

Validierungsdokument zur Norm **DIN 38 407-34**

Bestimmung ausgewählter Pflanzenschutzmittel, Biozide und Abbauprodukte; Verfahren mittels Gaschromatographie (GC-MS) nach Festphasenmikroextraktion (SPME) (F 34)

Gliederung der Dokumentation

Primäre Validierung genormter Verfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung

1	Allgemeine Angaben zur Erarbeitung des Verfahrens	2
1.1	Einleitung.....	2
1.2	Beginn und Ende der Bearbeitung	2
1.3	Vollständige Liste der AK-Mitglieder	3
2	Anwendungsbereich	5
2.1	Erfasste Parameter und Erweiterungsmöglichkeiten	5
2.2	Arbeitsbereich	6
2.2.1	Geprüfte Matrices	6
2.2.2	Geprüfter und kalibrierter Konzentrationsbereich	6
3	Grundlage des Verfahrens	7
3.1	Prinzip.....	7
3.2	Erläuterungen und Grundlagen	7
4	Störungen und allgemeine Empfehlungen zur Durchführung	8
4.1	Probenahme und Probenvorbehandlung	8
4.2	Extraktion	8
4.3	Technik.....	10
4.4	Konditionierung und Thermodesorption	11
4.5	Störungen bei der Gaschromatographie und Massenspektrometrie	12
5	Reagenzien, Geräte	12
5.1	Reagenzien und Lösungsmittel	12
5.2	Referenzsubstanzen und Bezugslösungen.....	13
5.3	Materialien und Geräte.....	14
6	Probenahme und Probenvorbehandlung.....	14
7	Durchführung.....	15
8	Ermittlung der Verfahrenskenndaten.....	16
8.1	Kalibrierung und Linearität	16
8.2	Bestimmungsgrenzen	17
9	Untersuchungen zur Richtigkeit und Extraktionsausbeute.....	17
9.1	Referenzmaterialien	17
9.2	Konzentrations-Zeit Profil	18
9.3	Bestimmung der laborinternen substanzbezogenen Extraktionsausbeute	18
10	Untersuchungen zur Präzision.....	20
11	Robustheit.....	21
12	Verfahrenskenndaten aus Ringversuchen.....	21
12.1	Erster interner Ringversuch des Arbeitskreises im März 2004	21
12.2	abschließender (externer) Ringversuch auf der Grundlage des Normentwurfs.....	22
13	Messunsicherheit.....	25
14	Auswertung.....	26
14.1	Kriterien für die Identifizierung von Substanzen	26
14.2	Angabe des Ergebnisses	27
15	Literatur	28
Anhang 1	Teilnehmer am externen Ringversuch zur Norm DIN 38 407-34	29
Anhang 2	Ergebniserfassungsbogen zum externen Ringversuch.....	30
Anhang 3	Abhängigkeit der Extraktionsausbeuten von der Temperatur	39

1 Allgemeine Angaben zur Erarbeitung des Verfahrens

1.1 Einleitung

Genormte Verfahren gelten nach ihrer Erstellung als validiert.

Nach DIN EN ISO 9000 ist "Validierung" definiert als: "Bestätigung durch Bereitstellung eines objektiven Nachweises, dass die Anforderungen für einen spezifischen beabsichtigten Gebrauch oder eine spezifische beabsichtigte Anwendung erfüllt worden sind".

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

Ziel der primären Validierung 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 primäre Validierung werden deshalb neben den reinen Verfahrenskennwerten 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.

Der die primäre Validierung abschließende Ringversuch wird nach DEV A0-3 durchgeführt. Die weiteren notwendigen Validierungsschritte (Verifizierung der Validierungsdaten im eigenen Labor, Vergleich mit den Qualitätsforderungen des Auftraggebers und der Nachweis ihrer Erfüllung) müssen in der Praxis durch den Anwender erbracht werden.

Um die primäre Validierung nachvollziehbar zu machen, werden in den nachfolgenden Kapiteln zu den einzelnen Abschnitten der Norm erläuternde Angaben gemacht.

1.2 Beginn und Ende der Bearbeitung

Die Normungsarbeit zum o.g. Verfahren der Festphasenmikroextraktion (SPME) wurden 2002 aufgenommen. Die erste Sitzung des neu formierten Arbeitskreises, der aus dem bisherigen AK 5 hervorging, fand am 14. Februar 2002 statt. Die Normungsarbeit des AK 5 zum SPME-Verfahren ist nach der 10. Sitzung am 6. Oktober 2005 nahezu beendet und wird nach Verabschiedung der Norm in 2005 zunächst ruhen.

1.3 Vollständige Liste der AK-Mitglieder

Adressenliste und Verteiler: DIN Arbeitskreis AK 5 (NA 119-01-03-02)
 „PSM, GC-Verfahren“ - Festphasenmikroextraktion (SPME)

Stand: 02.11.2005

<p><u>Obmann des AK 5</u></p> <p>Herr Dr. Friedrich Werres IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasser Beratungs- und Entwicklungsgesellschaft mbH Moritzstr. 26 45476 Mülheim an der Ruhr</p> <p>Tel.: 0208-40303-(0)-220 Fax: 0208-40303-80 E-Mail: f.werres@iww-online.de</p>	
<p>Herr Norbert Becke Wasserwerk Willich GmbH Wasserwerk Fellerhöfe Postfach 1140 47852 Willich</p> <p>Tel.: 02154-915-207 Fax: 02154-915-229 E-Mail: norbert.becke@wasserwerk-willich.de</p>	<p>Herr Dipl.-Ing. Heinz-Jürgen Dibowski Ruhrverband Chem. u. Biol. Laboratorium Kronprinzenstr 37 45128 Essen</p> <p>Tel.: 0201-178 2859 Fax: 0201-178 2705 E-Mail: jdi@ruhrverband.de</p>
<p>Frau Dipl.-Ing. Gerhild Donnevert FH Gießen Friedberg – Fachbereich MNI Labor für analytische Chemie Wiesenstr. 14 35390 Gießen</p> <p>Tel.: 0641-309-2334 Fax: 0641-309-2917 E-Mail: gerhild.donnevert@mni.fh-giessen.de</p>	<p>Frau Dipl.-Ing. Angelika Fink Hessenwasser GmbH & Co KG Laboranalytik Organik Gräfenhäuser Straße 118 64293 Darmstadt</p> <p>Tel.: 06151-7015365 Fax: 06151-7015309 E-Mail: angelika.fink@hessenwasser.de</p>
<p>Herrn Dipl.-Chem. HTL Marcel Leemann Wasserversorgung Zürich Hardhof 9 CH-8023 ZÜRICH SCHWEIZ</p> <p>Tel.: +41 44 435 2467 Fax: E-Mail: marcel.leemann@wvz.stzh.ch</p>	<p>Herr Dr. Frank Michel Sigma-Aldrich Chemie GmbH Eschenstr. 5 82024 Taufkirchen</p> <p>Tel.: 089-6513 1353 Fax: 089-6513 1399 E-Mail: fmichel@europe.sial.com</p>

<p>Herr Dr. Thomas Paschke Axel Semrau GmbH & Co. Stefansbecke 42 45549 Sprockhövel</p> <p>Tel.: 02339-1209-0 Fax: 02339-6030 E-Mail: paschke@axelsemrau.de</p>	<p>Herrn Rolf Pfister Wasserversorgung Zürich Hardhof 9 CH-8023 ZÜRICH SCHWEIZ</p> <p>Tel.: +41 44 435 2486 Fax: E-Mail: rolf.pfister@wvz.stzh.ch</p>
<p>Herr Dipl.-Ing. Jörg Schütte Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz (NLWKN) An der Scharlake 39 31135 Hildesheim</p> <p>Tel.: 05121-509-(0)-148 Fax: 05121-509-196 E-Mail: joerg.schuette@nlwkn-hi.niedersachsen.de</p>	<p>Herr Dipl.-Ing. Thoralf Volquardsen Zweckverband Landeswasserversorgung Wasserwerk Langenau Am spitzen Berg 1 89129 Langenau</p> <p>Tel.: 07345-9638-2264 Fax: 07345-9638-2290 E-Mail: Volquardsen.T@LW-online.de</p>
<p>Herr Dipl.-Ing. Helfried Welsch Stadtwerke Trier GmbH Labor für Wassergüte und –hygiene Ostallee 7-13 54290 Trier</p> <p>Tel.: 0651-717-2680 Fax: 0651-717-2689 E-Mail: Helfried.Welsch@stadtwerke-trier.de</p>	
<p><u>Nachrichtlich an:</u></p> <p>Frau Silvia Sandner DIN Deutsches Institut für Normung e.V. Normenausschuss Wasserwesen (NAW) Burggrafenstraße 6 10787 Berlin</p> <p>Tel.: 030-2601-2467 Fax: 030-2601-1187 E-Mail: SILVIA.SANDNER@DIN.DE</p>	<p><u>Nachrichtlich an:</u></p> <p>Frau Dr. Sibylle Schmidt Morsbroicher Str. 40 51375 Leverkusen</p> <p>Tel.: 0214-850 5963 Fax: 0214-850 5964 E-Mail: sibschmidt@t-online.de</p>

2 Anwendungsbereich

2.1 Erfasste Parameter und Erweiterungsmöglichkeiten

Das beschriebene Verfahren ist geeignet und wurde validiert zur Bestimmung ausgewählter gelöster Pflanzenschutzmittel, Biozide und Abbauprodukte (z.B.: Atrazin, Simazin, Desethylterbutylazin, Lindan, Triclosan, Mefenpyr-diethyl, Carfentrazon-ethyl) in Trink-, Grund und Oberflächenwasser 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: Pflanzenschutzmittel, Biozide und Abbauprodukte, deren Bestimmung nach diesem Verfahren erprobt wurde

Nr.	Name	Summenformel	CAS-Nr.	Molare Masse g/mol
1	Dichlobenil	C ₇ H ₃ Cl ₂ N	1194-65-6	172,0
2	Desethylatrazin	C ₆ H ₁₀ ClN ₅	6190-65-4	187,6
3	Desethylterbutylazin	C ₇ H ₁₂ ClN ₅	30125-63-4	201,7
4	Simazin	C ₇ H ₁₂ ClN ₅	122-34-9	201,7
5	Atrazin	C ₈ H ₁₄ ClN ₅	1912-24-9	215,7
6	Lindan	C ₆ H ₆ Cl ₆	58-89-9	290,8
7	Terbutylazin	C ₉ H ₁₆ ClN ₅	5915-41-3	229,7
8	Metribuzin	C ₈ H ₁₄ N ₄ OS	21087-64-9	214,3
9	Parathion-methyl	C ₈ H ₁₀ NO ₅ PS	298-00-0	263,2
10	Heptachlor	C ₁₀ H ₅ Cl ₇	76-44-8	373,3
11	Terbutryn	C ₁₀ H ₁₉ N ₅ S	886-50-0	241,4
12	Aldrin	C ₁₂ H ₈ Cl ₆	309-00-2	364,9
13	Metolachlor	C ₁₅ H ₂₂ ClNO ₂	51218-45-2	283,8
14	Parathion-ethyl	C ₁₀ H ₁₄ NO ₅ PS	56-38-2	291,3
15	exo-Heptachlorepoxyd	C ₁₀ H ₅ Cl ₇ O	1024-57-3	389,3
16	Pendimethalin	C ₁₃ H ₁₉ N ₃ O ₄	40487-42-1	281,3
17	endo-Heptachlorepoxyd	C ₁₀ H ₅ Cl ₇ O	28044-83-9	389,3
18	Triclosan	C ₁₂ H ₇ Cl ₃ O ₂	3380-34-5	289,5
19	Dieldrin	C ₁₂ H ₈ Cl ₆ O	60-57-1	380,9
20	Carfentrazon-ethyl	C ₁₅ H ₁₄ Cl ₂ F ₃ N ₃ O ₃	128639-02-1	412,2
21	Diflufenican	C ₁₉ H ₁₁ F ₅ N ₂ O ₂	83164-33-4	394,3
22	Mefenpyr-diethyl	C ₁₆ H ₁₈ Cl ₂ N ₂ O ₄	135590-91-9	373,2

- Die Anwendbarkeit des Verfahrens auf weitere, in Tabelle 1 nicht genannte Verbindungen ist möglich, sie muss jedoch im Einzelfall geprüft werden. In der Literatur gibt es hierzu zahlreiche Beispiele (siehe Kapitel 15).
- Der Arbeitskreis hat eine Auswahl von aktuell sich in der Diskussion befindlichen Wirkstoffen getroffen. Hierzu wurden Empfehlungen der Behörden, Gesundheitsämter und landwirtschaftlicher Verbände sowie berichtete Befunde von Institutionen und Laboren hinsichtlich des Vorkommens einzelner Wirkstoffe in Grund und Oberflächenwässern herangezogen. Ferner wurden durch einzelne Teilnehmer des Arbeitskreises vorgetragene länderspezifische Anforderungen berücksichtigt.
- Darüber hinaus sind in den Laboren einiger Arbeitskreisteilnehmer entsprechende (z.T. sehr umfangreiche) Erfahrungen mit weiteren Stoffen (z.B. 2,6-Dichlorbenzamid, Desisopropylatrazin, Cyanazin, Propazin, Alachlor, Ametryn, Metazachlor, Chlorfenvinphos, alfa-Endosulfan, beta-Endosulfan, Azinphos-ethyl und andere) vorhanden. Die getroffene Auswahl bedeutet also keine Einschränkung des Verfahrens auf die Stoffe der Tabelle 1. Die Auswahl beschränkt sich jedoch auf diejenigen Parameter, für die im Rahmen des Normungsverfahrens von allen Teilnehmern des Arbeitskreises die für die Erarbeitung einer Norm notwendigen Validierungsexperimente erfolgreich durchgeführt wurden.

