

# **Validierungsdokument**

**zur**

## **DIN 38409-59:2022-10**

Bestimmung von adsorbierbarem organisch gebundenem Fluor, Chlor, Brom und Iod (AOF, AOCl, AOBr, AOI) mittels Verbrennung und nachfolgender ionenchromatographischer Messung (H 59).

# Inhalt

Inhalt.....	2
1 Allgemeine Angaben.....	5
1.1 Bearbeitungszeitraum.....	5
1.2 Liste der Arbeitskreismitglieder.....	5
2 Verfahrensgrundlage.....	7
2.1 Vorbemerkungen.....	7
2.2 Allgemein.....	7
2.3 Anwendung der Hydropyrolyse.....	8
2.4 Geprüfte Techniken.....	10
2.4.1 Adsorption an Aktivkohle.....	10
2.4.2 Verbrennung der Aktivkohle.....	10
2.4.3 Detektion der Halogenide.....	11
2.4.4 Anforderung an die chromatographische Trennung.....	18
3 Anwendungsbereich.....	20
3.1 Erfasste Parameter.....	20
3.2 Arbeitsbereich.....	20
3.3 Geprüfte Substanzen.....	22
3.3.1 Fluorierte Verbindungen.....	22
3.3.2 Chlorierte Verbindungen.....	25
3.3.3 Bromierte Substanzen.....	26
3.3.4 Iodierte Verbindungen.....	27
3.4 Geprüfte Matrices.....	28
3.4.1 Trinkwasser.....	28
3.4.2 Rohwasser für die Trinkwasseraufbereitung.....	29
3.4.3 Oberflächenwasser.....	29
3.4.4 Abwasser.....	31
3.5 Geprüfte und kalibrierte Konzentrationsbereiche.....	33

3.5.1	Fluorid.....	33
3.5.2	Chlorid .....	34
3.5.3	Bromid .....	35
3.5.4	Iodid.....	36
3.6	AK 12 interne Vergleichsmessung [8].....	36
4	Störungen .....	38
4.1	Halogenide.....	38
4.1.1	Fluorid.....	38
4.1.2	Chlorid .....	55
4.1.3	Bromid .....	57
4.1.4	Iodid.....	58
4.2	DOC.....	59
4.3	Interferenzen durch Oxohalogenide .....	60
4.4	Elementares Brom und Iod.....	62
4.5	Apparative Störungen .....	66
5	Reagenzien.....	67
5.1	Arbeitssicherheit und Umweltschutz .....	67
5.2	Anforderungen an die Reinheit von Reagenzien.....	67
5.3	Wasser .....	67
5.4	Adsorbermaterialien .....	67
5.5	Blindwert .....	68
5.6	Lösungen zur Systemprüfung .....	70
6	Lagerung und Konservierung.....	70
6.1	Haltbarkeit von Stamm- und Arbeitslösungen .....	70
6.2	Haltbarkeit von Proben .....	71
7	Validierungsringversuch .....	73
7.1	Daten zum Ringversuch.....	73
7.1.1	Organisation .....	73
7.1.2	Finanzierung .....	74

7.1.3	Ringversuchskonzept.....	74
7.2	Statistische Auswertung.....	77
7.2.1	Festlegungen des DIN NA 119-01-03-01-12 zur Zulassung von RV-Ergebnissen für die statistische Auswertung.....	77
7.2.2	Kenndaten des Validierungsringversuchs .....	77
7.2.3	Bewertung .....	79
7.2.4	Graphische Darstellung der Ringversuchsergebnisse .....	81
7.3	Vergleich der Ringversuchskenndaten DIN 38405-59 mit Ringversuchskenndaten anderer genormter DIN-Verfahren.....	96
	Anlage.....	97
A.1	Ringversuchskorrespondenz .....	97
A.1.1	Ankündigung des Ringversuchs .....	97
A.1.2	Fragebogen, mit der Ausschreibung zur Beantwortung verteilt.....	100
A.1.3	Bestätigung der Teilnahme.....	100
A.1.4	Anmeldeformular für die Teilnahme am Ringversuch .....	101
A.1.5	Verschiebung des Ringversuchsstarts .....	102
A.1.6	Bekanntgabe des neuen Ringversuchsbeginns .....	102
A.1.7	Bekanntgabe Probenversand .....	104
A.1.8	Probenbegleitschreiben .....	105
A.1.9	Erinnerung Ergebnisbericht.....	106
A.2	Ankündigung der zusätzlichen Untersuchung von AOCl und AOI-Ringversuchsproben .....	107
A.3	Ergebnisberichtsformulare .....	108
A.3.1	Ergebnisberichterstattung.....	108
	Literatur .....	113

# 1 Allgemeine Angaben

Das Verfahren DIN 38409-H59 wurde im Arbeitskreis NA 119-01-03-01-12 AK „Ionenchromatographische Verfahren“ erarbeitet.

Die Norm behandelt die summarische Erfassung der einzelnen organisch gebundenen Halogene – adsorbierbares organisch gebundenes Fluor, Chlor, Brom, Iod (AOF, AOCl, AOBr, AOI).

## 1.1 Bearbeitungszeitraum

Die Bearbeitung der Norm begann mit der Gründungssitzung am 19. März 2013 und endete mit der Verabschiedung der Norm durch den DIN NA 119-01-03 AA „Wassersuntersuchung“ am 16.09.2021.

## 1.2 Liste der Arbeitskreismitglieder

Tabelle 1: Liste der Arbeitskreismitglieder

Name	Organisation bzw. Autorisierung
Dr. Eleonora von Abercron	Landesbetrieb Hessisches Landeslabor Glarusstr. 6, 65203 Wiesbaden
Dr. Hartmut Appl	Dr. Felgenträger & Co. Öko.-chem. und Pharma GmbH / Ceva Company Zerbster Str. 7A, 06861 Dessau-Roßlau, bis 02.2019
Dr. Karl-Heinz Bauer	Hessenwasser GmbH & Co. KG Gräfenhäuser Str. 118, 64293 Darmstadt
German Bogenschütz	Deutsche METROHM GmbH & Co. KG Postfach 1160, 70772 Filderstadt
Birgit Gordalla	Wasserchemische Gesellschaft – Fachgruppe in der GDCh Am Mainzer Tor 1 56068 Koblenz
Dr. Henrik Hecht	a1-envirosciences GmbH Eichsfelder Str. 1, 40595 Düsseldorf
Dr. Detlef Jensen	Thermo Fisher Scientific GmbH Im Steingrund 4-6, 63303 Dreieich
Susanne Karp	Hessenwasser GmbH & Co. KG Gräfenhäuser Str. 118, 64293 Darmstadt
Takuro Kato	Mitsubishi Chemical Europe GmbH Willstätterstraße 30, 40549 Düsseldorf, seit 06.2018
Silke Koch	Berliner Wasserbetriebe Labor 10846 Berlin
Dr. Frank Thomas Lange	DVGW-Technologiezentrum Wasser Karlsruher Straße 84, 76139 Karlsruhe

Tabelle 2: Liste der Arbeitskreismitglieder, Fortsetzung

<b>Name</b>	<b>Organisation bzw. Autorisierung</b>
Maria Redeker	Bundesanstalt für Gewässerkunde, Am Mainzer Tor 1, 56068 Koblenz, ab 09 2019
Franz Schmitz (Arbeitskreisleiter)	
Dr. Sarah Willach	Universität Duisburg-Essen. Campus Essen, Fakultät für Chemie / IAC, Universitätsstr. 5. 45141 Essen
Dr. Ronny Wischer	Umweltbundesamt (UBA), Berlin Schichauweg 58, 12307 Berlin
Birgit Wittenburg	Analytik Jena GmbH Konrad-Zuse-Str. 1, 07745 Jena
Heike Berger	LANUV, Herten Gartenstr. 27, 45699 Herten, ab 03.2017

## 2 Verfahrengrundlage

### 2.1 Vorbemerkungen

Bei dem Verfahren handelt es sich um ein Konventionsverfahren. Erfasst werden aliphatische und aromatische Halogenverbindungen. Bei der Anwendung des Verfahrens kann nicht erwartet werden, dass sämtliche der anwesenden organisch gebundenen Halogene in der Probe erfasst werden; z. B. können sich kurzkettige organische Halogenverbindungen der Adsorption an Aktivkohle entziehen bzw. werden ggf. unvollständig erfasst.

Bei den in den Anhängen E und F Varianten beschriebenen Schüttel- und SPE-Verfahren kann nicht davon ausgegangen werden, dass diese mit den Säulenverfahren gleichwertige Messwerte liefert.

Die Anhänge G, H und I beschreiben Vorgehensweisen zur Prüfung zur Feststellung der Vollständigkeit der Adsorption.

Bei dem in Abschnitt J der Norm beschriebenen CIC-AOX<sub>(Cl)</sub> kann nicht davon ausgegangen werden, dass dieser mit dem AOX nach DIN EN ISO 9562 [1] gleichwertige Messwerte liefert.

### 2.2 Allgemein

Das Analysenverfahren besteht aus folgenden Schritten:

- Adsorption der in der Wasserprobe enthaltenen organisch gebundenen Halogene Fluor, Chlor, Brom und Iod an Aktivkohle.
- Verdrängen der anorganischen Halogenide durch Waschen der Aktivkohle mit einer Nitrat-Lösung. Verbrennen der beladenen Kohle in einem Sauerstoffstrom bei mindestens 950°C.
- Absorption der Halogenwasserstoffe und nachfolgende ionenchromatographische Bestimmung der Halogenid-Ionen.

Proben für die AOF-Bestimmung werden anders behandelt als Proben für die Bestimmung von AOCl, AOBr und AOI:

- Proben für die Bestimmung des AOF werden nicht angesäuert. Die Adsorption erfolgt unter unveränderten pH-Bedingungen. Das Waschen erfolgt mit einer neutralen Waschlösung.
- Proben für die Bestimmung des AOCl, AOBr und AOI werden mit Salpetersäure auf einen pH-Wert <2 eingestellt, die Adsorption und das Waschen erfolgen im salpetersauren Milieu.

Für die Bestimmung des AOF erfolgt die Verbrennung der beladenen Aktivkohle unter Zufuhr von Wasser (Hydropyrolyse). Das dadurch veränderte Volumen der Absorptionslösung wird für die Berechnung der Konzentration berücksichtigt (z. B. durch Ermittlung der Wiederfindung eines internen Standards). Die hydropyrolytische Verbrennung stört die Bestimmung der AOCl, AOBr und AOI nicht.

Die ionenchromatographische Trennung erfolgt an einem Anionenaustauschharz als stationärer Phase. Der Nachweis erfolgt mittels Leitfähigkeitsdetektion.

Anmerkung: In den 1990er Jahren wurde ein AOF-Verfahren nach Aktivkohle-Adsorption, Verbrennung und Detektion mittels Fluorid-selektiver Elektrode entwickelt [2]. Die Ergebnisse der Validierungsringsversuche zeigten jedoch, dass eine vollständige und störungsfreie AOF-Erfassung jedoch nicht möglich war. Daher konnte das Verfahren nicht als Norm verabschiedet werden [3].

Für höhere Empfindlichkeiten gegenüber Bromid und Iodid kann alternativ auch ein UV-Detektor (UVD) oder eine Kombination aus Leitfähigkeitsdetektor (LFD) und UVD eingesetzt werden.

Anmerkung: Die Technik der oxidativen Hochtemperaturverbrennung mit Absorption der Halogenwasserstoffe und anschließender ionenchromatographischer Detektion der Halogenidionen wird in der Literatur häufig als Combustion Ion Chromatography (CIC) beschrieben. Weshalb der Begriff CIC im Folgenden häufiger verwendet wird.

### 2.3 Anwendung der Hydroxyolyse

Die Notwendigkeit der Verbrennung unter Zufuhr von Wasser wurde mit verschiedenen halogenorganischen Substanzen geprüft. Dabei wurden unterschiedliche Auswirkungen auf die Wiederfindung beobachtet. Für die geprüften 10, 100 und 1000 µg/L AOF-, AOCl-, AOBr-Konzentrationen der 4-Fluor-, 4-Chlor- und 4-Brombenzoesäure wurden unter Hydroxyolysebedingungen verbesserte oder z.T. nahezu gleiche Wiederfindungen gegenüber der trockenen Verbrennung erreicht. Gleiches war bei Perfluorbutansulfonsäure (PFBS) für die geprüften 3, 10, 100 und 1000 µg/L AOF-Konzentrationen zu beobachten (Bilder 1, 2, 3). Bei der 4-Iodbenzoesäure konnte keine Verbesserung der Wiederfindung festgestellt werden – siehe dazu Abschnitt 5.4 (Optimierung hier vermutlich aber nicht in der Pyrolyse/Hydroxyolyse zu suchen, sondern in der Kohle bzw. Absorptionslösung).

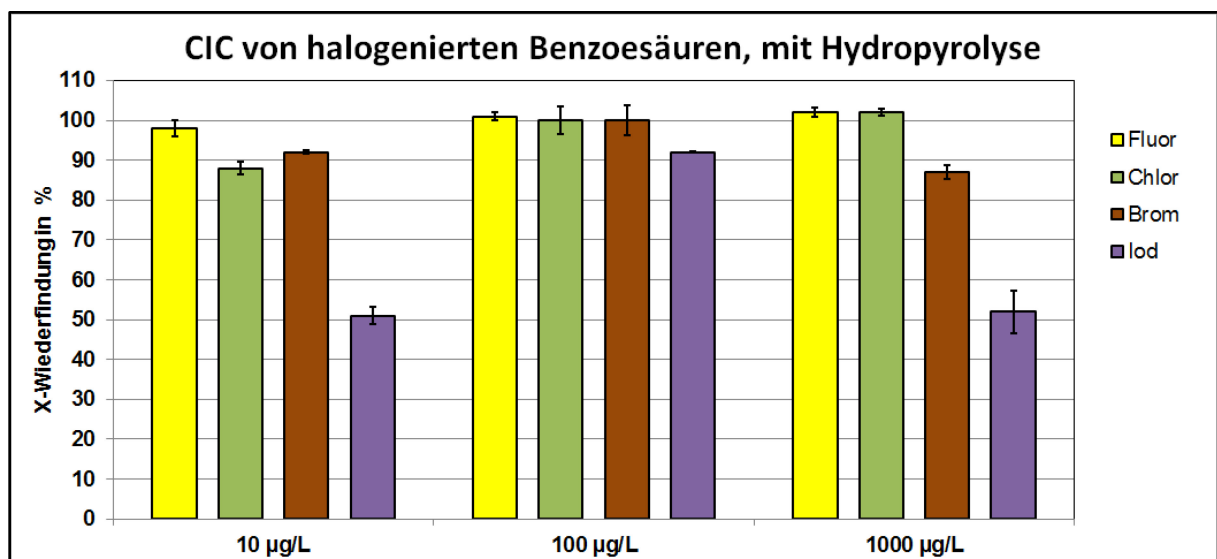


Bild 1: Halogen-Wiederfindungen aus halogenierten Benzoessäuren unter Hydroxyolysebedingungen, natürliche Kohle



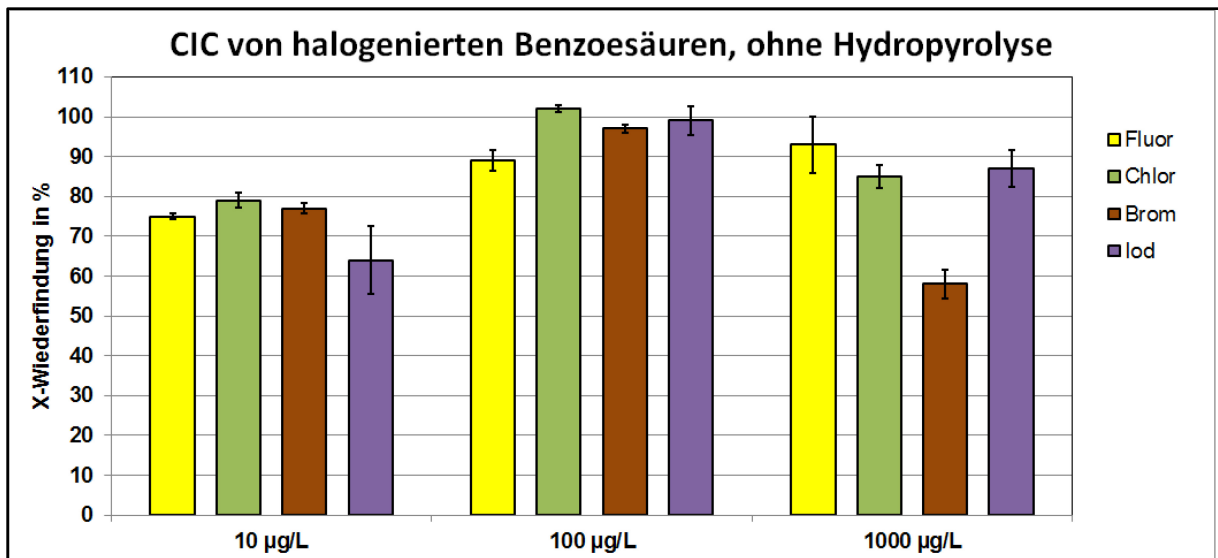


Bild 2: Halogen-Wiederfindungen aus halogenierten Benzoessäuren ohne Hydropyrolysebedingungen, natürliche Kohle

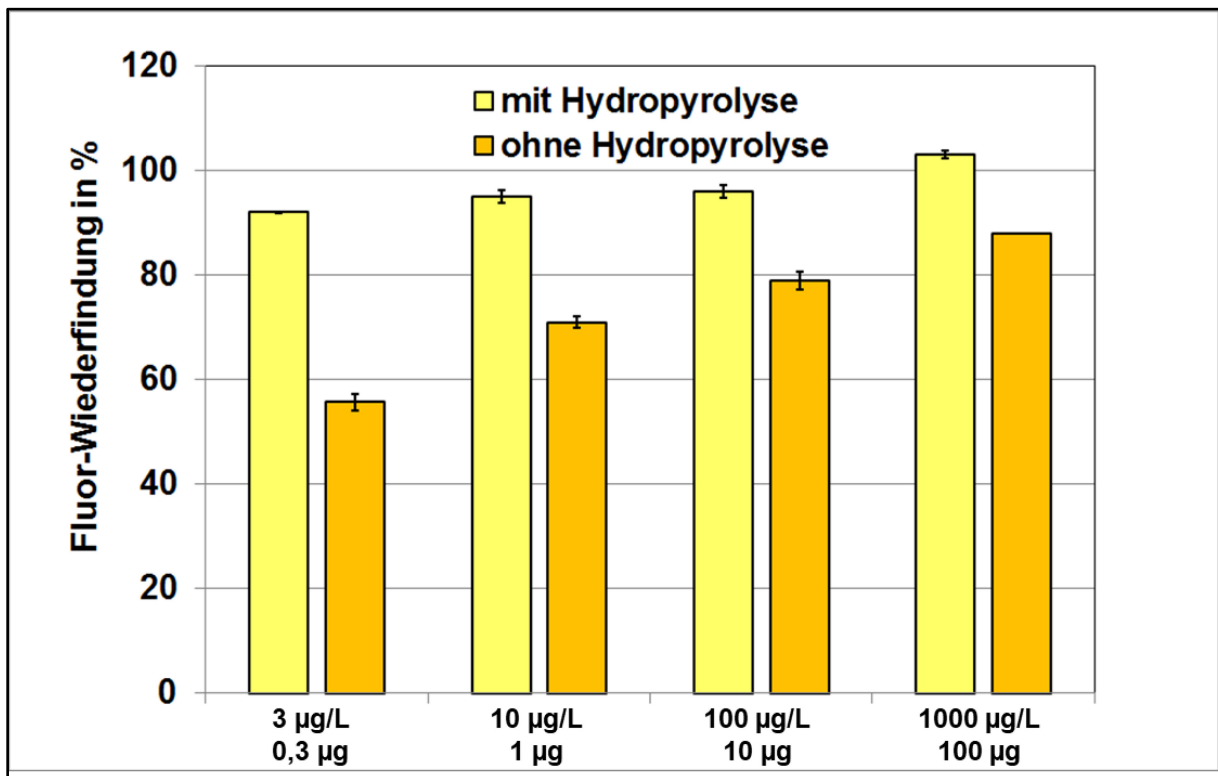


Bild 3: Vergleich der F-Wiederfindung aus PFBS mit und ohne Hydropyrolyse

Bei den in Bild 1 bis 3 dargestellten Untersuchungen wurden die Proben nicht angereichert, sondern direkt auf die Aktivkohle pipettiert und anschließend die absolut auf die Kohle aufgebrauchte Halogenbenzoessäure bzw. die PFBS in einen Konzentrationsbezug umgerechnet.

## 2.4 Geprüfte Techniken

### 2.4.1 Adsorption an Aktivkohle

Im Zuge der Grundlagenforschung und der Entwicklung der AOF-Bestimmung mittels CIC wurde eine Variante zur Anreicherung bzw. Adsorption mittels Vakuummkammer und selbst gepackten SPE-Anreicherungskartuschen verwendet [4], [5], [6].

Zur Vereinfachung der Probenanreicherung und aufgrund der Ergebnisse einer internen Vergleichsuntersuchung (siehe Abschnitt 8) wurde im Rahmen der Normung fast nur noch mit kommerziell erhältlichen gepackten (Bild 4 und 5) Aktivkohlesäulen und automatisierten Probenanreicherungssystemen gearbeitet [7], [8]. Die Eignung der sogenannten CarboDisk für die Adsorption wurde im AK nicht geprüft, da sich diese Technik in der Praxis der AOX-Analytik [1] nicht durchgesetzt hat.

#### Automatisierte Probenanreicherung:

Für die automatisierte Probenanreicherung wurden mehrere Probenanreicherungssysteme verschiedener Hersteller getestet. Beispiele:

- AP2P, APU sim, APU 28 – Analytik Jena
- AutoAD SPE, – a1-envirosciences



Bild 4: Beispiel für geprüfte Säulenhaltung zum Fixieren der Aktivkohleröhrchen (Foto: R. Wischer)

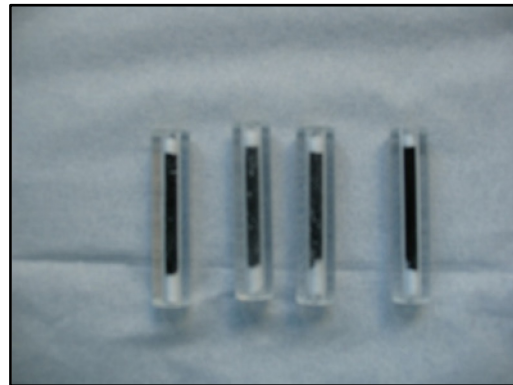


Bild 5: Beispiel für geprüfte Aktivkohleröhrchen (Foto: R. Wischer)

### 2.4.2 Verbrennung der Aktivkohle

Geprüft wurden Verbrennungsapparaturen, bestehend aus Ofen, aufheizbar auf mindestens 950 °C, mit einem horizontal angeordneten Verbrennungsrohr aus Quarzglas oder Keramik. Öfen mit Quarzglas-Verbrennungsrohren weisen aufgrund von Entglasung eine deutlich kürzere Standzeit als Keramikrohre auf (Beispiel siehe Bild 6).

