknungsschrittes verzichtet.
- Ein Clean-up Schritt mittels alkalischer Vorextraktion erbrachte keine Vorteile.
- In der Regel lassen sich die Störsignale durch die Verwendung der in Tabelle 2 der Norm aufgeführten Quantifizierungsmassen ausblenden.
- Systematisch auftretende Kontaminationen (aus Chemikalien, Lösungsmitteln, verwendeten Geräten) wurden nicht festgestellt.

Generell kann zur Herstellung von Diazomethan MTBE an Stelle von Diethylether empfohlen werden. Im Arbeitskreis wurden hierzu verschiedene Experimente durchgeführt, die zeigen konnten, dass bei Verwendung von MTBE vergleichsweise weniger Störungen auftraten. Im Arbeitskreis wurden auch Experimente mit gasförmigen Diazomethan durchgeführt (siehe nachfolgende Arbeitsanweisung). Die Ergebnisse sind vergleichbar zu denen, die mit etherischer Diazomethanlösung erhalten wurden. Eine grundsätzliche Verbesserung wurde mit diesem Verfahren jedoch nicht erreicht.

Im Arbeitskreis durchgeführte Versuche zur Reaktion mit gasförmigem Diazomethan:

Durchführung: Im 1 ml Messkolben werden 1 ml eines Gemisches der Halogenessigsäuren (in MTBE) vorgelegt. Anschließend wird etwa 3 bis 5 Sekunden mittels der unten beschriebenen Apparatur Diazomethangas eingeleitet. Nach der Reaktionszeit (3, 15 bzw. 30 min) wird die Lösung mit Stickstoff auf ca. 0,8 ml eingeeengt und mit MTBE zur Marke aufgefüllt. Gaschromatographische Vermessung (GC-ECD) gegen Methylesterderivate.

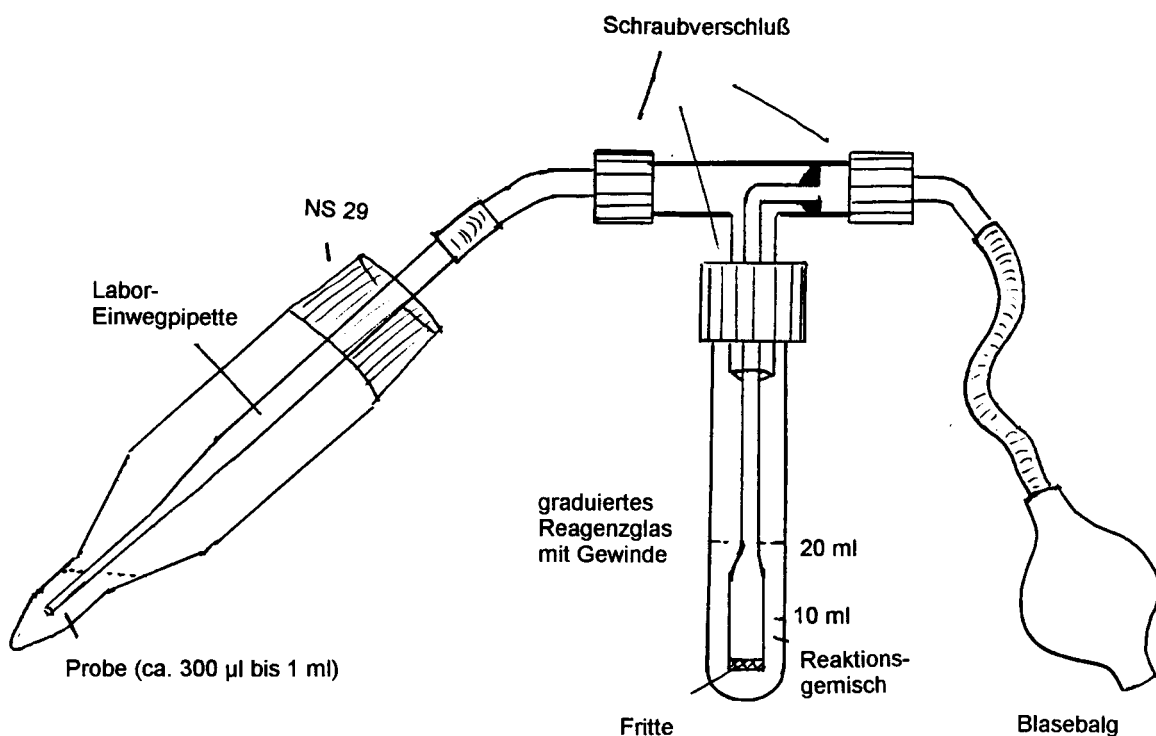
Zur Beschreibung der Diazomethanapparatur: siehe nachfolgende Skizze

**Prinzip:** In einem Reaktionsgefäß wird Diazomethan erzeugt. Das Diazomethangas wird mittels Luft aus dem Reaktionsgefäß ausgetrieben und direkt in die Vorlage (Probe) eingeleitet.

Im Reaktionsgefäß (siehe Skizze) werden 10 ml KOH (40 % ig) und 10 ml eines Gemisches aus Diethylether und Diethylglycolmonoethylether ( 1 : 1 ) durchmischt. Nach Zugabe einer Spatelspitze N-Methyl-N- nitroso-p-toluolsulfonamid (Diazald) wird die Apparatur zusammengeschraubt. Man beobachtet eine intensive Gelbfärbung. Es kann sofort mit der Methylierung begonnen werden. Meist genügt eine Einleitungszeit von ca. 3 - 5 Sekunden je Probe. Das Ende des Einleitungsprozesses kann an der bleibenden Gelbfärbung der Probe (für mindestens 3 Minuten) erkannt werden. Die Proben bleiben anschließend (für die Zeit der Reaktion) offen stehen.

Der oben beschriebene Ansatz reicht zur Methylierung von ca. 6 - 10 Proben. Der Ansatz ist verbraucht, wenn sich die Proben beim Einleiten nur noch langsam gelb färben. Durch Zugabe einer weiteren Spatelspitze Diazald können weitere Proben bearbeitet werden.

**Hinweis:** Aus Sicherheitsgründen (Explosionsgefahr von Diazomethan) sollte unbedingt nur im beschriebenen kleinen Maßstab verfahren werden. Die Reaktion sollte im Abzug durchgeführt werden und die Vorlage aus Sicherheitsgründen mittels Eisbad gekühlt werden.