2.2 Arbeitsbereich

2.2.1 Geprüfte Matrices

Die folgenden Matrices wurden geprüft:

- Unterschiedliche Trinkwässer (desinfiziert und nicht desinfiziert) aus Versorgungsunternehmen in Baden-Württemberg, Niedersachsen, Hessen, Saarland, Nordrhein-Westfalen und aus dem Bereich Zürich (Schweiz) - 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),
- verschiedene Grundwässer aus verschiedenen der o.g. Bereichen - z.B. aus dem Bereich nördliches Ruhrgebiet, weich (Härtebereich 1), DOC ca. 0,35 mg/l, nicht reduziertes Tiefbrunnenwasser (gefordert aus ca. 65 m Tiefe),
- verschiedene Oberflächenwässer, z.B. Rhein, Ruhr und Lippe.

Die Anwendbarkeit auf weitere Matrices (z.B. Kläranlagenabläufe) ist möglich, sie muss jedoch im Einzelfall geprüft werden.

2.2.2 Geprüfter und kalibrierter Konzentrationsbereich

Für die in der Tabelle 1 genannten Stoffe wurde das Verfahren mehrfach von den Teilnehmern auf Linearität überprüft. Hierzu wurden von den Laboratorien Mehrpunktkalibrierungen durchgeführt. Für das Gesamtverfahren einschließlich der MS-Detektion konnte im Bereich von 0,05 µg/l bis 0,5 µg/l für alle geprüften Parameter eine Linearität mit Korrelationskoeffizienten von > 0,995 erreicht werden.

Das Verfahren kann – in Abhängigkeit von der Empfindlichkeit des verwendeten GC-MS Systems – auch bei niedrigeren Konzentrationen der Einzelstoffe angewandt werden (siehe Kapitel 8 für Beispiele). In jedem Fall ist der erweiterte Kalibrierbereich (auch für höhere Konzentrationen) mit einer ausreichenden Anzahl an Konzentrationspunkten (möglichst äquidistant verteilt) auf Linearität zu überprüfen.

3 Grundlage des Verfahrens

3.1 Prinzip

Die zu untersuchenden Analyten werden mittels einer SPME-Faser durch Eintauchen der Faser in die Wasserprobe (nicht in den Gasraum darüber) entsprechend ihres Verteilungsgleichgewichtes extrahiert. Nach der Extraktion wird die SPME-Faser aus der Wasserprobe entfernt und in den Injektor eines Gaschromatographen eingeführt. Durch Thermodesorption gelangen die Analyten auf die Kapillarsäule. Die Substanzen werden mittels Massenspektrometrie detektiert.

3.2 Erläuterungen und Grundlagen

Das Verfahren wurde erstmals von PAWLISZYN und Mitarbeitern beschrieben (siehe Kapitel 15). Die Analyten werden der Wasserprobe mit einer Glasfaser, die auf ihrer Oberfläche mit einem geeigneten Polymer (z.B. Polydimethylsiloxan oder Polyacrylat) beschichtet ist, entnommen. Die Faser ist mit einem Metallstift verbunden und wird von einer Stahlnadel - ähnlich einer Injektionsnadel einer handelsüblichen GC-Spritze - umgeben, aus der sie jeweils während der Extraktion bzw. Desorption herausgeschoben werden kann. Zunächst wird das Septum des Probengefäßes durchstoßen, in dem sich nur wenige ml der Wasserprobe befinden müssen. Durch Eintauchen der Faser in die kräftig gerührte Flüssigkeit werden die Analyten aus der Probe extrahiert.

Die Analyten werden mittels SPME jedoch nicht vollständig aus der Wasserprobe extrahiert. Es stellt sich vielmehr ein Verteilungsgleichgewicht zwischen den in der wässrigen Probe gelösten und in der stationären Polymerphase absorbierten Analytmoleküle ein. Der diffusionskontrollierte Stofftransport in das Polymer primär nicht vom Probenvolumen abhängig sondern – wenn das Probenvolumen nicht zu klein ist – direkt proportional dem Verteilungskoeffizienten, dem Volumen der stationären Phase sowie der Konzentration des jeweiligen Analyten in der Wasserprobe (siehe Gleichung 2). In der Praxis sind Probenvolumen oberhalb 5 ml geeignet. Bei geringeren Probenvolumen kann nur dann mit reproduzierbaren Ergebnissen gerechnet werden, wenn das Probenvolumen jeweils konstant gehalten wird (siehe Gleichung 1).

$$n = \frac{K \cdot V_1 \cdot V_2 \cdot C_0}{K \cdot V_1 + V_2} \quad (1)$$

$$n = K \cdot V_1 \cdot C_0 \quad (2)$$

Dabei ist

n Anzahl der vom Polymer absorbierten Moleküle,

K	Der Verteilungskoeffizient (Polymer / wässrige Phase),
V ₁	Das Volumen der stationären Phase,
V ₂	Das Volumen der Wasserprobe,
C ₀	Die Konzentration des Analyten in der Wasserprobe.

Die Dynamik dieses Prozesses wurde ausführlich in der Literatur beschrieben (siehe Kapitel 15). Da in der praktischen Anwendung die Einstellung des Verteilungsgleichgewichtes nicht abgewartet werden muss, solange die Extraktionszeiten konstant gehalten werden, kann die Extraktion in wenigen Minuten erfolgen. Nach Abschluss des Extraktionsvorgangs wird die Faser wieder in die Nadel eingezogen, aus dem Probengefäß entfernt und direkt in den Injektor eines Gaschromatographen eingeführt. In der beheizten Zone des Injektors erfolgt durch thermische Desorption eine Ablösung der Analyten von der Faser und der Transfer auf die GC-Säule.

Eine Automatisierung des gesamten Verfahrens mittels geeigneter automatischer Probengeber ist wegen der damit erreichbaren hohen Reproduzierbarkeit aller Arbeitsabläufe sehr zu empfehlen.

4 Störungen und allgemeine Empfehlungen zur Durchführung

4.1 Probenahme und Probenvorbehandlung

- Zur Probenahme können neben Laborflaschen auch Headspace-Vials (z.B. 10 bzw. 20 ml Rollrand-Gläser mit Septum und Bördelkappe) verwendet werden. In diesem Fall mindestens 2 Gläser mit der gleichen Probe befüllen, um eine ggf. notwendige Wiederholuntersuchung zu ermöglichen, insbesondere, wenn Konzentrationen außerhalb des Kalibrierbereichs erwartet werden.
- Das Probenvolumen sollte 4 ml nicht wesentlich unterschreiten, da bei sehr kleinen Probenvolumen (z.B. < 2 ml) eine messbare Abhängigkeit der von der Polymerschicht der Faser absorbierten Analyten vom Probenvolumen auftreten kann (siehe Gleichung 1 in Kapitel 3.2). Wenn kleinere Probenvolumen verwendet werden sollen, ist dies ohne weiteres möglich, solange alle zu vermessenden Proben und alle Kalibrierproben das gleiche Volumen besitzen. Dies kann durch Zugabe mittels Messpipetten erreicht werden. Im Arbeitskreis wurde mit Probenvolumen von entweder 8 ml (in 10-ml-Headspace Gefäßen) oder 16 ml (in 20-ml-Headspace Gefäßen) gearbeitet.
- Eine Erfassung der an Schwebstoffen adsorbierten Analyten aus einer Wasserprobe ist mittels SPME nicht möglich. Eine Filtration der Wasserprobe über Glasfaserfilter wird daher immer dann empfohlen, wenn die Wasserprobe Schwebstoffe (ggf. erkennbar an Trübung) enthält. Auf diese Weise werden Ablagerungen auf der Faseroberfläche vermieden wodurch sich die Lebensdauer der Faser erhöht.

4.2 Extraktion

- Der Arbeitskreis hat mehrere der sich im Handel befindlichen SPME-Fasern speziell auf ihre Verwendbarkeit für die ausgewählten Stoffe getestet. Hierbei wurden die besten Extraktionsausbeuten bei einer guten Langzeitstabilität mit einer polaren 85 µm starken

Polyakrylatphase (PA 85) und einer bipolaren 65 µm starken Polydimethylsiloxan/Divinylbenzol-Phase (PDMS/DVB 65) erreicht. Die Faserlänge betrug jeweils 1 cm. Alle Untersuchungen zur Validierung wurden mit diesen beiden Phasen durchgeführt. Andere Phasen können ggf. verwendet werden, jedoch ist deren Eignung durch eigene Experimente genau zu prüfen. Bei den Teilnehmern des Arbeitskreises liegen hierzu hausinterne Erfahrungen vor.

- Die im Handel erhältlichen SPME-Fasern sind oft von unterschiedlicher Beschaffenheit. Auch können von Charge zu Charge – aber auch von Faser zu Faser – Schwankungen in der Selektivität der Materialien auftreten, so dass mitunter signifikant abweichende Extraktionsausbeuten erhalten werden. Dies beeinträchtigt – abgesehen von einer ggf. resultierenden höheren Nachweisgrenze einzelner Stoffe – prinzipiell nicht deren Eignung. Es wurden zahlreiche Untersuchungen zu den Extraktionsausbeuten durchgeführt. Ergebnisse hierzu werden im Zusammenhang mit den Untersuchungen zur Richtigkeit im Kapitel 9 gegeben. In jedem Fall ist die Kalibrierung und Messung jeweils mit derselben Faser durchzuführen.
- Die Faser sollte vor dem Gebrauch visuell geprüft werden. Fasern mit abgesplitterten Belägen oder stark dunkel verfärbte Fasern nicht mehr verwenden.
- Die Leistungsfähigkeit der verwendeten Fasern nimmt im Laufe einer Probenreihe allmählich ab. Daher regelmäßig Bezugslösungen (z.B. nach jeweils 10 Proben) innerhalb der Probenreihe vermessen. Die Verwendung eines internen Standards ist in diesem Zusammenhang vorteilhaft aber nicht zwingend notwendig.
- Es wurden von mehreren Teilnehmern Versuche zur Lebensdauer der für das Normungsverfahren geeigneten SPME-Fasern (PA 85 und PDMS/DVB 65) durchgeführt. Hierzu wurden sowohl Trinkwasserproben als auch Flusswasserproben (z.B. Wasser der Ruhr) mit allen 22 Analyten aufgestockt und jeweils mit einer neuen SPME-Faser hintereinander etwa 100 gleiche Proben mit derselben Faser untersucht. Es zeigte sich, dass die Fasern generell eine hohe Lebensdauer aufweisen. Mechanisch überstanden die Fasern 100 Extraktions- und Thermodesorptionsvorgänge ohne Probleme. Die Leistungsabnahme der Fasern war individuell verschieden (s.o.), jedoch insgesamt nicht problematisch. Bei den meisten der untersuchten Stoffe zeigte sich innerhalb der ersten 50 Messungen nur eine geringe Abnahme der Extraktionsausbeuten. Für viele der untersuchten Stoffe gilt dies auch für über 90 Injektionen. Bei den Stoffen Parathion-methyl, Parathion-ethyl, Heptachlor, Pendimethalin und Mefenpyr-diethyl wurde zum Teil eine stärkere Abnahme der Extraktionsausbeuten beobachtet, die bei mehr als 80-maliger Verwendung der Faser mitunter nur noch 30 % des Ausgangswertes ausmachte.

Eine wichtige Feststellung war darüber hinaus, dass die Matrix „Oberflächenwasser“ im Vergleich zur Matrix der weniger belasteten Wässer (Grund- und Trinkwasser) auf die Lebensdauer der Faser keinen signifikanten Einfluss hatte. Graphische Auftragungen des zeitlichen Verlaufs der Extraktionsausbeuten zeigten für beide Matrices einen im hohen Maße vergleichbaren Verlauf.

Der Arbeitskreis empfiehlt für Routineuntersuchungen eine Verwendung der Fasern für eine Dauer von etwa 50 Injektionen. Jedoch können die Fasern durchaus häufiger eingesetzt werden, wenn – wie oben ausgeführt – in der Probensequenz eine regelmäßige Rekalibrierung vorgenommen wird und trotz Abnahme der Extraktionsausbeute die Anforderungen an die Empfindlichkeit erfüllt werden.

- Die Zugabe von NaCl zur Probe führt für die Mehrzahl der Stoffe aus Tabelle 1 zu einer deutlichen Verbesserung der Extraktionsausbeute. Daher wird eine Salzzugabe nahe der Sättigung empfohlen. Einige Stoffe aus Tabelle 1 zeigen jedoch einen meist schwächer ausgeprägten umgekehrten Effekt. Eine Salzzugabe wird dennoch immer empfohlen. Sollten im Einzelfall niedrigere Salzkonzentrationen gewählt werden ist darauf zu achten, dass Salzzugaben von < 20 % der Sättigungskonzentration (z.B. etwa 0,5 g NaCl in 8 ml Wasserprobe) vermieden werden, da diese meist zu einer Verschlechterung der Reproduzierbarkeit führen. Ein exaktes Einhalten gleicher Salzzugaben bei allen Proben einer Kalibrierreihe und/oder Probenserie ist unbedingt erforderlich. Die Verwendung von Kaliumcarbonat führte zu keiner generellen Verbesserung der Extraktionsausbeuten.
- Zu Einflüssen des pH-Wertes auf die Extraktion – siehe Kapitel 7
- Um die Präzision und Richtigkeit der Messergebnisse sicherzustellen sind selbst geringe Schwankungen der Extraktionszeiten bei der Probenmessung bzw. bei der Messung von Bezugslösungen zu vermeiden. Dies ist besonders deswegen von Bedeutung, da für die meisten der Stoffe aus Tabelle 1 nach 60 min Extraktionszeit noch keine Gleichgewichtseinstellung für den Extraktionsvorgang erreicht ist (zu weiteren Einzelheiten siehe Kapitel 9).
- Ebenfalls ist aus Gründen der Präzision und Richtigkeit auf eine exakte Einhaltung der Rührgeschwindigkeit zu achten. Daher vorzugsweise für den SPME-Einsatz geeignete automatische Probengeber einsetzen. Bei Systemen, die eine kreisförmige Bewegung der Faser im Probengefäß durchführen (Faserrotation) eignen sich 250 U/min. Bei Systemen, die mit einem Rührfisch arbeiten sollte die Geschwindigkeit mindestens ebenso hoch sein, aber vor allem reproduzierbar. Wichtig ist im zuletzt genannten Fall (Rührfisch) auch, dass die Faser nicht zentrisch eintaucht (nicht in den Flüssigkeitstrichter, wo die Flüssigkeitsbewegung minimal ist), sondern ca. 3 mm von der Mitte entfernt, um eine bessere Anströmung der Faser zu gewährleisten.
- Die Extraktion einiger in Tabelle 1 genannter Stoffe zeigt nach dem unter Kapitel 9 der Norm beschriebenen Verfahren eine mehr oder weniger ausgeprägte Temperaturabhängigkeit. In der Regel werden bei niedrigeren Temperaturen etwas höhere Extraktionsausbeuten erhalten (siehe Grafiken im Anhang 3). Ein exaktes Einhalten der Extraktionstemperatur ist daher bei allen Proben einer Kalibrierreihe oder Probenserie notwendig. Konstante niedrige Temperaturen im Bereich der Raumtemperatur oder darunter lassen sich mit einem handelsüblichen SPME-Autosampler jedoch meist nicht realisieren. Daher empfiehlt der Arbeitskreis eine Extraktionstemperatur von 30 °C, die sich problemlos einhalten lässt.