Anmerkung: Erfahrungen mit vertikal angeordnetem Verbrennungsrohr lagen im Arbeitskreis nicht vor.

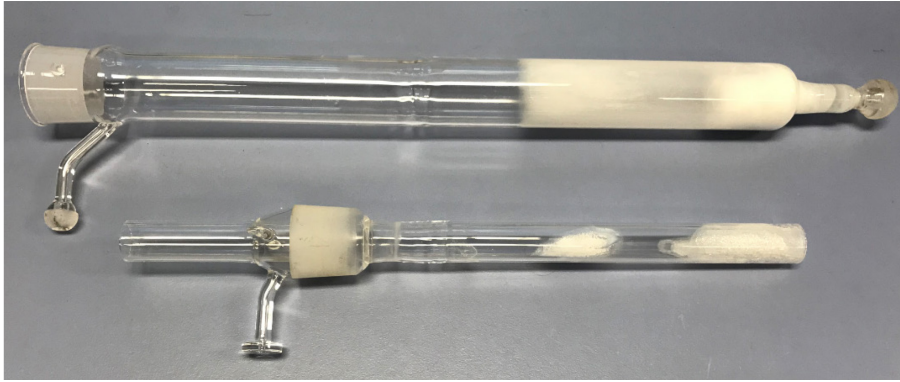


Bild 6: Beispiel für Entglasungen der Verbrennungsrohre (Foto: R. Wischer)

Für die Bestimmung des AOF ist ein Ofen mit einer Vorrichtung für die Hydropyrolyse erforderlich (Beispiel siehe Bild 7).

Der Verbrennungsvorgang kann entweder zeitgesteuert programmiert oder über einen Flammsensor gesteuert werden.

### 2.4.3 Detektion der Halogenide

Die Detektion der gebildeten Halogenide erfolgte mittels gekoppelten Ionenchromatographen und Suppressor unterstützter Leitfähigkeitsdetektion. Für die Detektion der Brom- und Iod-Verbindungen kann alternativ ein UV-Detektor (UVD) verwendet werden. Bromid wurde bei  $\lambda = 207 \text{ nm}$ , Iodid bei  $\lambda = 227 \text{ nm}$  detektiert.

Für spurenanalytische Untersuchungszwecke und zur Reduzierung von Kontaminationsrisiken durch z.B. Umfüllen der Absorptionslösung oder Kontakt der Absorptionslösung mit der Laborluft, empfiehlt es sich die Befüllungen des Absorptionsgefäßes und der Injektionsschleife, das Spülen der gasführenden Leitungen zwischen Verbrennungsrohr und Absorptionsgefäßes im geschlossenen System vorzunehmen und die Verbrennungsapparatur mittels Inline-Injektionsschleife für die Direktinjektion in den Ionenchromatographen zu koppeln. Aus diesen Gründen wurden im Rahmen der Validierungsarbeiten ausschließlich gekoppelte Verbrennungs-Ionenchromatographie-Systeme verwendet (Beispiel siehe Bild 7). Die Eignung entkoppelter Messsysteme, zum Beispiel Verbrennen der Aktivkohle in einem separaten Ofen, Absorption der Verbrennungsgase in einem Messkolben und anschließende Injektion in ein IC-Gerät wurde vom Arbeitskreis nicht geprüft. Ein Teilnehmer am Validierungsringversuch arbeitete ausreißerfrei mit einem entkoppelten Verbrennungs-/IC-System.

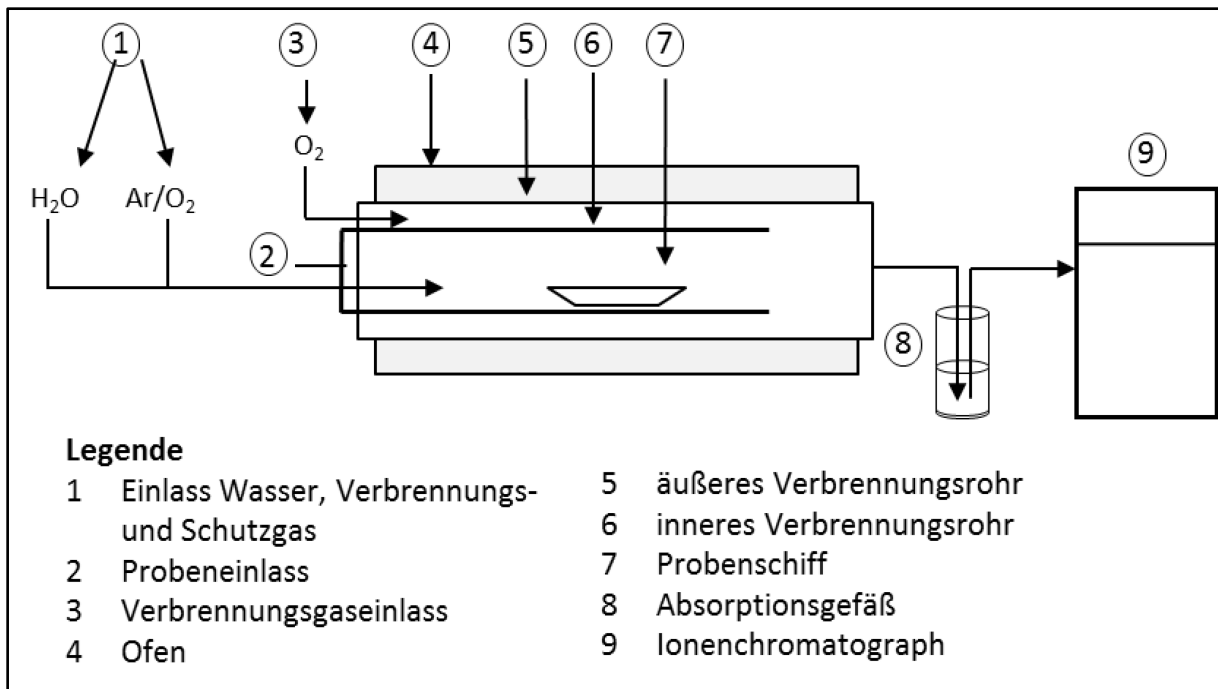


Bild 7: Schematische Darstellung eines CIC-Geräts mit Hydrolyse und gekoppeltem Ionenchromatographen [9].

In den an der Normung beteiligten Laboratorien wird mit unterschiedlichen Arbeitsbedingungen gearbeitet. Die Tabellen 2 bis 6 enthalten im Rahmen der Validierung geprüfte Arbeitsbedingungen.

Tabelle 3: geprüfte Arbeitsbedingungen

Nr.	Labor	1	2	3	4	5
1	Analyt		F	F, Cl, Br, I	F, Cl, Br	F, Cl, Br, I
2	Eluent	3.2 mmol/L Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 1.0 mmol/L NaHCO <sub>3</sub>	KOH Gradient - Zeit (min), Konzentration (mM) min mM 0,0 1 0,1 2 0,2 2 1,0 5 10,0 5 18,0 40 19,0 40 23,0 1 28,0 1 35,0 1	KOH Gradient - Zeit (min), Konzentration (mM) min mM 0 2 0,1 2 5,0 3 21,0 12 24,0 12 25,0 35 28,0 35 28,2 100 32,2 100 32,4 2	1.8 mM Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 1.7 mM NaHCO <sub>3</sub>	KOH Gradient - Zeit (min), Konzentration (mM) min mM 0 2 0,1 2 5,0 3 15,0 12 20,0 13 33,0 19 34,0 19 35,0 100 39,0 100 39,2 2
3	Flussrate	0,7 mL/min	0.25 mL/min	0.25 mL/min	1 mL/min	0,25mL/min
4	Vor- /Trennsäule	Vorsäule: Metrosep A SUPP 4/5 Guard Trennsäule: Metrosep A-Supp 5 150/4.0 mm Metrosep A-Supp 5 250/4.0 mm	Vorsäule: IonPac® AG20 (2 x 50 mm), Trennsäule: Column IonPac® AS20 (2 x 250 mm)	Vorsäule: IonPac® AG20 (2 x 50 mm), Trennsäule: Column IonPac® AS20 (2 x 250 mm)	Matrixeliminierung: Metrosep A PCC 1 HC/4.0 Vorsäule: Metrosep A-SUPP 4/5 Guard Trennsäule: Metrosep A-Supp 4 (250 x 4.0 mm mit 9 µm Partikeln)	Vorsäule: IonPac® AG20 (2 x 50 mm), Trennsäule: Column IonPac® AS20 (2 x 250 mm)
5	Injektionsvolumen	200 µL	25, 50, 250, 1000 µL	200 µL	100 µL	100 µL

Tabelle 4: geprüfte Arbeitsbedingungen, Fortsetzung

Nr.	Labor	1	2	3	4	5
6	Temperatur – Säule/Messzelle	40 °C	30 °C	30 °C	40 °C	35 °C Messzelle, 30 °C Säule
7	Suppressor	Sequentielle Suppression: MSM Conductivity Suppressor MCS CO <sub>2</sub> -Suppressor	Anion Self-Regenerating Suppressor (ASRS® 300 2-mm), Auto Suppression® recycle mode	Anion Self-Regenerating Suppressor (ASRS® 300 2-mm), Auto Suppression® recycle mode	Sequentielle Suppression: MSM Conductivity Suppressor MCS CO <sub>2</sub> -Suppressor	Anion Self-Regenerating Suppressor (ASRS® 500 2-mm), Auto Suppression® recycle mode
8	Detektion	Leitfähigkeit UV	Leitfähigkeit	Leitfähigkeit UV für Br: 207 nm I: 226 nm	Leitfähigkeit	Leitfähigkeit
9	Ofentemperatur (Inlet-Outlet)	1050 °C	950-1000 °C	950-1000 °C	Inlet 900 °C, Outlet 1000 °C	Inlet 950 °C, Outlet 1000 °C
10	Verbrennungsgas (Flussrate Sauerstoff-Argon)	Ar 100 mL/min O <sub>2</sub> 300 mL/min,	Ar 150 mL/min O <sub>2</sub> 300 mL/min	Ar 150 mL/min, O <sub>2</sub> 300 mL/min	Ar 200 mL/min, O <sub>2</sub> 400 mL/min, WS Ar 100 mL/min	Ar 200 mL/min, O <sub>2</sub> 400 mL/ min
11	Wasser (Hydropyrolyse)	200 µL/min	100 µL/min	100 µL/min	100 µL/min	100 µL/min
12	Schiff- Vorschubge- schwindigkeit		10 mm/s	10 mm/s		20 mm/s
13	Verbrennungszeit	420-480 s	600 s	600 s	505 s	1320 s

Tabelle 5: geprüfte Arbeitsbedingungen, Fortsetzung

Nr.	Labor	1	2	3	4	5
14	Absorptionslösung	Reinstwasser oder Eluent	Reinstwasser + Interner Standard: jeweils 1 mg/L Methan- sulfonsäure	Reinstwasser	Reinstwasser + 1 mg/L Phosphat + 33 mg/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Reinstwasser
15	Volumen der Ab- sorptionslösung (am Anfang der Absorption)			4 mL	3.5 mL	5 mL
16	Endvolumen der Absorptionslösung (vor der Injektion)	variabel. Endvolumen wird durch Messen der Was- serzugabe berechnet	variabel. Endvolumen wird durch Messen der Wasserszugabe berechnet	15 mL	10 mL	15 mL
17	Probensammelzeit (Collection time)			4 min	625 s (Beginn der Verbren- nung bis Injektion)	
18	Arbeitsbereich der Methode			1 µg/L - 500 µg/L		1-10 µg/L (F) 1-300 µg/L (Cl, Br, I)
19	Konzentrations- faktor			6,67 (für 100 mL Probe)	10 (100 mL Probe auf 10 mL Absorptionslösung)	6,67 (für 100 mL Probe)

Tabelle 6: geprüfte Arbeitsbedingungen, Fortsetzung

Nr.	Labor	6	7	8	9	10
1	Analyt		F, Cl, Br, I	F, Cl, Br	F	F, Cl, Br, I
2	Eluent	2 mmol/L Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 0,75 mmol/L NaHCO <sub>3</sub> ,	2,5 mmol/L Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 4 mmol/L NaOH,	KOH Gradient - Zeit (min), Konzentration (mM) min mM 0 8 6,0 25 8,01 60 11,0 60 11,01 8 18,0 8	KOH Gradient - Zeit (min), Konzentration (mM) min mM 0 5 10,0 8 10,1 100 15,1 100 15,2 5 30,0 5	2,5 mmol/L Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 4 mmol/L NaOH,
3	Flussrate	2,0 mL/min	0,7 mL/min	0,25 mL/min.	0,25 mL/min	0,7 mL/min
4	Vor- /Trennsäule	AS 9 / AG 9 SC (4 mm)	Vorsäule: Metrosep A SUPP 4/5 Guard Trennsäule: Metrosep A-Supp 5 250/4.0 mm	Vorsäule: AG-18 4µm (2mm) Trennsäule: AS-18 4µm (2mm)	Vorsäule: IonPac AG20 2 x 50 mm, Trennsäule: IonPac AS20 2 x 250 mm	Vorsäule: Metrosep A SUPP 4/5 Guard Trennsäule: Metrosep A-Supp 5 250/4.0 mm
5	Injektionsvolumen	100 µL	20 µL	100 µL	250 µL	20 - 200 µL
6	Temperatur – Säule/Messzelle	Messzelle: 35°C; Säule:	Säule: 55°C	Säule: 30°C Leitfähigkeitsmesszelle: 35°C	Messzelle: 35 °C, Säule: 30 °C	Säule: 55°C
7	Suppressor	ASRS 300 4mm	Sequentielle Suppression: MSM: MSM A MCS CO <sub>2</sub> -Suppressor	AERS 500 2mm	AERS 500 2 mm	Sequentielle Suppression: MSM: MSM A MCS CO <sub>2</sub> -Suppressor
8	Detektion	UV	Leitfähigkeit	Leitfähigkeit	Leitfähigkeit	Leitfähigkeit



Tabelle 7: geprüfte Arbeitsbedingungen, Fortsetzung

Nr.	Labor	6	7	8	9	10
9	Ofentemperatur (Inlet-Outlet)	Inlet 900°C Outlet 1000° C	1050 °C	Inlet: 1000 °C Outlet: 1100 °C	Inlet 900 °C Outlet 1000 °C	1050 °C
10	Verbrennungsgas (Flussrate Sauerstoff-Argon)	Ar 190 mL/min O <sub>2</sub> 200 mL/ min	O <sub>2</sub> 300 mL/min Ar 100 mL/min	Ar 200 mL/min O <sub>2</sub> 400 mL/min., WS Ar 100 mL/min.	Ar 200 mL/min O <sub>2</sub> 400 mL/min WS Ar 100 mL/min	O <sub>2</sub> 300 mL/min Ar 100 mL/min
11	Wasser (Hydropyrolyse)	Verbrennung ohne H <sub>2</sub> O	200 µL/min	150 µL/min	200 µL/min	kein H <sub>2</sub> O bzw. 200 µL/min
12	Schiff-Vorschubgeschwindigkeit	20 mm/s		20 mm/s	20 mm/s	
13	Verbrennungszeit	360 s	270 s	540 s	600 s	240 s
14	Absorptionslösung	Eluent + Na <sub>2</sub> S für Br und I	100 mg/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> oder Reinstwasser	Reinstwasser	Reinstwasser	100 mg/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
15	Volumen der Absorptionslösung (am Anfang der Absorption)		2 mL	3 mL	10 mL	2 mL
16	Endvolumen der Absorptionslösung (vor der Injektion)		variables Endvolumen wird durch Messen der Wasserzugabe berechnet	10,5 mL	28 mL	variables Endvolumen wird durch Messen der Wasserzugabe berechnet
17	Probensammelzeit (Collection time)		variabel		12 min (Beginn der Verbrennung bis Injektion)	variabel
18	Arbeitsbereich der Methode			1-100 µg/L	1 µg/L - 500 µg/L	
19	Konzentrationsfaktor			9,5 (für 100 ml Probe)	3,6	

## 2.4.4 Anforderung an die chromatographische Trennung

Definitionen für die chromatographische Auflösung:

Die Auflösung  $R$  zweier benachbarter Peaks wird durch das Verhältnis des Abstandes zwischen den beiden Peak-Maxima, d.h. dem Abstand zwischen den beiden Retentionszeiten,  $t_R$ , und das arithmetische Mittel der beiden Peakbreiten,  $w$ , gegeben, wobei  $w_h$  die Peakbreite auf halber Peakhöhe ist.

$$R_S = 2 \frac{t_{R2} - t_{R1}}{w_{b1} + w_{b2}} = 1,18 \frac{t_{R2} - t_{R1}}{w_{h1} + w_{h2}} \quad (1)$$

Diese Gleichungen sind weniger geeignet für Peakpaare mit stark unterschiedlicher Fläche und für asymmetrische Peaks. In solchen Fällen ist der „Peak Separation Index“ (PSI) ein besseres Kriterium [10]. Die Anwendung des PSI ist in der praktischen Auswertung chromatographischer Signale allerdings nicht so weit verbreitet, wie die klassischen Berechnungen.

In der Ionenchromatographie kann es beim Vorliegen stark unterschiedlicher Analytkonzentrationen zur Beeinflussung der Peakeffizienz, der Peaksymmetrie sowie der Empfindlichkeit der Detektion der Minor-Komponente kommen. Ein repräsentatives Beispiel ist die Bestimmung von Perchlorat im  $\mu\text{g/L}$ -Bereich in der Gegenwart hoher Konzentrationen an anorganischen Ionen Bild 8, [11]). Ähnliche Beobachtungen liegen für früh eluierende Ionen, etwa Bromat, vor [12].

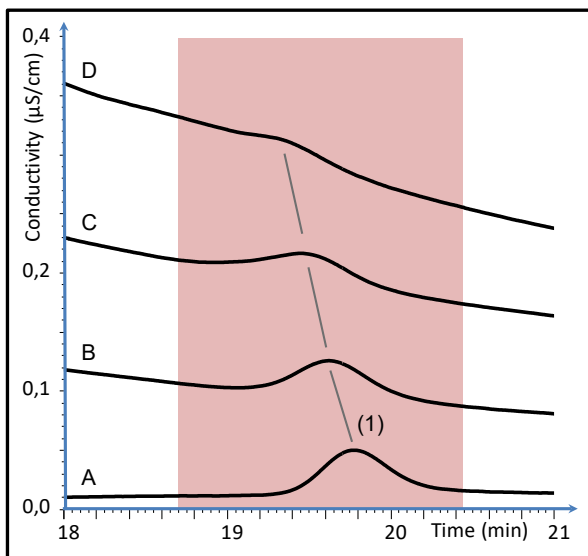


Bild 8: Einfluss von Matrixionen (MI) auf ein  $10 \mu\text{g/L}$  Perchlorat-Signal; A ( $0 \text{ mg/L MI}$ ); B ( $100 \text{ mg/L MI}$ ); C ( $200 \text{ mg/L MI}$ ); D ( $400 \text{ mg/L MI}$ ); (1)  $10 \mu\text{g/L}$  Perchlorat; es wurde ein Signalversatz von 10% angewandt. Aus [11]; von den Autoren freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

In diesen Fällen kann die Berechnung der chromatographischen Auflösung benachbarter Peaks anstelle über die USP-Definition (Gleichung (5)) über die äquivalenten EP-Definition (Gleichung (6)) hilfreich sein (Bild 9).

## Chromatographische Auflösung

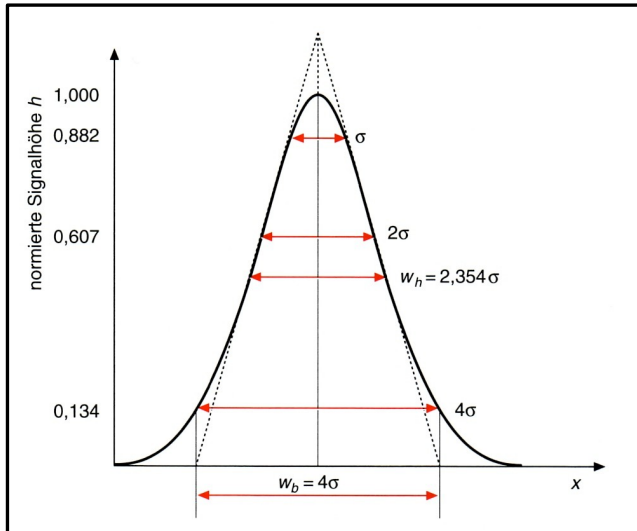


Bild 9: Ideale Peakform, die einer Gauss-Funktion folgt mit verschiedenen Angaben zur Peakbreite [13].

### Äquivalenz von EP und USP Definition

$$w_b = 4 \sigma \quad (2)$$

$$w_h = 2,354 \sigma \quad (3)$$

Peakbreite in halber Höhe  $w_h$  (full width at half maximum = FWHM)

$$w_b = \frac{4 w_h}{2,354} = 1,699 w_h \quad (4)$$

$$R_S = 2 \frac{t_{R2} - t_{R1}}{w_{b1} + w_{b2}} \quad (5)$$

Klassische Definition der chromatographischen Auflösung (USP)

$$R_S = 2 \frac{t_{R2} - t_{R1}}{1,699 (w_{h1} + w_{h2})} = 1,177 \frac{t_{R2} - t_{R1}}{w_{h1} + w_{h2}} = 1,18 \frac{t_{R2} - t_{R1}}{w_{h1} + w_{h2}} \quad (6)$$

Gleichung (4) in Gleichung (5) einsetzen und auflösen. (EP Definition)

$$R_S = 2 \frac{t_{R2} - t_{R1}}{w_{b1} + w_{b2}} = 1,18 \frac{t_{R2} - t_{R1}}{w_{h1} + w_{h2}} \quad (1)$$

⇒ Äquivalenz beider Definitionen. Siehe auch [10].

Kommentar: Die Definition über die Peakhalbwertbreiten wird in der Praxis aus Praktikabilitätsgründen angewandt. Auch die USP akzeptiert die EP-Definition bei Verwendung eines „elektronischen Integrators“ [14].

Aus diesen Gründen wurde im AK 12 entschieden für die Berechnung der Peak-Auflösung R sowohl die USP- als auch die EP-Definition zu akzeptieren.

