

## **Basisvalidierung genormter Verfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Validierungsdokument**

### **Verfahren: DIN 38407-16: Bestimmung von Anilin-Derivaten mittels Gaschromatographie (F 16)**

#### **A Allgemeine Angaben**

Vorbemerkung: Das Validierungsdokument wurde (wegen dessen Neueinführung 1998) erst im nachhinein zu einem Zeitpunkt erstellt, an dem der "Anilin-AK" seine Arbeit bereits eingestellt hatte (der Normentwurf war seit längerer Zeit fertiggestellt). Deshalb mußten einige Punkte des Validierungsdokumentes unbeantwortet gelassen werden bzw. konnten nur provisorisch beantwortet werden.

Die Vorlage zu dieser Norm wurde im damaligen Arbeitskreis 17 "Aniline und Derivate" des NAW IW1 / UA 5 (Organische Verbindungen) in der Zeit vom April 1991 (Gründungssitzung des AK) bis zum Herbst 1995 erarbeitet. Im Frühjahr 1996 wurde ein bundesweiter Ringversuch durchgeführt, in dessen Folge und auf Grund des Einspruchsverfahrens die Norm redaktionell und fachlich weiter bearbeitet wurde. Die Endfassung des Normentwurfs wurde im Juni 1998 im NAW IW1 als Manuskript zur Norm verabschiedet; die Norm wurde im Juni 1999 publiziert.

#### Obmann des Arbeitskreises:

Dr. Bernd SCHOLZ  
Gutachterbüro Dr. Scholz  
Am Katzenstein 4  
D - 65582 Diez  
Tel.: (06432) 9 22 07  
Fax: (06432) 9 22 05

#### Mitglieder des Arbeitskreises:

Dr. Peter BALSAA  
IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für  
Wasser / Beratungs- und Entwicklungsgesellschaft mbH  
Organisch-Chemische Analytik  
Moritzstraße 26  
D-45476 Mülheim an der Ruhr  
Tel.: (0208) 403 03 - 221  
Fax: (0208) 403 03 80

Dr. Georg BÖER  
GELSENWASSER AG  
Zentrallabor  
Postfach 10 09 44  
D - 45809 Gelsenkirchen  
Tel.: (0209) 709 - 569  
Fax: (0209) 709 - 666

Dr. Joachim FELTES  
Umweltberatung  
Ahrweg 19  
D - 53129 Bonn  
Tel.: (0228) 23 91 33  
Fax: (0228) 23 91 44

Dr. Stefan HASTENTEUFEL  
Management Consulting  
Mittelstedter Weg 13  
D - 61348 Bad Homburg  
Tel.: (06172) 93 47 30  
Fax: (06172) 93 47 31

Dr. Alfons HOLTER  
BAYER AG / Werk Uerdingen  
WD-UER Umweltschutz  
Umweltanalytik  
Postfach 166  
D - 47812 Krefeld  
Tel.: (02151) 88 79 65  
Fax: (02151) 88 73 10

Dr. Manfred KAISER  
Wehrwissenschaftliches Institut für  
Werk-, Explosiv- und Betriebsstoffe  
Grosses Cent  
D - 53913 Swisttal  
Tel.: (02222) 6 00 81  
Fax: (02222) 18 52

Dr. Jürgen KUHLMANN  
Max-Planck-Institut  
für molekulare Physiologie  
Abteilung I Strukturelle Biologie  
Otto-Hahn-Straße 11  
D - 44227 Dortmund  
Tel.: (0231) 1206 - 511  
Fax: (0231) 1206 - 464

Prof. Dr. Karsten LEVSEN  
Fraunhofer-Institut für Toxikologie  
und Aerosolforschung  
Nikolai-Fuchs-Str. 1  
D - 30625 Hannover  
Tel.: (0511) 5350 - 218  
Fax: (0511) 5350 - 155

Karin MÜLLER  
Niedersächsisches Landesamt  
für Ökologie  
An der Scharlake 39  
D - 31135 Hildesheim  
Tel.: (05121) 509 - 139  
Fax: (05121) 509 - 196

Dagmar PAULY-MUNDEGAR  
Umweltamt  
Chemisches Untersuchungsinstitut  
Düsseldorfer Straße 153  
D - 51379 Leverkusen  
Tel.: (0214) 406 - 3260  
Fax: (0214)

Dr. Bernhard POST  
Mainova AG  
Abt. Trinkwassergüte  
Kurt-Schumacher-Str. 10  
D - 60311 Frankfurt (Main)  
Tel.: (069) 213 - 26869  
Fax: (069) 213 - 23113