4.3 Technik

- Headspace-Gläser von 10 ml bzw. 20 ml Fassungsvermögen eignen sich bei den meisten Probengebern besonders für den automatischen Betrieb. Das Probenvolumen hierbei möglichst so wählen, dass der Abstand zwischen Glasoberkante und Flüssigkeitsstand zwischen 1,5 und 2,5 cm beträgt. 2,5 cm sollten bei Automaten, die eine Kreisbewegung der Metallkanüle (einschließlich der exponierten Faser) während der Anreicherung durchführen, nicht überschritten werden, um mechanische Störungen (Faserbruch oder Kanülenbruch) durch eine zu starke Auslenkung der Kanüle zu vermeiden. 1,5 cm sollten generell möglichst nicht unterschritten werden, um bei eingetauchter Faser einen ausreichenden Abstand der Wasseroberfläche von der Kanülenöffnung zu gewährleisten.

ten. Andernfalls besteht die Gefahr von Salzablagerungen in der Kanüle.

BEISPIEL für 10-ml-Gefäß: Faser und Kanüle 3,7 cm gesamt ausfahren (2,6 cm Faser, 1,1 cm Kanüle). Die notwendigen Einstellungen können mit der geeigneten Software individuell vorgenommen werden (ggf. mit dem Gerätehersteller Kontakt aufnehmen).

- Bei Verwendung von Septumlosen Injektoren (z.B. Gerstel KAS oder Merlin Micro Seals) sind vorzugsweise 23"-gauge-Kanülen (größerer Durchmesser) geeignet, da sie stabiler sind und sich besser abdichten lassen. 24"-gauge-Kanülen (kleinerer Durchmesser) sind hingegen insbesondere bei Systemen mit einem Septum zu verwenden, um die Septen beim Durchstechen zu schonen. Möglichst vorgestochene Septen verwenden.
- In der Metallkanüle des Faserhalters können nach längerem Betrieb Salzabscheidungen auftreten. Salzabscheidungen treten immer auf, wenn die Metallkanüle des Faserhalters während der Extraktion in die Wasserprobe eintaucht. Hierdurch kann es zu Beschädigungen der Faser und des Injektor-Liners kommen. Daher Eintauchtiefe genau einstellen (s.o.) und ggf. Kanüle spülen, um gebildete Salzverkrustungen zu lösen.
- Beim Einstechen der SPME-Kanüle in in das Probenseptum (ebenso in das Septum des GC-Injektors) ist darauf zu achten, dass die Faser zuvor soweit in die Kanüle eingezogen wurde, dass sich ihr Ende etwa 1 bis 2 mm innerhalb befindet. Andernfalls besteht die Gefahr eines Faserbruchs durch eindringendes Gummi.
- Im automatischen Betrieb möglichst dünne Septen für die Headspace- Gläser (Probengefäße) verwenden. Geeignet ist eine Dicke von ca. 0,9 mm bis 1,1 mm, um beim Einstechen der Metallkanüle in das Probengefäß mechanische Störungen zu vermeiden. Wenn Automaten verwendet werden, die eine Kreisbewegung der Metallkanüle (Faserrotation – s.o.) während der Extraktion durchführen, dürfen keinesfalls dickere Septen als 1,1 mm verwendet werden.

ANMERKUNG: Zu handelsüblichen Headspace-Vials werden meist Septen einer Dicke von 3 mm geliefert. Werden dünne Septen (s.o.) verwendet muss eine zusätzliche Abstandsscheibe (gelochter Gummiring) verwendet werden, um ein Verschließen mit der Bördelzange zu ermöglichen (BEISPIEL: Vial und 0,9 mm Septum aus Butyl/Teflon, gelochte Abstandsscheibe ca. 1,3 mm aus Naturkautschuk). Im Handel sind inzwischen auch für dünne Septen geeignete Headspace-Vials verfügbar, die einen angepassten dickeren Bördelrand besitzen.

4.4 Konditionierung und Thermodesorption

- Nicht ausreichend konditionierte Fasern führen häufig zu niedrigeren Extraktionsausbeuten und schlecht reproduzierbaren Ergebnissen. Daher neue Fasern entsprechend Abschnitt 9 der Norm vorkonditionieren. Auch gebrauchte Fasern durch Abarbeitung von mindestens zwei Wasserproben (Null-Proben) zu Beginn einer neuen Probenserie konditionieren.
- Die Desorption kann für die PA 85 und PDMS/DVB 65 Fasern jeweils für 10 Minuten bei 280 °C erfolgen. Es sollten Liner mit einem möglichst kleinen Innendurchmesser (0,7 bis 1 mm) verwendet werden.

- Die erforderliche Eintauchtiefe der Faser für die Thermodesorption im GC-Injektor ermitteln (siehe unter Kapitel 4.5). Sie entspricht der heißesten Stelle des Injektors und muss während einer Messsequenz exakt eingehalten werden.

4.5 Störungen bei der Gaschromatographie und Massenspektrometrie

- Störungen können zum Beispiel durch das Injektionssystem oder durch unzureichende Trennung hervorgerufen werden. Die Leistungsfähigkeit und Stabilität des Analysensystems sollte z.B. in regelmäßigen Abständen mittels Flüssiginjektion und Verwendung eines Messstandards (entsprechend Kapitel 10.2 der Norm) geprüft werden. In der Regel lassen sich die Störsubstanzen durch die Wahl der in Tabelle 2 der Norm aufgeführten Quantifizierungsmassen ausblenden.
- Während der Desorption soll sich die vollständig aus der Kanüle ausgefahrene Faser möglichst genau an der heißesten Stelle des Injektors befinden.

ANMERKUNG: Um die heißeste Stelle zu ermitteln ggf. mit dem Hersteller Kontakt aufnehmen. Die heißeste Stelle des Injektors kann jedoch oft leicht selbst ermittelt werden. Nach einer längeren Probensequenz (Matrixbelastete Proben, Flüssiginjektion) verfärbt sich der Injektorliner an der heißesten Stelle des Injektors besonders dunkel. Durch einmaliges genaues Vermessen kann auf diese Weise die optimale Eintauchtiefe für Faser und Kanüle für das jeweilige GC-Injektor System ermittelt und eingestellt werden. Die notwendigen Einstellungen können mit der geeigneten Software individuell vorgenommen werden (ggf. mit dem Gerätehersteller Kontakt aufnehmen).

- 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. Ein sorgfältiges und häufiges Reinigen des Injektorbereichs einschließlich eines Auswechslens des Liners 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 regelmäßig auf ihre Trennschärfe geprüft werden. Ggf. ein Kürzen der Säule von 5 bis 10 cm an der Injektorseite vornehmen.
- Systematisch auftretende Kontaminationen (aus Chemikalien, Lösungsmitteln, verwendeten Geräten) wurden nicht festgestellt.

5 **Reagenzien, Geräte**

5.1 Reagenzien und Lösungsmittel

Reagenzien dürfen keine Blindwerte bei der GC-MS-Bestimmung verursachen. Als Reagenzien werden, soweit erhältlich, solche des Reinheitsgrades „zur Analyse“ oder „zur Rückstandsanalyse“ verwendet. Der Gehalt der Reagenzien an Verunreinigungen, die zum Blindwert beitragen, muss vernachlässigbar klein sein. Der Blindwert muss regelmäßig, und vor allem bei Verwendung einer neuen Charge, geprüft werden. Die benötigten Reagenzien und Lösungsmittel können u.a. bei Sigma-Aldrich oder Merck (z.B. Qualität supraSolv) bezogen werden.

- Wässrige Kalibrierlösungen werden mit blindwertfreiem Wasser angesetzt. Die Beschaffenheit des Wassers muss geprüft werden (z.B. Reinstwasser aus Millipore-Anlage Milli-Q Gradient A10 oder unbelastetes Tiefengrundwasser).
- Ist ein Ansäuern der zu untersuchenden Wasserproben nach Kapitel 9.1 der Norm erforderlich, kann neben Salzsäure auch Schwefelsäure verwendet werden.
- Bei Verwendung von Lösungsmitteln der Qualität „zur Rückstandsanalyse“ wurden keine das Verfahren störenden Blindwerte festgestellt. Vorzugsweise sollten zum Ansetzen der Stammlösungen und Multikomponenten-Stammlösungen die Lösungsmittel Ethylacetat ($C_4H_8O_2$), Aceton (C_3H_6O) verwendet werden. Die Lösungen können bei der Einarbeitung des Verfahrens zur Direktinjektion verwendet werden und unterstützen – auf Grund ihrer Wasserlöslichkeit – die Herstellung der Bezugslösungen nach Kapitel 6.8.4 der Norm. Zur Herstellung der Bezugslösungen können auch Multikomponentenstammlösungen in Acetonitril (CH_3CN) hergestellt werden. Acetonitril eignet sich jedoch nicht für die Direktinjektion.

5.2 Referenzsubstanzen und Bezugslösungen

- Verfügbarkeit von Referenzsubstanzen.

Die Stoffe nach Tabelle 1 sowie zahlreiche deuterierte PSM sind u.a. bei Promochem (Wesel), Dr. Ehrenstorfer (Augsburg) oder Supelco (Deisenhofen) zu beziehen.

Ein fertiger Kalibrierstandard (Custom Mix) von Supelco enthält alle Komponenten gemäss Tabelle 1 gelöst in Essigester. Die Konzentration der Einzelstoffe beträgt jeweils 10 ng/ μ l.

- **Interne Standards.**
Der Arbeitskreis hat verschiedene Interne Standards (zum Teil deuterierte PSM-Einzelstoffe) verwendet. Im Rahmen des abschließenden Ringversuchs kamen die folgenden 3 Stoffe in den Teilnehmerlabors zum Einsatz: Prometryn, Atrazin- D_5 , und alfa-HCH- D_6 .
- Der Arbeitskreis führte Untersuchungen zur Haltbarkeit von Stammlösungen und Multikomponenten-Stammlösungen durch, die mit organischen Lösungsmitteln (Aceton, Ethylacetat bzw. Acetonitril) nach Kapitel 6.8.2 und 6.8.3 der Norm hergestellt wurden. Für die Durchführung der Haltbarkeitsexperimente wurden die Lösungen in Schraubdeckelgefäßen mit teflonbeschichtetem Septum dunkel im Kühlschrank (bei 4 bis 6 °C) aufbewahrt und innerhalb eines Zeitraums von 12 Monaten etwa alle 2 Monate gegen frisch angesetzte Lösungen vermessen. Es zeigte sich, dass die Standardlösungen über den gesamten Untersuchungszeitraum stabil blieben. Der Arbeitskreis empfiehlt daher unter den beschriebenen Bedingungen eine Lagerung der höher konzentrierten Stammlösungen für bis zu 12 Monaten und der niedriger konzentrierten Multikomponenten-Stammlösungen für bis zu 6 Monaten.
- Die wässrigen Multikomponenten-Bezugslösungen der Referenzsubstanzen für die Kalibrierung über das Gesamtverfahren werden folgendermaßen hergestellt (Kapitel 6.8.4 der Norm):
100 ml Wasser abmessen (z.B. in einem Messkolben) und ein Magnetrührstäbchen zugeben. Gefäß auf einen Magnetrührer stellen und Rührer anstellen. Mit einer Mikroliterspritze 10 μ l der Multikomponenten-Stammlösung (nach 6.8.3 der Norm)

einschließlich eines ggf. benötigten internen Standards abmessen, unter die Wasseroberfläche des gerührten Wassers injizieren und ca. 5 min bei geschlossenem Gefäß rühren.

Die Lösungen werden bis zum Gebrauch lichtgeschützt im Kühlschrank aufbewahrt. Sie sind nur kurze Zeit haltbar und sollten daher sicherheitshalber arbeitstäglich hergestellt werden, wenngleich sie – wie Versuche zeigen konnten – wesentlich länger haltbar sind.

ANMERKUNG: Bezugslösungen unterschiedlicher Konzentration müssen mit passend angesetzten Multikomponenten-Stammlösungen ebenso hergestellt werden. Die dotierten wässrigen Lösungen nicht verdünnen. Auch ist es nicht ratsam, zur Herstellung höherer Konzentrationen ein entsprechend größeres Volumen der Multikomponenten-Stammlösung zuzugeben. Das Dotiervolumen sollte stets konstant gehalten werden.