### 3 Anwendungsbereich

#### 3.1 Erfasste Parameter

AOF – Adsorbierbares organisch gebundenes Fluor

AOCl – Adsorbierbares organisch gebundenes Chlor

AOBr – Adsorbierbares organisch gebundenes Brom

AOI – Adsorbierbares organisch gebundenes Iod

#### 3.2 Arbeitsbereich

Der Arbeitsbereich des Verfahrens ist parameterspezifisch.

AOF –  $\geq 2 \mu\text{g/L}$

AOCl –  $\geq 10 \mu\text{g/L}$

AOBr –  $\geq 1 \mu\text{g/L}$

AOI –  $\geq 1 \mu\text{g/L}$

Tabellen 8 und 9 enthalten beispielhaft Verfahrenskennndaten.

Tabelle 8: Beispielhafte Verfahrenskennndaten bei  $1 \mu\text{g/L}$ - $10 \mu\text{g/L}$ , Injektionsvolumen  $100 \mu\text{L}$

Ion	Detektor	Signal	$S_{x0}$ [ $\mu\text{g/L}$ ]	$V_{x0}$ [%]	$X_{NG}$ [ $\mu\text{g/L}$ ]	$X_{BG}$ [ $\mu\text{g/L}$ ]	Kalibrierfunktion $y = bx + a$	$R^2$
Fluorid	LFD	Peakhöhe	0,12	2,49	0,44	1,45	$y = 0,0387x - 0,0103$	0,9986
		Peakfläche	0,19	3,66	0,65	2,09	$y = 0,0087x - 0,0019$	0,997
Chlorid	LFD	Peakhöhe	0,88	16,87	2,98	10,4	$y = 0,0177x + 0,0892$	0,9407
		Peakfläche	0,87	16,78	2,97	10,3	$y = 0,0041x + 0,0218$	0,9413
Bromid	UV 207 nm	Peakhöhe	0,36	6,98	1,23	3,85	$y = 0,0783x + 0,036$	0,9893
		Peakfläche	0,64	10,46	1,85	5,78	$y = 0,0208x + 0,0109$	0,9763
Bromid	LFD	Peakhöhe	0,20	3,91	0,69	2,22	$y = 0,0385x - 0,0106$	0,9987
		Peakfläche	0,15	2,88	0,51	1,67	$y = 0,0085x - 0,002$	0,9982
Iodid	UV 226 nm	Peakhöhe	0,20	3,92	0,69	2,25	$y = 0,0962x + 0,0004$	0,9965
		Peakfläche	0,46	8,94	1,58	4,91	$y = 0,0395x - 0,0063$	0,9861

Tabelle 9: Beispielhafte Verfahrenskenndaten bei 1 µg/L-10 µg/L, Injektionsvolumen 200 µL

Ion	Detektor	Signal	S <sub>x0</sub> [µg/L]	V <sub>x0</sub> [%]	X <sub>NG</sub> [µg/L]	X <sub>BG</sub> [µg/L]	Kalibrierfunktion y= bx + a	R <sup>2</sup>
Fluorid	LFD	Peakhöhe	0,06	1,17	0,23	0,76	y= 0,0782x - 0,007	0,9996
		Peakfläche	0,08	1,53	0,30	0,98	y= 0,0177x - 0,0009	0,9993
Chlorid	LFD	Peakhöhe	0,46	8,36	1,61	4,86	y= 0,0467x - 0,0267	0,9799
		Peakfläche	0,44	8,07	1,56	4,69	y= 0,0109x - 0,0063	0,9813
Bromid	UV 207 nm	Peakhöhe	0,27	4,96	0,96	2,96	y= 0,1595x + 0,0566	0,9928
		Peakfläche	0,42	7,57	1,46	4,40	y= 0,0437x + 0,0148	0,9835
Bromid	LFD	Peakhöhe	0,18	3,27	0,63	2,01	y= 0,0137x - 0,0045	0,9969
		Peakfläche	0,16	2,85	0,55	1,77	y= 0,0038x - 0,0011	0,9976
Iodid	UV 226 nm	Peakhöhe	0,10	1,74	0,34	1,11	y= 0,202x - 0,026	0,9991
		Peakfläche	0,14	2,56	0,50	1,60	y= 0,084x - 0,0129	0,9981

S<sub>x0</sub> Verfahrensstandardabweichung (nach DIN 38402-51 [15])

V<sub>x0</sub> Verfahrensvariationskoeffizient (nach DIN 38402-51 [15])

X<sub>NG</sub> Nachweisgrenze (nach DIN 38402-60 [16])

X<sub>BG</sub> Bestimmungsgrenze (nach DIN 38402-60 [16])

### 3.3 Geprüfte Substanzen

#### 3.3.1 Fluorierte Verbindungen

In Tabelle 10 sind die geprüften fluororganischen Verbindungen aufgeführt. Die Tabellen 11 und 12 enthalten die entsprechend ermittelten Wiederfindungen. Die Wiederfindungen wurden für verschiedene Konzentrationsniveaus und mit verschiedenen Adsorbenzien ermittelt. Im Verlauf der Arbeiten zur Standardisierung des Verfahrens wurden unterschiedliche Verfahrensgrundlagen bzgl. Adsorption und Halogenidelimination für den AOF getestet (siehe dazu auch Abschnitt 2). Die Tabellen 11 und 12 umfassen eine Gegenüberstellung der Wiederfindungen zu den geänderten Verfahrensbedingungen für ausgewählte Substanzen. Das Kürzel „s/s/s“ steht dabei für Adsorption der angesäuerten Probe, Zugabe einer sauren Nitratlösung zur Probe und Waschen mit einer sauren Nitratlösung. Analog dazu „n/n/n“ für Adsorption mit unveränderter Probe, Zugabe und Waschen mit neutralen Nitratlösungen. Bei den Aktivkohlen entsprechen die Bezeichnungen jeweils den Herstellern bzw. der Bezugsquelle. Die Aktivkohle Ujotit ist nicht mehr verfügbar. Die Bezeichnungen/Abkürzungen gelten für den weiteren Verlauf des Dokuments.

Tabelle 10: geprüfte Fluorverbindungen

Substanzname	Summenformel	Molare Masse [g/mol]	CAS-Nr.
Trifluoressigsäure (TFA)	$C_2HF_3O_2$	114,02	76-05-1
Perfluorbutansäure (PFBA)	$C_4HF_7O_2$	214,04	375-22-4
Perfluorpentansäure (PFPeA)	$C_5HF_9O_2$	264,04	2706-90-3
Perfluorhexansäure (PFHxA)	$C_6HF_{11}O_2$	314,05	307-24-4
Perfluorheptansäure (PFHpA)	$C_7HF_{13}O_2$	364,06	375-85-9
Perfluoroctansäure (PFOA)	$C_8HF_{15}O_2$	414,07	335-67-1
Perfluornonansäure (PFNA)	$C_9HF_{17}O_2$	464,07	375-95-1
Perfluordecansäure (PFDA)	$C_{10}HF_{19}O_2$	514,08	335-76-2
Perfluorundecansäure (PFUnDA)	$C_{11}HF_{21}O_2$	564,12	4234-23-5
Perfluordodecansäure (PFDoDA)	$C_{12}HF_{23}O_2$	614,13	307-55-1
Perfluortridecansäure (PFTrDA)	$C_{13}HF_{25}O_2$	664,14	72629-94-8
Perfluorbutansulfonsäure (PFBS)	$C_4HF_9O_3S$	300,09	375-73-5
Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS)	$C_6HF_{13}O_3S$	400,11	355-46-4
Perfluoroctansulfonsäure (PFOS)	$C_8HF_{17}O_3S$	500,12	1763-23-1
6:2 Fluortelomersulfonsäure (6:2 FTS)	$C_8H_5F_{13}O_3S$	428,17	27619-97-2
4-Fluorbenzoesäure (4-FBA)	$C_7H_5FO_2$	140,12	456-22-4
Perfluor-2-methyl-3-oxahexansäure (2-(Heptafluorpropoxy)-2,3,3,3-tetrafluorpropansäure) (HFPO-DA)	$C_6HF_{11}O_3$	330,05	13252-13-6
4-Fluorphenol	$C_6H_5FO$	112,10	371-41-5
6:2 Fluortelomeralkohol (6:2 FTOH)	$C_8H_5F_{13}O$	364,11	647-42-7
8:2 Fluortelomeralkohol (8:2 FTOH)	$C_{10}H_5F_{17}O$	464,12	678-39-7
10:2 Fluortelomeralkohol (10:2 FTOH)	$C_{12}H_5F_{21}O$	564,14	865-86-1
Perfluoroctansulfonamid (FOSA)	$C_8H_2F_{17}NO_2S$	499,14	754-91-6
8:2-Fluortelomerphosphatdiester (8:2-diPAP)	$C_{20}H_9F_{34}O_4P$	989,98	678-41-1

Tabelle 11: Gegenüberstellung der beispielhaften Wiederfindungen Fluorverbindungen

Substanz	Sollkonz. [µg/L]	Aktivkohle	WF [%], s/s/s	WF [%], n/n/n
TFA	10	Analytik Jena	-	
	200	Analytik Jena	-	
PFBA	10,2	Ujotit	76	
		Blücher	68	
		Analytik Jena	96	
	204	Ujotit	68	
		Blücher	68	
PFPeA	10,0	Ujotit	93	
		Analytik Jena	97	
	200	Ujotit	90	
		Analytik Jena	99	
PFHxA	10,0	Analytik Jena	107	107
	200	Analytik Jena	101	100
PFHpA	9,9	Ujotit	100	
		Analytik Jena	97	
	198	Ujotit	98	
		Analytik Jena	98	
PFHpA	9,9	Ujotit	100	
		Analytik Jena	97	
	198	Ujotit	98	
		Analytik Jena	98	
PFOA	10,1	Ujotit	90	
		Analytik Jena	91	95
	201	Ujotit	88	
		Analytik Jena	91	87
PFNA	10,0	Ujotit	72	
		Analytik Jena	74	96
	200	Ujotit	71	
		Analytik Jena	72	91
PFDA	10,0	Ujotit	65	
		Analytik Jena	72	
	200	Ujotit	73	
		Analytik Jena	74	

Tabelle 12: Gegenüberstellung der beispielhaften Wiederfindungen Fluorverbindungen, Fortsetzung

Substanz	Sollkonz. [ $\mu\text{g/L}$ ]	Aktivkohle	WF [%], s/s/s	WF [%], n/n/n	
PFUnDA	10,0	Analytik Jena	76	89	
	200		85	91	
PFDoDA	10,0		42	76	
	200		61	82	
PFTTrDA	10,0		36	53	
	200		61	67	
PFBS	10,0		a1-envirosciences	99	
			Ujotit	98	
		Analytik Jena	100		
PFHxS	10,0	Ujotit	98		
		Analytik Jena	99		
	200	Ujotit	99		
		Analytik Jena	99		
PFOS	10,0	Ujotit	77		
		Analytik Jena	76	88	
	200	Ujotit	85		
		Analytik Jena	83	86	
6:2 FTS	100	Analytik Jena		100	
		Ujotit		87	
4-FBA	10,0	Ujotit	93		
		Analytik Jena	100		
		Abimed	95		
	100	Ujotit	99		
		a1-envirosciences	94		
	200	Abimed	105		
Ujotit		95			
HFPO-DA	10,0	Analytik Jena	94	93	
	200		94	93	
4-Fluorphenol	10,0	Ujotit	97		
		Analytik Jena	98		
	200	Ujotit	97		
		Analytik Jena	97		
6:2 FTOH	10,0	Ujotit	88		
		Analytik Jena		54	
	201	Ujotit	89		
		Analytik Jena		57	
8:2 FTOH	10,2	Ujotit	43		
		Analytik Jena		42	
	203	Ujotit	44		
		Analytik Jena		45	
10:2 FTOH	10,1	Ujotit	73		
		Analytik Jena		73	
	202	Ujotit	74		
		Analytik Jena		84	



### 3.3.2 Chlorierte Verbindungen

In Tabelle 13 sind die geprüften chlororganischen Verbindungen aufgeführt. Tabelle 14 enthält die entsprechend ermittelten Wiederfindungen.

Tabelle 13: geprüfte Chlorverbindungen

Substanzname	Summenformel	Molare Masse [g/mol]	CAS-Nr.
4-Chlorbenzoesäure	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> ClO <sub>2</sub>	156,57	75-11-3
2-Chlorbenzoesäure	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> ClO <sub>2</sub>	156,57	118-91-2
4-Chlorphenol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ClO	128,56	106-48-9
Diclofenac	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	296,15	15307-86-5
Desethylatrazin	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> ClN	187,63	6190-64-4
Triclosan	C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	289,53	3380-34-5

Tabelle 14: Beispielhafte Wiederfindungen Chlorverbindungen

Substanz	Sollkonz. [µg/L]	Aktivkohle	WF [%]
4-Chlorbenzoesäure	10,0	a1-envirosciences	87
		Analytik Jena	96
		Abimed	80 – 120
	50,0	Analytik Jena	106 – 126
	100	Abimed	100
		Ujotit	103
2-Chlorbenzoesäure	10,0	Analytik Jena	110
	100	a1-envirosciences	104
4-Chlorphenol	50,0	Abimed	100
	100	a1-envirosciences	101
Diclofenac	100	Abimed	96
Desethylatrazin	100	Abimed	105
Triclosan	100	Abimed	97

### 3.3.3 Bromierte Substanzen

In Tabelle 15 sind die geprüften bromorganischen Verbindungen aufgeführt. Tabelle 16 enthält die entsprechend ermittelten Wiederfindungen.

Tabelle 15: Geprüfte Bromverbindungen

Substanzname	Summenformel	Molare Masse [g/mol]	CAS-Nr.
4-Brombenzoesäure	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> BrO <sub>2</sub>	201,03	586-76-5
2-Brombenzoesäure	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> BrO <sub>2</sub>	201,03	88-65-3
2-Bromphenol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> BrO	173,02	95-56-7
2-Bromnaphthalin	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> Br	207,07	580-13-2

Tabelle 16: Beispielhafte Wiederfindungen Bromverbindungen

Substanz	Sollkonz. [µg/L]	Aktivkohle	WF [%]
4-Brombenzoesäure	10,0	a1-envirosciences	98
		Abimed	97 – 102
		Analytik Jena	114
	50,0	Analytik Jena	104 – 134
	100	Abimed	107
Ujotit		94	
2-Brombenzoesäure	10,0	Analytik Jena	96 – 100
	100	a1-envirosciences	92
2-Bromphenol	50,0	Abimed	97
2-Bromnaphthalin	100	Abimed	93

### 3.3.4 Iodierte Verbindungen

In Tabelle 17 sind die geprüften iodorganischen Verbindungen aufgeführt. Tabelle 18 enthält die entsprechend ermittelten Wiederfindungen.

Tabelle 17: Geprüfte Iodverbindungen

Substanzname	Summenformel	Molare Masse [g/mol]	CAS-Nr.
4-Iodbenzoesäure	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> IO <sub>2</sub>	248,02	619-58-9
2-Iodbenzoesäure	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> IO <sub>2</sub>	248,02	88-67-5
2-Iodphenol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> IO	220,01	533-58-4
lomeprol	C <sub>17</sub> H <sub>22</sub> I <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	777,09	78649-41-9
lohexol	C <sub>19</sub> H <sub>26</sub> I <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	821,14	66108-95-0
lopamidol	C <sub>17</sub> H <sub>22</sub> I <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	777,09	60166-93-0
lopromid	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> I <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	791,11	73334-07-3
Amidotrizoesäure	C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> I <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	613,91	117-96-4
lotalaminsäure	C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> I <sub>3</sub>	613,91	2276-90-6

Tabelle 18: Beispielhafte Wiederfindungen Iodverbindungen in Wasser

Substanz	Sollkonz. [µg/L]	Aktivkohle	WF [%]
4-Iodbenzoesäure	5,0	Analytik Jena	96
		a1-envirosciences	96
	10,0	Abimed	80 – 120
		Analytik Jena	80 – 120
	50	Analytik Jena	100 – 121
	100	Abimed	99
2-Iodbenzoesäure	10,0	Analytik Jena	104 – 107
2-Iodphenol	100	Abimed	108
lomeprol	49,0	Abimed	100
	1,92	a1-envirosciences	95
	100	Abimed	98
		Ujotit	30
lohexol	1,85	a1-envirosciences	90
	49,0	Abimed	100
	100	Abimed	97
		Ujotit	31
lopamidol	1,88	a1-envirosciences	91
	48,0	Abimed	99
lopromid	1,77	a1-envirosciences	88
	46,0	Abimed	95
Amidotrizoesäure	1,74	a1-envirosciences	95
	62,0	Abimed	99
	100	Abimed	92
lotalaminsäure	47,0	Abimed	111

### 3.4 Geprüfte Matrices

Im Rahmen der experimentellen Arbeiten zur Validierung des Verfahrens wurden folgende Matrices geprüft:

- Standard in Reinstwasser
- Trinkwasser (nicht Teil des Validierungsringversuchs)
- Rohwasser für die Trinkwasseraufbereitung (nicht Teil des Validierungsringversuchs)
- Oberflächenwasser
- Abwasser (industriell, kommunal)

Im Rahmen der Matrixprüfung wurden für die folgenden Matrices Aufstockexperimente mit halogenierten organischen Substanzen durchgeführt (Tabellen 19 bis 26).

Die Berechnung der Wiederfindungen bei den aufgestockten Matrixproben erfolgt nach:

$$WF = \frac{\text{Messwert B} - \text{Messwert A}}{\text{Sollwert B} - \text{Messwert A}} \quad (7)$$

Dabei entsprechen:

Messwert A = Mittelwert der undotierten Probe

Messwert B = Mittelwert der dotierten Probe

Sollwert B = Mittelwert der undotierten Probe + Dotierung

#### 3.4.1 Trinkwasser

##### 3.4.1.1 AOI

Tabelle 19: AOI-Konzentrationen in Trinkwasser (TW), original und aufgestockt um 5 µg/L I

Probe Nr. + Aufstockung	Mittelwert (n=2) [µg/L]	Spannweite	AOI Soll [µg/L]	WF AOI [%]
TW 1	<1,5			
TW 1 + Iopamidol	5,21	0,22	5,81	88
TW 1 + 4-Iodbenzoesäure	5,19	0,03	5,62	91
TW 2	<1,5			
TW 2 + Iopamidol	4,72	0,19	5,47	86
TW 2 + 4-Iodbenzoesäure	4,45	0,09	5,28	83
TW 3	<1,5			
TW 3 + Iopamidol	5,94	0,47	6,37	92
TW 3 + 4-Iodbenzoesäure	5,73	0,45	6,18	91
TW 4	1,57	N.b.		
TW 4 + Iopamidol	5,68	0,14	6,76	79
TW 4 + 4-Iodbenzoesäure	5,43	0,18	6,57	77

### 3.4.2 Rohwasser für die Trinkwasseraufbereitung

#### 3.4.2.1 AOI

Tabelle 20: AOI-Konzentrationen in Rohwasserproben für die Trinkwasseraufbereitung (RW), original und aufgestockt um 5 µg/L I

Probe Nr. + Aufstockung	Mittelwert (n=2)	Spannweite	AOI Soll [µg/L]	WF AOI [%]
	[µg/L]			
RW1	<1,5			
RW2	<1,5			
RW3	<1,5			
RW4	<1,5			
RW5	<1,5			
RW 6	2,11	0,17		
RW 6 + Iopamidol	6,71	0,06	7,30	89
RW 6 + Iopromid	6,78	0,08	7,43	88
RW 6 + 4-Iodbenzoesäure	6,57	0,18	7,11	89
RW 7	6,99	0,30		
RW 7 + Iopamidol	11,0	0,99	12,2	90
RW 7 + Iopromid	11,6	0,28	12,3	94
RW 7 + 4-Iodbenzoesäure	11,2	0,78	12,0	93
RW 8	<1,5			
RW 8 + Iopamidol	5,63	0,21	6,58	82
RW 8 + Iopromid	5,74	0,03	6,71	82
RW 9	11,5	0,14		
RW 9 + Iopamidol	18,8	2,26	16,7	141
RW 9 + Iopromid	18,0	0,06	16,8	122

### 3.4.3 Oberflächenwasser

#### 3.4.3.1 AOF

Siehe Abschnitt 9.3.5.1 zur Auswertung des Validierungsringversuchs.

#### 3.4.3.2 AOCl

Siehe Abschnitt 9.3.5.2 zur Auswertung des Validierungsringversuchs.