Dr. Michael SCHMIDT  
ProChem GmbH  
Daimlerring 37  
D - 31135 Hildesheim  
Tel.: (05121) 74874 - 0  
Fax: (05121) 74874 - 11

Dr. Hubert SCHULZE DIECKHOFF  
Umweltlabor ACB GmbH  
Albrecht-Thaer-Str. 14  
D - 48147 Münster  
Tel.: (0251) 2852 - 0  
Fax: (0251) 2 30 10 45

Dr. Manfred SENGL  
Bayerisches Landesamt  
für Wasserwirtschaft  
Lazarettstraße 67  
D - 80636 München  
Tel.: (089) 9214 - 1492  
Fax: (089) 9214 - 1686

Dr. Ralf WEBER  
HEWLETT-PACKARD GmbH  
Barth-Arnoldi-Str. 33  
D - 61250 Usingen  
Tel.:  
Fax:

Peter WERNER  
Staatliches Umweltamt Düsseldorf  
Schanzenstr. 90

D - 40549 Düsseldorf  
Tel.: (0211) 5778 - 194  
Fax: (0211) 5778 - 134

## **A.1 Anwendungsbereich**

### **A.1.1 Erfasste Parameter**

Es wurden 17 Anilin-Derivate (siehe Norm) geprüft. Anilin läßt sich nach dem in dieser Norm beschriebenen Verfahren nicht mit ausreichender Genauigkeit bestimmen (Wiederfindungsraten nur zwischen 20 % und 50 %; siehe Abschnitt 1 und Anlage A der Norm). Die Bestimmung von Nitroaminobenzolen mittels GC wird in einer anderen Norm behandelt (DIN 38407-17; Ausgabe 02/99). Nach der eigentlichen Normungsarbeit wurde von einzelnen AK-Mitgliedern die Anwendbarkeit der Norm auf andere Derivate getestet (siehe z. B. Liste des NLÖ Hildesheim, Frau MÜLLER; Anlage A des Validierungsdokumentes).

### **A.1.2 Arbeitsbereich**

#### **A.1.2.1 Geprüfte Matrices**

Das Verfahren gilt für folgende Matrices: Grund-, Oberflächen- und Trinkwasser.

#### **A.1.2.2 Geprüfter und kalibrierter Konzentrationsbereich**

Der geprüfte und kalibrierte Konzentrationsbereich betrug im Rahmen der Arbeiten im Arbeitskreis 0,1 µg/l bis 0,5 µg/l. Darüber hinaus hat BÖER in seiner Dissertation [1] einen Kalibrierbereich von 0,05 µg/l bis 0,5 µg/l geprüft bzw. verwendet.

Nach weiterführenden Untersuchungen des NLÖ ist erst in Konzentrationsbereichen oberhalb von 1,5 µg/l mit Nichtlinearitäten zu rechnen. Demgegenüber berichtet POST, daß bei Verwendung sowohl eines MS- als auch eines PND-Detektors<sup>1</sup> der lineare Bereich zumeist nicht über 1 µg/l geht (selbst da tauchen bei einigen Analyten bereits Probleme auf).

#### **A.1.2.3 Selektivität / Spezifität**

keine zusätzlichen Angaben

#### **A.1.2.4 Mögliche Erweiterungen des Verfahrens**

Eine Erweiterung des Verfahrens auf Konzentrationen bis 0,05 µg/l ist nicht ausgeschlossen, muß jedoch im Einzelfall überprüft werden (für diese Anwendungen gilt die Basisvalidierung nicht). Das gleiche gilt für andere Wässer (z. B. Niederschlagswasser, Abwasser).

---

<sup>1</sup> Beide in der Norm genannten Detektionsmethoden liefern gleichwertige Ergebnisse. Jedoch ist ihre Auswahl von der genauen Aufgabenstellung und den sonstigen Rahmenbedingungen der Untersuchung abhängig.

## A.2 Störungen

### **A.2.1 Störungen, die die Selektivität / Richtigkeit / Präzision des Verfahrens beeinflussen**

Der heiße Injektorblock führt zu Peaks von substituierten Anilinen durch Zersetzung der Phenylharnstoffherbizide im heißen GC-Injektor. Über Untersuchungsergebnisse zum Ausmaß der Zersetzung gibt der Anlage B des Validierungsdokumentes Auskunft (Bayer. Landesamt für Wasserwirtschaft, Dr. SENGL); siehe hierzu auch Seite 28 von [1]. Nach Angaben von POST (MAINOVA AG Frankfurt/Main) treten die Störungen durch Phenylharnstoffe bei Kaltaufgabeverfahren (on-column-Injektion) unter den von ihm untersuchten GC-Bedingungen nicht auf (siehe Anlage D). BÖER merkt hierzu an, daß auch beim Kaltaufgabesystem höhere Anilinpeaks vorkommen, wenn ein neuer Insert verwendet wird (Deaktivierung des Inserts durch Gebrauch).