5.3 Materialien und Geräte

- Im Arbeitskreis wurden eine große Zahl von unpolaren bis schwach polaren Trennphasen für die Gaschromatographie erfolgreich eingesetzt. Um Störsignale abzutrennen kann es jedoch notwendig sein, verschiedene GC-Säulen einzusetzen. Unter anderem wurden die folgenden Phasen verwendet:
 - Phenomenex ZB 5 / 0,1 µm Film / 0,25 mm ID / 30 m
 - Phenomenex ZB 5 / 0,25 µm Film / 0,25 mm ID / 30 m
 - Agilent HP 5 / 0,25 µm Film / 0,25 mm ID / 30 m
 - J & W DB 5-HT / 0,1 µm Film / 0,25 mm ID / 30 m
 - J & W DB 5-MS / 0,25 µm Film / 0,32 mm ID / 60 m
 - RTX 5 MS/ 0,25 µm Film / 0,32 mm ID / 60 m
 - Macherey & Nagel Optima-5 MS / 0,25 µm Film / 0,25 mm ID / 30 m
- Verschiedene Typen von GC-Injektoren (split/splitless, PTV, KAS etc.) können eingesetzt werden. Jedoch ist in jedem Fall eine Injektion bei geschlossenem Split notwendig. Der Split kann nach wenigen Minuten wieder geöffnet werden. Untersuchungen mit splitless-Zeiten von 3 bis 15 Minuten führten zu vergleichbaren Ergebnissen.
- Die Verwendung eines septumlosen Systems ist im Zusammenhang mit der SPME-Technik sehr zu empfehlen.
- Wird ohne internen Standard gearbeitet, muss besonders auf die Stabilität des Massenspektrometers geachtet werden und durch systematisches Vorgehen eine ggf. vorhandene Gerätedrift ermittelt werden.

6 **Probenahme und Probenvorbehandlung**

Die Probenahme vorzugsweise mit Labor-Standflaschen durchführen. Sehr kleine Volumina sind – soweit möglich – zu vermeiden, um die Gefahr von Adsorptionseffekten einzelner Stoffe an der Innenwand der Gefäße zu verringern. 100-ml- oder 250-ml-Gefäße eignen sich sehr gut.

Weitere Hinweise zur Probenahme und zu Störungen können Kapitel 4.1 entnommen werden.

Die Wasserproben so bald wie möglich nach der Probenahme aufarbeiten. Ist eine Lagerung nicht zu vermeiden, die Wasserprobe bei höchstens 6 °C (Kühlschrank) im Dunkeln aufbewahren. Wasserproben, die eine Restkonzentration an Desinfektionsmitteln (Chlor, Chlordioxid) aber auch Ozon enthalten, Natriumthiosulfat zugeben. Eine weitergehende Probenkonservierung wird vom Arbeitskreis nicht empfohlen. Es wurden Experimente im Rahmen der vorbereitenden Arbeiten zum externen Ringversuch zur Haltbarkeit aufgestockter Proben mit der Matrix Trinkwasser durchgeführt. Die Untersuchungen konnten zeigen, dass auf diese Weise behandelte Proben für mehr als 7 Tage stabil blieben.

7 Durchführung

Ausführliche Hinweise zur Durchführung und besonders zu möglichen Störungen sind auch dem Kapitel 4 zu entnehmen.

- Die Zugabe eines internen Standards wird empfohlen. Besonders eignen sich deuterierte PBSM. Wird mit einem internen Standard gearbeitet, so erfolgt die Zugabe auf die unter Kapitel 6.8.4 der Norm beschriebene Weise.
- Zur Temperaturabhängigkeit der Extraktion siehe Kapitel 4.2 und Grafiken im Anhang 3.
- Der Arbeitskreis führte Versuche zur Extraktionsausbeute bei unterschiedlichen pH-Werten durch. Es wurden Versuche mit Wasserproben durchgeführt, die pH-Werte zwischen 5,00 und 9,00 aufwiesen. Es zeigte sich, dass die höchsten Extraktionsausbeuten bei pH-Werten zwischen 6 und 8 liegen und in diesem Bereich kaum signifikante Abweichungen auftreten. Tabelle 2 zeigt beispielhaft die Ergebnisse eines Labors. Bei stärker abweichenden pH-Werten muss die Wasserprobe jedoch durch Zugabe von Mineralsäure (HCl bzw. H₂SO₄) oder NaOH eingestellt werden (z.B. auf pH 7). Besonders bei Mefenpyr-diethyl und Carfentrazon-ethyl nimmt die Extraktionsrate bei pH 9 deutlich ab.
- Die Extraktionszeit von 60 min reicht für die meisten der Stoffe aus Tabelle 1 nicht aus, um eine Gleichgewichtseinstellung für den Extraktionsvorgang zu erreichen (zu Einzelheiten siehe Kapitel 9). Dies gilt gleichermaßen für die PA 85 und PDMS/DVB 65 Faser, ist für die praktische Arbeit ohne Bedeutung, da ausreichende Empfindlichkeiten erreicht werden. Wichtig ist jedoch das exakte Einhalten konstanter Extraktionszeiten.

ANMERKUNG: Es besteht prinzipiell die Möglichkeit der Verkürzung der Extraktionszeit, wenn hinreichende Empfindlichkeiten erreicht werden. Jedoch sollte bedacht werden, dass die Extraktion einer Probe ohnehin parallel zum GC-Lauf der vorhergehenden Probe stattfindet und somit nur eine bedingte Zeitersparnis (bis herab zur Länge des GC-Laufs einschließlich der Abkühlphase) möglich ist. Eine Verlängerung der Extraktionszeiten sollte aus praktischen Gründen möglichst vermieden werden und Einzelfällen vorbehalten bleiben.

Tabelle 2 Abhängigkeit der Extraktionsausbeute vom pH Wert der Wasserprobe bei der Probenextraktion

Polyacrylat 85 µm , 23 gauge Messung: GC-MS
 8 ml Probe, (0,3µg/l) ,
 Mittelwerte der 5 Messreihen normierte Flächenwerte

PK#	Compound Name	Qlon	Ret-Time	pH 5	pH 6	pH 7	pH 8	pH 9
1	Dichlobenil	171	19.99 min	100,0	95,7	97,5	95,3	93,7
2	Desethylatrazin	172	29.63 min	91,9	97,3	100,0	98,9	84,0
3	Desethylterbutylazin	186	30.14 min	94,2	96,1	100,0	94,0	88,0
4	Simazin	201	31.75 min	96,5	96,5	99,6	100,0	95,0
5	Atrazin	200	32.03 min	97,5	97,6	100,0	95,8	91,8
6	Lindan	181	32.27 min	98,2	100,0	99,0	98,2	86,3
7	Terbutylazin	214	32.78 min	92,5	96,7	100,0	96,0	94,1
8	Metribuzin	198	35.31 min	89,5	95,2	100,0	92,2	73,2
9	Parathion-methyl	263	35.63 min	92,2	90,8	97,2	100,0	91,0
10	Heptachlor	272	35.84 min	76,6	83,9	100,0	97,5	78,6
11	Terbutryn	226	36.93 min	87,7	90,7	100,0	97,0	95,6
12	Aldrin	263	37.48 min	85,7	93,9	100,0	95,1	83,1
13	Metolachlor	162	37.80 min	90,4	98,0	100,0	97,2	92,2
14	Parathion-ethyl	291	38.09 min	84,4	94,3	100,0	99,6	97,7
15	exo-heptachlorepoxyd	353	39.43 min	75,5	90,4	97,2	100,0	94,2
16	Pendimethalin	252	39.58 min	84,5	89,0	98,9	99,4	100,0
17	endo-Heptachlorepoxyd	253	39.64 min	74,4	80,6	92,4	95,5	100,0
18	Triclosan	288	40.63 min	74,4	81,8	100,0	98,5	100,0
19	Dieldrin	263	42.30 min	89,6	92,3	100,0	96,9	93,8
20	Carfentrazon-ethyl	340	44.98 min	77,4	100,0	95,8	76,8	50,5
21	Diflufenican	266	45.76 min	77,4	93,5	99,1	100,0	97,0
22	Mefenpyr-diethyl	253	46.18 min	100,0	98,1	92,9	67,3	16,5

8 Ermittlung der Verfahrenskenndaten

8.1 Kalibrierung und Linearität

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 vom Typ bzw. Alter der verwendeten Faser und muss regelmäßig geprüft werden. Für jede der in Tabelle 1 aufgeführte Verbindung wurden Mehrpunktkalibrierungen mit mindestens 5 Punkten durchgeführt. Hierzu wurden Multikomponenten-Bezugslösungen eingesetzt. Für die Aufstellung der Bezugsfunktionen und Überprüfung der Linearität wurden in mehreren Experimenten von verschiedenen Teilnehmern die folgenden beiden - in der Norm beschriebenen - Arbeitsweisen angewandt und Arbeitsbereiche meist zwischen 0,05 µg/l und 0,5 µg/l ausgewählt:

- Flüssiginjektion: Kalibrierung des Gaschromatographie-Bestimmungsschrittes (diese Kalibrierung dient ausschließlich der Prüfung des GC-MS Systems und der Einarbeitung des Verfahrens. Darüber hinaus wird die Flüssiginjektion zur Ermittlung der substanzbezogenen Extraktionsausbeuten herangezogen – siehe Kapitel 9),
- Kalibrierung des Gesamtverfahrens mit externem Standard (ESTD) und
- Kalibrierung des Gesamtverfahrens mit internem Standard (ISTD).

Für die Untersuchungen wurden gespikte Grundwasserproben verwendet und die Fasern PDMS/DVB 65 sowie PA 85 eingesetzt. Es wurden 5 Konzentrationslevel etwa gleichverteilt über den gewählten Arbeitsbereich ausgewertet. Für alle Stoffe wurden Korrelations-

koeffizienten besser als 0,9950 (meist >0,998) erreicht. Tabelle 3 zeigt ein Beispiel für die Ergebnisse einer Kalibrierung des Gesamtverfahrens mit externem Standard.

8.2 Bestimmungsgrenzen

- Im Zusammenhang mit den in Kapitel 8.1 beschriebenen Versuchen zur Ermittlung der Linearität wurden die Bestimmungsgrenzen ermittelt. Tabelle 3 zeigt Beispiele für die erhaltenen Ergebnisse. Die Auswertung erfolgte unter Berücksichtigung eines Signal/Rausch Verhältnisses von $S/N = 3$ und darüber hinaus unter der Einbeziehung von Identifizierungskriterien (siehe Kapitel 9).

Tabelle 3 Untersuchungen zur Linearität und zu den Bestimmungsgrenzen (Beispiel für PA 85 und PDMS/DVB 65 Faser, Matrix: Grundwasser)

Nr.	Bezeichnung	Linearität (0,05 bis 0,3 µg/l)		Bestimmungsgrenze BG in µg/l (S/N = 3)	
		PA 85 r	PDMS/DVB 65 r	PA 85	PDMS/DVB 65
1	Dichlobenil	0,9991	0,9986	0,001	0,001
2	Desethylatrazin	0,9977	0,9959	0,03	0,10
3	Desethylterbutylazin	0,9978	0,9964	0,005	0,005
4	Simazin	0,9971	0,9980	0,01	0,02
5	Atrazin	0,9982	0,9972	0,005	0,005
6	Lindan	0,9986	0,9994	0,01	0,005
7	Terbutylazin	0,9996	0,9987	0,003	0,005
8	Metribuzin	0,9948	0,9968	0,03	0,05
9	Parathion-methyl	0,9986	0,9991	0,05	0,05
10	Heptachlor	0,9971	0,9963	0,01	0,05
11	Terbutryn	0,9989	0,9990	0,005	0,005
12	Aldrin	0,9986	0,9979	0,01	0,01
13	Metolachlor	0,9989	0,9994	0,002	0,002
14	Parathion-ethyl	0,9957	0,9952	0,02	0,03
15	exo-Heptachlorepoxyd	0,9984	0,9975	0,005	0,005
16	Pendimethalin	0,9990	0,9988	0,01	0,02
17	endo-Heptachlorepoxyd	0,9989	0,9991	0,02	0,05
18	Triclosan	0,9988	0,9969	0,005	0,01
19	Dieldrin	0,9973	0,9985	0,01	0,01
20	Carfentrazon-ethyl	0,9979	0,9971	0,02	0,02
21	Diffufenican	0,9980	0,9979	0,003	0,005
22	Mefenpyr-diethyl	0,9988	0,9984	0,003	0,005

9 Untersuchungen zur Richtigkeit und Extraktionsausbeute

9.1 Referenzmaterialien

Alle verwendeten Referenzsubstanzen einschließlich interner Standards können im Handel entweder als zertifizierte Einzelstoff-Standards oder auch als Gemische – gelöst in organischen Lösungsmitteln – bezogen werden. Einzelheiten zu den Bezugsquellen können dem Kapitel 5 entnommen werden.

9.2 Konzentrations-Zeit Profil

- Von mehreren Teilnehmern des Arbeitskreises wurden für alle Stoffe aus Tabelle 1 die individuellen Konzentrations-Zeit Profile aufgenommen. Hierzu wurden Untersuchungen mit den Fasertypen PA 85 und PDMS/DVB 65 durchgeführt. Für den Versuch wurden Wasserproben hergestellt, die die Stoffe nach Tabelle 1 in Konzentrationen von jeweils etwa 0,3 µg/l enthielten. Die Proben wurden entsprechend der Norm bearbeitet, jedoch wurde die Anreicherungszeit variiert. Es wurden Untersuchungen mit den Zeiten 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 180, 240 min durchgeführt. Für jede Extraktionszeit (Ausnahme: 180 min und 240 min) wurde eine 3-fach Bestimmung durchgeführt, Mittelwert und Standardabweichung der Flächenwerte berechnet. Anschließend wurden die Flächenwerte gegen die Extraktionszeit aufgetragen. Die 3 Paralleluntersuchungen zeigten niedrige Wiederholstandardabweichungen, die meist unter 5 % und nur selten bei 10 % lagen. Die Ergebnisse konnten zeigen, dass nach 60 min Extraktionszeit die Gleichgewichtseinstellung noch nicht erreicht werden konnte. Aber auch nach 4 Stunden wurde nur für einige Stoffe die Sättigung erreicht.

9.3 Bestimmung der laborinternen substanzbezogenen Extraktionsausbeute

Die Extraktionsausbeute ist der prozentuale Anteil der unter gegebenen Bedingungen (z.B. Extraktionszeit, Extraktionstemperatur, Phasenmaterial, Salzzugabe, Rührgeschwindigkeit) von der SPME-Faser absorbierten Analyten bezogen auf die Anzahl der Analyten im eingesetzten Probenvolumen (z.B. 8 ml). In Abhängigkeit von der verwendeten Faser-Charge können sich daher erheblich voneinander abweichende Werte ergeben.