#### Im Arbeitskreis durchgeführte Versuche zur Reaktion mit Methanol/Schwefelsäure:

Einzelne Teilnehmer führten auch Experimente zur Veresterung mittels Methanol/Schwefelsäure (analog des unter DIN 38 407-14 beschriebenen Verfahrens) durch. Es stellte sich jedoch heraus, dass insgesamt mit erheblich stärkeren Ergebnisstreunungen gerechnet werden muss. Darüber hinaus wurden zusätzliche



Blindwertprobleme beobachtet, so dass der Arbeitskreis ausschließlich das Diazomethanverfahren empfiehlt.

### **3 Chemikalien / Geräte**

- Die Diazomethanlösung enthält immer Störsubstanzen. Daher ist auf eine schonende Herstellung, vor allem durch Temperaturkontrolle des Heizbades für die Destillation zu achten. Frisch hergestelltes Diazomethan ist am blindwertärmsten. Bei Lagerung im Gefrierschrank nehmen die Blindwerte nach spätestens einem Monat – wie einige Labors feststellen konnten – deutlich zu. Nähere Einzelheiten zur Herstellung von Diazomethan sind im Kapitel 2 (unter Störungen) beschrieben.
- Diazald kann bei der Fa. Aldrich, Steinheim bezogen werden. Es gibt unterschiedlich reine Chargen; daher sollte jede Charge auf Blindwertbildung geprüft werden (siehe auch Kapitel 2, Störungen).
- 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).
- Bei Verwendung von Lösungsmitteln der Qualität „zur Rückstandsanalyse“ wurden keine das Verfahren störenden Blindwerte festgestellt.
- Zum Ansäuern der Wasserproben ist 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 7.17 und 7.18 der Norm zu bestimmen sind wurde nicht festgelegt und bleibt der Erfahrung des Anwenders überlassen. **Dennoch wurden vom Arbeitskreis zur Haltbarkeit einzelner Standards in verschiedenen Lösungsmitteln (MTBE und Diethylether) umfangreiche Untersuchungen durchgeführt**, deren Ergebnisse und graphische Auswertungen den Teilnehmern vorliegen.

Für die Durchführung der **Haltbarkeitsexperimente** wurden die Lösungen in Schraubdeckelgefäßen mit teflonbeschichtetem Septum dunkel **bei Raumtemperatur** aufbewahrt und innerhalb eines Zeitraums von 8 Monaten bis zu 31 mal analysiert. Die relativen Peakhöhen wurden in die entsprechenden Kontrollkarten eingetragen. In allen untersuchten Fällen zeigte sich, dass die Standardlösungen sogar bei Raumtemperatur über den gesamten Untersuchungszeitraum von mehr als 8 Monaten stabil blieben. Daher kann davon ausgegangen werden, dass bei einer regelmäßig durchgeführten Kontrolle der unter normgerechten Bedingungen im Dunkeln und gekühlt gelagerten Lösungen, diese in jedem Fall mehrere Monate stabil bleiben sollten.

- Verfügbarkeit von Standardreferenzmaterialien:

freie Säuren und Methylester sind u.a. bei Promochem (Wesel) oder Supelco (Deisenhofen) zu beziehen.

Interne Standards:

z.B.:  
2-Brompropionsäure  
3-Brompropionsäure  
2,3-Dibrompropionsäure

GC-Standards

z.B.:  
1,2,3-Trichlorpropan  
Decafluorobenzophenon  
<sup>4</sup>d-1,4-Dichlorbenzol  
1,3-Dichlorbutan

Im Arbeitskreis wurden eine große Zahl von unpolaren bis schwach polaren Trennphasen (DB 1, DB 5, DB 1701, DB-XLB u.a.) für die Gaschromatographie erfolgreich eingesetzt. Um Störsignale abzutrennen kann es jedoch notwendig sein, verschiedene GC-Säulen einzusetzen. Die klassische LHKW-Säule DB 624 hat sich nach Überprüfung durch verschiedene Teilnehmer als nicht geeignet herausgestellt. Aber auch eine Rtx-20, 30m, 0,32 mm ID, 0,25µm FD eignete sich aufgrund schlechter Trennleistung nicht.

- Verschiedene Typen von GC-Injektoren (split/splitless, PTV, KAS etc.) können eingesetzt 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**

### 4.1 Probenstabilität:

Eine Probenkonservierung durch Kühlung (+ 4 bis 6 °C) bei einer Lagerung im Dunkeln ist für die Zeit von bis zu 3 Tagen 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 der Matrix Trinkwasser 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 der Proben ist bei Verwendung von Methanol besonders gegeben. Wird als Lösungsvermittler MTBE verwendet, so können die aufgestockten Proben gekühlt mehrere Tage gelagert werden. Im Ringversuch wurde MTBE als Lösungsvermittler eingesetzt, da die Ergebnisse der Vorversuche sogar eine Haltbarkeit von 7 Tagen (einschließlich des simulierten Probenversands) bestätigten.

4.2 Extraktion:

- Zugabe von Salz bei der Extraktion

Es wurden in mehreren Labors umfangreiche Untersuchungen zur Ermittlung der optimalen Salzzugabe (NaCl und K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) durchgeführt. Hierzu wurden jeweils Salzkonzentrationen von 50, 100 und 170 g/l (Sättigung) eingestellt. Die Versuche wurden in ungechlortem Trinkwasser bei einer Standardkonzentration von 400 ng/l durchgeführt. Extrahiert wurde in 2 Fraktionen mit je 20 ml MTBE, die einzeln untersucht wurden. Die Ergebnisse zeigten, dass zur Erzielung optimaler Wiederfindungsraten eine NaCl-Zugabe von 100 g/l ausreicht. Mit Ausnahme von Monobromessigsäure konnten im zweiten Extrakt keine weiteren Halogenessigsäuren nachgewiesen werden. Die Erhöhung der Salzzugabe bis zur Sättigung führt zu keiner wesentlichen Steigerung der Wiederfindungsraten. Bei Sättigungsbedingungen - und insbesondere beim Vorliegen nicht gelöster Salzurückstände - können vielmehr in Abhängigkeit von der physikalisch-chemischen Beschaffenheit des jeweiligen Wassers Störungen durch höhere Ergebnisstreuungen auftreten.

- Im Rahmen der internen Vorversuche wurden verschiedene weitere organische Lösungsmittel für den Extraktionsschritt getestet. Hierbei stellte sich heraus, dass sich mittels MTBE die besten Arbeitsbedingungen bei hohen Extraktionsausbeuten erzielen ließen.