Weiterhin können in gechlorten Trinkwässern und in huminstoffhaltigen Wässern Minderbefunde auftreten; die Wiederfindungsraten werden in diesen Matrices verringert. Bereits geringe wasserwerksübliche Zusätze von Desinfektionsmitteln für Trinkwasser (Chlor, Chlordioxid) führen zur Zerstörung der substituierten Aniline (Seite 92ff in [1]); Ozon ebenso (Seite 100ff. in [1]). Beim Chlor ist Bildung von höher chlorierten Anilinen möglich.

Zusätzliche Angaben siehe auch A.3.6, A.4.1 und A.8.1.

## A.3 Chemikalien / Geräte

### **A.3.1 Blindwerte / Blindwertschwankungen**

Bei der Erstellung der Norm wurden keine systematischen Blindwerte festgestellt.

### **A.3.2 Spezielle Reinigungsverfahren**

Es sind keine speziellen Reinigungsverfahren im Rahmen der Norm verwendet worden.

### **A.3.3 Haltbarkeit von Chemikalien, Lösungen, Standards**

Eine Lagerung der Stammlösungen ist bis zu einer Dauer von einem Jahr durchaus möglich, wenn diese sachgemäß (Kühlschrank, 4 °C) gelagert werden.

### **A.3.4 Stabilität der Geräteparameter**

keine zusätzlichen Angaben

### **A.3.5 häufig auftretende Kontaminationen / Hinweise zur Vermeidung**

keine zusätzlichen Angaben

### **A.3.6 chromatographische Verfahren: getestete Trennphasen**

Die in der Norm gemachten Aussagen zu den Schwankungen in der Qualität und Selektivität der Festphasen-Materialien (RP-C18) zwischen unterschiedlichen Chargen des gleichen Produkts eines Herstellers müssen weiterhin berücksichtigt werden, da sich die Situation zwar merklich gebessert hat, diese Störungsquelle trotzdem nicht generell ausgeschlossen werden kann (siehe auch S. 55 in [1]).

### **A.3.7 Verfügbarkeit von Standardreferenzmaterialien mit Herstellernachweis**

siehe A.5.2

## **A.4 Proben / Probenaufbereitung**

### **A.4.1 Hinweise zur Probenahme**

Beim Spülen der Probeflaschen mit Lösemittel und anschließendem Ausheizen ist höchste Umsicht und Vorsicht geboten (Explosions- und Arbeitsschutz!).

Das Volumen an aufzuarbeitender Probe ist nach BÖER nicht beliebig, d.h. ohne entsprechende Wiederfindungsversuche, veränderbar (siehe [1], Seite 47ff.). Die Wiederfindungsraten sind bei weniger als 1 l Wasserprobe deutlich besser und z. B. bei 2 l Volumen bei den Monochloranilinen vermindert.

Ergänzend zur Norm sei hier vor allem auf das AQS-Merkblatt für die Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung P10 der LAWA [2] verwiesen.

### **A.4.2 Probenstabilität / Probenkonservierung**

keine zusätzlichen Angaben

### **A.4.3 „clean up“**

keine zusätzlichen Angaben

## **A.5 Kalibrierung**

### **A.5.1 Art der Kalibrierung**

Die Kalibrierung erfolgt mit externen Standards über den Bestimmungsschritt und über das Gesamtverfahren (vgl. Abschnitt 10.2 und 10.3 der Norm). Die gewählte Kalibrierungsmethode hat keinen signifikanten Einfluß auf das Gesamtergebnis.

### **A.5.2 verwendete Referenz- / Kontroll- / Kalibriersubstanzen**

Als Referenzmaterialien dienen kommerziell erhältliche Reagenzien hohen Reinheitsgrades, die im Chemikalienhandel erhältlich sind (siehe z. B. Anlage A des Validierungsdokumentes).

### **A.5.3 kalibrierter Konzentrationsbereich**

siehe A.1.2.2

### **A.5.4 Präzision bei unterschiedlichen Konzentrationsniveaus**

keine zusätzlichen Angaben

## **A.6 Untersuchungen zur Richtigkeit**

Im Arbeitskreis wurden umfangreiche Arbeiten zu den Punkten A.6 und A.7 durchgeführt, deren Ergebnisse bei der Erstellung der Norm berücksichtigt wurden. Das Datenmaterial liegt vor, wobei eine systematische Übersicht der Daten und Einzelergebnisse zum derzeitigen Zeitpunkt nicht mehr geleistet werden kann, da der Arbeitsaufwand zu groß wäre (momentan kann der von keinem ehemaligen Arbeitskreismitglied im nachhinein aufge-

bracht werden). Deshalb können die nachfolgenden Punkte größtenteils nicht weiter ausgeführt werden.