Die Extraktionsausbeute lässt sich experimentell ermitteln. Hierzu wird entsprechend Kapitel 10.2 und Anhang A der Norm verfahren. Zunächst wird eine Flüssiginjektion der Multi-komponenten-Bezugslösung (siehe Kapitel 6.8.5 der Norm) durchgeführt. Dabei eine Bezugslösung verwenden, deren Konzentrationsniveau im Arbeitsbereich des SPME-Verfahrens liegt. Die erhaltenen Flächenwerte jeder Substanz werden mit denen verglichen, die nach Abarbeitung einer gespikten Wasserprobe mittels SMPE-Verfahren erhalten wurden.

- Die Teilnehmer des Arbeitskreises führten mehrere Untersuchungen zur Ermittlung der Extraktionsausbeute durch. Typische Beispiele für laborinterne Extraktionsausbeuten sind in Tabelle 4 angegeben. Die Ergebnisse wurden nach dem unter Kapitel 9 der Norm beschriebenen Verfahren erhalten und beziehen sich auf ein Probenvolumen von 8 ml. Sie dienen ausschließlich zur Orientierung und gelten jeweils nur für die verwendete Faser und im Zusammenhang mit der aktuell durchgeführten Kalibrierung (siehe auch Kapitel 4.2).

Unter der Annahme einer vollständigen Desorption im Injektor des Gaschromatographen kann die Extraktionsausbeute $E_{i,N}$ für jede Substanz der Tabelle 1 nach den Gleichungen (1 bis 3) ermittelt werden.

$$E_{i,N} = \frac{a_{i,N,\text{find}}}{a_{i,N,\text{nom}}} \cdot f \quad (1)$$

Tabelle 4: Typische Beispiele für laborinterne substanzbezogene Extraktionsausbeuten

Stoffe aus Tabelle 1	Extraktionsausbeuten bezogen auf ein Probenvolumen von 8 ml bei einer Konzentration von $\rho_i = 0,3 \mu\text{g/l}$ (Mittelwert aus 10 Messungen) Bedingungen nach Kapitel 9 der Norm (DIN 38 407-34): Salzzugabe: 2,4 g NaCl	
	$E_{i,N}$ in %	
	Faser: Polyacrylat, PA 85 μm	Faser: PDMS/DVB 65 μm
Dichlobenil	11,7	15,0
Desethylatrazin	1,0	0,3
Desethylterbutylazin	4,6	2,0
Simazin	4,1	2,8
Atrazin	7,1	4,1
Lindan	3,2	11,4
Terbutylazin	10,3	4,9
Metribuzin	4,2	1,4
Parathion-methyl	3,6	2,5
Heptachlor	2,0	1,3
Terbutryn	10,4	9,8
Aldrin	2,2	3,4
Metolachlor	8,1	11,2
Parathion-ethyl	2,8	6,0
exo-Heptachlorepoxyd	6,2	7,7
Pendimethalin	1,4	4,7
endo-Heptachlorepoxyd	5,1	7,3
Triclosan	5,2	10,2
Dieldrin	4,4	5,7
Carfentrazon-ethyl	6,1	6,4
Diflufenican	3,5	3,6
Mefenpyr-diethyl	8,2	3,9

$$a_{i,N,\text{fnd}} = \frac{y_{ie} - b_i}{m_i} \cdot V_{\text{inj}} \quad (2)$$

$$a_{i,N,\text{nom}} = \rho_i \cdot V_s \quad (3)$$

Dabei ist

$E_{i,N}$ Die laborinterne substanzbezogene Extraktionsausbeute der Substanz i auf dem Konzentrationsniveau N , in Prozent (%);

$a_{i,N,\text{fnd}}$ Die von der Faser absorbierte Masse der Substanz i auf dem Konzentrationsniveau N , berechnet nach Gleichung (1), in Mikrogramm, μg ;

$a_{i,N,\text{nom}}$ Die im eingesetzten Probenvolumen vorgelegte Masse der Substanz i auf dem Konzentrationsniveau N , berechnet nach Gleichung (8), in Mikrogramm, μg ;

- f der Umrechnungsfaktor, hier: $f = 100$;
- V_{inj} Injektionsvolumen, in Liter, l;
- V_S für die SPME-Bestimmung eingesetztes Probenvolumen, in Liter, l;
- ρ_i die Massenkonzentration der Substanz i in der untersuchten Wasserprobe, in Mikrogramm je Liter, $\mu\text{g/l}$;
- m_i, b_i, y_{ie} siehe Gleichung (1) der Norm.

10 Untersuchungen zur Präzision

Die Teilnehmer des Arbeitskreises führten Untersuchungen zur Wiederholstandardabweichung durch. Hierzu wurden gespikete Trink-, Grund- und Oberflächenwasserproben mehrfach vermessen und die Standardabweichung der ermittelten Flächenwerte bestimmt. Es wurden Messungen auf unterschiedlichen Konzentrationsniveaus (von 0,1 $\mu\text{g/l}$ bis 0,5 $\mu\text{g/l}$) durchgeführt. Tabelle 5 zeigt Beispiele für die erhaltenen prozentualen Wiederholstandardabweichungen, die aus je 10 Einzelmessungen gespiketer Trinkwasserproben auf dem Konzentrationsniveau 0,1 $\mu\text{g/l}$ erhalten wurden.

Tabelle 5: Typische Beispiele für laborinterne Wiederholstandardabweichungen

Nr.	Bezeichnung	Wiederhol-Standardabweichung CV _r in % (n = 10, c = 0,10 $\mu\text{g/l}$)	
		PA 85	PDMS/DVB 65
1	Dichlobenil	2,65	2,27
2	Desethylatrazin	5,73	8,19
3	Desethylterbutylazin	3,43	4,54
4	Simazin	3,91	4,55
5	Atrazin	2,20	3,07
6	Lindan	2,38	3,48
7	Terbutylazin	2,02	4,17
8	Metribuzin	5,00	7,25
9	Parathion-methyl	5,99	5,20
10	Heptachlor	6,58	13,49
11	Terbutryn	3,56	5,52
12	Aldrin	6,85	7,39
13	Metolachlor	3,77	5,19
14	Parathion-ethyl	3,90	6,51
15	exo-Heptachlorepoxyd	4,09	4,59
16	Pendimethalin	6,41	4,57
17	endo-Heptachlorepoxyd	2,01	9,17
18	Triclosan	5,02	9,60
19	Dieldrin	6,30	8,05
20	Carfentrazon-ethyl	3,45	7,41
21	Diflufenican	3,80	5,70
22	Mefenpyr-diethyl	3,17	6,17

11 Robustheit

Der Arbeitskreis führte gezielte Untersuchungen mit systematischer Variation bestimmter Einflussfaktoren durch. Einzelheiten können den folgenden Kapiteln entnommen werden:

Variation und Prüfung des Matrixeinflusses	Kapitel 2.2.1
Variation der Salzzugabe bei der Extraktion	Kapitel 4.2
Einfluss des pH-Wertes	Kapitel 7
Einfluss der Rührgeschwindigkeit auf die Extraktion	Kapitel 4.2
Variation der Extraktionstemperatur	Kapitel 4.2

12 Verfahrenskenndaten aus Ringversuchen

12.1 Erster interner Ringversuch des Arbeitskreises im März 2004

Zum Einüben des Verfahrens und zur Sammlung von Erfahrungen zu Auswirkungen aus der praktischen Durchführung (Probenansatz, Versand, Lagerung) wurde am 1. März 2004 ein erster AK-interner Ringversuch durchgeführt, an dem sich 5 Labore aus dem Arbeitskreis beteiligten. Ein Labor setzte die ECD-Detektion ein, wodurch eine Einbeziehung der Daten in die Auswertung nur bedingt möglich war und auch nicht alle der zu untersuchenden Parameter bearbeitet werden konnten. Es wurden 3 dotierte Proben versandt (Trink-, Grund- und Oberflächenwasser), die insgesamt alle Stoffe enthielten. Die abzuprüfenden Konzentrationen lagen im Bereich von 0,05 µg/l bis 0,30 µg/l. Naturgemäß konnten aufgrund der geringen Anzahl von Analyseergebnissen keine aussagekräftigen Verfahrenskenndaten berechnet werden. Die nachfolgende Tabelle 6 lässt daher lediglich eine grobe Einschätzung zu (z.B. Soll-/Ist-Wert Vergleich) und ist für eine weitergehende Interpretation nicht geeignet. Die graphische – parameterbezogene – Auswertung ließ jedoch erkennen, dass das Verfahren meist gut beherrscht wurde. Auch wurden insgesamt recht niedrige Wiederholvariationskoeffizienten erreicht, was auf eine gute laborinterne Reproduzierbarkeit hinweist.

Tabelle 6 DIN-Arbeitskreis interner Ringversuch zum SPME Verfahren (Trotz geringer Teilnehmerzahl nach DIN 38402-42 ausgewertet - alle Stoffmengen in µg/l)

Probe	Parameter	<i>l</i>	<i>n</i>	<i>n</i> _{AP}	\bar{x}	<i>x</i> _{soll}	η	<i>s</i> _R	<i>CV</i> _R	<i>s</i> _r	<i>CV</i> _r
dotiertes Trinkwasser	Dichlobenil	3	12	25,0	0,062	0,059	105,1	0,0064	10,3	0,0021	3,4
	Desethylatrazin	3	12	0,0	0,172	0,197	87,1	0,0290	16,9	0,0201	11,7
	Desethylterbutylazin	3	12	25,0	0,074	0,080	92,8	0,0062	8,4	0,0029	3,9
	Lindan	4	16	0,0	0,120	0,125	95,7	0,0228	19,1	0,0073	6,1
	Parathion-methyl	3	11	8,3	0,177	0,198	89,6	0,0219	12,4	0,0067	3,8
	Aldrin	4	16	20,0	0,063	0,079	79,4	0,0144	22,9	0,0097	15,5
	Pendimethalin	4	16	0,0	0,086	0,102	84,1	0,0106	12,4	0,0062	7,2
	Dieldrin	4	16	0,0	0,075	0,094	79,6	0,0192	25,7	0,0082	11,0
	Mefenpyr	2	8	33,3	0,082	0,062	133,1	0,0081	9,8	0,0093	11,2
dotiertes Oberflächenwasser	Dichlobenil	3	12	25,0	0,148	0,151	98,0	0,0071	4,8	0,0023	1,6
	Desethylterbutylazin	4	16	0,0	0,128	0,183	69,9	0,0393	30,7	0,0066	5,2
	Atrazin	4	16	0,0	0,284	0,333	85,2	0,0443	15,6	0,0186	6,5
	Terbutylazin	4	16	0,0	0,232	0,260	89,1	0,0381	16,5	0,0105	4,5
	Terbutryn	4	15	6,25	0,191	0,197	97,1	0,0398	20,8	0,0083	4,3
	exo-Heptachlorepoxyd	5	20	0,0	0,135	0,161	83,7	0,0152	11,3	0,0081	6,0
	Triclosan	4	16	0,0	0,264	0,342	77,1	0,0628	23,8	0,0212	8,0
	Diflufenican	4	16	0,0	0,178	0,228	78,1	0,0297	16,7	0,0091	5,1
dotiertes Grundwasser	Simazin	2	8	50,0	0,109	0,142	76,4	0,0045	4,1	0,0051	4,7
	Metribuzin	3	12	0,0	0,123	0,156	79,0	0,0213	17,3	0,0165	13,4
	Heptachlor	4	16	20,0	0,101	0,120	84,4	0,0132	13,1	0,0101	10,0
	Metolachlor	4	16	0,0	0,074	0,094	78,7	0,0120	16,3	0,0040	5,5
	Parathion-ethyl	5	20	0,0	0,086	0,119	72,4	0,0329	38,2	0,0057	6,7
	endo-Heptachlorepoxyd	4	16	20,0	0,194	0,205	94,7	0,0510	26,3	0,0087	4,5
	Carfentrazon-ethyl	3	12	25,0	0,093	0,083	111,6	0,0555	59,9	0,0027	2,9

CV_r Wiederholvariationskoeffizient in %

- l* Anzahl der Laboratorien nach Ausreißereliminierung
n Anzahl der Analyseergebnisse nach Ausreißereliminierung
*n*_{AP} Ausreißeranteil in Prozent
 \bar{x} _{soll} Sollwert
 \bar{x} Gesamtmittelwert aller ausreißerfreien Analysenwerte im Ringversuch
- η Wiederfindungsrate in %
*s*_R Vergleichsstandardabweichung
*CV*_R Vergleichsvariationskoeffizient in %
*s*_r Wiederholstandardabweichung

12.2 abschließender (externer) Ringversuch auf der Grundlage des Normentwurfs

Im Juni 2005 wurde ein abschließender externer Ringversuch zur Norm durchgeführt. Der Probenversand erfolgte am 28. Juni 2005 (Dienstag). Die Proben wurden mit dem Paketdienst im „24-Stunden-Service“ versandt, und erreichten ohne Ausnahme ihr Ziel innerhalb von 24 Stunden. Jeder Teilnehmer bekam ein Paket mit 3 Proben und einen Messstandard angeliefert. Es waren 3 Proben zu untersuchen:

- Trinkwasser (aufgestockt im Konzentrationsbereich von 50 bis 150 ng/l),
- Grundwasser (aufgestockt im Konzentrationsbereich von 100 bis 250 ng/l),
- Flusswasser der Ruhr, Bereich Mülheim (aufgestockt im Konzentrationsbereich von 100 bis 300 ng/l).

Der mitgelieferte Messstandard enthielt alle 22 zu untersuchenden Stoffe (als Gemisch, ohne internen Standard) gelöst in Aceton und konnte nach Verdünnung zur Kalibrierung eingesetzt werden. Der Verwendung des Messstandards, dessen Konzentration bekanntgegeben wurde (siehe Tabelle 7), war freiwillig. Alle teilnehmenden Labors setzten ihn jedoch zur Herstellung ihrer Kalibrierreihen ein.