Weitere Lösungsmittel, die vom Arbeitskreis in internen Untersuchungen getestet wurden:

<u>Lösungsmittel:</u>	<u>Nachteil:</u>
Diethylether:	Hohe Wasserlöslichkeit; Extrakt läßt sich nur unzureichend trocknen. Es besteht die Gefahr, dass sich bei der Extraktaufkonzentrierung Wasser abscheidet.
Dibutylether	Als Extraktionsmittel ungeeignet, da die entsprechenden Extrakte sich aufgrund des hohen Siedepunktes von Dibutylether mittels gängiger Einrichtungen zur Extraktaufkonzentrierung (Rotationsverdampfer, Dünnschichtverdampfer, Abblasen mit Stickstoff) nicht einengen lassen.
Ethylacetat	TCA ist in Ethylacetat nicht stabil.

Isopropylether Die Untersuchungen eines Labors ergaben, dass bei Verwendung von Isopropylether mit besonders starken Blindwertproblemen zu rechnen ist.

- Ausschütteln / Ausrühren:

Es wurden im Arbeitskreis systematische Untersuchungen zur Effektivität unterschiedlicher Flüssig-flüssig-Extraktionstechniken durchgeführt. Hierbei stellte sich heraus, dass Rühren eine effizientere Extraktion als Ausschütteln ermöglicht. Daher genügen relativ kurze Rührzeiten (5 bis 10 min) und lediglich *ein* Extraktionsschritt, während beim Ausschütteln größere Lösungsmittelvolumina, längere Extraktionszeiten und eine zweistufige Extraktion erforderlich sind. Anmerkung: Zwei Laboratorien erreichten jedoch auch mit deutlich kürzeren Extraktionszeiten beim Ausschütteln im Scheidetrichter hohe – dem Rühren vergleichbare – Extraktionsausbeuten.

Darüber hinaus wurden Untersuchungen mit unterschiedlich geformten Rührstäben bei verschiedenen Rührzeiten durchgeführt. Besonders hohe Extraktionsausbeuten bei kurzen Extraktionszeiten wurden – wie ein Labor zeigen konnte - mit hantelförmig geformten Rührstäben erzielt, während kurze, dreieckig geformte oder ovale Rührstäbe bei gleicher Extraktionszeit zu deutlich geringeren Ausbeuten führten. Einzelheiten hierzu einschließlich statistischer Bewertungen liegen dem Arbeitskreis vor.

- Festphasenextraktion (SPE):

Im Arbeitskreis wurden von zwei Teilnehmern umfangreiche Untersuchungen zur Effizienz der Festphasenextraktion für diese Parametergruppe durchgeführt. Die Extraktionsausbeuten – insbesondere der mono- und dihalogenierten Verbindungen – waren jedoch nicht zufriedenstellend hoch, so dass der Arbeitskreis sich nach Auswertung der Unterlagen gegen diese Anreicherungstechnik entschied.

#### 4.3 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 9.2 der Norm / Anreicherung und Derivatisierung).

## **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 in mehreren Experimenten von mehreren Teilnehmern die folgenden beiden - in der Norm beschriebenen - Arbeitsweisen angewandt und Arbeitsbereiche meist zwischen 0,05 µg/l und 5,00 µg/l ausgewählt:

- Kalibrierung des Gaschromatographie-Bestimmungsschrittes,

- 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 in einem engen Konzentrationsbereich von nicht mehr als einer Dekade eine Justierung der Kalibrierfunktion in Form einer Zweipunktkalibrierung bei Vorkenntnis über die Probenmatrix 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. Zusätzlich wurde im Rahmen interner Vergleichsuntersuchungen das Gesamtverfahren erprobt.

- Die Wiederfindungsraten, die nach Aufarbeitung von gespikten Trink- und Grundwasserproben erhalten wurden, lagen zwischen 75 % (für die monohalogenierten Verbindungen) und 100 %.
- Es zeigte sich, dass die Derivatisierungsausbeute bei allen untersuchten Stoffen etwa 100 % beträgt. Einzelheiten zur Durchführung der Bestimmung der Derivatisierungsausbeute können am Beispiel der Ergebnisse eines Labors - stellvertretend für weitere Untersuchungen – aus der nachfolgenden Tabelle entnommen werden.

Durchführung: In einem 1 ml Maßkolben wurden 1 ml eines Gemisches der Halogenessigsäuren (in MTBE) vorgelegt. Die Konzentration der einzelnen Komponenten betrug ca. 0,5 µg/ml. Es wurden 100 µl Diazomethanlösung (in MTBE) hinzugefügt. Nach einer Reaktionszeit von 15 min wurde die Lösung mit Stickstoff auf ca. 0,8 ml eingengt und mit MTBE zur Marke aufgefüllt. Gaschromatographische Vermessung (GC-ECD) gegen die Methylsterderivate.

	Derivatisierungsausbeuten in % und Standardabweichung (SA) (n = 5 Messungen)						
	1. Best.	2. Best.	3. Best.	4. Best.	5. Best	MW	SA
<b>Monochloressigsäure</b>	100,4	100,5	107,0	104,6	105,5	<b>103,6</b>	3,00
<b>Monobromessigsäure</b>	99,4	100,9	102,9	101,8	102,9	<b>101,6</b>	1,45
<b>Dichloressigsäure</b>	95,3	94,7	100,5	97,7	98,4	<b>97,3</b>	2,36

<b>2-Brompropionsäure</b>	98,2	99,3	101,2	97,7	99,8	<b>99,2</b>	1,38
<b>Dalapon</b>	98,5	101,0	103,8	102,8	108,4	<b>102,9</b>	3,68
<b>Bromchloressigsäure</b>	104,3	102,3	103,8	103,3	102,2	<b>103,2</b>	0,92
<b>Trichloressigsäure</b>	101,9	101,4	99,3	102,2	104,3	<b>101,8</b>	1,79
<b>Dibromessigsäure</b>	98,9	98,6	97,4	98,4	101,3	<b>98,9</b>	1,44

## 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)

### 8.1 erster interner Ringversuch des Arbeitskreises im Oktober 1998

Als Matrix für den AK-internen Ringversuch wurde ein Tiefengrundwasser verwendet. Es wurden 2 Proben versandt, die verschiedene der Komponenten in unterschiedlichen Konzentrationsniveaus enthielten. In Probe 1 wurde das Verfahren für niedrige Konzentrationen geprüft, während die Konzentrationen der Einzelstoffe in Probe 2 durchschnittlich höher lagen. Im einzelnen:

Probe 1      niedrigstes Niveau: 0,2 µg/l (Dalapon und TCA: 0,1 µg/l)  
                   Höchstes Niveau: 3,0 µg/l

Probe 1      niedrigstes Niveau: 2,0 µg/l  
                   Höchstes Niveau: 20,0 µg/l

Von jeder Probe sollten 4 Bestimmungen möglichst nach beiden Verfahren (ECD und MS) durchgeführt werden. Zur Kalibrierung wurde ein Standardgemisch der Säuren mit bekannter Konzentration mitversandt, mit dem eine Mehrpunktkalibrierung über das Gesamtverfahren durchzuführen war. Zum Zeitpunkt des internen Ringversuchs lagen noch nicht alle Vorversuche zur Haltbarkeit gespikter Modellwasserproben vor. Daher wurde lediglich eine Probe (die höher konzentrierte) vom Ringversuchsausrichter dotiert, während die zweite Probe jeweils vom Teilnehmer mittels einer mitgelieferten Spikelösung zu dotieren war. In späteren Untersuchungen konnte bestätigt werden, dass die Haltbarkeit gespikter (ungechlorter) Trinkwasserproben im Dunklen bei ca. 4 °C über eine Zeit von mehr als 7

Tagen gegeben ist (zur Verwendung des Lösungsvermittlers: siehe Punkt 8.2). Am Ringversuch haben sich 9 Laboratorien beteiligt. Die meisten Teilnehmer setzten beide Verfahren (ECD und MS) ein. 2 Labore führten nur das ECD-, 1 Labor nur das MS-Verfahren durch. Ein wichtiges Ergebnis des insgesamt recht gut ausgefallenen Ringversuchs ist die Feststellung, dass beide Verfahren (sowohl ECD als auch MS) zu untereinander vergleichbaren und zufällig verteilten Messwerten führen. Daher konnten bei der Auswertung sogar alle Ergebnisse gemeinsam ausgewertet werden und eine erheblich größere Datenbasis für die statistische Bewertung erhalten werden. Die Ergebnisse der statistischen Auswertung sind in der nachfolgenden Tabelle zum AK-internen Ringversuch zusammengefasst.

AK-interne Vergleichsuntersuchung TCA, Dalapon und  
ausgewählte Halogenessigsäuren

Probe	Substanz	L	N	NAP	$\bar{X}$	$\frac{Y}{M_{\text{theor}}}$	WFR	SR	VR(%)	SI	VI(%)
Probe 1	Bromchloressigsäure	14	55	8.33	1.72	1.81	95.18	0.306	17.74	0.200	11.63
Probe 1	Dalapon	14	55	8.33	1.79	1.81	98.84	0.325	18.14	0.157	8.78
Probe 1	Dibromessigsäure	14	56	6.67	0.90	0.90	100.46	0.166	18.36	0.100	11.03
Probe 1	Dichloressigsäure	14	55	8.33	2.67	2.71	98.52	0.453	16.97	0.180	6.73
Probe 1	Monobromessigsäure	15	60	0.00	1.50	1.81	82.88	0.307	20.49	0.114	7.62
Probe 1	Monochloressigsäure	13	52	7.14	1.89	2.71	69.69	0.461	24.42	0.246	13.03
Probe 1	Trichloressigsäure	14	55	8.33	0.98	0.90	108.55	0.278	28.49	0.156	15.95
Probe 2	Bromchloressigsäure	14	54	0.00	0.23	0.25	93.08	0.090	38.75	0.030	13.04
Probe 2	Dalapon	14	54	6.90	0.25	0.25	99.70	0.114	45.65	0.055	22.02
Probe 2	Dibromessigsäure	14	54	5.26	0.11	0.13	87.38	0.038	33.84	0.022	18.99
Probe 2	Dichloressigsäure	15	56	3.45	0.30	0.38	79.28	0.100	33.23	0.029	9.75
Probe 2	Monobromessigsäure	14	54	0.00	0.23	0.25	90.15	0.069	30.64	0.031	13.75
Probe 2	Monochloressigsäure	12	44	8.33	0.31	0.38	80.50	0.101	33.01	0.063	20.72
Probe 2	Trichloressigsäure	13	51	5.56	0.13	0.13	96.23	0.026	20.81	0.021	16.97

L	Anzahl der Laboratorien nach Ausreissereliminierung
N	Anzahl der Analyseergebnisse nach Ausreissereliminierung
NAP	Ausreisseranteil in %
$\frac{Y}{M_{\text{theor}}}$	Sollwert
WFR	Gesamtwert aller ausreisserfreien Analysenwerte im Ringversuch
SR	Wiederfindungsrate in %
VR	Vergleichsstandardabweichung
SI	Vergleichsvariationskoeffizient in %
VI	Wiederholstandardabweichung
	Wiederholvariationskoeffizient in %



## 8.2 abschließender (externer) Ringversuch auf der Grundlage des Normentwurfs DIN 38 407-25

Zum externen Ringversuch haben sich 18 Laboratorien angemeldet. Der Ringversuch wurde im April 2000 durchgeführt. 3 Teilnehmer haben keine Ergebnisse abgegeben. 1 Teilnehmer hat nicht nach den Vorgaben des Entwurfs gearbeitet. In die Auswertung gelangten 14 Labors. Von den 14 Labors waren 7 extern und somit nicht in die Vorversuche und Besprechungen des Arbeitskreises einbezogen worden. Diesen Labors diente als alleinige Information der Normentwurf. Zu untersuchen war:

- Probe 1: ein dotiertes Trinkwasser (4 Wiederholmessungen mit GC-MS und GC-ECD),
- Probe 2: ein dotiertes Grundwasser (4 Wiederholmessungen mit GC-MS und GC-ECD) sowie
- Probe 3: eine Standardlösung der unmethylierten Säuren gelöst in MTBE, die nach einer mitgelieferten Arbeitsvorschrift mit Diazomethan behandelt und mittels GC-MS und GC-ECD zu vermessen war (4 Wiederholmessungen). Nachfolgend die Arbeitsvorschrift:

Auszug aus dem Anschreiben (Probenbegleitunterlagen) an die Ringversuchsteilnehmer:

... Probe 3 enthält ein Gemisch verschiedener unmethylierter Halogenessigsäuren einschließlich Dalapon gelöst in MTBE. Der Gehalt der Komponenten ist zu bestimmen und in **Ergebnisblatt 3** einzutragen. **Vor** der gaschromatographischen **Analyse** (GC-MS und GC-ECD) 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 7.19** (Normentwurf). Die Probe muss nach der Zugabe erkennbar gelb gefärbt sein.
- Den Kolben mit Stopfen verschließen und etwa 15 min im Dunkeln aufbewahren.
- Nach Ablauf der Reaktionszeit die Lösung mit Stickstoff auf ein Volumen nicht kleiner als 0,8 ml (z.B. bis unterhalb des Eichstrichs) einengen.
- Die Probe mit MTBE bis zur Marke auffüllen.
- Gaschromatographisches Vermessen (GC-MS und GC-ECD) der Probe nach **Abschnitt 9.3** (Normentwurf)

Die Ringversuchsproben 1 und 2 enthielten je Liter Probenwasser 200 µl MTBE als Lösungsvermittler. Die folgenden Angaben über die zu erwartenden Konzentrationen wurden den Teilnehmern am Ringversuch gemacht (Auszug aus dem Begleitschreiben an die Ringversuchsteilnehmer):

- **Probe 1** (dotiertes Trinkwasser) **und Probe 2** (dotiertes Grundwasser):  
Im Trinkwasser (Probe 1) werden die Konzentrationen der Einzelstoffe  $\leq 1 \mu\text{g/l}$  liegen, im Grundwasser (Probe 2)  $\leq 3 \mu\text{g/l}$ . Aufgrund des Grenzwertes der Trinkwasserverordnung für Dalapon und TCA (jeweils  $0,1 \mu\text{g/l}$ ) sollen im Trinkwasser für diese beiden Stoffe entsprechend niedrige Konzentrationen (ca.  $0,05$  bis  $0,10 \mu\text{g/l}$ ) abgeprüft werden. Die

Konzentrationen der übrigen Halogenessigsäuren werden jedoch nicht unter 0,5 µg/l liegen.

- **Probe 3** (Standardgemisch der Säuren):  
Die absolute Konzentration der Säuren in der Standardlösung wird im Bereich von **unterhalb der Bestimmungsgrenze bis maximal 0,6 µg/ml** zu erwarten sein.

In 11 Labors wurde die GC/MS-Technik eingesetzt, in 9 die GC/ECD-Technik, d.h. bei 6 Labors wurden beide Detektionsmethoden angewendet. Alle Teilnehmer haben eine Kalibrierung über das Gesamtverfahren durchgeführt. Bis auf ein Labor, das sich für die externe Kalibrierung entschieden hat (ESTD), haben alle Teilnehmer mit einem internen Standard (ISTD) über das Gesamtverfahren gearbeitet. Hierbei wurden vor allem die Verbindungen 2-Brompropionsäure (4x), 3-Brompropionsäure (1x) und 2,3-Dibrompropionsäure (5x) eingesetzt. Zusätzlich wurden verschiedene GC-Standards (z.B.: 1,2,3-Trichlorpropan, Decafluorobenzophenon und <sup>4</sup>d-1,4-Dichlorbenzol) eingesetzt. 8 Labors lösten das Diazomethan in Diethylether, 6 in MTBE. 8 Labors schüttelten bei der Extraktion, 6 rührten.

Jeder Ringversuchsteilnehmer hat seine Ergebnisse zusammen mit detaillierten Angaben zu allen Schritten der Probenaufbereitung ( z.B. Extraktion, Elution, Derivatisierung etc), Chromatographie/Spektroskopie (GC-MS und/oder GC-ECD) sowie Kalibrierung (siehe Ergebniserfassungsbogen in der Anlage des Validierungspapiers) eingereicht. Darüber hinaus wurden von jedem Teilnehmer Musterchromatogramme von jeder der drei untersuchten Proben zur Verfügung gestellt.

Die Ergebnisse des GC/MS- und GC/ECD-Verfahrens wurden gemeinsam einer statistischen Auswertung unterzogen, da für eine separate Auswertung beider Detektionstechniken nach Eliminierung der Ausreißer nicht für alle Substanzen genügend Datensätze zur Verfügung standen. Dennoch wurde zusätzlich eine getrennte Auswertung vorgenommen, um ggf. tendentielle Unterschiede zwischen den beiden Techniken besser erkennen zu können. Die Ergebnisse der Einzelauswertung liegen dem Arbeitskreis vor.

Das Ergebnis des externen Ringversuchs wurde vom Arbeitskreis insgesamt positiv bewertet und dies, insbesondere auch vor dem Hintergrund der Teilnahme einer großen Anzahl externer Laboratorien ohne einschlägige Erfahrung mit dem Normverfahren. Bei den monohalogenierten Verbindungen wurden größere Ergebnisstreuungen (VR > 40) und zum Teil erkennbar erniedrigte Wiederfindungsraten beobachtet. Dies kann nach Auffassung des Arbeitskreises vor allem auf eine Zersetzung der Komponenten in der Probe zurückgeführt werden. Die beiden PBSM Dalapon und TCA lassen sich - wie der Ringversuch zeigen konnte - hinreichend empfindlich bestimmen, um den Grenzwert der gültigen Trinkwasserverordnung von 0,1 µg/l sicher zu überwachen. Im unteren Anwendungsbereich des Verfahrens wurde bei Dalapon jedoch ebenfalls ein erhöhter Vergleichsvariationskoeffizient erhalten.

Die Ergebnisse der statistischen Auswertung sind zusammen mit den Verfahrenskennwerten (Soll- und Istwerte, Wiederfindungsraten, Vergleichs- und Wiederholvariationskoeffizient, Ausreißer, Bestimmungsgrenze etc.) in der folgenden Tabelle wiedergegeben.