### 3.4.3.3 AOB<sub>r</sub>

Tabelle 21: Untersuchungen von Oberflächenwasserproben (OW), original und aufgestockt um 10 µg/L I

Probe Nr. + Aufstockung	Mittelwert (n=2)	Spannweite	AOBr Soll [µg/L]	WF AOBr [%]
	[µg/L]			
OW 1	4,86	0,17		
OW 1 + 3-Bromphenol	10,9	0,06	14,9	60

### 3.4.3.4 AOI

Tabelle 22: Untersuchungen von Oberflächenwasserproben (OW), original und aufgestockt um 5 µg/L I

Probe Nr. + Aufstockung	Mittelwert (n=2)	Spannweite	AOI Soll [µg/L]	WF AOI [%]
	[µg/L]			
OW 1	6,07	0,18		
OW 2	6,25	0,78		
OW 3	2,92	0,12		
OW 4	3,96	0,06		
OW 5	3,91	0,02		
OW 6	2,81	0,14		
OW 6 + Iopamidol	6,98	n.b.	8,00	80
OW 6 + Iopromid	6,62	0,21	8,13	71
OW 6 + 4-Iodbenzoesäure	6,69	0,18	7,81	78
OW 7	18,6	0,85		
OW 7 + Iopamidol	22,9	0,42	23,7	84
OW 7 + Iopromid	20,6	1,20	23,9	37
OW 7 + 4-Iodbenzoesäure	22,4	0,14	23,6	76
OW 8	4,97	0,20		
OW 8 + Iopamidol	9,31	1,12	10,2	84
OW 8 + Iopromid	9,31	0,21	10,3	81
OW 8 + 4-Iodbenzoesäure	9,17	0,02	9,97	84
OW 9	15,4	0,45		
OW 9 + 3-Bromphenol	23,7	0,08	25,4	83

### 3.4.4 Abwasser

#### 3.4.4.1 AOF

Tabelle 23: Untersuchungen von kommunalem Abwasser (AW), original und aufgestockt um 10 µg/L F

Probe Nr. + Aufstockung	Mittelwert (n=2)	Spannweite	AOF Soll [µg/L]	WF AOF [%]
	[µg/L]			
AW 1	9,14	0,49		
AW 1 + PFBS	20,1	0,80	19,1	110
AW 2	4,20	0,16		
AW 2 + PFBS	13,9	0,18	14,2	97
AW 3	5,03	0,07		
AW 3 + PFBS	14,7	0,11	15,0	97
AW 4	3,83	0,08		
AW 4 + PFBS	14,3	0,27	13,8	105

Tabelle 24: Untersuchungen von Abwasser aus der Galvanik (AW), original und aufgestockt um 83 bzw. 100 µg/L

Probe Nr. + Aufstockung	MW AOF (n=3)	Standard- abweichung	AOF Soll [µg/L]	WF AOF [%]
	µg/L			
AW 1	93	2		
AW 1 + 4-FBA	187	1	176	113
AW 1+ PFBS	190	3	176	117
AW 1 + PFOA	185	3	176	111
AW 1 + FOSA (Perfluoroctansulfonamid)	173	1	176	96
AW 1 + HFPO-DA	187	3	176	113
AW 1 + 8:2-diPAP (8:2 Fluortelomerphosphat- diester)	143	2	193	50
AW 1 + H4PFOS	202	2	193	109

#### 3.4.4.2 AOCI

Siehe Abschnitt 9.3.5.1 zur Auswertung des Validierungsringversuchs

### 3.4.4.3 AOB<sub>r</sub>

Tabelle 25: Untersuchungen von Abläufen kommunaler Kläranlagen (AW), original und aufgestockt um 10 µg/L Br

Probe Nr. + Aufstockung	Mittelwert (n=2)	Spannweite	AOBr Soll [µg/L]	WF AOBr [%]
	[µg/L]			
AW 1	5,44	0,02		
AW 1 + 3-Bromphenol	11,6	0,10	15,4	62

### 3.4.4.4 AOI

Tabelle 26: Untersuchungen von Abläufen kommunaler Kläranlagen (AW), original und aufgestockt um 5 µg/L I

Probe Nr. + Aufstockung	Mittelwert (n=2)	Spannweite	AOI Soll [µg/L]	WF AOI [%]
	[µg/L]			
AW 1	11,1	0,21		
AW 1 + Iopamidol	16,3	0,35	16,3	100
AW 1 + 4-Iodbenzoesäure	15,5	0,07	16,1	88
AW 2	10,5	2,10		
AW 2 + Iopamidol	15,3	0,64	15,2	102
AW 2 + Iopromid	16,1	1,63	15,3	117
AW 2 + 4-Iodbenzoesäure	14,5	0,07	15,0	89
AW 3	13,2	0,14		
AW + Iopamidol	15,6	0,42	18,4	46
AW 3 + Iopromid	15,9	0,21	18,5	48
AW 3 + 4-Iodbenzoesäure	16,8	0,28	17,6	82
AW 4	9,36	0,02		
AW 4 + Iopamidol	13,5	0,71	14,6	79
AW 4 + Iopromid	14,0	0,49	14,7	88
AW 4 + 4-Iodbenzoesäure	14,3	0,21	14,4	98
AW 5	9,53	0,05		
AW 5 + Iopamidol	14,6	0,28	14,7	98
AW 5 + Iopromid	14,2	n.b.	14,9	88
AW 5 + 4-Iodbenzoesäure	13,6	n.b.	14,5	81
AW 6	0,99 (<BG)	n.b.		
AW 6 + Iopamidol	4,71	0,93	9,90	42
AW 6 + Iopromid	5,10	0,06	10,4	44
AW 6 + 4-Iodbenzoesäure	4,83	0,20	9,83	43
AW 7	39,4	1,03		
AW 7 + 3-Bromphenol	45,5	0,10	49,4	61



### 3.5 Geprüfte und kalibrierte Konzentrationsbereiche

Tabelle 27 enthält die geprüften und kalibrierten IC-Konzentrationsbereiche. In den Tabellen 28 bis 31 sind Beispiele für parameterspezifische Datenpaare angegeben und in Bild 10 bis 17 die entsprechenden Graphiken dargestellt.

Tabelle 27: Geprüfte und kalibrierte Konzentrationsbereiche

	Fluorid	Chlorid	Bromid	Iodid
Art der Kalibrierung	linear			
Kalibriersubstanz	NaF	NaCl	NaBr	NaI
Kalibrierbereich	1 µg/L bis 800 µg/L	1 µg/L bis 500 µg/L	1 µg/L bis 500 µg/L	0,15 µg/L bis 15 µg/L 1 µg/L bis 500 µg/L
Auswertung	DIN 38402-51 [15] DIN ISO 8466-2 [17]			

#### 3.5.1 Fluorid

Tabelle 28: Kalibrierbereich Fluorid 10 bis 100 µg/L

Kalibrierung Fluorid 10 µg/L bis 100 µg/L, Leitfähigkeit		
Injektionsvolumen [µL]	250	
Konzentration Fluorid [µg/L]	Signal Fläche [µS*min]	Signal Höhe [µS]
10	0,2090	1,404
20	0,4143	2,758
30	0,6420	4,150
40	0,8505	5,500
50	1,058	6,734
60	1,279	8,045
70	1,491	9,341
80	1,703	10,53
90	1,917	11,77
100	2,126	12,97

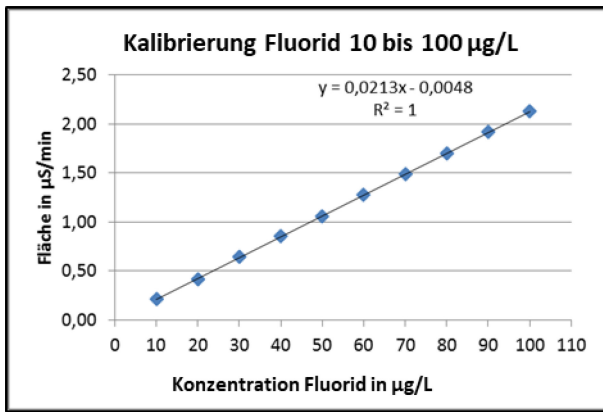


Bild 10: Kalibrierung Fluorid über Peakfläche

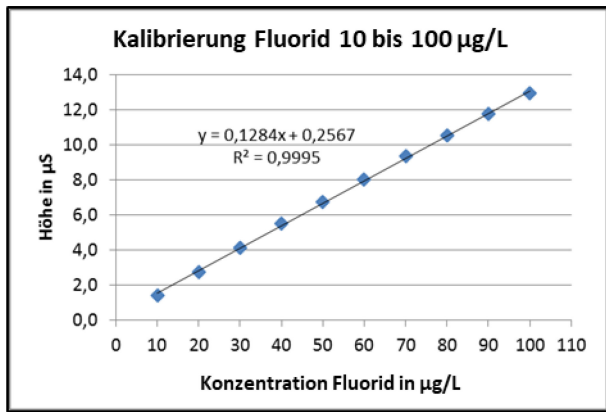


Bild 11: Kalibrierung Fluorid über Peakhöhe

### 3.5.2 Chlorid

Tabelle 29: Kalibrierbereich Chlorid 10 bis 100 µg/L

Kalibrierung Chlorid 10 µg/L bis 100 µg/L, Leitfähigkeit		
Injektionsvolumen [µL]	250	
Konzentration Chlorid [µg/L]	Signal Fläche [µS*min]	Signal Höhe [µS]
10	0,1151	0,5837
20	0,2473	1,274
30	0,3449	1,782
40	0,4780	2,471
50	0,5783	2,994
60	0,7118	3,692
70	0,8341	4,318
80	0,9828	5,075
90	1,082	5,600
100	1,206	6,244

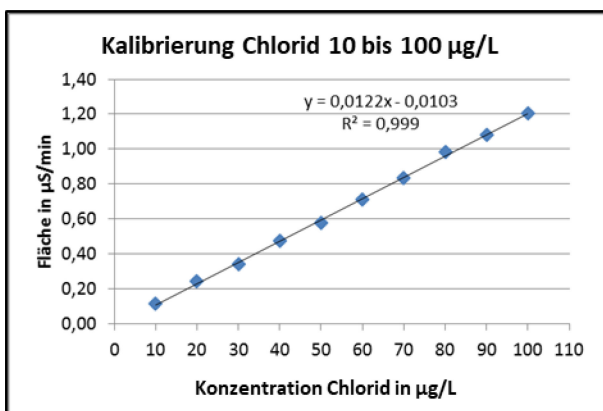


Bild 12: Kalibrierung Chlorid über Peakfläche

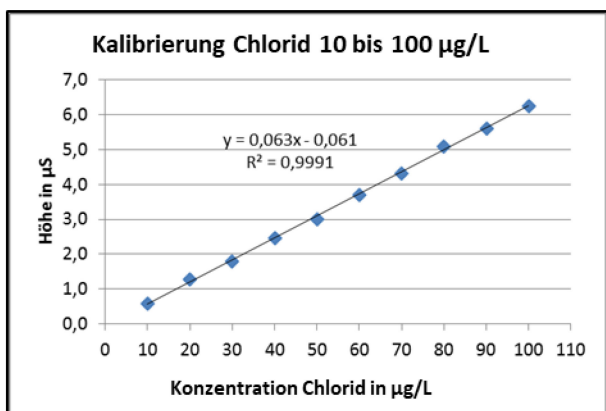


Bild 13: Kalibrierung Chlorid über Peakhöhe

### 3.5.3 Bromid

Tabelle 30: Kalibrierbereich Bromid 1,5 bis 15 µg/L

Kalibrierung Bromid 1,5 µg/L bis 15 µg/L, UV		
Injektionsvolumen [µL]	100	
Konzentration Bromid [µg/L]	Signal Fläche [mAU*min]	Signal Höhe [mAU]
1,5	0,1027	0,89
3,0	0,1728	1,34
4,5	0,2497	2,02
6,0	0,3098	2,40
7,5	0,4026	3,28
9,0	0,4805	3,85
10,5	0,5543	4,49
12,0	0,6292	5,07
13,5	0,7005	5,74
15,0	0,7787	6,29

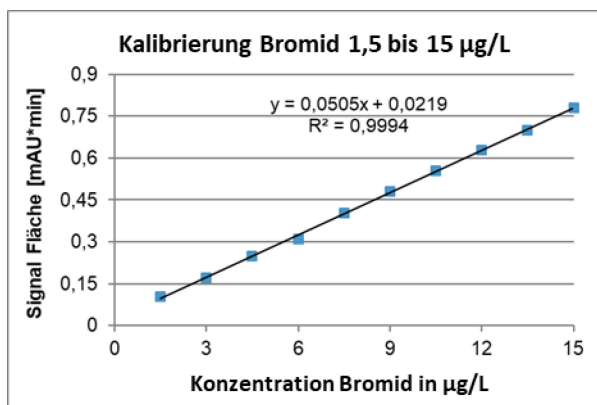


Bild 14: Kalibrierung Bromid über Peakfläche

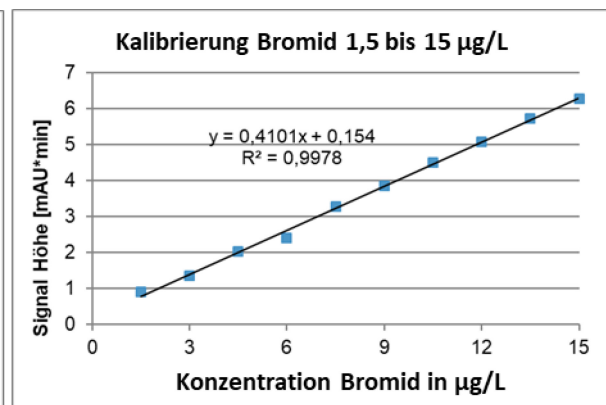


Bild 15: Kalibrierung Bromid über Peakhöhe

### 3.5.4 Iodid

Tabelle 31: Kalibrierbereich Iodid 1,5 bis 15 µg/L

Kalibrierung Iodid 1,5 µg/L bis 15 µg/L, UV		
Injektionsvolumen [µL]	100	200
Konzentration I [µg/L]	Signal Fläche [mAU*min]	Signal Höhe [mAU]
1,5	0,336	2,65
3,0	0,726	5,05
4,5	1,08	7,53
6,0	1,47	10,6
7,5	1,82	13,3
9,0	2,23	16,2
10,5	2,63	18,8
12,0	3,02	21,8
13,5	3,34	24,6
15,0	3,76	27,1

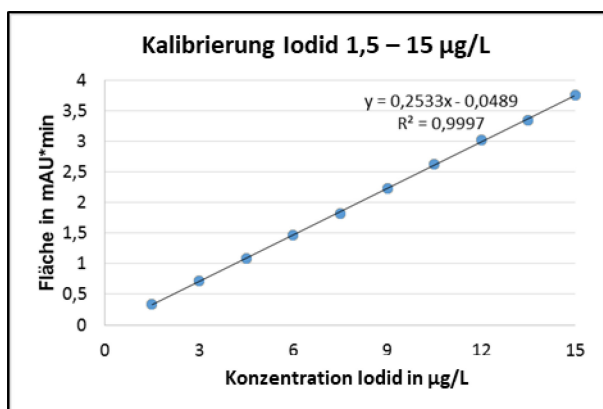


Bild 16: Kalibrierung Iodid über Peakfläche

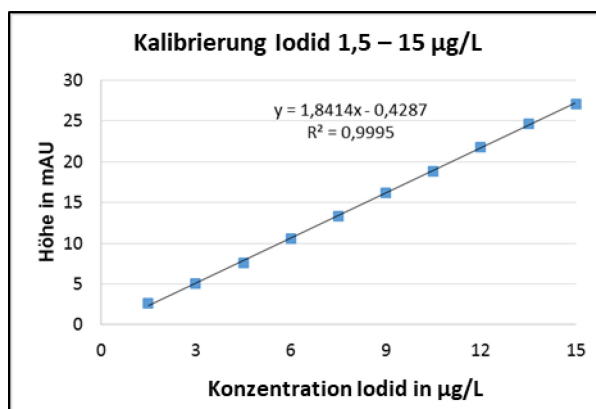


Bild 17.: Kalibrierung Iodid über Peakhöhe

### 3.6 AK 12 interne Vergleichsmessung [8]

Im Rahmen einer internen Vergleichsmessung im Jahr 2017 wurde der Verfahrensentwurf einem Interlaborvergleich unterzogen [18]. 3 Oberflächenwasserproben mit unterschiedlichen Konzentrationen wurden in 5 Laboren untersucht. Diese Untersuchungen wurden noch nach dem „s/s“-Ansatz durchgeführt. Die Konzentrationen an anorganischem Fluorid lagen < 0,2 mg/L. Es wurde davon ausgegangen, dass dies keinen Einfluss auf die AOF-Konzentrationen hatte. Die Ergebnisse sind in Tabellen 32 bis 34 darstellt.

Tabelle 32: Ergebnisse zur internen Vergleichsmessung

Labor	Probe				Anreicherung	Aktivkohle	Verbrennungszeit [sek]
	1	2	3	Blindwert			
	AOF [ $\mu\text{g/L}$ ], blindwertkorrigiert						
<b>1</b>	65	11	113	1,3	Säulen (Duplex)	AOXpack Premium (a1-envirosciences)	600
<b>2</b>	65	10	111	1,1	Säulen (Duplex)	AOXpack Premium (a1-envirosciences)	685
<b>3a</b>	54	7,0	100	0,1	SPE-Mimik	Saratech (Blücher) 2x100 mg	600
<b>3b</b>	64	KM	122	0,3	Säulen (Duplex)	Saratech (Blücher) 2x100 mg	600
<b>4</b>	79	14	128	1,6	Säulen (Triplex)	Analytik Jena 3 x 64 mg	280
<b>5</b>	80	15	131	2,7	Säulen (Duplex)	AOXpack Premium (a1-envirosciences)	480

Tabelle 33: Auswertung mit Labor 3a

Probe	1	2	3
<b>Mittelwert [<math>\mu\text{g/L}</math>]</b>	<b>68</b>	<b>11</b>	<b>117</b>
<b>Max [<math>\mu\text{g/L}</math>]</b>	80	15	131
<b>Min [<math>\mu\text{g/L}</math>]</b>	54	7	100
<b>Stabw. [<math>\mu\text{g/L}</math>]</b>	9,8	3,1	11,7
<b>VK [%]</b>	14,5	28,0	10,0

Tabelle 34: Auswertung ohne Labor 3a

Probe	1	2	3
<b>Mittelwert [<math>\mu\text{g/L}</math>]</b>	<b>70</b>	<b>12</b>	<b>121</b>
<b>Max [<math>\mu\text{g/L}</math>]</b>	80	15	131
<b>Min [<math>\mu\text{g/L}</math>]</b>	64	10	111
<b>Stabw [<math>\mu\text{g/L}</math>]</b>	8,0	2,4	9,0
<b>VK [%]</b>	11,4	19,3	7,5

Legende

Max/Min - Spannweite der Mittelwerte

Stabw – Standardabweichung

VK- Variationskoeffizient

Die Auswertung nach Eliminierung der SPE-Datensätze (Tabelle 34) ergab erfreulich geringe Variationskoeffizienten < 20 %.

## 4 Störungen

### 4.1 Halogenide

Hohe Gehalte an anorganischen Halogenverbindungen – Fluorid-Gehalte ab etwa > 1000 µg/L Fluorid (laborspezifisch) werden nicht mehr vollständig von der Aktivkohle entfernt. Für Chlorid – bezieht sich der Arbeitskreis auf DIN EN ISO 9562 [1]. Hier wird von einer vollständigen Chloridelimination bis 1 g/L Cl<sup>-</sup> ausgegangen. Für Bromid konnte bei den untersuchten Konzentrationen (max. 10 mg/L) kein Einfluss auf die AOB<sub>r</sub>-Konzentration festgestellt werden. Ein Iodid-Beitrag zur AOI-Konzentration war hingegen schon bei Konzentrationen < 100 µg/L zu verzeichnen.

#### 4.1.1 Fluorid

Die Abwasserverordnung [19] definiert hier für ausgewählte Branchen Mindestanforderungen für Fluorid für das Einleiten in Abwasser in Gewässer in Konzentrationen bis 50 mg/L (Tabelle 35).

Tabelle 35: Mindestanforderungen für das Einleiten von Fluorid bestimmter Herkunftsbereichen [19]

Anhang	Branche	Anforderung
27	Behandlung von Abfällen durch chemische und physikalische Verfahren (CP-Anlagen) sowie Altölaufbereitung	30 mg/L F <sup>-</sup>
29	Eisen- und Stahlerzeugung	30 mg/L F <sup>-</sup>
33	Wäsche von Abgasen aus der Verbrennung von Abfällen	30 mg/L F <sup>-</sup>
39	Nichteisenmetallherstellung	0,3 mg/L F <sup>-</sup>
40	Metallbearbeitung, Metallverarbeitung, nach Herkunftsbereich:	
	Galvanik, Anodisierbetrieb, Feuerverzinkerei, Feuerverzinnerei, Leiterplattenherstellung, Emaillierbetrieb	50 mg/L F <sup>-</sup>
	Beizerei	20 mg/L F <sup>-</sup>
	Mechanische Werkstätte	30 mg/L F <sup>-</sup>
41	Herstellung und Verarbeitung von Glas und künstlichen Mineralfasern	6 mg/L F <sup>-</sup>
47	Wäsche von Rauchgasen aus Feuerungsanlagen	30 mg/L F <sup>-</sup>

Daten zu Fluoridkonzentrationen aus der Abwasserüberwachung mehrerer Landeslabore bestätigen die in Tabelle 35 aufgeführten Größenordnungen.

#### 4.1.1.1 Waschbedingungen

Untersucht wurde der Beitrag von anorganischem Fluorid auf den AOF und dessen Beseitigung durch Variation der Konzentration der sauren Waschlösung (Tab. 36) und Ersatz des Natriumnitrats durch Calciumnitrat (Tab. 37). Verwendete Aktivkohle: Ujotit (synthetisch) in Triplexsäule = 3 x 40 mg.

Hinweis: Die synthetische Aktivkohle „Ujotit“ ist mittlerweile nicht mehr im Handel erhältlich.

Tabelle 36: AOF-Konzentrationen bei verschiedenen Fluorid-Konzentrationen und unter Verwendung synthetischer Aktivkohle (Ujotit) nach Waschen mit Natriumnitrat

Probe: Wasser aufgestockt mit NaF	0,01 mol/L NaNO <sub>3</sub> , 25 mL = 0,25 mmol	0,01 mol/L NaNO <sub>3</sub> , 50 mL = 0,5 mmol	0,02 mol/L NaNO <sub>3</sub> , 50 mL = 1 mmol	0,04 mol/L NaNO <sub>3</sub> , 25 mL = 1 mmol	0,02 mol/L NaNO <sub>3</sub> , 50 mL = 1 mmol					
	Zugabe 5 ml 0,2 mol/L NaNO <sub>3</sub>									
	Zugabe 5 ml 0,4 mol/L NaNO <sub>3</sub>									
	AOF in µg/L als Mittelwert (MW) / Standardabweichung (Stabw.)									
	MW	Stabw.	MW	Stabw.	MW	Stabw.	MW	Stabw.	MW	Stabw.
ohne F <sup>-</sup>	1,3	0,18								
1 mg/L F <sup>-</sup>	3,7	0,96	3,6	0,37	1,9	0,21	1,9	0,76	2,4	0,33
10 mg/L F <sup>-</sup>	11,3	3,3	8,8	0,44	12,2	4,5			7,8	1,3
30 mg/L F <sup>-</sup>	20,8	4,7	13,6	1,7	15,6	7,4				
50 mg/L F <sup>-</sup>	19,6	6,2	15,4	1,8	21,2	7,8				

Tabelle 37: AOF-Konzentrationen bei verschiedenen Fluorid-Konzentrationen und unter Verwendung synthetischer Aktivkohle (Ujotit) nach Waschen mit Calciumnitrat

Probe: Wasser aufgestockt mit NaF	0,01 mol/L Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 25 mL = 0,25 mmol	0,01 mol/L Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 50 mL = 0,5 mmol	0,02 mol/L Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 50 mL = 1 mmol	0,04 mol/L Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , 25 mL = 1 mmol				
	Zugabe 5 mL 0,2 mol/L Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>							
	AOF in µg/L als Mittelwert (MW) / Standardabweichung (Stabw.).							
	MW	Stabw.	MW	Stabw.	MW	Stabw.	MW	Stabw.
1mg/L F <sup>-</sup>	13,7	1,3	11,8	0,45	10,8	1,3	11,0	1,7
10 mg/L F <sup>-</sup>	38,9	6,1	29,0	1,5	25,8	1,9		

Die Verwendung unterschiedlicher saurer Waschlösungen bzw. Calciumnitrat als Alternative zum Natriumnitrat brachte keinen Erfolg und wurde deshalb nicht weiterverfolgt.