Tabelle 7 Konzentration der Einzelstoffe (gelöst in Aceton) im mitgelieferten Kalibrierstandard

Nr.	Bezeichnung	Konzentration in mg/l	Nr.	Bezeichnung	Konzentration in mg/l
1	Dichlobenil	4,36	12	Aldrin	4,20
2	Desethylatrazin	3,94	13	Metolachlor	4,02
3	Desethylterbutylazin	3,98	14	Parathion-ethyl	3,82
4	Simazin	4,12	15	exo-Heptachlorepoxyd	4,52
5	Atrazin	3,96	16	Pendimethalin	4,14
6	Lindan	4,22	17	endo-Heptachlorepoxyd	4,36
7	Terbutylazin	4,08	18	Triclosan	4,10
8	Metribuzin	3,96	19	Dieldrin	4,64
9	Parathion-methyl	4,12	20	Carfentrazon-ethyl	4,40
10	Heptachlor	4,36	21	Diflufenican	3,98
11	Terbutryn	3,96	22	Mefenpyr-diethyl	4,42

Von jeder der 3 Proben waren 4 Wiederholmessungen durchzuführen und die Ergebnisse in Datenblätter einzutragen (siehe Anhang 2). Alle 22 Stoffe aus der Norm wurden im Ringversuch untersucht. Jedoch waren in den einzelnen Probe nicht alle Stoffe enthalten.

Zum externen Ringversuch haben sich 19 Laboratorien angemeldet und Proben erhalten. 4 Labors konnten aus verschiedenen Gründen die Bearbeitung nicht durchführen, so dass die Ergebnisse von 15 Labors in die Auswertung nach DIN 38402-42 genommen wurden. Von den 15 in die Auswertung gelangten Labors

- waren 8 (d.h. über die Hälfte) extern und somit nicht in die Vorversuche und Besprechungen des Arbeitskreises einbezogen worden. Diesen Labors diente als alleinige Information der Normentwurf E DIN 38407-34. Unter den Teilnehmern befand sich auch ein Labor aus der Schweiz. Die Liste der Teilnehmer befindet sich im Anhang 1.
- arbeiteten 10 mit 20 ml Probenvolumen und 5 mit 10 ml Probenvolumen,
- extrahierten 10 mit der Faserrotation und 5 mittels Rührstab (alle mit Autosampler),
- setzten 9 ein septumloses Injektorsystem und 6 ein System mit Septen ein,
- verwendeten 9 die Kalibrierung mittels internem Standard (ISTD), hierbei wurde 7 mal Atrazin-D₅ sowie je 1 mal Prometryn und alfa-HCH-D₆ eingesetzt,
- verwendeten 6 die Kalibrierung mittels externem Standard (ESTD),
- setzten 11 ein Quadrupol Massenspektrometer und 4 ein Ion-trap System ein.

Jeder Ringversuchsteilnehmer hat seine Ergebnisse zusammen mit detaillierten Angaben zu allen Schritten der Probenaufbereitung (z.B. Filtration, Salzzugabe, ggf. Zugabe des internen Standards, Extraktion), Chromatographie/Spektroskopie (Autosamplerbedingungen, verwendete Säulen und Temperaturprogramme, GC-MS) sowie Kalibrierung (Mehrpunkt-kalibrierung, Kalibrierung mit externem Standard oder internem Standard) eingereicht (siehe Ergebniserfassungsbogen im Anhang 2 des Validierungsdokuments).

Die Auswertung der Datensätze erfolgte nach DIN 38402-42. Die Ergebnisse der statistischen Auswertung sind zusammen mit den Verfahrenskennwerten (Soll- und Istwerte, Wiederfindungsraten, Vergleichs- und Wiederholvariationskoeffizient, Ausreißereliminierung etc.) in der folgenden Tabelle 8 wiedergegeben. Hierbei wurden drei Arten statistischer Ausreißer eliminiert:

- Ausreißer vom Typ 1 (stark abweichender Einzelwert eines Labors),
- Ausreißer vom Typ 2 (stark abweichender Labormittelwert) und

- Ausreißer vom Typ 3 (große laborinterne Standardabweichung).

Da der Test auf Ausreißer vom Typ 3 häufig Daten als Ausreißer deklariert, die aus Sicht des Analytikers völlig in Ordnung sind, hat die ISO 5725- 2 bei diesem Ausreißertest festgelegt, dass die Fachleute entscheiden dürfen, ob sie die statistischen Ausreißer eliminieren oder nicht. Daher wurde eine entsprechende Auswertung ohne Eliminierung der Ausreißer vom Typ 3 ebenfalls vorgenommen (siehe Tabelle 9). Die Verfahrenskennndaten wurden hiervon kaum beeinflusst. Der Arbeitskreis entschied sich auf seiner Sitzung vom 6. Oktober 2005, alle Ausreißer vom Typ 3 entsprechend Tabelle 8 zu eliminieren.

Das Ergebnis des externen Ringversuchs wurde vom Arbeitskreis ausnahmslos sehr positiv bewertet und dies, insbesondere auch vor dem Hintergrund der Teilnahme einer großen Anzahl externer Laboratorien ohne einschlägige Erfahrung mit dem Normverfahren. Die im Vergleich zu den übrigen Stoffen erkennbar niedrigen Wiederfindungsraten von Heptachlor und exo-Heptachlorepoxyd können nach Auffassung des Arbeitskreises auf eine Zersetzung der Komponenten aber auch auf Adsorptionseffekte in der Probenflasche zurückgeführt werden. Bei internen Versuchen im Rahmen der Validierungsarbeiten traten derartige Effekte auch bei Lagerzeiten der Probe von mehr als einer Woche nicht auf. Auch die Ergebnisse des ersten internen Ringversuchs zeigten diesen Effekt nicht.

Tabelle 8 Verfahrenskennndaten des abschließenden externen DIN-Arbeitskreis zum SPME Verfahren (Auswertung nach DIN 38402-42)

Probe	Parameter	<i>l</i>	<i>n</i>	<i>n</i> _{AP}	\bar{x}	<i>x</i> _{soll}	η	<i>s</i> _R	<i>CV</i> _R	<i>s</i> _r	<i>CV</i> _r
dotiertes Trinkwasser	Dichlobenil	13	52	13,3	0,051	0,052	97,6	0,0074	14,5	0,0023	4,5
	Desethylterbutylazin	13	52	13,3	0,076	0,080	95,4	0,0107	14,0	0,0040	5,2
	Lindan	14	56	6,7	0,145	0,135	107,3	0,0175	12,1	0,0090	6,2
	Heptachlor	12	48	0,0	0,077	0,122	62,7	0,0273	35,6	0,0100	13,1
	Aldrin	15	59	0,0	0,074	0,084	88,4	0,0259	34,9	0,0115	15,5
	Pendimethalin	13	52	5,5	0,084	0,108	77,6	0,0181	21,6	0,0084	10,0
	Dieldrin	12	48	14,3	0,096	0,111	86,4	0,0160	16,7	0,0089	9,2
	Mefenpyr-diethyl	13	52	7,1	0,073	0,071	102,6	0,0166	22,8	0,0052	7,2
dotiertes Grundwasser	Desethylatrazin	12	46	9,8	0,211	0,244	86,6	0,0412	19,5	0,0180	8,5
	Simazin	15	59	1,7	0,136	0,140	97,2	0,0299	22,0	0,0120	8,8
	Terbutylazin	14	54	8,5	0,100	0,106	94,7	0,0116	11,5	0,0051	5,1
	Parathion-methyl	13	52	7,1	0,175	0,206	84,8	0,0265	15,2	0,0175	10,0
	Metolachlor	12	48	18,6	0,121	0,131	92,5	0,0214	17,6	0,0044	3,6
	Parathion-ethyl	15	60	0,0	0,187	0,199	93,9	0,0291	15,6	0,0147	7,9
	endo-Heptachlorepoxyd	14	54	0,0	0,196	0,218	90,1	0,0529	27,0	0,0177	9,0
	Carfentrazon-ethyl	9	35	12,5	0,127	0,141	90,3	0,0196	15,4	0,0094	7,4
dotiertes Oberflächenwasser	Dichlobenil	15	59	0,0	0,148	0,157	94,1	0,0274	18,5	0,0068	4,6
	Desethylterbutylazin	13	52	11,9	0,180	0,183	98,5	0,0349	19,4	0,0077	4,3
	Atrazin	14	54	8,5	0,152	0,158	96,4	0,0241	15,8	0,0080	5,3
	Metribuzin	12	48	0,0	0,307	0,293	104,7	0,0985	32,1	0,0271	8,8
	Terbutryn	15	57	1,7	0,219	0,214	102,2	0,0382	17,5	0,0132	6,0
	exo-Heptachlorepoxyd	14	55	0,0	0,156	0,226	68,8	0,0431	27,7	0,0147	9,5
	Triclosan	13	51	7,3	0,220	0,295	74,6	0,0712	32,4	0,0200	9,1
	Diflufenican	14	54	1,8	0,143	0,199	71,8	0,0415	29,0	0,0099	7,0

<i>l</i>	Anzahl der Laboratorien nach Ausreißereliminierung
<i>n</i>	Anzahl der Analyseergebnisse nach Ausreißereliminierung
<i>n</i> _{AP}	Ausreißeranteil in Prozent
\bar{x} _{soll}	Sollwert
\bar{x}	Gesamtmittelwert aller ausreißerfreien Analysenwerte im Ringversuch
η	Wiederfindungsrate in %
<i>s</i> _R	Vergleichsstandardabweichung
<i>CV</i> _R	Vergleichsvariationskoeffizient in %
<i>s</i> _r	Wiederholstandardabweichung
<i>CV</i> _r	Wiederholvariationskoeffizient in %

Tabelle 9 Verfahrenskennndaten wie in Tabelle 8, jedoch ohne Eliminierung der Ausreißer nach Typ 3

Probe	Parameter	<i>l</i>	<i>n</i>	<i>n</i> _{AP}	\bar{x}	<i>x</i> _{soll}	η	<i>s</i> _R	<i>CV</i> _R	<i>s</i> _r	<i>CV</i> _r
dotiertes Trinkwasser	Dichlobenil	15	60	0,0	0,050	0,052	96,4	0,0080	15,9	0,0037	7,4
	Desethylterbutylazin	15	60	6,7	0,075	0,080	93,5	0,0119	15,9	0,0049	6,6
	Lindan	15	60	0,0	0,147	0,135	108,6	0,0198	13,5	0,0127	8,7
	Heptachlor	12	48	0,0	0,077	0,122	62,7	0,0273	35,6	0,0100	13,1
	Aldrin	15	59	0,0	0,074	0,084	88,4	0,0259	34,9	0,0115	15,5
	Pendimethalin	14	56	0,0	0,086	0,108	80,1	0,0220	25,4	0,0133	15,3
	Dieldrin	12	48	14,3	0,096	0,111	86,4	0,0160	16,7	0,0089	9,2
	Mefenpyr-diethyl	14	56	0,0	0,073	0,071	102,6	0,0165	22,6	0,0068	9,3
dotiertes Grundwasser	Desethylatrazin	12	46	9,8	0,211	0,244	86,6	0,0412	19,5	0,0180	8,5
	Simazin	15	59	1,7	0,136	0,140	97,2	0,0299	22,0	0,0120	8,8
	Terbutylazin	15	58	1,7	0,100	0,106	94,7	0,0117	11,6	0,0064	6,3
	Parathion-methyl	13	52	7,1	0,175	0,206	84,8	0,0265	15,2	0,0175	10,0
	Metolachlor	15	59	0,0	0,124	0,131	94,5	0,0237	19,1	0,0092	7,4
	Parathion-ethyl	15	60	0,0	0,187	0,199	93,9	0,0291	15,6	0,0147	7,9
	endo-Heptachlorepoxyd	14	55	0,0	0,195	0,218	89,4	0,0536	27,5	0,0203	10,4
	Carfentrazon-ethyl	9	35	12,5	0,127	0,141	90,3	0,0196	15,4	0,0094	7,4
dotiertes Oberflächenwasser	Dichlobenil	15	59	0,0	0,148	0,157	94,1	0,0274	18,5	0,0068	4,6
	Desethylterbutylazin	15	59	0,0	0,178	0,183	97,3	0,0342	19,2	0,0118	6,6
	Atrazin	15	58	1,7	0,155	0,158	98,1	0,0258	16,7	0,0099	6,4
	Metribuzin	12	48	0,0	0,307	0,293	104,7	0,0985	32,1	0,0271	8,8
	Terbutryn	15	57	1,7	0,219	0,214	102,2	0,0382	17,5	0,0132	6,0
	exo-Heptachlorepoxyd	14	55	0,0	0,156	0,226	68,8	0,0431	27,7	0,0147	9,5
	Triclosan	14	55	0,0	0,215	0,295	72,7	0,0727	33,9	0,0257	12,0
	Diiflufenican	14	54	1,8	0,143	0,199	71,8	0,0415	29,0	0,0099	7,0

*CV*_r Wiederholvariationskoeffizient in %

- l* Anzahl der Laboratorien nach Ausreißereliminierung
n Anzahl der Analyseergebnisse nach Ausreißereliminierung
*n*_{AP} Ausreißeranteil in Prozent
*x*_{soll} Sollwert
 \bar{x} Gesamtmittelwert aller ausreißerfreien Analysenwerte im Ringversuch
 η Wiederfindungsrate in %
*s*_R Vergleichsstandardabweichung
*CV*_R Vergleichsvariationskoeffizient in %
*s*_r Wiederholstandardabweichung

13 Messunsicherheit

Die bei der Anwendung dieser Norm erhaltenen Analyseergebnisse sind mit einer Messunsicherheit behaftet, die bei der Interpretation der Ergebnisse zu berücksichtigen ist. Für die Ermittlung der Messunsicherheit sind Verfahren entwickelt worden, die es erlauben, diese aus laborinternen Validierungsdaten, Routine-Qualitätssicherungsmaßnahmen (Range- bzw. Mittelwert-Regelkarten) sowie Validierungs- und Zulassungsringversuchen abzuschätzen. Die Messunsicherheit wird vorzugsweise als erweiterte Messunsicherheit angegeben. Dazu wird die ermittelte kombinierte Standardmessunsicherheit - ausgedrückt als Standardabweichung oder Variationskoeffizient (siehe Kapitel 12, Tabelle 8 und 9) - mit einem Erweiterungsfaktor von 2 multipliziert. Dies entspricht einem Vertrauensniveau von ca. 95%.