#### **A.6.1 verwendetes Referenzmaterial**

siehe A.6

#### **A.6.2 Blindwerte**

siehe A.6

#### **A.6.3 Abweichung vom Sollwert bei verschiedenen Konzentrationen**

siehe A.6

### **A.7 Untersuchungen zur Wiederfindung**

#### **A.7.1 eingesetzte Matrices**

siehe A.6

#### **A.7.2 Höhe und Schwankung der Wiederfindung**

Die im Ringversuch festgestellten Wiederfindungsraten bestätigten die vom Arbeitskreis während der Erstellung der Norm erhaltenen Wiederfindungsraten.

siehe A.6 und auch A.4.1

BÖER führt hierzu ergänzend aus, daß der Zusatz von NaCl bei der Festphasenextraktion zu einer Verbesserung der Wiederfindungsraten führt (siehe auch [1], S. 50ff.). Die substituierten Aniline waren mit 100 g/l zu etwa 70 % wiederfindbar und auch besser extrahierbar, Anilin ab 350 g/l (Sättigung:  $\approx$  400 g/l).

### **A.8 Probleme bei der Probenuntersuchung / Testdurchführung**

#### **A.8.1 Störungen**

Aceton kann bei der GC teilweise zu Störpeaks führen (Bildung von SCHIFF'schen Basen; Reaktion mit Anilinen) und ist daher zur Elution der Aniline von der Festphase ungeeignet (siehe auch [1], Seite 40 und 67).

#### **A.8.2 Besondere Durchführungsschwierigkeiten**

Problematisch ist insbesondere die gaschromatographische Bestimmung des 3,3'-Dichlorbenzidins, da es unter diesen Bedingungen als letzte Prüfsubstanz detektiert wird (siehe auch Bild D1 der Norm) und somit stärker fehlerbehaftet sein kann.

### **A.9 Verfahrenskenndaten zur Kontrolle der Richtigkeit, Präzision, Robustheit (aus Ringversuchen)**

#### **A.9.1 analysierte Parameter**

Der Ringversuch war prinzipiell so angelegt, daß jeder Teilnehmer die Substanzen qualitativ und quantitativ bestimmen mußte, da ihm nicht bekannt war, welche der in Tabelle 1 der Norm aufgelisteten Verbindungen in der Probe enthalten waren. Die Auswahl für den

Ringversuch erfolgte unter Berücksichtigung der vollen Bandbreite der Verbindungen. Im Einzelnen wurden folgende Parameter im RV untersucht:

- 2-Chloranilin,
- 3,4-Dichloranilin,
- 2,6-Diethylanilin,
- 2-Methyl-6-ethylanilin,
- 4-Bromanilin,
- 1-Amino-3-methylbenzol (m-Toluidin),
- 3,3'-Dichlorbenzidin.

Es war weiterhin geplant, auch das 2,4,5-Trichloranilin einzusetzen. Jedoch mußte diese Substanz von der Liste gestrichen werden, weil die Wiederfindungsraten von den Wässern abhängig waren, mit denen man die Vorbereitungsversuche für den Ringversuch durchgeführt hatte (im Labor, welches die Proben für den RV vorbereitet hatte).

#### **A.9.2 verwendete Referenzmaterialien**

keine zusätzlichen Angaben

#### **A.9.3 untersuchte Matrices**

Grundwasser aus 80 m Tiefe.

#### **A.9.4 untersuchte Konzentrationsniveaus**

<i>Parameter</i>	<i>Konzentration in der Wasserprobe [<math>\mu\text{g/l}</math>]</i>
2-Chloranilin	0,189
3,4-Dichloranilin	0,288
2,6-Diethylanilin	0,356
2-Methyl-6-ethylanilin	0,319
4-Bromanilin	0,712
1-Amino-3-methylbenzol	1,254
3,3'-Dichlorbenzidin	1,200

#### **A.9.5 Zahl der teilnehmenden Labore**

Insgesamt nahmen 16 Labore am Ringversuch teil. Ein Labor verwendete zwei Detektoren (PND und MSD). Wenn das betreffende Labor für beide Detektoren Daten abgab, dann wurden hierfür zwei Labornummern vergeben.

