

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung

**Gemeinsame erfaßbare Stoffgruppen (Gruppe F)**Teil 14: Bestimmung von Phenoxyalkancarbonsäuren mittels  
Gaschromatographie und massenspektrometrischer Detektion nach  
Fest-Flüssig-Extraktion und Derivatisierung (F 14)**DIN****38407-14**

ICS 13.060.40

Deskriptoren: Einheitsverfahren, Wasser, Abwasser, Gehaltsbestimmung, Phenoxyalkancarbonsäure

German standard methods for the examination of water, waste water, and sludge — Jointly determinable substances (group F) — Part 14: Determination of phenoxyalkyl carbonic acids by gas chromatography and mass-spectrometric detection after solid-liquid-extraction and derivatization (F 14)

Méthodes normalisées allemandes pour l'analyse des eaux, des eaux résiduaires et des boues — Substances déterminables ensemble (groupe F) — Partie 14: Dosage des acides phenoxyalcaniques avec la chromatographie gazeuse et détection par spectrométrie de masse après extraction solide-liquide et derivatisation (F 14)

Diese Norm wurde gemeinsam mit der Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker aufgestellt (siehe Erläuterungen).

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

Bei Anwendung der Norm ist im Einzelfall je nach Aufgabenstellung zu prüfen, ob und inwieweit die Festlegung von zusätzlichen Randbedingungen erforderlich ist.

## 1 Allgemeine Angaben

Zur Bestimmung von Phenoxyalkancarbonsäuren stehen verschiedene Verfahren zur Verfügung [1], [2], [3], [4], [5].

In dieser Norm wird ein gaschromatographisch/massenspektrometrisches Verfahren zur Bestimmung von Phenoxyalkancarbonsäuren nach Fest-Flüssig-Extraktion und Derivatisierung beschrieben.

## 2 Anwendungsbereich

Das beschriebene Verfahren ist geeignet zur Bestimmung von gelösten Phenoxyalkancarbonsäuren in Grund- und Trinkwasser in Massenkonzentrationen > 50 ng/l (Beispiele siehe Tabelle 1).

Die Anwendbarkeit des Verfahrens auf weitere, in Tabelle 1 nicht genannte Verbindungen ist nicht ausgeschlossen, die Anwendbarkeit muß jedoch im Einzelfall geprüft werden.

Bei der Analytik anderer Wässer (z. B. Oberflächenwasser) können Störungen auftreten.

Bei Verdacht auf Vorliegen von Phenoxyalkancarbonsäureestern muß der Extraktion mit RP-C18-Material ein Hydrolyseschritt vorgeschaltet werden, da die Ester im sauren Medium zum Teil mit angereichert werden (je nach Ester etwa 20 bis 60% Wiederfindung (siehe Abschnitt 9.2)).

Fortsetzung Seite 2 bis 22

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

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

Nr	Name	Summenformel	CAS-Nr <sup>1)</sup>	Molare Masse g/mol
1	Mecoprop	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> ClO <sub>3</sub>	7085-19-0	214,65
2	MCPA	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> ClO <sub>3</sub>	0094-74-6	200,62
3	Dichlorprop	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0120-36-5	235,06
4	2,4-D	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0074-75-7	221,04
5	Fenoprop	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	0093-72-1	269,51
6	MCPB	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> ClO <sub>3</sub>	0094-81-5	228,65
7	2,4,5-T	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	0094-74-6	255,49
8	2,4-DB	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0094-82-6	249,10

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

### 3 Grundlage des Verfahrens

Nach dem Ansäuern der Wasserprobe werden die Phenoxyalkancarbonsäuren an RP-C18-Material (RP: reversed phase) angereichert, mit Lösemittel(n) eluiert, mit Methanol und Schwefelsäure derivatisiert und anschließend gaschromatographisch mit einem massenspektrometrischen Detektor quantitativ bestimmt.

### 4 Störungen

#### 4.1 Störungen bei der Probenahme

Um Störungen zu vermeiden, die Probe, wie in Abschnitt 8 angegeben, unter Berücksichtigung der Festlegungen nach DIN 38402-12 bis DIN 38402-15 nehmen.

#### 4.2 Störungen bei der Anreicherung

Die im Handel erhältlichen RP-C18-Materialien sind von unterschiedlicher Beschaffenheit. Auch können von Charge zu Charge beträchtliche Schwankungen in der Qualität und Selektivität der Materialien **eines** Herstellers auftreten. Die Wiederfindungen einzelner Verbindungen können in Abhängigkeit von ihrer Konzentration schwanken; sie sind daher regelmäßig bei verschiedenen Konzentrationen zu bestimmen.

Kalibrierung und Analyse sollten nur mit Material aus **einer** Charge durchgeführt werden. Schwebstoffe in der Wasserprobe (z. B. Eisenhydroxid, Calcium-

carbonat), die während der Probenahme, Lagerung und Vorbereitung auftreten, sowie erhöhte Mikroorganismenkonzentrationen, können die Packung verstopfen; in diesem Fall wird die Wasserprobe vor der Anreicherung über ein Glasfaserfilter filtriert.

#### **4.3 Störungen bei der Gaschromatographie und Massenspektrometrie**

Die Betriebsbedingungen des verwendeten Gerätes sind nach den Angaben des Herstellers einzustellen und regelmäßig zu kontrollieren.

Allgemeine Störungen, die durch das Injektionssystem oder durch unzureichende Trennung begründet sind, werden aufgrund spezieller Laborerfahrung und unter Zuhilfenahme der zum Gerät gehörenden Betriebsanleitung beseitigt.

### **5 Bezeichnung**

Bezeichnung des Verfahrens zur Bestimmung von Phenoxyalkancarbonsäuren mittels Gaschromatographie und massenspektrometrischer Detektion nach Fest-Flüssig-Extraktion und Derivatisierung (F 14):

Verfahren DIN 38407 — F 14

### **6 Geräte**

Geräte oder Geräteteile, die mit der Wasserprobe oder dem Extrakt in Berührung kommen, müssen frei von Rückständen sein, die Blindwerte verursachen können.

Vorzugsweise werden Geräte aus Glas, nichtrostendem Stahl und PTFE (Polytetrafluorethen) verwendet.

- Standflaschen aus Glas, vorzugsweise aus braunem Glas, Nennvolumen 1 000 und 2 000 ml, z. B. Standflasche DIN 12036 — G 1 000
- Meßzylinder, Nennvolumen 1 000 ml, z. B. Meßzylinder DIN 12680 — ME 1 000
- Kartuschen aus Polypropylen oder Glas, gefüllt mit RP-C18-Material
- Vakuum- oder Druckvorrichtung zur Durchführung der Anreicherung
- Meßkolben oder graduierte Glasgefäße mit inertem Verschuß, zum Auffangen der Eluate; bei Autosamplerbetrieb Probenflaschen (Vials) aus Glas mit PTFE-beschichtetem Septum zum Aufbewahren des Eluats
- Meßkolben, Nennvolumen 10 und 100 ml, z. B. Meßkolben DIN 12664 — MS A 10
- Kapillargaschromatograph mit massenspektrometrischem Detektor; Gasversorgung entsprechend den Angaben des Geräteherstellers
- Injektor, ausgerüstet für Aufgaben mit bzw. ohne Split durch Septum oder Direktaufgabe (On-column-Einspritztechnik) oder mit temperaturgesteuerter Aufgabetechnik