In der vorliegenden Norm werden zur Abschätzung der Messunsicherheit die im Validierungsringversuch erhaltenen Vergleichsvariationskoeffizienten *CV*_R herangezogen und mit 2 multipliziert. Die daraus abgeleitete erweiterte Messunsicherheit *U* des Verfahrens kann bei der Ermittlung der laborinternen Messunsicherheit nur als Orientierung dienen und die Abschätzung der eigenen Messunsicherheit aus laborinternen Daten nicht ersetzen.

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

14 Auswertung

14.1 Kriterien für die Identifizierung von Substanzen

ANMERKUNG: Erfahrungsgemäß können für aufgenommene Massenspektren oder relative Peakintensitäten allgemeingültige Qualitätsgrenzen nicht immer eindeutig festgelegt werden. Diese Parameter können z.B. aufgrund von Schwankungen bestimmter Geräteparameter oder von Matrixeffekten einzelner Proben stark beeinflusst sein. Die sichere Identifizierung erfordert somit die Erfahrung eines Fachmannes und geschulten Anwenders.

Die einzelne Verbindung in der Probe gilt als identifiziert, wenn

- die Retentionszeiten (*RT*) der jeweiligen Substanz im Totalionenstromchromatogramm bzw. im Einzelmassenchromatogramm innerhalb einer Grenzabweichung von $RT = \pm 0,02$ min liegen, verglichen mit den unter gleichen Bedingungen gemessenen Retentionszeiten der jeweiligen Substanz im Totalionenstromchromatogramm bzw. dem Einzelmassenchromatogramm einer Bezugslösung

und wenn entweder

- komplette, vom Untergrund bereinigte Massenspektren der Bezugsverbindungen mit den an der jeweiligen Retentionszeit im Totalionenstromchromatogramm der Wasserprobe vorliegenden, gleichfalls untergrundbereinigten Massenspektren innerhalb aus der Erfahrung festzulegender Grenzen übereinstimmen

oder

- wenn zumindest ausreichend charakteristische Molekül- und Fragmentionen der Bezugsverbindungen (siehe Tabelle 10) mit denen der zu identifizierenden Verbindungen in ihren relativen Peakintensitäten innerhalb aus der Erfahrung festzulegender Grenzen übereinstimmen. Die Identifizierung allein über das Molekülion bzw. über ein Hauptfragmention reicht häufig nicht aus; zur Absicherung ist mindestens eine weitere typische Fragmentmasse (siehe Tabelle 10) heranzuziehen.

ANMERKUNG: Allgemein gilt die Bedingung, dass im Massenspektrum nach Untergrundsubtraktion kein Ion signifikanter Intensität mit einer größeren Masse als die für eine zu identifizierende Verbindung höchstmögliche Masse vorhanden sein sollte.

ANMERKUNG: Die Identifizierung mit SIM-Verfahren (selected ion monitoring) ermöglicht zwar niedrige Nachweisgrenzen, sie basiert jedoch auf einem eingeschränkten Informationsgehalt. Bei unzureichendem Vorwissen über die Wasserprobe sollten zur weiteren Absicherung daher mindestens drei charakteristische Massen herangezogen werden.

Tabelle 10 Vom den Teilnehmern des Arbeitskreises ausgewählte Qualifier-Ionen zur massenspektrometrischen Identifizierung und Quantifizierung

Bezugsverbindung (Stoffe aus Tabelle 1)	Ausgewählte Ionen zur Identifizierung und Quantifizierung <i>m/z</i>
Dichlobenil	100, 136, 171, 173
Desethylatrazin	145, 172, 174, 187
Desethylterbutylazin	186, 188, 201
Simazin	173, 186, 201
Atrazin	173, 200, 215
Lindan	109, 181, 183, 219
Terbutylazin	173, 214, 229
Metribuzin	103, 144, 198, 214
Parathion-methyl	109, 125, 263
Heptachlor	237, 272, 274, 337
Terbutryn	170, 185, 226, 241
Aldrin	261, 263, 265, 293
Metolachlor	162, 238, 240
Parathion-ethyl	109, 155, 261, 291
exo-Heptachlorepoxyd	353, 355, 357
Pendimethalin	162, 191, 252, 281
endo-Heptachlorepoxyd	183, 253, 289
Triclosan	218, 288, 290
Dieldrin	79, 263, 277, 279
Carfentrazone-ethyl	290, 312, 340, 411
Diflufenican	246, 266, 394
Mefenpyr-diethyl	227, 253, 255, 299

14.2 Angabe des Ergebnisses

Die Massenkonzentration der Stoffe nach Tabelle 1 wird in Mikrogramm je Liter auf zwei signifikante Stellen angegeben. Bei Massenkonzentrationen unter 0,1 µg/l wird nur eine signifikante Stelle angegeben.

Beispiele:

Atrazin	12	µg/l
Triclosan	2,8	µg/l
Carfentrazone-ethyl	0,23	µg/l
Dichlobenil	0,07	µg/l

15 Literatur

- Belardi, R. P. u. Pawliszyn, J.: The Application of Chemically Modified Fused Silica Fibers in the Extraction of Organics from Water Matrix Samples and their Rapid Transfer to Capillary Columns. *Water Pollution Res. J. Can.* 24, 179-191 (1989).
- Arthur, C. L. u. Pawliszyn, J.: Solid Phase Microextraction with Thermal Desorption Using Fused Silica Optical Fibers. *J. Anal. Chem.* 62, 2145-2148 (1990).
- Arthur, C. L., Potter, D. W., Buchholz, K. D., Motlagh, S. u. Pawliszyn, J.: Solid-Phase Microextraction for the Direct Analysis of Water: Theory and Practice. *LC-GC* 10, (Nr. 9) 656-661 (1992).
- Louch, D., Motlagh, S. u. Pawliszyn, J.: Dynamics of Organic Compound Extraction from Water Using Liquid-Coated Fused Silica Fibers. *J. Anal. Chem.* 64, 1187-1199 (1992).
- Arthur, C. L., Pratt, K., Motlagh, S., Pawliszyn, J. u. Belardi, R. P.: Environmental Analysis of Organic Compounds in Water Using Solid Phase Micro Extraction. *J. High Resolut. Chromatogr.* 15, 741-744 (1992).
- Zhang, Z. u. Pawliszyn, J.: Headspace Solid-Phase Microextraction. *J. Anal. Chem.* 65, 1843-1852 (1993).
- Eisert, R. u. Levsen, K.: Determination of organophosphorus, triazine and 2,6-dinitroaniline pesticides in aqueous samples via solid-phase microextraction (SPME) and gas chromatography with nitrogen-phosphorus detection. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 351, 555-562 (1995).
- Arthur, C. L., Killam, L. M., Buchholz, K. D., Pawliszyn, J. u. Berg, J. R.: Automation and Optimization of Solid-Phase Microextraction. *J. Anal. Chem.* 64, 1960-1966 (1992).
- Eisert, R., Levsen, K. u. Wünsch, G.: Multi-Rückstandsmethode zur Bestimmung von organischen Spurenstoffen aus wäßrigen Proben mit Hilfe der Festphasenmikroextraktion und Gaschromatographie. *Vom Wasser* 86, 1-17 (1996).
- Popp, P., Mothes, S. u. Brüggemann, L.: Nachweis von Pestiziden in Wässern mit Festphasenmikroextraktion (SPME) und Gaschromatographie. *Vom Wasser* 85, 229-240 (1995).
- Stien, J., Werres, F., Balsaa, P. u. Overath, H.: Pflanzenschutzmittel im Trink- und Oberflächenwasser. *Initiativen zum Umweltschutz, Band 26*, Herausg. Lay, J. P., Deutsche Bundesstiftung Umwelt, Erich Schmidt Verlag, Berlin (2001).

Anhang 1 Teilnehmer am externen Ringversuch zur Norm DIN 38 407-34

- Herr Norbert Becke, Wasserwerk Willich GmbH, Wasserwerk Fellerhöfe, Postfach 1140, 47852 Willich
- Wasserwerk des Kreises Viersen GmbH, Postfach 1140, 47852 Willich
- Herr Dipl.-Ing. H.-J. Dibowski, Ruhrverband, Chem. u. Biol. Laboratorium, Kronprinzenstr. 37, 45128 Essen
- Herr Abdelkader Aimene, Hessenwasser GmbH & Co KG, Justus-von-Liebig-Str. 10, 64584 Biebesheim
- Herr Dipl.-Chem. M. Leemann, Wasserversorgung Zürich, Hardhof 9, CH-8023 ZÜRICH, SCHWEIZ
- Herr Dipl.-Ing. Th. Volquardsen, Zweckverband Landeswasserversorgung, Wasserwerk Langenau, Am spitzen Berg 1, 89129 Langenau
- Herrn Dipl.-Ing. Helfried Welsch, Stadtwerke Trier GmbH, Labor für Wassergüte und –hygiene, Ostallee 7-13, 54290 Trier
- Herr Dr. Friedrich Werres, IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasser Beratungs- und Entwicklungsgesellschaft mbH, Moritzstr. 26, 45476 Mülheim an der Ruhr
- Herr Andreas Kwasniok, Handels- und Umweltschutzlabor, Dr. Kaiser & Dr. Woldmann GmbH, Stresemannstraße 313 A, 22761 Hamburg
- Herr Dr. Krause, ICP Analytik, Kirchenstr. 7, 24211 Preez
- Herr Winter, wave GmbH, Haußmannstraße 128, 70188 Stuttgart
- Herr Dr. Michael Rost, Institut Fresenius, Chemische und Biologische Laboratorien AG, Im Maisel 14, 65232 Taunusstein
- Herr Schöttler, Niersverband – Labor, Am Niersverband 10, 41747 Viersen
- Frau Petra Bröcking, Hygiene-Institut des Ruhrgebietes, Rotthauser Str. 19, 45879 Gelsenkirchen
- Herrn Dr. Harald Färber, Institut für Hygiene und Öffentliche Gesundheit - Fachgebietsleitung Chemie, Sigmund-Freud-Str. 25, 53105 Bonn
- Frau Dr. Ludmilla Havlik, Chemisches Labor Dr. Wirts und Partner Sachverständigen GmbH, Rutenbergstr. 59, 30559 Hannover

Anhang 2 Ergebniserfassungsbogen zum externen Ringversuch

bitte zurücksenden **bis zum 25. Juli 2005** (Poststempel) 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 zum DIN-Ringversuch (DIN NAW I.3 / UA 2 / AK 5 PSM, GC-Verfahren – SPME)

**„Bestimmung ausgewählter Pflanzenbehandlungsmittel, Biozide und Abbauprodukte;
Verfahren mittels Gaschromatographie (GC-MS) nach Festphasenmikroextraktion
(SPME)“ (F 34)**

Die Bestimmung entsprechend des Normentwurfs 38 407-34 durchführen.

Labor:

Straße / PLZ:

Postfach / PLZ:

Ort:

Ansprechpartner:

Tel.: Nr.:

Fax-Nr.:

E-Mail:

.....
Ort, Datum

.....
Unterschrift des Bearbeiters

Probenvorbereitung

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

Wurde ein interner Standard (Kontrollstandard) zugegeben? ja , nein

interner Standard:

pH-Wert der Probe kontrolliert? Probe 1 ja ,pH: , nein

Probe 2 ja ,pH: , nein

Probe 3 ja ,pH: , nein

Ggf. eingestellt mit:

Festphasenmikroextraktion

Headspace-Vial: **10 ml - Gefäß**
Bedingungen: gefüllt mit ml Probe
Zugabe von g NaCl

20 ml - Gefäß
Bedingungen: gefüllt mit ml Probe
Zugabe von g NaCl

(anders))

Fasertyp: **Polyacrylat (PA 85)**
oder **Polydimethylsiloxan/Divinylbenzol (PDMS/DVB 65)**

23 gauge

24 gauge

(andere:)

Extraktion: Dauer 60 min, Temperatur 30 °C
 Rühren: U/min
 Faserrotation: U/min
(anders)

Anmerkungen:

Desorption: Dauer 10 min, Temperatur 280 °C
(anders)

Innendurchmesser des Liner: mm

Blindwerte:

Blindwert der Probenaufbereitung geprüft: ja , nein

Blindwerte vorhanden: ja , nein

Störungen: ja

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

nein

Gaschromatographie und Massenspektroskopie (GC-MS):

Gaschromatograph: Hersteller / Typ:
.....
.....

Probenaufgabe: automatisch: ja , nein
wenn ja: Hersteller / Typ:
.....

Gasversorgung: Trägergas: , Reinheit:
Fluss: ml/min bei °C

Injektionsvolumen: µl

Injektor: **1)** Injektion bei geschlossenem Split: ja (normal) , nein
wenn ja: Split auf nach (Dauer der splitless-Zeit) min.
Injektortemp.: °C

Septumspülung: ja , nein
wenn ja: Fluss: ml/min
Septumlose Injektion: ja , nein

2) Kaltaufgabe (PTV, KAS etc.): ja , nein
wenn ja: Hersteller / Typ:
.....

Starttemp.: °C
Endtemp.: °C
Heizrate: °C/min

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 (pos.)

CI , (pos. / neg.)

Reaktandgas:

zur Identifizierung und Quantifizierung (unterstrichen) ausgewählte Ionen (Messmodus, z.B. Full scan, SIM, MS/MS angeben):

Nr	Bezeichnung	
1	Dichlobenil	
2	Desethylatrazin	
3	Desethylterbutylazin	
4	Simazin	
5	Atrazin	
6	Lindan	
7	Terbutylazin	
8	Metribuzin	
9	Parathion-methyl	
10	Heptachlor	
11	Terbutryn	
12	Aldrin	
13	Metolachlor	
14	Parathion-ethyl	
15	exo-Heptachlorepoxyd	
16	Pendimethalin	
17	endo-Heptachlorepoxyd	
18	Triclosan	
19	Dieldrin	
20	Carfentrazone-ethyl	
21	Diflufenican	
22	Mefenpyr-diethyl	

Sonstiges:

.....