#### 4.1.1.2 Festphasenextraktion

Neben der Variation der Bedingungen beim Waschschrift (siehe Abschnitt 4.1.1.1) wurde auch die Möglichkeit der Fluoridentfernung durch Festphasenextraktion getestet. Grundsätzlich erfolgt die Auswahl der Festphase so, dass die Analyten (hier: Organofluorverbindungen, bevorzugt anionische PFAS) möglichst vollständig erfasst werden, während sich das unerwünschte Fluorid durch einen Waschschrift entfernen lässt.

Für die AOF-Bestimmung wurde daher ein schwacher Anionenaustauscher auf Basis eines Styrol-Divinylbenzol-Polymers, wie in der PFAS-Einzelsubstanzanalytik, z. B. der PFAS-Bestimmung aus Wasser nach DIN 38407-42 [20] oder bei der EOF-Bestimmung aus Wasser üblich (Miyake et al., 2007). Die Entfernung des Fluorids kann nach Anreicherung der Organofluorverbindungen auf der Festphase mittels einer Waschlösung erfolgen, die anorganische Ionen, wie  $\text{OH}^-$  (aus 0,01 %  $\text{NH}_4\text{OH}$ -Lösung, Miyake et al., 2007) oder  $\text{NO}_3^-$  (AOX-Norm), im Überschuss enthält. Diese Ionen verdrängen dabei die angereicherten Fluoridionen vom schwachen Ionenaustauscher, während die Organofluorverbindungen weitgehend adsorbiert bleiben. Aufgrund der Anlehnung des AOF-Verfahrens an die AOX-Norm, wurde hier die Verdrängung mittels Nitrat-Ionen getestet.

##### Getestete SPE-Bedingungen:

SPE-Kartusche: HR-XAW, Macherey-Nagel

Konditionierung:

1. 2 mL Methanol + 5 % Ammoniak,
2. 2 mL Methanol, 2 mL Wasser,

Probenaufgabe:

1. 100 mL Reinstwasser, aufgestockt mit NaF (neutral, 3 mL/min),

Waschen:

1. 25 mL  $\text{NaNO}_3$ -Waschlsg. 0,01 mol/L,

Elution in 100 mL Kolben:

1. 2 mL Methanol + 5 % Ammoniak,
2. 5-10 mL Wasser (1 mL/min),

100 ml Messkolben mit Wasser auffüllen. Zugabe von 5 ml 0,2 mol/L Nitratstammlösung je 100 ml Probe. Die Adsorption erfolgte mit Triplex-Säulen an Analytik Jena -Aktivkohle.



Tabelle 38: Ergebnisse der Fluorid-Elimination aus Reinstwassermatrix mittels Festphasenextraktion; Injektionsvolumen 250 µL

Wiederholmessung	10 mg/L F <sup>-</sup>	20 mg/L F <sup>-</sup>	30 mg/L F <sup>-</sup>	40 mg/L F <sup>-</sup>	50 mg/L F <sup>-</sup>
	<b>AOF [µg/L]</b>				
1	-0,05	0,57	-0,14	0,11	-0,12
2	0,15	0,07	-0,04	0,48	0,24
3	0,87	0,79	0,24	0,13	0,00
4	-0,15	-0,23	0,11	0,13	0,12
5	-0,16	-0,13	-0,04	0,42	0,34
6	0,27	-0,23	0,01	0,22	0,70
7	0,09	0,16	0,02	0,52	1,17
8	-0,10	0,26		0,04	0,63
9	0,39	0,23			0,26
10	-0,02	0,82			0,46

Die Ergebnisse stellen die AOF-Konzentrationen nach Abzug des Verfahrensblindwertes dar.

Bis zu einer Konzentration von 50 mg/L Fluorid kann die Elimination durch Festphasenextraktion als gesichert angesehen werden.

Nach der Prüfung der Fluorid-Elimination mittels Festphasenextraktion wurde die Wiederfindung einiger ausgewählter PFAS nach vorheriger Festphasenextraktion, mit und ohne Zugabe von anorganischem Fluorid, geprüft – siehe Tabelle 39. Dazu wurden Standards in Reinstwasser mit einer Konzentration von 10 µg/L Fluor und Fluorid-Konzentrationen von 50 mg/L verwendet. Die Untersuchungen zeigen ein uneinheitliches Bild. Während sich die Wiederfindung des Fluors aus PFBA und PFNA erhöhte, zeigte sich beim 10:2 FTOH eine deutlich verschlechterte Wiederfindung – Beachte hierzu auch den Hinweis nach DIN 38407-42 [20]: Fluortelomeralkohole können mit SPE nicht angereichert werden (Anhang D informativ). Vermutlich spielt hier die Flüchtigkeit der FTOH eine Rolle:

Ähnliches gilt für die Ergebnisse mit Zusatz von anorganischem Fluorid. Die F-Wiederfindungen aus PFBS und PFOA blieben nahezu unverändert, wohingegen sich die F-Wiederfindung aus PFBA und PFNA erhöhte. Allerdings waren beim PFNA im Vergleich zu den anderen Substanzen stärkere Schwankungen der Messergebnisse zu verzeichnen.

Tabelle 39: Wiederfindung von PFAS in Reinstwassermatrix nach vorheriger Festphasenextraktion

Substanz	ohne SPE	mit SPE	mit SPE
	ρ = 10 µg/L org. F		ρ = 10 µg/L org. F + 50 mg/L Fluorid
	WF [%]		
Perfluorbutansäure (PFBA)	73	91	100
Perfluorbutansulfonsäure (PFBS)	100	102	97
Perfluoroktansäure (PFOA)	91	86	89
Perfluornonansäure (PFNA)	71	82	88
10:2 Fluortelomeralkohol (10:2 FTOH)	75	32	n.m.

n.m. nicht gemessen

Nach der Vergleichsuntersuchung von Standardsubstanzen wurden Vergleichsuntersuchungen an kommunalen Abwasserproben (Proben 5 und 6 jeweils mit Industrieanteil) mit und ohne vorherige Festphasenextraktion durchgeführt. Dafür wurden an einer kommunalen Kläranlage zu verschiedenen Zeitpunkten Proben von gereinigtem Abwasser genommen. Bei den Messungen ohne vorherige Fluoridabtrennung mittels SPE wurde eine Blindwertkompensation durch die Verwendung eines „Fluorid-Blindwertes“ durchgeführt – siehe dazu Abschnitt 4.1.1.3. Die Untersuchungsergebnisse sind in Tabelle 40 dargestellt.

Tabelle 40: Untersuchungen von kommunalen Abwasserproben mit und ohne vorherige Festphasenextraktion

Probe	Aktivkohle	Fluorid	AOF-Blindwert	AOF	SPE-Blindwert	SPE-AOF
		µg/L				
1	Analytik Jena	171	8,4	9,7 /	3,5	2,4 4,5
	Ujotit		4,2	17,1 12,6		1,3
2	Analytik Jena	175	10,9	4,7 /	2,6	4,3 3,3
	Ujotit		5,4	6,9 8,0		1,4
3	Analytik Jena	158	8,0	16,8 15,5	2,2	3,7 3,8
	Ujotit		3,3	21,7 20,1		1,8
4	Analytik Jena	177	8,8	5,1 4,6	2,1	4,1 3,7
	Ujotit		3,7	4,8 5,5		1,2
5	Ujotit	439	3,2	13,6 14,5	1,4	13,3 13,2
6	Ujotit	468	3,2	36,7 44,3		1,4

Diese Untersuchungen zeigen kein einheitliches Bild. Während bei den Proben 1 bis 3 z.T. deutliche Unterschiede zwischen der AOF- und der SPE-AOF-Konzentration auftraten, waren die Ergebnisse bei den Proben 4 bis 6 durchaus vergleichbar.

Neben diesem direkten Vergleich AOF / SPE-AOF liegen auch Ergebnisse von Untersuchungen vor, bei denen der AOF bzw. SPE-AOF mit der Summe der Fluorkonzentration aus PFAS-Einzelbestimmungen verglichen wurde. Folgende PFAS wurden bestimmt:

- PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFUnA, PFDaA
- PFBS, PFHxS, PFHpS (Perfluorheptansulfonsäure), PFOS, PFDS (Perfluordecansulfonsäure)

- H4PFHxS (4:2-Fluortelomersulfonsäure), H4PFOS (6:2-Fluortelomersulfonsäure), H4PFDS (8:2-Fluortelomersulfonsäure)
- PFAS aus Capstone 1183 (A), PFAS aus Capstone 1157 (B)

Diese Ergebnisse von 3 Untersuchungskampagnen aus dem Bereich Metallverarbeitung nach Anhang 40 der Abwasserverordnung [19] sind in den Tabellen 41 bis 43 dargestellt.

Es handelte es sich pro Probenahmestelle um max. 6 Proben. Die Proben wurden jeweils in einem festgelegten etwa 2-wöchigen Probenahmenzeitraum entnommen, wobei die Probenahmezeiträume über das Jahr verteilt waren.

Zu berücksichtigen ist bei den Untersuchungen, dass für SPE-AOF (Chromafix HR-P(M), Macherey-Nagel) und PFAS-Einzelbestimmungen (Chromabond LV-HR-XAW 85 µm, Macherey-Nagel) unterschiedliche SPE-Materialien verwendet bzw. einige Proben auch per Direktinjektion nach entsprechender Verdünnung untersucht wurden. Darüber hinaus sind die Konzentrationen der Einzelsubstanzenanalytik mittels isotope markierter IS wiederfindungskorrigiert sind, der AOF-Wert hingegen nicht.

### 1. Kunststoff- und Galvanotechnik, Metallverarbeitung, Anhang 40, Indirekteinleiter

Abwassergrundcharakterisierung: TOC 3,7 – 187 mg/L, N<sub>mineral.</sub> 3,6 – 103 mg/L, Chlorid i.d.R. > 1000 – 2000 mg/L, AOX 15 – 600 µg/L.

Tabelle 41: Parametervergleich Betrieb 1

Probe	1	2	3	4	5	6
AOF [µg/L]	38	<2	45	-	-	-
SPE-AOF [µg/L]	-	-	40	83	410	360
Summe Fluor aus PFAS (ΣF) [µg/L]	47,8	0,47	51,9	87,3	500	443
Fluorid [mg/L]	14,9	0,33	20,2	6,3	11,8	18,0

Die AOF-Werte lagen in einem weiten Wertebereich zwischen <2 und 410 µg/L. Sie waren kleiner als die ΣF von 0,47- 500 µg/L. Die AOF-Werte entsprachen im Mittel 85% der ΣF, eine akzeptable Korrelation, wobei H4PFOS wesentlich war, im Mittel ca. 98% der PFAS. Der größte H4PFOS-Wert war 860 µg/L (= 496 µg/L Fluor). Die Fluoridwerte lagen bei 0,33 – 20,2 mg/L, im Mittel 12 mg/L. Die Trifluoressigsäurekonzentrationen lagen bei <10 – 71 µg/L.

## 2. Galvanotechnik, Metallverarbeitung, Anhang 40, Indirekteinleiter

Abwassergrundcharakterisierung: TOC 106 – 180 mg/L, N<sub>mineral.</sub> 14-51 mg/L, Chlorid 1400 – 3300 mg/L, AOX 97 – 260 µg/L.

Tabelle 42: Parametervergleich Betrieb 2

Probe	1	2	3	4	5	6
AOF [µg/L]	57	63	62	-	-	-
SPE-AOF [µg/L]	-	-	54	29	24	27
Summe Fluor aus PFAS (ΣF) [µg/L]	56	64	53	34	26,5	32
Fluorid [mg/L]	23,4	18,8	20,2	18,1	16,3	9,7

Die AOF-Werte lagen zwischen 24 und 63 µg/L, die ΣF lagen zwischen 26 und 64 µg/L. Es gab sehr gute Korrelationen von AOF und ΣF. Bei den PFAS hatte H4PFOS im Mittel einen Anteil von ca. 98%. Der größte H4PFOS-Wert lag bei 110 µg/L (= 63,5 µg/L Fluor) sowie niedrigere Konzentrationen von PFOS u.a. Die Fluoridwerte lagen bei 9,7 – 23,4 mg/L, die Trifluoressigsäurekonzentrationen bei <10 – 73 µg/L.

## 3. Metallgalvanik, Anhang 40, Indirekteinleiter

Abwassergrundcharakterisierung: TOC 4,7 – 33, Chlorid 760 – 2400 mg/L, AOX <15 – 65 µg/L.

Tabelle 43: Parametervergleich Betrieb 3

Probe	1	2	3	4	5	6
AOF [µg/L]	19	50	80	-	-	16
SPE-AOF [µg/L]	-	-	-	41	13	-
Summe Fluor aus PFAS (ΣF) [µg/L]	23	60	88	40	11	16
Fluorid [mg/L]	2,7	0,52	0,52	4,5	4,1	0,81

Die AOF-Werte lagen zwischen 13 und 80 µg/L, ΣF zwischen 11 und 88 µg/L mit sehr guten Korrelationen, wesentlich ist H4PFOS im Mittel ca. 97% der PFAS. Der größte H4PFOS-Wert war 150 µg/L (= 86,5 µg/L Fluor). Es gab niedrigere Konzentrationen von PFOS, PFBS u.a. Die Fluoridwerte lagen bei 0,52 – 4,5 mg/L, die Trifluoressigsäurekonzentrationen bei <10 – 42 µg/L.

Die Ergebnisse zeigen, dass nicht zwingend davon ausgegangen werden kann, dass die Ergebnisse nach dem SPE-AOF-Verfahren mit denen des AOF-Verfahrens vergleichbar sind. In bestimmten Fällen jedoch, kann der sog. SPE-AOF bei hohen Fluorid-Gehalten eine sinnvolle Alternative zum AOF darstellen.

#### 4.1.1.3 Berücksichtigung des Fluorid-Matrixbeitrags zum AOF

Analog zur Kompensation des Chlorid-Beitrags nach dem AOX-Verfahren [1] wird ein weiterer Ansatz zur Kompensation des Fluorid-Beitrags zum AOF ist die Verwendung eines „Fluorid-Matrixblindwertes“ beschrieben. Zur Ermittlung dieses Fluorid-Beitrags wird eine Blindwertlösung mit entsprechender Natriumfluorid-Dotierung hergestellt. Die Fluorid-Konzentration ergibt sich aus der vorher ermittelten Fluorid-Konzentration der zu analysierenden Probe. Die Fluorid-Bestimmung in der Probe ist obligatorisch. Die sich aus dieser Blindwertbestimmung ergebende AOF-Konzentration dient dann zur Bestimmung des Fluorid-Matrixbeitrags zum AOF für die zu analysierenden Probe.

Diese Option stellt allerdings einen erheblichen Arbeitsaufwand dar.

Die Beantwortung der Frage, ob sich der Fluoridgehalt der Probe über die oben beschriebene Vorgehensweise kompensieren bzw. berücksichtigen lässt, war Teil des Validierungsringversuches. Im Ringversuch konnte die Eignung dieser Methode nicht nachgewiesen werden, siehe dazu Abschnitt 7.2.2.3, Tabelle 66, Proben 3 und 4.

#### 4.1.1.4 Adsorption und Waschen unter neutralen Bedingungen

Da unter sauren Adsorptions- und Waschbedingungen die Fluoridabtrennung nur unzureichend funktioniert und die in den vorherigen Abschnitten dargestellten Maßnahmen keine oder nur geringe Verbesserungen brachten bzw. mit dem SPE-AOF eine Abweichung von der Konvention zur Folge hat, wurde ein alternativer Ansatz bzgl. des Adsorptions- und Waschschruttes verfolgt. Die praktische Umsetzung resultierte aus den folgenden Überlegungen.

Bereits eine Zunahme der Fluorid-Konzentration in einer Wasserprobe im Bereich weniger als 100 µg/L führen schon zu einer messbaren AOF-Wert-Erhöhung. Im Gegensatz dazu stören bei der AOX-Bestimmung selbst größere mg/L-Konzentrationen an Chlorid noch nicht. Eine mögliche Erklärung ist, dass das HF im Vergleich zu den übrigen Halogenwasserstoffsäuren eine Sonderstellung einnimmt und die geringste Säurestärke besitzt ( $pK_s = 3,14$ ). Beim pH-Wert der Messproben ( $pH < 2$ ) analog dem AOX-Verfahren liegt also überwiegend nicht dissoziiertes HF vor. HF als ungeladene Spezies könnte dann entweder besonders gut an Aktivkohle adsorbiert werden (evtl. auch über H-Brücken, z. B. an O-funktionalisierten Stellen der Aktivkohle) oder sogar mit der Kohle oder mit darauf angereicherten Stoffen aus der Probenmatrix reagieren und somit zur AOF-Bildung führen, ähnlich zur AOCl-Bildung mit freiem Chlor beim AOX-Verfahren. Außerdem könnte HF auch mit den für die Packung der Säulen verwendeten Keramikwatten, z. B. auf der Basis von  $Al_2O_3$  und  $SiO_2$ , reagieren und so zu einer Fluorbelastung (durch Adsorption oder Reaktion) dieser Materialien führen. Da diese Watten bei der AOF-Bestimmung zusammen mit der beladenen Aktivkohle den Hydropyrolyseprozess durchlaufen, würde dabei wieder HF freigesetzt, welches nicht von organisch gebundenen Fluor-Verbindungen aus der Probe stammt.

Aus diesen Überlegungen folgt, dass es möglicherweise günstiger wäre, die Probe für die AOF-Bestimmung deutlich oberhalb des  $pK_s$ -Werts von HF, z. B. beim Original-pH-Wert der Wasserprobe oder bei einem im neutralen pH-Bereich eingestellten pH-Wert anzureichern und die Aktivkohle anschließend mit einer neutralen Nitratwaschlösung oder auch z. B. mit einer schwach basischen (z. B. ammoniakalischen) Waschlösung (ähnlich wie bei [21]) zu behandeln.

Alternativ zu der Verfahrensgrundlage – Adsorption einer angesäuerten Probe mit anschließendem Waschen der Aktivkohle mit einer sauren Waschlösung – wurden verschiedene Ansätze verfolgt:

- Adsorption einer sauren Probe nach Zusatz einer salpetersauren  $\text{NaNO}_3$ -Stammlösung und Waschen mit einer ammoniak-alkalischen  $\text{NaNO}_3$ -Waschlösung mit variierenden  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen (siehe Bild 18, in der Legende s/s/a bezeichnet). Das Waschvolumen betrug 25 ml Nitratlösung mit Ausnahme des Versuchs bei der die Nitratlösung mit 0,5%igem  $\text{NH}_3$ -Anteil verwendet wurde – dort wurden 75 mL Waschlösung eingesetzt.
- Adsorption einer neutralen Probe nach Zusatz einer neutralen  $\text{NaNO}_3$ -Stammlösung und Waschen mit einer ammoniak-alkalischen  $\text{NaNO}_3$ -Waschlösung mit variierenden  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen (siehe Bild 18, in der Legende n/n/a bezeichnet). Das Waschvolumen betrug 25 mL Nitratlösung.

Für die Untersuchungen wurden Standardlösungen mit Natriumfluorid in Reinstwasser verwendet.

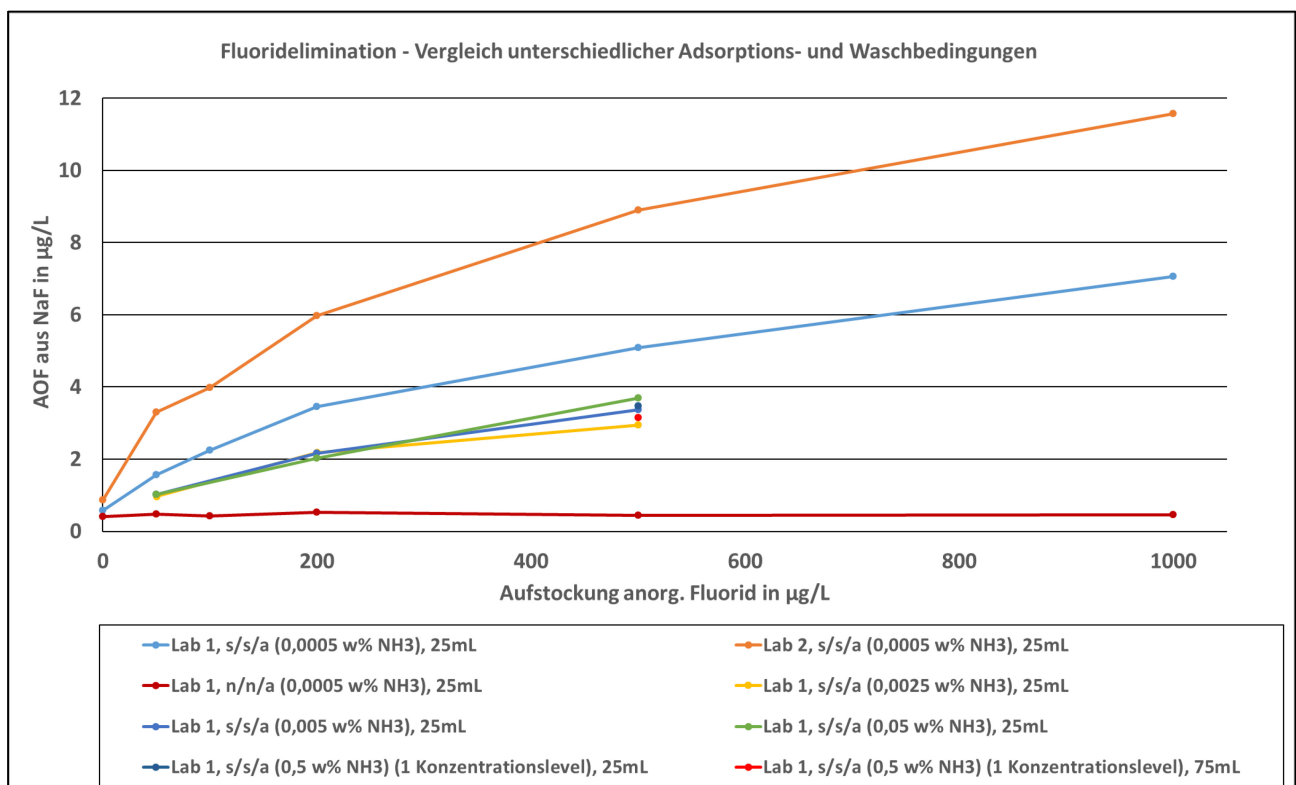


Bild 18: Untersuchungen der Fluoridelimination mit unterschiedlichen Adsorptions- und Waschbedingungen

Bild 18 zeigt deutlich, dass das Fluorid unter den neutralen Adsorptions- und den alkalischen Waschbedingungen bis zu einer Konzentration von 1000 µg/L vollständig eliminiert wird.