## Ergebnisse des Ringversuchs zu DIN 38407 Teil 25 Halogenessigsäuren, Dalapon und ECA

Gesamtauswertung (alle Massenkonzentrationen in µg/l)

Probe	Substanz	L	N	NAP [%]	$\bar{x}$	$x_{\text{Soll}}$	WFR [%]	SR	VR [%]	SI	VI [%]
1 dotiertes Trink- wasser	Bromchloressigsäure	19	74	0,0	0,673	0,66	102,0	0,1558	23,1	0,0658	9,8
	Dalapon	17	66	0,0	0,116	0,10	115,5	0,0475	41,1	0,0211	18,2
	Dibromessigsäure	19	74	0,0	0,547	0,56	97,6	0,1314	24,0	0,0579	10,6
	Dichloressigsäure	18	70	5,4	0,582	0,58	100,3	0,1177	20,2	0,0562	9,7
	Monobromessigsäure	17	66	0,0	0,451	0,67	67,3	0,2013	44,6	0,0419	9,3
	Monochloressigsäure	11	42	22,2	0,470	0,66	71,2	0,2297	48,9	0,0579	12,3
	Trichloressigsäuren	11	43	27,1	0,069	0,05	137,9	0,0230	33,3	0,0119	17,3
2 dotiertes Grund- wasser	Bromchloressigsäure	17	65	7,1	2,03	2,01	100,9	0,434	21,4	0,130	6,4
	Dalapon	15	58	17,1	1,99	2,01	98,8	0,302	15,2	0,081	4,1
	Dibromessigsäure	18	70	0,0	1,13	1,00	113,2	0,251	22,2	0,103	9,1
	Dichloressigsäure	16	62	11,4	2,86	3,01	95,1	0,535	18,7	0,172	6,0
	Monobromessigsäure	18	70	0,0	1,55	2,01	77,1	0,647	41,8	0,156	10,1
	Monochloressigsäure	16	60	0,0	2,32	3,01	77,2	0,918	39,5	0,241	10,4
	Trichloressigsäuren	15	58	0,0	1,14	1,00	113,7	0,264	23,2	0,121	10,6
3 unmethy- liertes Standard- gemisch	Bromchloressigsäure	17	68	15,0	0,416	0,42	99,0	0,0562	13,5	0,0177	4,3
	Dalapon	17	68	15,0	0,206	0,20	103,2	0,0294	14,2	0,0100	4,9
	Dibromessigsäure	15	60	25,0	0,292	0,30	97,3	0,0344	11,8	0,0119	4,1
	Dichloressigsäure	19	76	5,0	0,456	0,47	97,1	0,0817	17,9	0,0250	5,5
	Monobromessigsäure	18	72	10,0	0,412	0,43	95,7	0,0682	16,6	0,0187	4,5
	Monochloressigsäure	17	68	10,5	0,522	0,50	104,4	0,1149	22,0	0,0277	5,3
	Trichloressigsäuren	18	72	10,0	0,095	0,10	94,5	0,0216	22,8	0,0071	7,5

L Anzahl der Laboratorien nach Ausreißereliminierung  
N Anzahl der Analyseergebnisse nach Ausreißereliminierung  
NAP Ausreißeranteil in Prozent  
 $\bar{x}$  Gesamtmittelwert aller ausreißerfreien Analysenwerte  
 $x_{\text{Soll}}$  Sollwert  
WFR Wiederfindungsrate in %  
SR Vergleichsstandardabweichung  
VR Vergleichsvariationskoeffizient in %  
SI Wiederholstandardabweichung  
VI Wiederholvariationskoeffizient in %

## Ergebnisse des Ringversuchs zu DIN 38407 Teil 25 Halogenessigsäuren, Dalapon und TCA

nur GC-MS (alle Massenkonzentrationen in µg/l)

Probe	Substanz	L	N	NAP [%]	$\bar{x}$	$x_{\text{Soll}}$	WFR [%]	SR	VR [%]	SI	VI [%]
1 dotiertes Trink- wasser	Bromchloressigsäure	10	39	0,0	0,622	0,66	94,2	0,1422	22,9	0,0845	10,4
	Dalapon	5	19	51,3	0,088	0,10	98,3	0,0059	6,0	0,0057	5,8
	Dibromessigsäure	8	30	23,1	0,504	0,56	90,0	0,0653	13,0	0,0537	10,7
	Dichloressigsäure	9	35	10,3	0,562	0,58	97,0	0,1073	19,1	0,0550	9,8
	Monobromessigsäure	8	31	0,0	0,367	0,67	54,7	0,1867	50,9	0,0252	6,9
	Monochloressigsäure	8	31	0,0	0,412	0,66	62,5	0,2312	56,0	0,0599	14,5
	Trichloressigsäuren	6	23	34,3	0,062	0,05	124,5	0,0154	24,8	0,0092	14,8
	Bromchloressigsäure	8	31	11,4	1,90	2,01	94,8	0,288	15,1	0,130	6,8
	Dalapon	8	31	11,4	2,01	2,01	100,2	0,196	9,7	0,106	5,3
2 dotiertes Grund- wasser	Dibromessigsäure	7	28	20,0	1,01	1,00	100,7	0,095	9,4	0,093	9,2
	Dichloressigsäure	8	31	11,4	3,03	3,01	100,7	0,385	12,7	0,190	6,3
	Monobromessigsäure	9	35	0,0	1,35	2,01	66,9	0,511	38,0	0,194	14,4
	Monochloressigsäure	8	31	0,0	1,98	3,01	65,8	0,882	44,6	0,230	11,6
	Trichloressigsäuren	7	27	12,9	1,15	1,00	114,9	0,161	14,0	0,080	7,0
	Bromchloressigsäure	10	40	9,1	0,426	0,42	101,5	0,0645	15,1	0,0191	4,5
3 unmethy- liertes Standard- gemisch	Dalapon	10	40	9,1	0,208	0,20	104,2	0,0345	16,5	0,0111	5,3
	Dibromessigsäure	7	27	38,6	0,280	0,30	93,4	0,0214	7,7	0,0108	3,9
	Dichloressigsäure	11	44	0,0	0,454	0,47	96,6	0,0753	16,6	0,0278	6,1
	Monobromessigsäure	11	44	0,0	0,407	0,43	94,8	0,0734	18,0	0,0203	5,0
	Monochloressigsäure	11	44	0,0	0,502	0,50	100,3	0,1152	23,0	0,0289	5,8
	Trichloressigsäuren	10	40	9,1	0,097	0,10	96,7	0,0236	24,4	0,0056	5,8

L Anzahl der Laboratorien nach Ausreißereliminierung  
 N Anzahl der Analyseergebnisse nach Ausreißereliminierung  
 NAP Ausreißeranteil in Prozent  
 $\bar{x}$  Gesamtmittelwert aller ausreißerfreien Analysenwerte  
 $x_{\text{Soll}}$  Sollwert  
 WFR Wiederfindungsrate in %  
 SR Vergleichsstandardabweichung  
 VR Vergleichsvariationskoeffizient in %  
 SI Wiederholstandardabweichung  
 VI Wiederholvariationskoeffizient in %

## Ergebnisse des Ringversuchs zu DIN 38407 Teil 25 Halogenessigsäuren, Dalapon und TCA

nur GC-ECD (alle Massenkonzentrationen in µg/l)