#### **A.9.6 Ausreißerquote**

Anteil der Ausreißerwerte: 0 bis 7 %

Die schlechtesten Ergebnisse lieferte das 3,3'-Dichlorbenzidin. Auf die besondere Problematik im Umfeld mit dieser Substanz wurde bereits in Abschnitt 8 eingegangen. Deshalb wurde hier als Soll-Wert eine relativ hohe Konzentration (1,2 µg/l) gewählt.

Für das 1-Amino-3-methylbenzol konnte keine Auswertung durchgeführt werden, da lediglich ein Labor diesen Parameter richtig identifiziert hatte (ein Labor gab Methylanilin-Isomer an; war nicht im DIN-Entwurf). Die Reihe der falsch positiven Befunde beruht vermutlich auf der falschen Zuordnung des m-Toluidin-Peaks.

Im Detail ist noch folgendes aufzuführen:

<u>Ausreißer:</u>	2-Chloranilin	1 Labor Ausreißer Typ 1 und 1 Labor Ausreißer Typ 3
	2-Methyl-6-ethylanilin	1 Labor Ausreißer Typ 1
<u>falsch negative Befunde</u>	2-Methyl-6-ethylanilin	1 Labor
	4-Bromanilin	2 Labore
	1-Amino-3-methylbenzol	15 Labore (bzw. 14; Methylanilin-Isomer)
	3,3'-Dichlorbenzidin	2 Labore (3 Labore hatten nicht untersucht, bei einem war keine eindeutige Zuordnung)
<u>falsch positive Befunde:</u>	2,6-Dimethylanilin	1 Labor
	2-Methylanilin	4 Labore
	3-Trifluormethylanilin	1 Labor
	4-Isopropylanilin	1 Labor
	4-Chlor-2-nitroanilin	1 Labor
	N,N-Dimethylanilin	1 Labor
	2,4,5-Trichloranilin	2 Labore
	3-Chlor-4-methylanilin	1 Labor

#### **A.9.7 Wiederholvariationskoeffizient**

13,3 bis 26,3 %

#### **A.9.8 Vergleichsvariationskoeffizient**

26,1 bis 59,9 %

#### **A.9.9 Nachweis- und Bestimmungsgrenze**

keine zusätzlichen Angaben

#### **A.9.10 ggf. Vergleich mit Ergebnissen anderer Verfahren**

keine zusätzlichen Angaben

## Anlagen

- Anlage A: Erweiterte Liste der Bezugssubstanzen (NLÖ Hildesheim, Fr. Müller)
- Anlage B: Zersetzung von Phenylharnstoffherbiziden im heißen GC-Injektor (Bayer. LA für Wasserwirtschaft, Dr. Sengl)
- Anlage C: Liste der Bezugssubstanzen mit Bestimmungsgrenzen und Wiederfindungsraten
- Anlage D: Untersuchungen von Störungen der Bestimmung von Anilin-Derivaten durch thermische Zersetzung von Phenylharnstoffherbiziden innerhalb des GC-Systems

## Weitere Literatur

- [1] "Rückstandsanalytik und Verhalten von Anilinen in Oberflächenwasser und bei der Aufbereitung zu Trinkwasser", Dissertation Georg Boer in "Fachliche Mitteilungen der GELSENWASSER AG", Gelsenkirchen November 1992
- [2] AQS-Merkblätter für die Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung / hrsg. von der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser; Grundwerk 1991; Vertrieb: Erich Schmidt Verlag GmbH & Co Berlin; ISBN 3-503-03197-9

## Ansprechpartner des Arbeitskreises

Für eventuelle Nachfragen bzw. zusätzliche Informationen im Zusammenhang mit der behandelten Norm haben sich folgende Mitglieder des damaligen Arbeitskreises „Anilin-Derivate“ als Ansprechpartner zur Verfügung gestellt:

<b>Problemkreis</b>	<b>Name</b>	<b>Kontaktadresse (Anschrift, Telefon, Fax, E-Mail)</b>
Abwasser	Dr. Alfons Holter	Bayer AG Werk Uerdingen Abt. WD-UER Umweltschutz Rheinuferstraße 7-9 D-47829 Krefeld Tel.: (02151) 88 79 65 Fax: (02151) 88 73 10 E-Mail: ALFONS.HOLTER.AH@bayer-ag.de
Trinkwasser, Rohwasser, Oberflächenwasser	Dr. Peter Balsaa	IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasser Beratungs- und Entwicklungsgesellschaft mbH Organisch-Chemische Analytik Moritzstraße 26 D-45476 Mühlheim an der Ruhr Tel.: (0208) 403 03 – 221 Fax: (0208) 403 03 80