Der vorhergehende Versuchsansatz bedingt jedoch die Herstellung von zwei unterschiedlichen NaNO<sub>3</sub>-Stammlösungen. Um diesen Aufwand zu reduzieren und mit einer Stammlösung für die Konditionierung der Probe und für die Herstellung der NaNO<sub>3</sub>-Waschlösung arbeiten zu können, wurde in weiteren Untersuchungen der Einfluss des pH-Werts der Waschlösung auf den Waschvorgang untersucht (siehe Bild 18). Dabei ist:

- s/s/s – angesäuerte Probe / saure NaNO<sub>3</sub>-Stammlösung / saure NaNO<sub>3</sub>-Waschlösung;
- n/n/n – neutrale Probe / neutrale NaNO<sub>3</sub>-Stammlösung / neutrale NaNO<sub>3</sub>-Waschlösung;
- n/n/a – neutrale Probe / neutrale NaNO<sub>3</sub>-Stammlösung / alkalische NaNO<sub>3</sub>-Waschlösung;

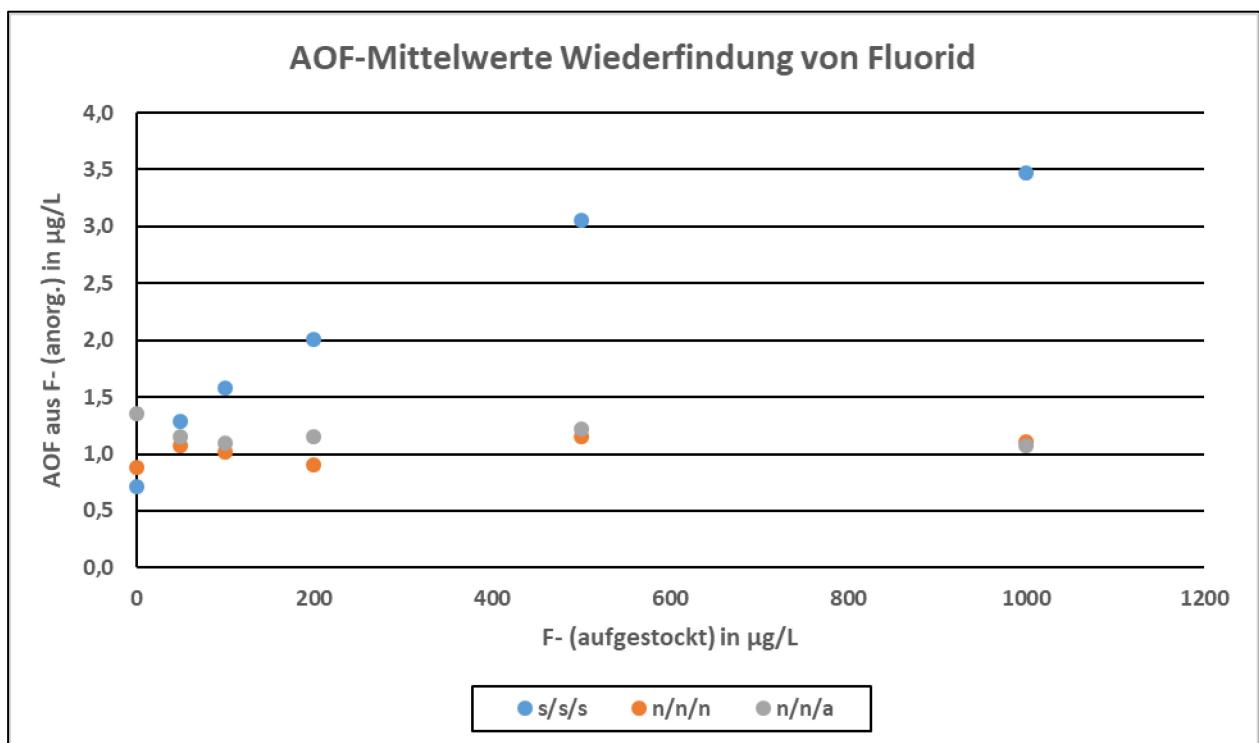


Bild 19: Vergleich pH-Werteinfluss der Waschlösung auf Fluoridelimination

Bild 19 zeigt, dass sowohl bei Verwendung der neutralen als auch der alkalischen Waschlösung die Fluoridelimination vollständig ist.

Der Vergleich der Waschlösungsansätze wurde bis zu einer Konzentration von 1000 µg/L Fluorid durchgeführt. In einem erweiterten Versuchsansatz wurde die Fluoridelimination bis 50 mg/L Fluorid getestet. Da sich der „n/n/n“-Ansatz als geeignet herausgestellt hat, wurde in diesem Versuch nur mit diesem Ansatz gearbeitet. Die Ergebnisse sind in Bild 20 dargestellt.



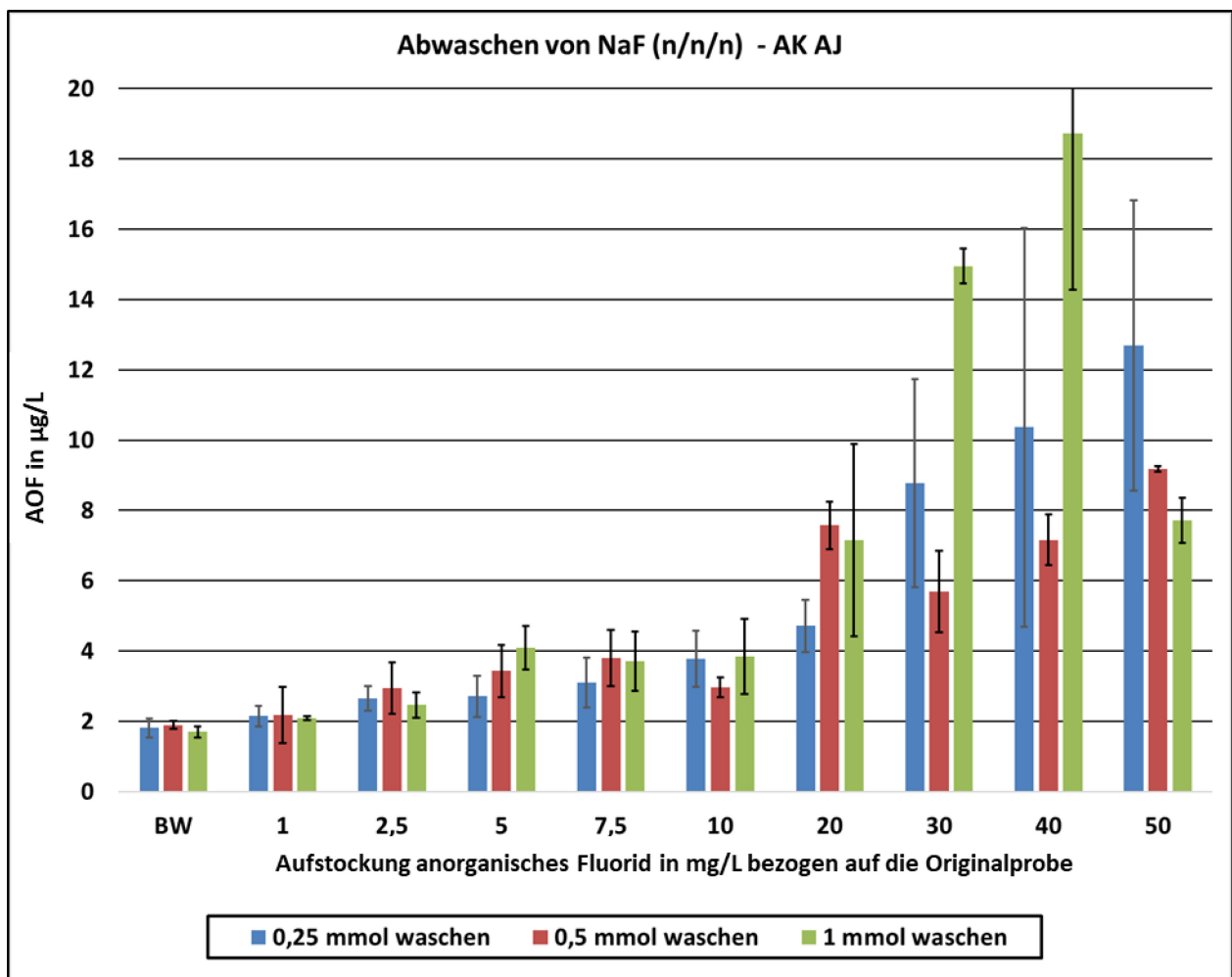


Bild 20: Erweiterte Untersuchung der Fluoridelimination mit Standardlösungen unter neutralen Adsorptions- und Waschbedingungen

Im Anschluss an die Untersuchungen mit Standards wurden mit Fluorid aufgestockte Abwasserproben – kommunal, chemische Industrie, Papierindustrie – mit den neutralen Adsorptions- und Waschbedingungen untersucht. Die Ergebnisse sind in den Bildern 21 bis 23 dargestellt.

Für die Untersuchung kommunalen Abwassers wurden jeweils eine filtrierte und eine unfiltrierte Probe verwendet. Die filtrierte Probe wurde nach der Filtration mit 10 µg/L organischem Fluor (PFBS) aufgestockt.

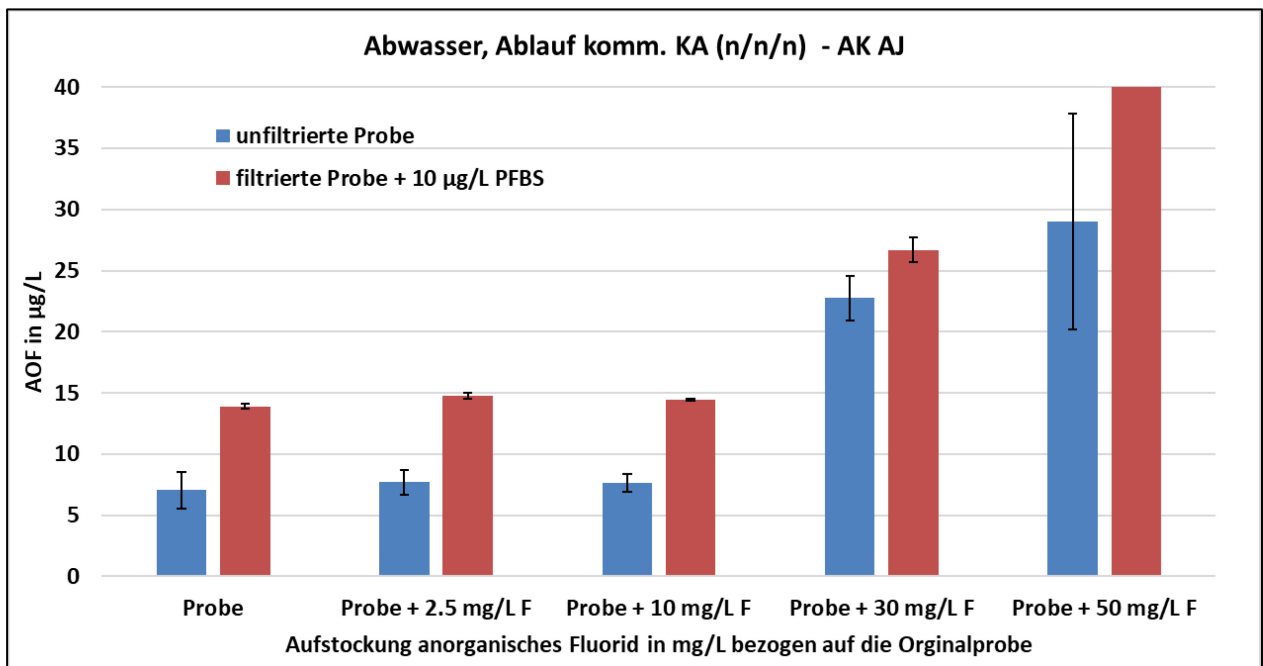


Bild 21: Untersuchung des Fluorideinflusses – kommunales Abwasser

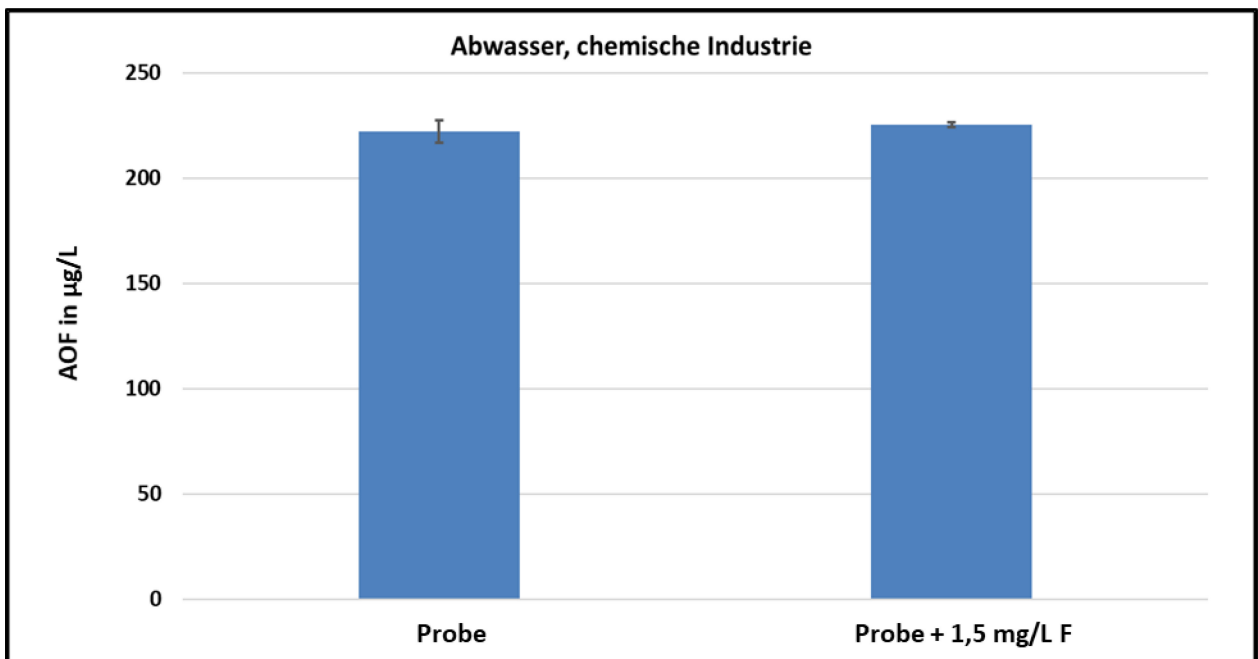


Bild 22: Untersuchung des Fluorideinflusses – Abwasser aus chemischer Industrie

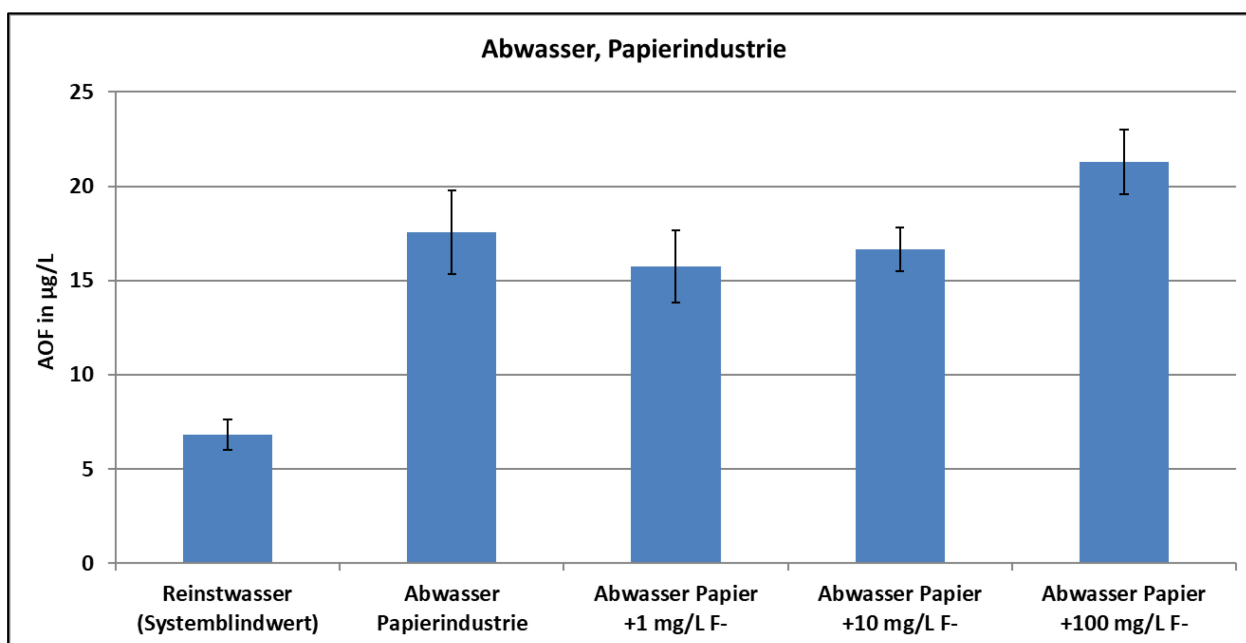


Bild 23: Untersuchung des Fluorideinflusses – Abwasser aus Papierindustrie (Reinstwasser, n=3; Abwasserproben n=4)

Insgesamt lässt sich nach Betrachtung aller Untersuchungen feststellen, dass der Einfluss des anorganischen Fluorids mit den neutralen Adsorptions- und Waschbedingungen deutlich reduziert werden konnte. Bis zur Fluorid-Konzentration von etwa 1 mg/L ist praktisch kein Einfluss festzustellen (siehe auch [22]). Darüber beginnt ein allmählicher Anstieg des AOF-Beitrages durch anorganisches Fluorid. Dieser ist jedoch weitaus geringer als unter den sauren Adsorptions- und Waschbedingungen. Allerdings wurden hier Unterschiede zwischen den Fluorid-Standardlösungen (Bild 20) und den Abwasserproben (Bild 21-23) festgestellt. Bei den Standards wurde eine fluoridbedingte Erhöhung der AOF-Konzentration ab 1 bis 2,5 mg/L beobachtet, während bei den untersuchten Abwasserproben (kommunal, Papier) Fluoridkonzentrationen von 10 mg/L noch keine Erhöhung der AOF-Konzentrationen zur Folge hatte. Auch der AOF-Wert der Chemie-Abwasserprobe blieb bei der aufgestockten Konzentration von 1,5 mg/L in ihrer AOF-Konzentration stabil.

Als nächster Schritt wurden Vergleichsuntersuchungen mit kommunalem Abwasser unter sauren und unter neutralen / alkalischen Adsorptions- und Waschbedingungen durchgeführt. Dazu wurden von zwei Probenahmestellen jeweils zwei filtrierte Abwasserproben (kommunal) an die Teilnehmer verschickt. Von beiden Probenahmestellen wurde je eine Probe mit unverändertem pH-Wert verschickt und je eine mit einem pH-Wert < 2.

Die Bestimmungen des anorganischen Fluorids ergaben folgende Konzentrationen:

Probenahmestelle 1 – 70 µg/L

Probenahmestelle 2 – 180 µg/L

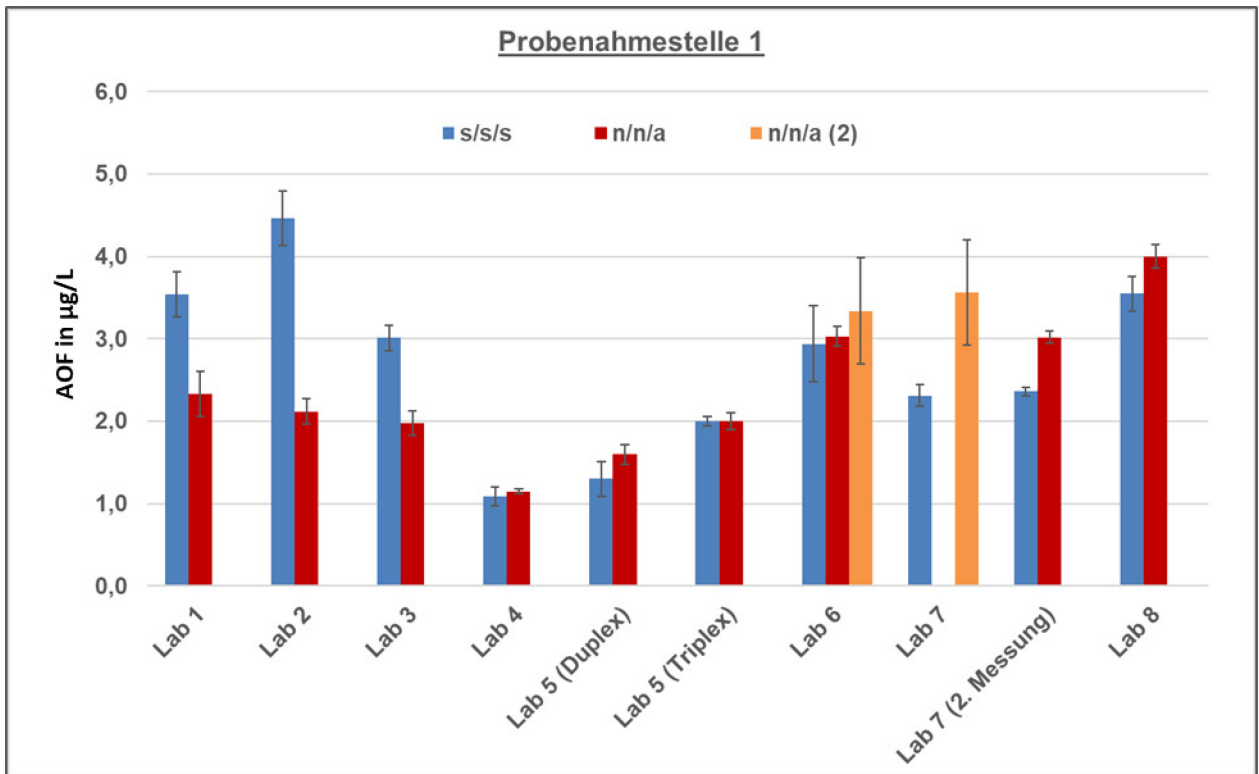


Bild 24: Untersuchungsergebnisse für die Probenahmestelle 1

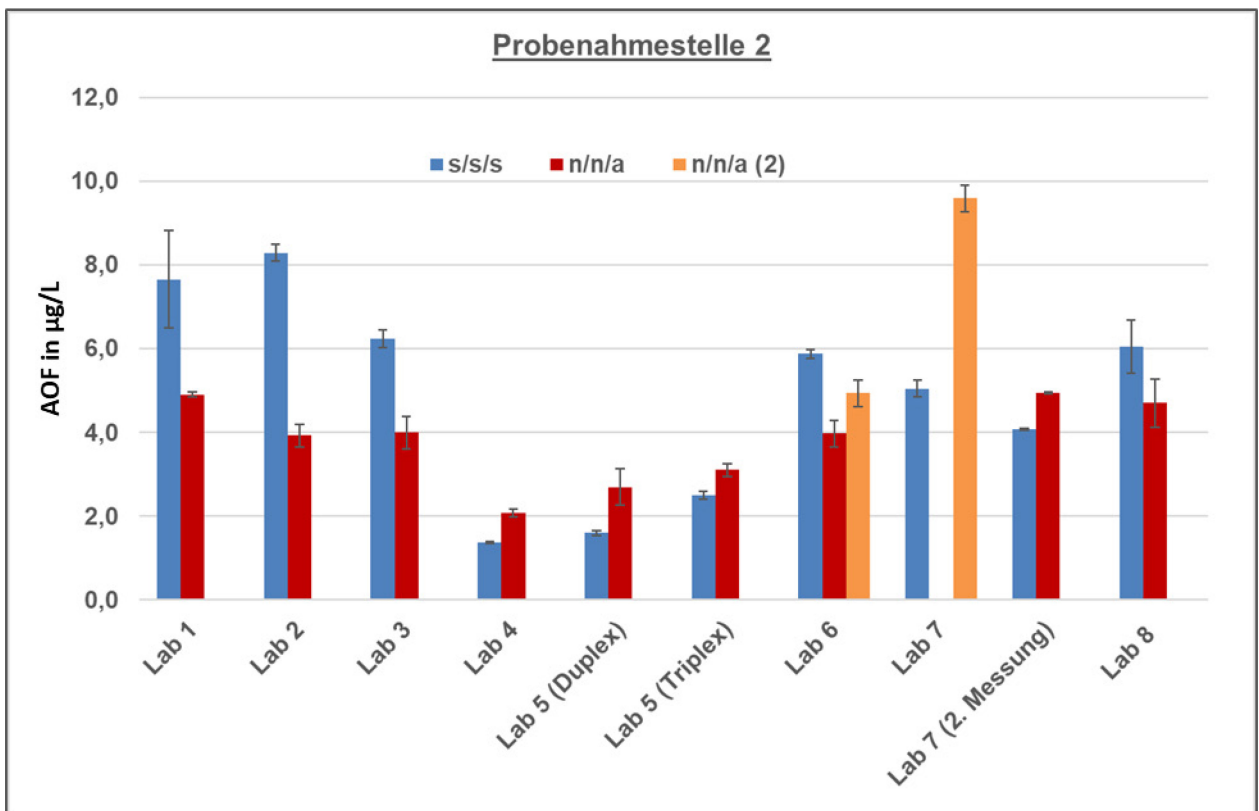


Bild 25: Untersuchungsergebnisse für die Probenahmestelle 2

Tabelle 44: Laborvergleich, Probenahmestelle 1 (ohne Lab 5 (Duplex) und Lab 7, 1. Messung)