Probe	Substanz	L	N	NAP [%]	$\bar{x}$	$x_{\text{soll}}$	WFR [%]	SR	VR [%]	SI	VI [%]
1 dotiertes Trink- wasser	Bromchloressigsäure	9	35	0,0	0,731	0,66	110,7	0,1562	21,4	0,0672	9,2
	Dalapon	7	27	0,0	0,116	0,10	116,0	0,0365	31,5	0,0221	19,0
	Dibromessigsäure	9	35	0,0	0,582	0,56	104,0	0,1225	21,0	0,0626	10,8
	Dichloressigsäure	9	35	0,0	0,602	0,58	103,7	0,1295	21,5	0,0573	9,5
	Monobromessigsäure	9	35	0,0	0,526	0,67	78,4	0,1924	36,6	0,0525	10,0
	Monochloressigsäure	5	19	17,4	0,736	0,66	111,5	0,3571	48,5	0,1462	19,9
2 dotiertes Grund- wasser	Trichloressigsäuren	5	20	16,7	0,085	0,05	169,4	0,0238	28,1	0,0242	28,6
	Bromchloressigsäure	9	34	2,9	2,14	2,01	106,4	0,526	24,6	0,130	6,1
	Dalapon	8	31	11,4	1,97	2,01	98,0	0,384	19,5	0,081	4,1
	Dibromessigsäure	9	35	0,0	1,24	1,00	123,7	0,259	20,9	0,113	9,1
	Dichloressigsäure	8	31	11,4	2,70	3,01	89,6	0,631	23,4	0,153	5,7
	Monobromessigsäure	9	35	0,0	1,75	2,01	87,3	0,730	41,6	0,105	6,0
3 unmethy- liertes Standard- gemisch	Monochloressigsäure	8	29	0,0	2,69	3,01	89,3	0,856	31,9	0,252	9,4
	Trichloressigsäuren	7	27	0,0	1,16	1,00	115,6	0,348	30,1	0,123	10,7
	Bromchloressigsäure	5	20	44,4	0,413	0,42	98,3	0,0175	4,2	0,0071	1,7
	Dalapon	9	36	0,0	0,206	0,20	102,9	0,0387	18,8	0,0170	8,2
	Dibromessigsäure	6	23	36,1	0,305	0,30	101,6	0,0201	6,6	0,0067	2,2
	Dichloressigsäure	6	24	33,3	0,451	0,47	96,0	0,0349	7,7	0,0227	5,0
Standard- gemisch	Monobromessigsäure	6	24	33,3	0,421	0,43	97,9	0,0686	16,3	0,0105	2,5
	Monochloressigsäure	6	24	25,0	0,560	0,50	112,0	0,1138	20,3	0,0253	4,5
	Trichloressigsäuren	5	20	44,4	0,089	0,1	88,5	0,0078	8,8	0,0024	2,7

L Anzahl der Laboratorien nach Ausreißereliminierung

N Anzahl der Analyseergebnisse nach Ausreißereliminierung

NAP Ausreißeranteil in Prozent

 $\bar{x}$  Gesamtmittelwert aller ausreißerfreien Analysenwerte $x_{\text{soll}}$  Sollwert

WFR Wiederfindungsrate in %

SR Vergleichsstandardabweichung

VR Vergleichsvariationskoeffizient in %

SI Wiederholstandardabweichung

VI Wiederholvariationskoeffizient in %

####

**Anlage**

bitte zurücksenden an:

bei Rückfragen:

Tel.: 0208/40303-220

Fax.: 0208/40303-80

Herrn  
Dr. F. Werres  
IWW / Rheinisch-Westfälisches Institut für  
Wasser Beratungs-und Entwicklungs GmbH  
Moritzstraße 26

D-45476 Mülheim an der Ruhr

**Ergebniserfassungsbogen:**

**Bestimmung von Dalapon, Trichloressigsäure und ausgewählten weiteren  
Halogenessigsäuren mittels Gaschromatographie (GC-ECD und/oder GC-MS)  
nach Flüssig-Flüssig-Extraktion und Derivatisierung**

**nach Normentwurf 38 407-25**

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: .....

---

### Extraktion

#### 1) Extraktion durch Rühren mit Magnetrührer und Mikroseparator

ja , nein

Extraktionsdauer: ..... min.

oder

#### 2) Extraktion durch Ausschütteln im Scheidetrichter

a , nein

Anmerkungen: .....

---

**Anreicherung (Aufkonzentrieren des Extraktes)**

Apparatur / Bedingungen: Rotationsverdampfer  
Bedingungen: .....  
.....

N<sub>2</sub>-Abblasvorrichtung  
Bedingungen: .....  
.....

Sonstige:  
Bedingungen: .....  
.....

Extrakt vor der Derivatisierung eingeengt bis auf etwa ..... ml  
ggf. weitere Behandlung der Probenlösung: .....  
.....

**Derivatisierung:**Zugabe von Diazomethanlösung nach **Punkt 7.19** gelöst in: **a) Diethylether****oder b) MTBE**

Zugabevolumen ..... µl

Zeit für die Derivatisierung: ..... min

Entfernen von überschüssigem Diazomethan nach der Reaktion durch Abblasen der Probe mit N<sub>2</sub>:

ja , auf ca. .... ml

nein

Auffüllen mit MTBE: ja auf ..... ml

nein

Sonstige Vorgehensweise (z.B.: clean-up etc.) .....  
.....



**Blindwerte:**

Blindwert der Probenaufbereitung geprüft: ja , nein

Blindwerte vorhanden: ja , nein

Störungen: ja .....

.....

.....

.....

nein

**Gaschromatographie und Massenspektroskopie (GC-MS): ja , nein**

**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: .....

.....

.....

.....

**Massenspektrometer:** Hersteller / Typ: .....

.....

ggf. weitere Spezifikationen: .....

.....

Massenauftrennung: Sektorfeld

Quadrupol

Ion Trap

Ionisierung: EI , positiv/negativ: .....

CI , Reaktandgas: .....

Meßmodus: (z.B. SIM, Full scan) .....

zur Quantifizierung ausgewählte Ionen:

Bromchloressigsäure .....

Dalapon .....

Dibromessigsäure .....

Dichloressigsäure .....

Monobromessigsäure .....

Monochloressigsäure .....

Trichloressigsäure (TCA) .....

Interner Standard (ISTD) – optional .....

GC-MS-Kopplung: direkt

open split

Sonstiges: .....