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

- Kalibrierung mit externem Standard
- Kalibrierung mit internem Standard

Kalibrierbereich: von bis µg/l

Kalibrierpunkte:

Bezugsfunktion: linear ja , nein

- Zur Kalibrierung wurde der mitgelieferte Kalibrierstandard eingesetzt
- Es wurde ein anderer Standard eingesetzt.

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

.....
.....

- Messwert: Peakfläche
- Peakhöhe

ERGEBNISBLATT 1:

Labor Nr.:

(nicht
eintragen)Ergebnisse bitte in $\mu\text{g/l}$ angeben (Bitte drei Nachkommastellen angeben)

Probe 1: Trinkwasser (aufgestockt)				
Bezeichnung	GC-MS-Verfahren			
	1. Best. ($\mu\text{g/l}$)	2. Best. ($\mu\text{g/l}$)	3. Best. ($\mu\text{g/l}$)	4. Best. ($\mu\text{g/l}$)
Dichlobenil				
Desethylatrazin				
Desethylterbutylazin				
Simazin				
Atrazin				
Lindan				
Terbutylazin				
Metribuzin				
Parathion-methyl				
Heptachlor				
Terbutryn				
Aldrin				
Metolachlor				
Parathion-ethyl				
exo-Heptachloreoxid				
Pendimethalin				
endo-Heptachloreoxid				
Triclosan				
Dieldrin				
Carfentrazon-ethyl				
Diflufenican				
Mefenpyr-diethyl				

Name des Labors:

..... Unterschrift:

ERGEBNISBLATT 2:

Labor Nr.:

(nicht
eintragen)Ergebnisse bitte in $\mu\text{g/l}$ angeben (Bitte drei Nachkommastellen angeben)

Probe 2: Grundwasser (aufgestockt)				
Bezeichnung	GC-MS-Verfahren			
	1. Best. ($\mu\text{g/l}$)	2. Best. ($\mu\text{g/l}$)	3. Best. ($\mu\text{g/l}$)	4. Best. ($\mu\text{g/l}$)
Dichlobenil				
Desethylatrazin				
Desethylterbutylazin				
Simazin				
Atrazin				
Lindan				
Terbutylazin				
Metribuzin				
Parathion-methyl				
Heptachlor				
Terbutryn				
Aldrin				
Metolachlor				
Parathion-ethyl				
exo-Heptachlorepoxyd				
Pendimethalin				
endo-Heptachlorepoxyd				
Triclosan				
Dieldrin				
Carfentrazon-ethyl				
Diflufenican				
Mefenpyr-diethyl				

Name des Labors:

..... Unterschrift:

ERGEBNISBLATT 3:

Labor Nr.:

(nicht
eintragen)Ergebnisse bitte in $\mu\text{g/l}$ angeben (Bitte drei Nachkommastellen angeben)

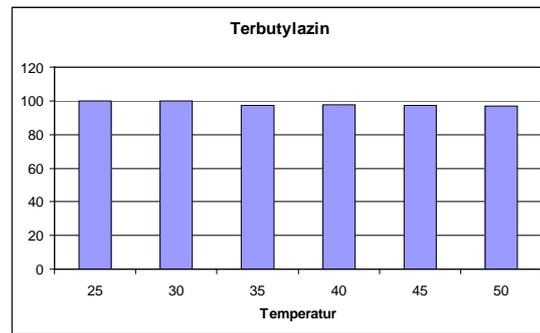
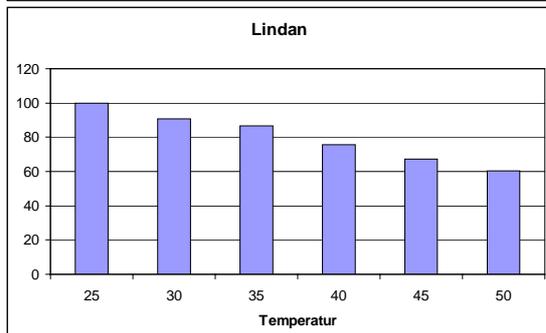
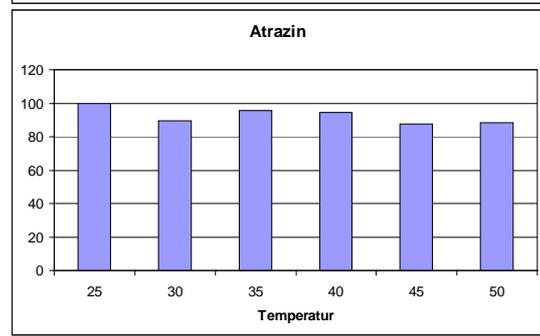
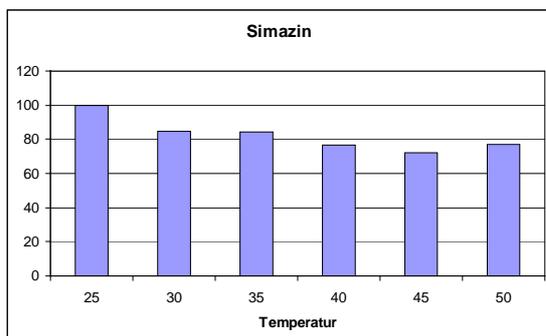
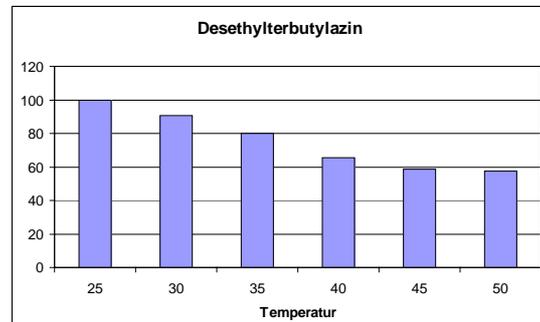
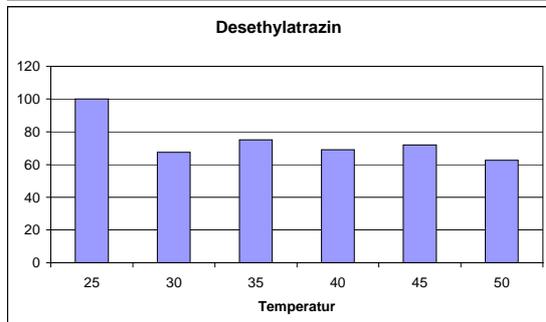
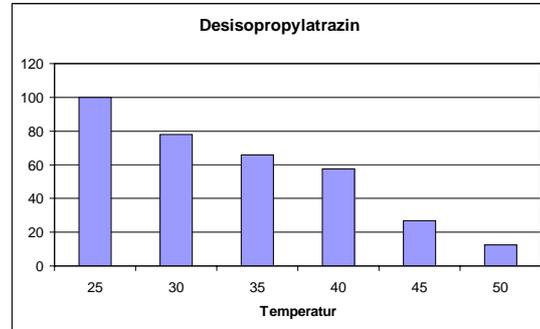
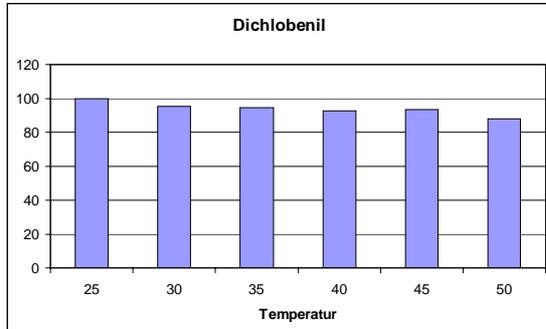
Probe 3: Oberflächenwasser aufgestockt				
Bezeichnung	GC-MS-Verfahren			
	1. Best. ($\mu\text{g/l}$)	2. Best. ($\mu\text{g/l}$)	3. Best. ($\mu\text{g/l}$)	4. Best. ($\mu\text{g/l}$)
Dichlobenil				
Desethylatrazin				
Desethylterbutylazin				
Simazin				
Atrazin				
Lindan				
Terbutylazin				
Metribuzin				
Parathion-methyl				
Heptachlor				
Terbutryn				
Aldrin				
Metolachlor				
Parathion-ethyl				
exo-Heptachlorepoxyd				
Pendimethalin				
endo-Heptachlorepoxyd				
Triclosan				
Dieldrin				
Carfentrazon-ethyl				
Diflufenican				
Mefenpyr-diethyl				

Name des Labors:

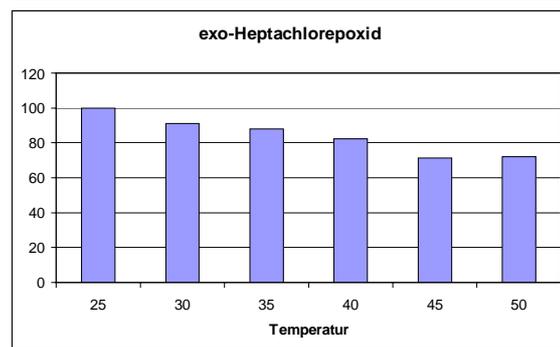
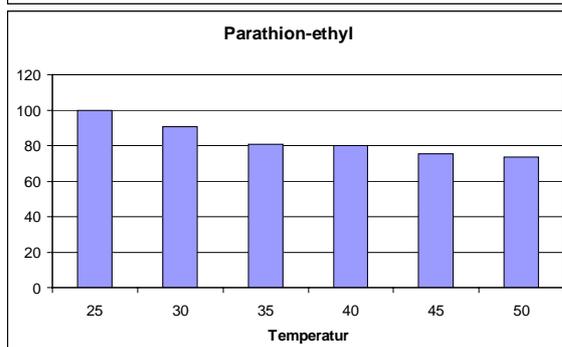
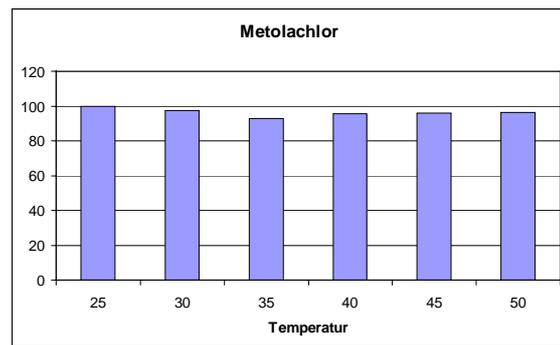
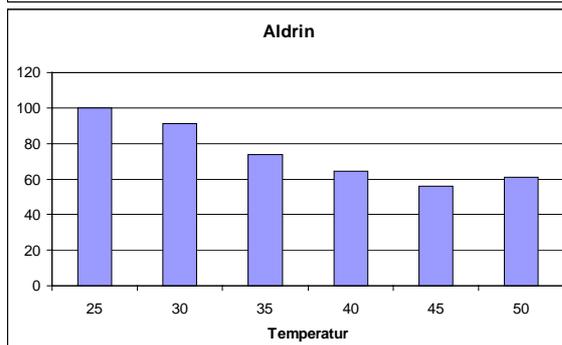
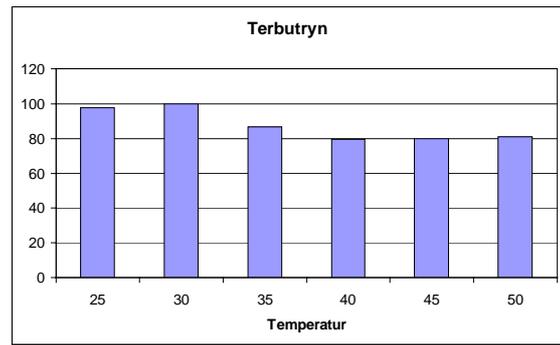
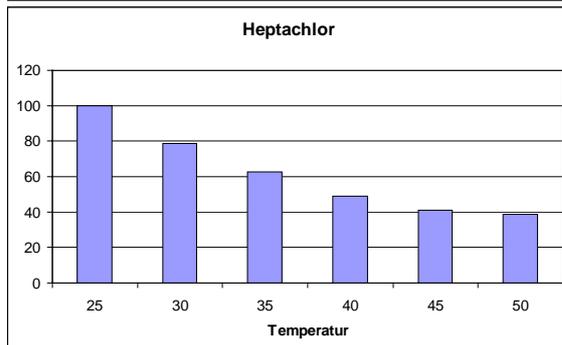
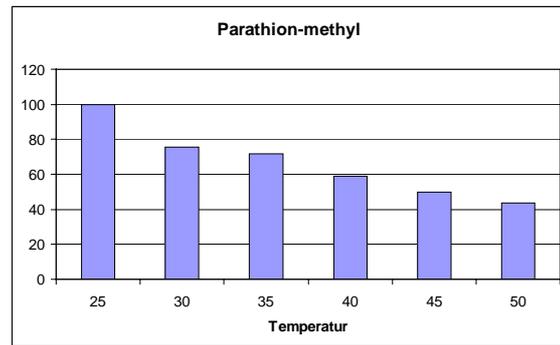
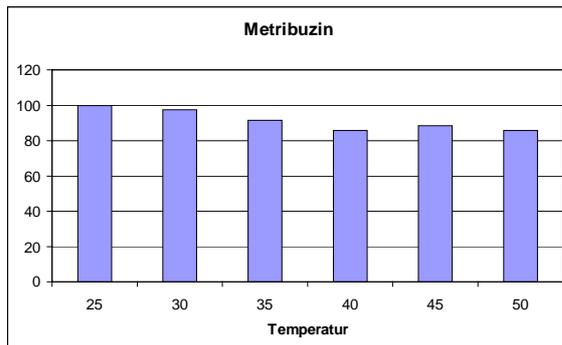
..... Unterschrift:

Anhang 3 Abhängigkeit der Extraktionsausbeuten von der Temperatur

Zu Erläuterungen siehe Kapitel 4.2



Fortsetzung Anhang 3



Fortsetzung Anhang 3