Probenahmestelle 1	s/s/s	n/n/a	Probe	s/s/s	n/n/a	s/s/s	n/n/a
<b>Aktivkohle</b>	<b>gesamt</b>		<b>Aktivkohle</b>	<b>natürlich</b>		<b>synthetisch</b>	
<b>Mittelwert [µg/L]</b>	2,9	2,5	<b>Mittelwert [µg/L]</b>	3,3	2,7	1,5	1,6
<b>Max [µg/L]</b>	4,5	4,0	<b>Max [µg/L]</b>	4,5	4,0	2,0	2,0
<b>Min [µg/L]</b>	1,1	1,2	<b>Min [µg/L]</b>	2,4	2,0	1,1	1,2
<b>Stabw. [µg/L]</b>	1,0	0,9	<b>Stabw. [µg/L]</b>	0,7	0,8	0,6	0,6
<b>VK [%]</b>	36	35	<b>VK [%]</b>	22	28	42	38

Legende  
 Max/Min – Spannweite der Einzelwerte  
 Stabw. – Standardabweichung  
 VK – Variationskoeffizient

Tabelle 45: Laborvergleich, Probenahmestelle 2 (ohne Lab 5 (Duplex) und Lab 7, 1. Messung)

Probenahmestelle 2	s/s/s	n/n/a	Probe	s/s/s	n/n/a	s/s/s	n/n/a
	<b>gesamt</b>			<b>natürlich</b>		<b>synthetisch</b>	
<b>Mittelwert [µg/L]</b>	5,3	4,0	<b>Mittelwert [µg/L]</b>	6,4	4,4	1,9	2,6
<b>Max [µg/L]</b>	8,3	5,0	<b>Max [µg/L]</b>	8,3	5,0	2,5	3,1
<b>Min [µg/L]</b>	1,4	2,1	<b>Min [µg/L]</b>	4,1	3,9	1,4	2,1
<b>Stabw [µg/L]</b>	2,4	1,0	<b>Stabw [µg/L]</b>	1,5	0,5	0,8	0,7
<b>VK [%]</b>	46	25	<b>VK [%]</b>	23	11	41	28

Legende  
 Max/Min – Spannweite der Mittelwerte  
 Stabw – Standardabweichung  
 VK – Variationskoeffizient

Tabelle 46: Aktivkohlen, die Rahmen des Vergleichsversuchs verwendet wurden

Labor	AK	Masse
Lab 1	nat., a1- envirosciences	80 mg
Lab 2	nat., Analytik Jena	130 mg
Lab 3	nat., Analytik Jena	100 mg
Lab 4	synth., a1- envirosciences	100 mg
Lab 5 (Duplex)	synth., Saratech	100 mg
Lab 5 (Triplex)	synth., Saratech	150 mg
Lab 6	nat., a1- envirosciences	80 mg
Lab 7	nat., a1- envirosciences	80 mg
Lab 7 (2. Messung)		
Lab 8	nat., a1- envirosciences	80 mg

Bei der Auswertung der Ergebnisse ist zu berücksichtigen, dass die AOF-Konzentrationen beider Probenahmestellen vergleichsweise niedrig waren. Deshalb sind die statistischen Daten in den Tabellen 44 und 45 nur bedingt aussagekräftig. Zudem wurden nur von zwei Laboren synthetische Kohlen verwendet.

Die Ergebnisse zeigen eine etwas höhere Wiederfindung bei Verwendung natürlicher Aktivkohlen – außer Probenahmestelle 1, Lab 5 (Triplex).

Insgesamt zeigen sich bei getrennter Betrachtung (natürlich, synthetisch), recht gute Übereinstimmungen bzgl. der Messergebnisse zwischen den Kohlen.

In den Laboren 6 und 7 wurden bei ersten Messungen alkalische Nitrat-Stammlösungen zur Probe zugegeben. Daraufhin kam es zu Ausfällungen in der Probe. Bei der Verwendung der neutralen Nitrat-Stammlösungen wurden diese Beobachtungen nicht gemacht.

Die Messungen wurden in Labor 2 zu einem späteren Zeitpunkt noch einmal wiederholt. Für diese Versuche wurde die, unter 4.1.1.3 beschriebene Blindwertkorrektur mit einem Fluorid-Blindwert, durchgeführt. Diese Ergebnisse zeigen eine gute Übereinstimmung (siehe Bild 26) zwischen den beiden Adsorptionsbedingungen und lassen den Schluss zu, dass die erhöhten Wiederfindungen unter sauren Bedingungen durch die unvollständige Fluoridelimination verursacht werden.

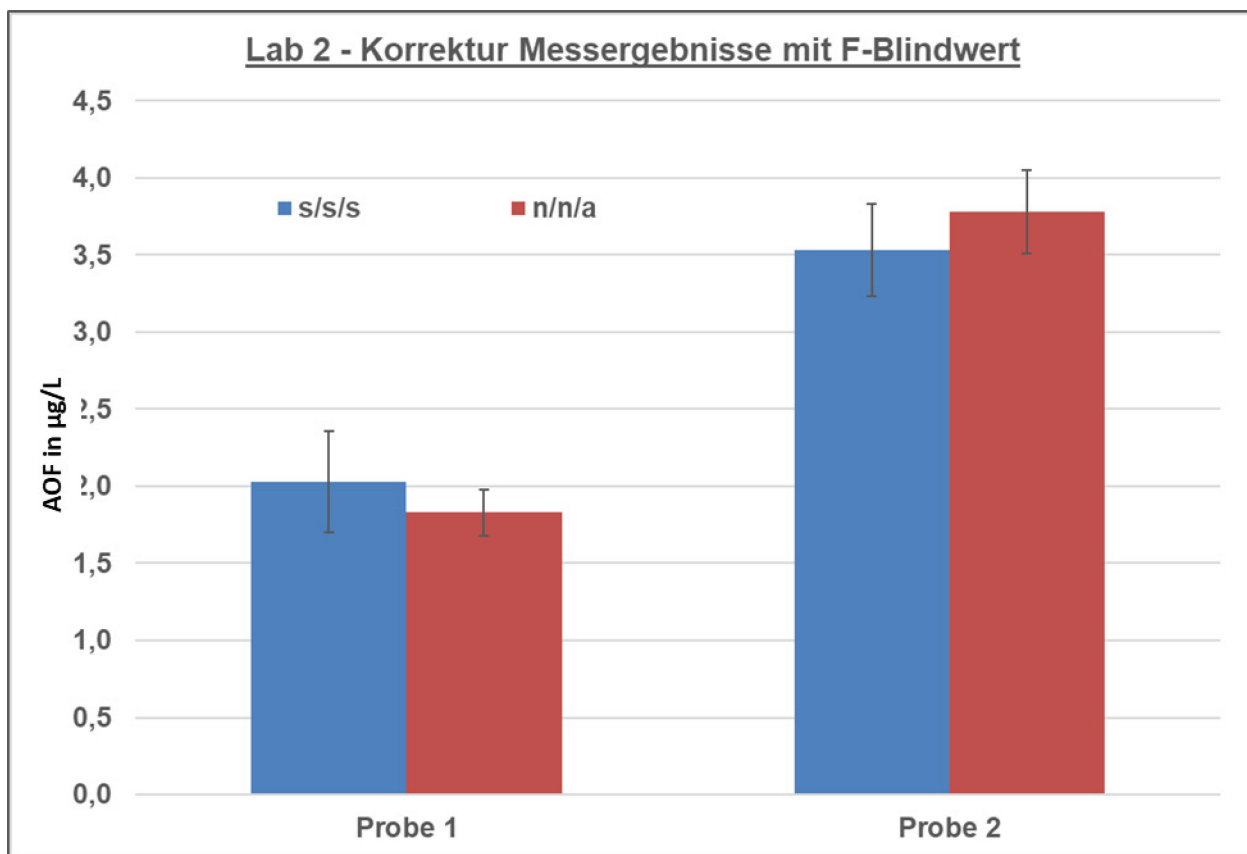


Bild 26: Vergleich der Ansätze nach Blindwertkompensation mittels Fluorid-Blindwertes

#### 4.1.2 Chlorid

##### 4.1.2.1 Chlorid – AOB

Untersucht wurde der Einfluss von anorganischem Chlorid auf die AOB-Wiederfindung von 3-Bromphenol (Mischstandard aus 3-Bromphenol, 3-Chlorphenol und 3-Iodphenol). Es wurde kein Einfluss von Chlorid auf die AOB-Wiederfindung festgestellt – siehe Tabelle 47.

Tabelle 47: Einfluss von anorganischem Chlorid auf die AOB-Wiederfindung

Probe Wasser aufgestockt mit	Mittelwert (n=2) [µg/L]	Spannweite [µg/L]	AOB Soll [µg/L]	WF AOB [%]
10 µg/L Br; 3-Bromphenol	8,85	1,98	10,0	89
500 mg/L Chlorid + 10 µg/L Br; 3-Bromphenol	8,54	0,92		85
1.000 mg/L Chlorid + 10 µg/L Br; 3-Bromphenol	8,65	1,50		87
5.000 mg/L Chlorid + 10 µg/L Br; 3-Bromphenol	8,61	2,93		86

##### 4.1.2.2 Chlorid – AOI

Untersucht wurde der Einfluss von anorganischem Chlorid auf die AOI-Wiederfindung von Iopamidol, 4-Iodbenzoesäure und 3-Iodphenol, bezogen auf Iod (siehe Tabelle 48 und 49).

Tabelle 48: Einfluss von anorganischem Chlorid auf die AOI-Wiederfindung

Probe Wasser aufgestockt mit	Mittelwert (n=2)	Spannweite	AOI Soll [µg/L]	WF AOI [%]
	[µg/L]			
10 µg/L I; Iopamidol	9,62	0,24	10,4	93
500 mg/L Chlorid + 10 µg/L I; Iopamidol	10,0	0,61		96
1.000 mg/L Chlorid + 10 µg/L I; Iopamidol	9,86	0,21		95
5.000 mg/L Chlorid + 10 µg/L I; Iopamidol	10,2	0,78		98
10 µg/L I, 4-Iodbenzoesäure	9,29	0,21	10,0	93
500 mg/L Chlorid + 10 µg/L I; 4-Iodbenzoesäure	9,34	0,20		93
1.000 mg/L Chlorid + 10 µg/L I; 4-Iodbenzoesäure	9,11	0,28		91



Tabelle 49: Einfluss von anorganischem Chlorid auf die AOI-Wiederfindung, Fortsetzung

Probe Wasser aufgestockt mit	Mittelwert (n=2)	Spannweite	AOI Soll [µg/L]	WF AOI [%]
	[µg/L]			
5.000 mg/L Chlorid + 10 µg/L I; 4-Iodbenzoesäure	7,66	2,40	10,0	77
10 µg/L I; 3-Iodphenol	8,80	0,37		88
500 mg/L Chlorid + 10 µg/L I; 3-Iodphenol	9,12	1,66		91
1.000 mg/L Chlorid + 10 µg/L I; 3-Iodphenol	8,97	2,64		90
5.000 mg/L Chlorid + 10 µg/L I; 3-Iodphenol	8,69	0,74		87

Die Untersuchungen zeigen, dass anorganisches Chlorid im untersuchten Konzentrationsbereich keinen Einfluss auf die AOI-Wiederfindung der untersuchten Stoffe hatte. Die niedrige Wiederfindung der 4-Iodbenzoesäure nach Aufstockung mit 5000 mg/L rührt aus der vergleichsweise großen Streuung der Einzelergebnisse her – 9,42 µg/L, 8,64 µg/L, 4,92 µg/L.

#### 4.1.3 Bromid

Tabelle 50 zeigt die Untersuchungsergebnisse zum Beitrag anorganischen Bromids zum AObR. Bei den Untersuchungen wurde bis zu einer Konzentration von 10 mg/L anorganischen Bromids kein Einfluss auf die AObR-Konzentration festgestellt.

Tabelle 50: Einfluss von anorganischem Bromid auf den AObR

Probe Wasser aufgestockt mit	Mittelwert (n=2)	Spannweite	AObR Soll [µg/L]	WF AObR [%]
	[µg/L]			
10 µg/L Br, 2-Brombenzoesäure	9,40	0,14	10,0	94
1 mg/L Bromid + 10 µg/L Br; 2-Brombenzoesäure	9,90	0,08		99
10 mg/L Bromid + 10 µg/L Br; 2-Brombenzoesäure	9,27	0,05		93

#### 4.1.4 Iodid

##### 4.1.4.1 Iodid – AOB<sub>r</sub>

Tabelle 51 zeigt den Einfluss von anorganischem Iodid auf die Wiederfindung von AOB<sub>r</sub>. Es wurde kein signifikanter Einfluss festgestellt.

Tabelle 51: Einfluss von Iodid auf die AOB<sub>r</sub>-Wiederfindung

Probe Wasser aufgestockt mit	Mittelwert (n=2) [µg/L]	Spannweite	AOB <sub>r</sub> Soll [µg/L]	WF AOB <sub>r</sub> [%]
10 µg/L Br; 3-Bromphenol	8,85	1,98	10,0	89
10 µg/L Iodid + 10 µg/L Br; 3-Bromphenol	7,63	1,78		76
100 µg/L Iodid + 10 µg/L Br; 3-Bromphenol	7,29	4,36		73
1000 µg/L Iodid + 10 µg/L Br; 3-Bromphenol	8,69	1,77		87

##### 4.1.4.2 Iodid – AOI

Neben dem Chlorideinfluss auf den AOI, wurde auch der Einfluss von anorganischem Iodid auf die AOI-Wiederfindung von Iopamidol, 4-Iodbenzoesäure und 3-Iodphenol untersucht – siehe Tabelle 52 und 53.

Tabelle 52: Einfluss von Iodid auf die AOI-Wiederfindung

Probe Wasser aufgestockt mit	Mittelwert (n=2) [µg/L]	Spannweite	AOI Soll [µg/L]	WF AOI [%]
10 µg/L Iodid	<1,5			
100 µg/L Iodid	30,9	11,0		
1.000 µg/L Iodid	598	68,8		
10 µg/L I; 4-Iodbenzoesäure	10,2	0,363	10,0	102
10 µg/L Iodid + 10 µg/L I; 4-Iodbenzoesäure	9,91	0,168		99
100 µg/L Iodid + 10 µg/L I; 4-Iodbenzoesäure	40,4	1,34		404
1.000 µg/L Iodid + 10 µg/L I; 4-Iodbenzoesäure	554	14,6		>5000

Tabelle 53: Einfluss von Iodid auf die AOI-Wiederfindung, Fortsetzung

Probe Wasser aufgestockt mit	Mittelwert (n=2) [µg/L]	Spannweite	AOI Soll [µg/L]	WF AOI [%]
10 µg/L I; lopamidol	10,2	0,190	10,4	98
10 µg/L Iodid + 10 µg/L I; lopamidol	9,81	1,00		94
100 µg/L Iodid + 10 µg/L I; lopamidol	40,3	1,27		388
1.000 µg/L Iodid + 10 µg/L I; lopamidol	516	12,4		>4000
10 µg/L I; 3-Iodphenol	8,80	0,37	10,0	88
10 µg/L Iodid + 10 µg/L I; 3-Iodphenol	9,81	0,78		98
100 µg/L Iodid + 10 µg/L I; 3-Iodphenol	20,7	0,20		207
1.000 µg/L Iodid + 10 µg/L I; 3-Iodphenol	567	26,2		>5000

Bei den untersuchten Proben hatten Iodid-Konzentrationen von 10 µg/L noch keine Erhöhung des AOI zur Folge. Die nächsthöhere untersuchte Iodid-Konzentration zeigte schon deutlich erhöhte Wiederfindungen, so dass angenommen werden kann, dass sich der Einfluss des Iodids auf die AOI-Wiederfindung schon bei Konzentration deutlich < 100 µg/L bemerkbar macht.

#### 4.2 DOC

Bei der Konditionierung der Ringversuchsproben wurde zur Lösung der organischen Aufstocksubstanzen (Halogenbenzoesäuren) Ethanol eingesetzt. Die resultierenden TOC-Konzentrationen in den Ringversuchsproben lagen bei 250 mg/L – 350 mg/L. Diese Konzentrationen störten die AOF-, AOCl-, AOBr- und AOI-Bestimmungen nicht.

### 4.3 Interferenzen durch Oxohalogenide

Folgende Störungen wurden untersucht:

- Bildung von Iodat aus der Verbrennung organischer Iodverbindungen und Erzeugung eines „falschen“ Fluoridsignals. Beide Ionen haben nahezu gleiche Retentionszeiten – siehe Tabelle 54.
- Bildung von Oxohalogeniden bei der Verbrennung organischer Halogenverbindungen und dadurch Entziehen bei der Halogenid-Detektion. In diesem Zusammenhang wurde der Einfluss bzw. die Notwendigkeit der Zugabe von Reduktionsmitteln zur Absorptionslösung untersucht.

Die Bildung von Oxohalogeniden wurde untersucht, indem verschiedene Referenzsubstanzen (Tabellen 55 und 56) in unterschiedlichen Konzentrationen direkt auf Aktivkohle pipettiert und anschließend verbrannt wurden:

- 10 µg/L → 1 µg Halogenid, absolut
- 100 µg/L → 10 µg Halogenid, absolut
- 1000 µg/L → 100 µg Halogenid, absolut

Die Verbrennung wurde jeweils mit und ohne Wasserzufuhr durchgeführt.

Tabelle 54: Beispiele für Retentionszeiten verschiedener Ionen

	Retentionszeit in min - Detektor		
	Leitfähigkeit	UV 210 nm	UV 226 nm
Fluorid	6,4		
Iodat	6,5	6,6	6,6
Chlorit	8,1		
Bromat	8,6	8,7	8,7
Chlorid	9,3		
Bromid	13,1	13,2	13,2
Chlorat	13,2		
Iodid	31,5	31,6	31,5

Tabelle 55: Untersuchungsergebnisse zur Bildung von Oxohalogeniden

Substanz	Konzentration [µg/L]	Zielpeak	Peakfläche [µS*cm]	Peakfläche Blindwert [µS*cm]	Wasserzufuhr* Verbrennung
4-Iodbenzoesäure	10	Iodat / Fluorid	0,20	0,24	WS 4
	100		0,22	0,24	
	1000		0,21	0,24	
	10		0,19	0,23	WS 0
	100		0,15	0,23	
	1000		0,17	0,23	
Iohexol	10	Iodat / Fluorid	0,32	0,24	WS 4
	100		0,48	0,24	
	1000		0,30	0,24	
	10		1,17	0,23	WS 0
	100		0,28	0,23	
	1000		0,24	0,23	
Iomeprol	10	Iodat / Fluorid	0,22	0,24	WS 4
	100		0,21	0,24	
	1000		0,29	0,24	
	10		0,28	0,23	WS 0
	100		0,17	0,23	
	1000		0,24	0,23	
Amidotrizoesäure	10	Iodat / Fluorid	0,22	0,24	WS 4
	100		0,44	0,24	
	1000		0,23	0,24	
	10		0,24	0,23	WS 0
	100		0,39	0,23	
	1000		0,79	0,23	

\*WS 0 = keine Wasserzufuhr – trockene Verbrennung

\*WS 4 = 200 µl/min

Tabelle 56: Untersuchungsergebnisse zur Bildung von Oxohalogeniden, Fortsetzung

Substanz	Konzentration [µg/L]	Zielpeak	Peakfläche [µS*cm]	Peakfläche Blindwert [µS*cm]	Wasserzufuhr* Verbrennung
4-Brombenzoesäure	10	Bromat	n.p.	n.p.	WS 4
	100		n.p.	n.p.	
	1000		n.p.	n.p.	
	10		n.p.	n.p.	WS 0
	100		n.p.	n.p.	
	1000		n.p.	n.p.	
4-Chlorbenzoesäure	10	Chlorit	n.p.	n.p.	WS 4
	100		n.p.	n.p.	
	1000		n.p.	n.p.	
	10		n.p.	n.p.	WS 0
	100		n.p.	n.p.	
	1000		n.p.	n.p.	
	10	Chlorat	n.p.	n.p.	WS 4
	100		n.p.	n.p.	
	1000		n.p.	n.p.	
	10		n.p.	n.p.	WS 0
	100		n.p.	n.p.	
	1000		n.p.	n.p.	