.....

.....

**Gaschromatographie und ECD-Detektion (GC-ECD):** ja , nein

**Gaschromatograph** (nur ausfüllen, wenn abweichend von GC-MS-System):

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: .....  $\mu\text{m}$

Länge der Säule: ..... m

Innendurchmesser: ..... mm

Temperaturprogramm des Ofens: .....

.....

.....

.....

**ECD:** Hersteller / Typ: .....

Temperatur .....  $^{\circ}\text{C}$

ggf. weitere Spezifikationen: .....

### **Auswertung:**

**GC-MS:** Kalibrierung über das Gesamtverfahren:

Kalibrierung mit externem Standard

Kalibrierung mit internem Standard

Kalibrierbereich: von ..... bis .....  $\mu\text{g/l}$

Kalibrierpunkte: .....

Bezugsfunktion: linear ja , nein

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

.....

.....

Meßwert: Peakfläche

Peakhöhe

**GC-ECD**: 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:**

Labor Nr.:

Ergebnisse bitte in  $\mu\text{g/l}$  (Bitte **eine** Nachkommastelle **mehr** angeben, als unter Punkt 12 des Normentwurfs verlangt wird)

<b>Probe 1: dotiertes Trinkwasser</b>				
<b>Bezeichnung</b>	<b>GC-MS-Verfahren</b>			
	<b>1. Best. (<math>\mu\text{g/l}</math>)</b>	<b>2. Best. (<math>\mu\text{g/l}</math>)</b>	<b>3. Best. (<math>\mu\text{g/l}</math>)</b>	<b>4. Best. (<math>\mu\text{g/l}</math>)</b>
<b>Bromchloressigsäure</b>				
<b>Dalapon</b>				
<b>Dibromessigsäure</b>				
<b>Dichloressigsäure</b>				
<b>Monobromessigsäure</b>				
<b>Monochloressigsäure</b>				
<b>Trichloressigsäure (TCA)</b>				

<b>Bezeichnung</b>	<b>GC-ECD-Verfahren</b>			
	<b>1. Best. (<math>\mu\text{g/l}</math>)</b>	<b>2. Best. (<math>\mu\text{g/l}</math>)</b>	<b>3. Best. (<math>\mu\text{g/l}</math>)</b>	<b>4. Best. (<math>\mu\text{g/l}</math>)</b>
<b>Bromchloressigsäure</b>				
<b>Dalapon</b>				
<b>Dibromessigsäure</b>				
<b>Dichloressigsäure</b>				
<b>Monobromessigsäure</b>				
<b>Monochloressigsäure</b>				
<b>Trichloressigsäure (TCA)</b>				

Name des Labors: .....

..... Unterschrift: .....

**Anlage: Chromatogramm(e) der Probe 1 mit eingezeichneter Integrationslinie**

**ERGEBNISBLATT 2:**

Labor Nr.:

Ergebnisse bitte in  $\mu\text{g/l}$  (Bitte **eine** Nachkommastelle **mehr** angeben, als unter Punkt 12 des Normentwurfs verlangt wird)

<b>Probe 2: dotiertes Grundwasser</b>				
<b>Bezeichnung</b>	<b>GC-MS-Verfahren</b>			
	<b>1. Best. (<math>\mu\text{g/l}</math>)</b>	<b>2. Best. (<math>\mu\text{g/l}</math>)</b>	<b>3. Best. (<math>\mu\text{g/l}</math>)</b>	<b>4. Best. (<math>\mu\text{g/l}</math>)</b>
<b>Bromchloressigsäure</b>				
<b>Dalapon</b>				
<b>Dibromessigsäure</b>				
<b>Dichloressigsäure</b>				
<b>Monobromessigsäure</b>				
<b>Monochloressigsäure</b>				
<b>Trichloressigsäure (TCA)</b>				

<b>Bezeichnung</b>	<b>GC-ECD-Verfahren</b>			
	<b>1. Best. (<math>\mu\text{g/l}</math>)</b>	<b>2. Best. (<math>\mu\text{g/l}</math>)</b>	<b>3. Best. (<math>\mu\text{g/l}</math>)</b>	<b>4. Best. (<math>\mu\text{g/l}</math>)</b>
<b>Bromchloressigsäure</b>				
<b>Dalapon</b>				
<b>Dibromessigsäure</b>				
<b>Dichloressigsäure</b>				
<b>Monobromessigsäure</b>				
<b>Monochloressigsäure</b>				
<b>Trichloressigsäure (TCA)</b>				

Name des Labors: .....

..... Unterschrift: .....

**Anlage: Chromatogramm(e) der Probe 2 mit eingezeichneter Integrationslinie**



**ERGEBNISBLATT 3:**

Labor Nr.:

Ergebnisse bitte in  $\mu\text{g/ml}$  (Bitte das Ergebnis mit drei signifikanten Nachkommastellen angeben)

<b>Probe 3: Standardgemisch</b>				
<b>Bezeichnung</b>	<b>GC-MS-Verfahren</b>			
	<b>1. Best. (<math>\mu\text{g/ml}</math>)</b>	<b>2. Best. (<math>\mu\text{g/ml}</math>)</b>	<b>3. Best. (<math>\mu\text{g/ml}</math>)</b>	<b>4. Best. (<math>\mu\text{g/ml}</math>)</b>
<b>Bromchloressigsäure</b>				
<b>Dalapon</b>				
<b>Dibromessigsäure</b>				
<b>Dichloressigsäure</b>				
<b>Monobromessigsäure</b>				
<b>Monochloressigsäure</b>				
<b>Trichloressigsäure (TCA)</b>				

<b>Bezeichnung</b>	<b>GC-ECD-Verfahren</b>			
	<b>1. Best. (<math>\mu\text{g/ml}</math>)</b>	<b>2. Best. (<math>\mu\text{g/ml}</math>)</b>	<b>3. Best. (<math>\mu\text{g/ml}</math>)</b>	<b>4. Best. (<math>\mu\text{g/ml}</math>)</b>
<b>Bromchloressigsäure</b>				
<b>Dalapon</b>				
<b>Dibromessigsäure</b>				
<b>Dichloressigsäure</b>				
<b>Monobromessigsäure</b>				
<b>Monochloressigsäure</b>				
<b>Trichloressigsäure (TCA)</b>				

Name des Labors: .....

..... Unterschrift: .....

**Anlage: Chromatogramm(e) der Probe 3 mit eingezeichneter Integrationslinie**