\*WS 0 = keine Wasserzufuhr – trockene Verbrennung

\*WS 4 = 200 µl/min

n.p. = kein messbarer Peak

Die Ergebnisse zeigen, dass unter den untersuchten Bedingungen keine Störungen durch die Bildung von Oxohalogeniden zu erwarten sind.

#### 4.4 Elementares Brom und Iod

Organische Brom- und Iod-Verbindungen können während der Zersetzung elementares Brom bzw. Iod bilden. Diese AOB- bzw. AOI-Bestandteile werden gegebenenfalls unvollständig erfasst, was zu Minderbefunden führt. Für die Messung von organischem Brom und Iod kann der Zusatz eines Reduktionsmittels notwendig sein (z.B. Wasserstoffperoxid), um elementares Brom bzw. Iod zu Bromid bzw. Iodid zu reduzieren (siehe auch [23]). Bild 27 zeigt die Wiederfindung von organisch gebundenem Iod bei Verwendung unterschiedlicher Absorptionslösungen – (1) Reinstwasser (UPW), (2) Reinstwasser mit Zusatz von Wasserstoffperoxid, (3) Reinstwasser mit Zusatz von Natriumhydroxid, (4) Reinstwasser mit Zusatz

von Natriumhydroxid und Wasserstoffperoxid. Für die Untersuchungen wurden synthetische Aktivkohlen verwendet.

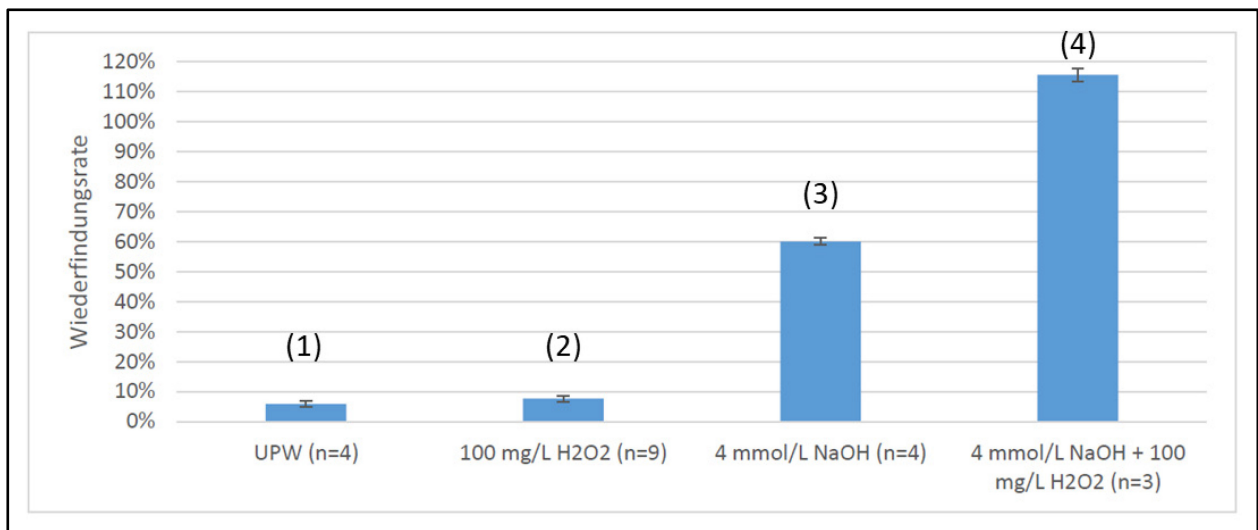


Bild 27: Wiederfindung von organisch gebundenem Iod in Abhängigkeit von der Absorptionslösung

Möglicherweise kann auch die Verwendung natürlicher Aktivkohlen, aufgrund ihres zu reduzierenden Bedingungen führenden Schwefelgehaltes, in verbesserten Wiederfindungen resultieren (siehe Bild 28). Diese Ergebnisse bestätigen in etwa die Wiederfindungsraten aus Bild 27 bei Verwendung unterschiedlicher Absorptionslösungen und synthetischer Aktivkohlen. Diese Kohlen enthalten im Vergleich zu natürlichen Aktivkohlen weniger Schwefelverbindungen, die zu reduzierenden Bedingungen in der Absorptionslösung führen (siehe Bild 29 und 30). Die in den natürlichen Aktivkohlen enthaltenen Schwefelverbindungen wiederum erhöhen das Reduzierungspotential in der Absorptionslösung und führen somit zu einer Erhöhung der Wiederfindung des Iodids.

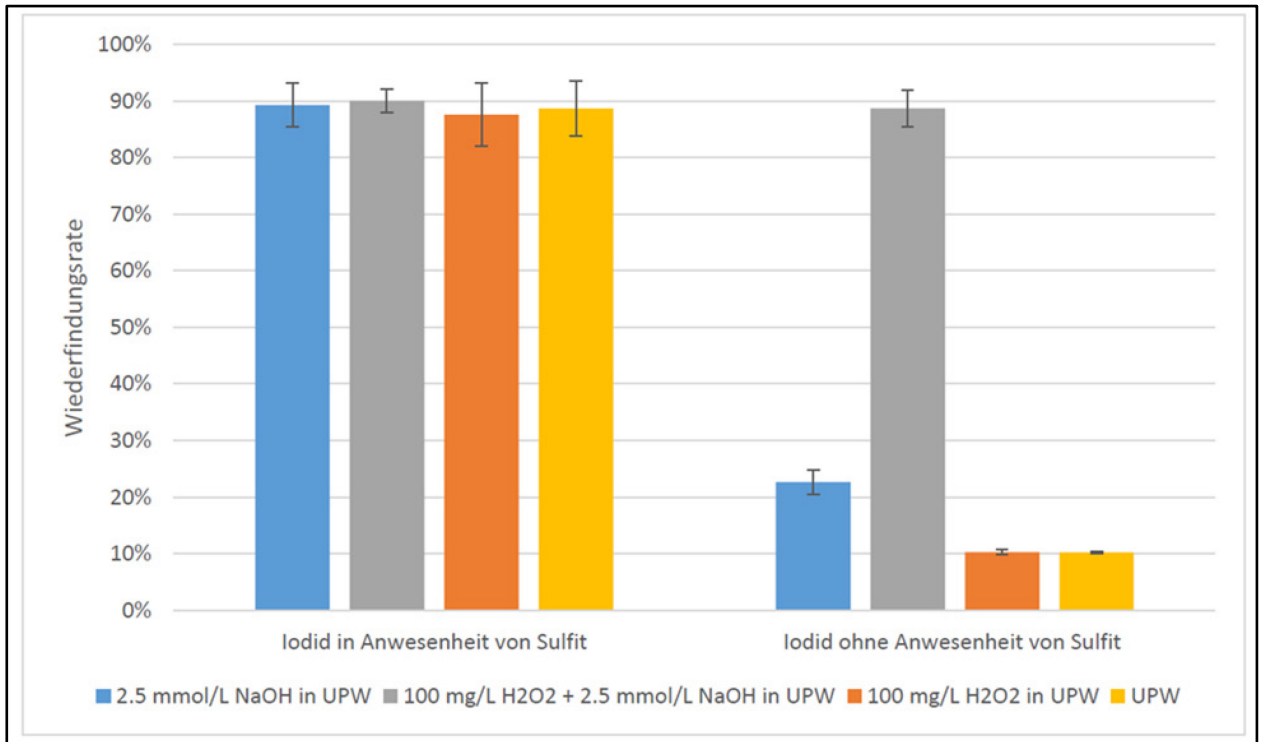


Bild 28: Wiederfindung von Iodid bei Verwendung natürlicher und synthetischer Aktivkohlen und unterschiedlicher Absorptionslösungen (mit/ohne Sulfid als Reduktionsmittel)

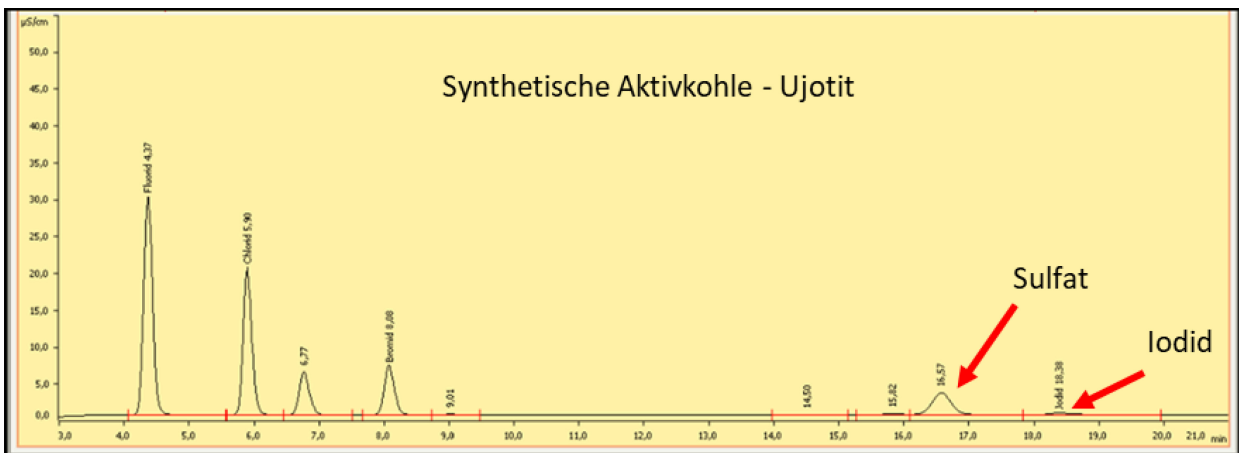


Bild 29: Schwefelgehalt (erkennbar durch den Sulfatpeak) in synthetischer Aktivkohle und Iodid-Peak der Probe



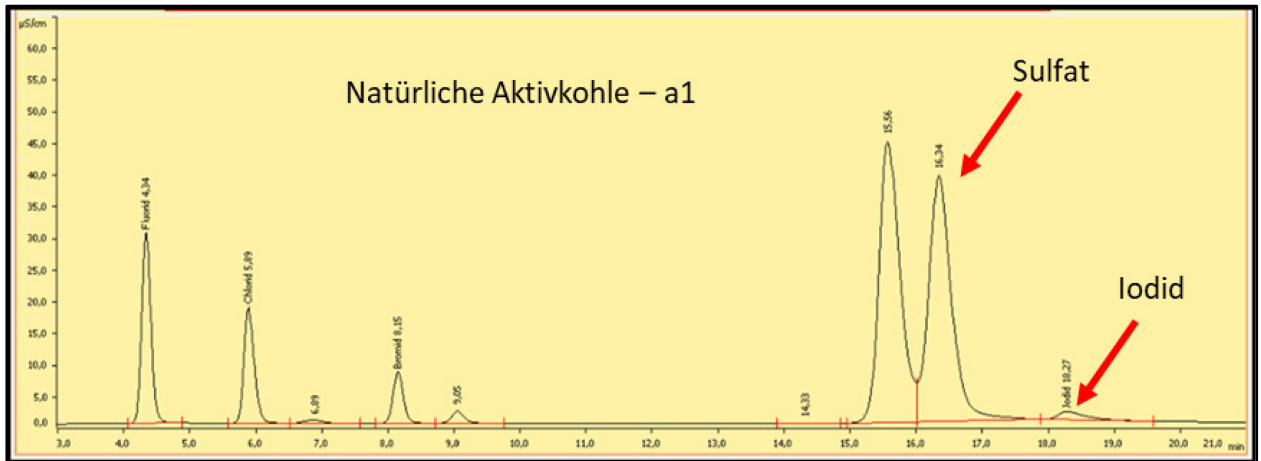


Bild 30: Schwefelgehalt (gekennzeichnet durch den Sulfatpeak) in natürlicher Aktivkohle und Iodid-Peak der Probe

Die Zugabe von Reduktionsmitteln wie Wasserstoffperoxid kann im salpetersauren Medium das ionenchromatographische Fluorid-Signal stören (Bild 31). Im neutralen Medium ist eine  $H_2O_2$ -Zugabe für die AOF-Analytik nicht erforderlich.

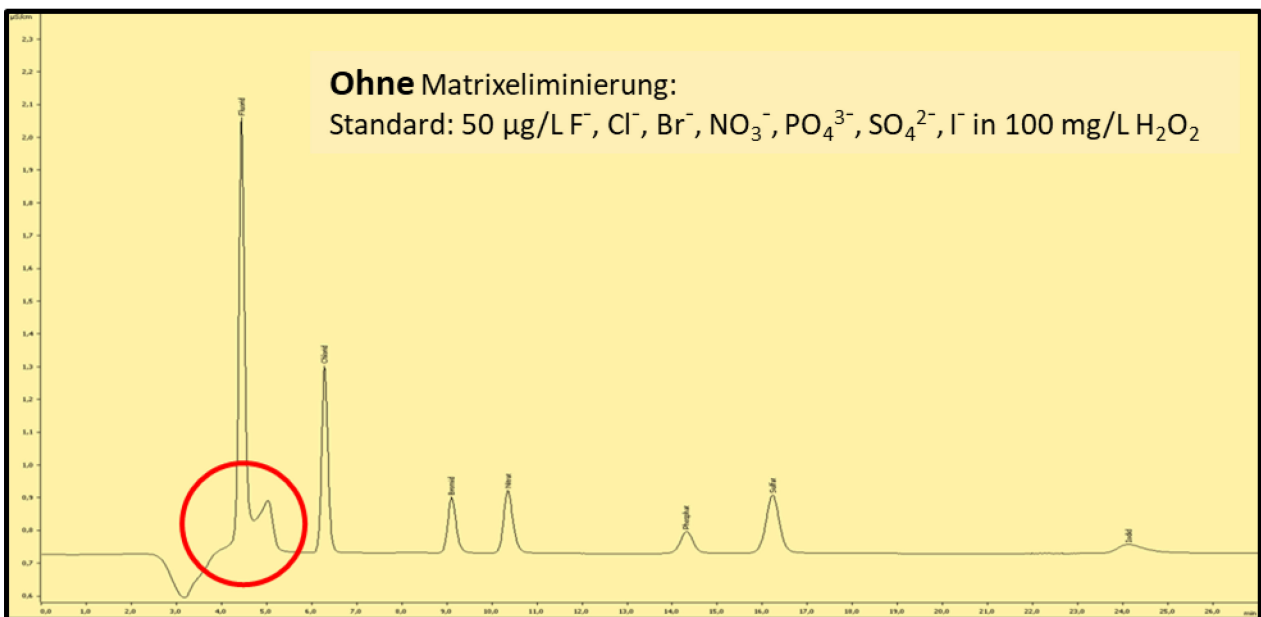


Bild 31: Störung des Fluorid-Peaks durch  $H_2O_2$

Die Wasserstoffperoxid-Störung kann durch die Verwendung einer geeigneten Anreicherungssäule beseitigt werden (Bild 32).

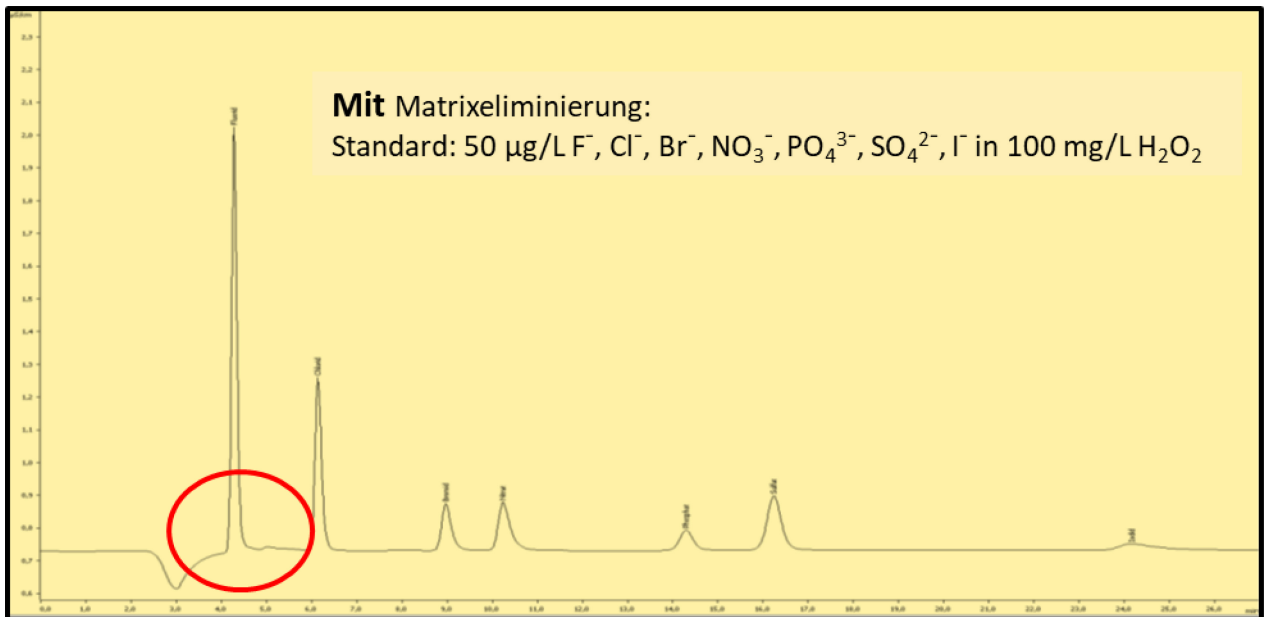


Bild 32: Fluorid-Peak nach Matrixeliminierung

#### 4.5 Apparative Störungen

Verbrennungsrohre aus Glas sind für die Fluorbestimmung nicht zu empfehlen. Die Haltbarkeit ist eingeschränkt. Vorzugsweise sind Verbrennungsrohre aus Keramik einzusetzen.

Für die AOF-Bestimmung sind die Geräte für die Analyse und Probenanreicherung möglichst in fluorfreier Ausführung zu verwenden.

## 5 Reagenzien

### 5.1 Arbeitssicherheit und Umweltschutz

Die allgemeinen Rechtsvorschriften für den Laborbetrieb für den Umgang mit Gefahrstoffen sind zu beachten.

### 5.2 Anforderungen an die Reinheit von Reagenzien

Als Reagenzien dürfen nur solche der Qualität mindestens „zur Analyse“, sofern erhältlich, eingesetzt werden.

Die Anforderungen an Reinheit und Blindwerten orientieren sich an der vom Anwender festgelegten Berichtsbestimmungsgrenze. Danach dürfen die durch Reagenzien oder störenden Verbindungen gegebenenfalls erzeugten Blindwerte keinen messbaren Gehalt an AOF, AOCl, AOBr oder AOI oberhalb eines Drittels der Berichtsbestimmungsgrenze des Verfahrens aufweisen.

### 5.3 Wasser

Für den Ansatz von Lösungen bzw. zur Verwendung als Absorptionslösung ist Wasser mit einem elektrischen Widerstand  $>18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$  (25 °C) einzusetzen.

### 5.4 Adsorbermaterialien

In Tabelle 57 sind Beispiele für Adsorbermaterialien aufgeführt.

Tabelle 57: Beispiele für Adsorbermaterialien

Adsorbermaterial	Hersteller	Art
Ujotit 200-1200	Dr. Felgenträger	synthetisch
Saratech 100772	Blücher	synthetisch
AOXpack Premium	a1-envirosciences	natürlich
Abimed a1TX070SCH	Abimed (a1-envirosciences)	natürlich
Aktivkohle für AOX-Bestimmung	Analytik Jena	natürlich

## 5.5 Blindwert

Betriebstaglich sind Prüfungen des Blindwertes über das Gesamtverfahren durchzuführen. Die Blindwerte dürfen keine messbaren Gehalte an AOF, AOCl, AOBr oder AOI oder störenden Verbindungen oberhalb eines Drittels der Berichtsbestimmungsgrenze des Verfahrens aufweisen.

In der Tabelle 58 sind Beispiele massenspezifischer Blindwerte von Aktivkohlen verschiedener Hersteller aufgeführt. Bei den Aktivkohlen Ujotit und Saratech handelt es sich um synthetische Aktivkohlen, die Aktivkohlen a1-envirosciences und Analytik Jena sind natürliche Aktivkohlen. Die Keramikwatte wurde vor der Bestimmung des Fluorgehalts bei 1000 °C ausgeheizt.

Tabelle 58: Darstellung von Aktivkohle- und Keramikwatteblindwerten

Labor	Aktivkohle	Fluorid [µg/g]	Chlorid [µg/g]	Bromid [µg/g]	Iodid [µg/g]
3	a1-envirosciences	1,94	3,79	0,92	0,24
	Ujotit	0,25	8,32	0,98	NN
	Blücher	0,11	2,49	0,61	NN
	Abimed	3,46	3,12	1,01	NN
	Analytik Jena	0,89	2,83	NN	NN
	Keramikwatte a1-envirosciences	NN	NN	NN	NN
9	Ujotit 200-1200, Ch. 221112	0,12	10,7	12,1	NN
	Ujotit 200-1200, Ch. 210812	0,21	8,08	6,52	NN
	Ujotit 200-800, Ch. 030113	0,24	15,4	11,8	NN
	Saratech 100772, Ch. AT-000684-008	0,11	2,74	0,24	NN
	Saratech 100562, Ch. FE-000122-001	0,08	5,28	1,14	NN
	Analytik Jena, Ch. C021013-7	0,81	K.A.	K.A.	K.A.
	Keramikwatte Analytik Jena	0,02	0,42	0,71	NN

NN: Nicht nachweisbar, K.A.: Keine Angabe

In Tabelle 59 sind AOF-, AOCl-, AOBr- und AOI-Blindwerte über das Gesamtverfahren dargestellt.

Tabelle 59: Darstellung von AOF-, AOCl-, AOBr-, AOI-Verfahrensblindwerten über das Gesamtverfahren bei verschiedenen Anreicherungsverfahren und mit unterschiedlichen Aktivkohlen

Labor	Aktivkohle	Anreicherungsverfahren	AOF [µg/L]	AOCl [µg/L]	AOBr [µg/L]	AOI [µg/L]
1	Abimed	Schüttelmethode	2,80	0,50	1,70	0,9
	Abimed	Schüttelmethode	2,80	0,50	0,90	0,9
	Ujotit	Schüttelmethode	1,50	NN	1,40	0,8
	Abimed	Schüttelmethode	2,00	3,00	2,00	NN
	a1-envirosciences	Schüttelmethode	1,50	3,00	2,00	NN
	Analytik Jena	Schüttelmethode	1,00	2,20	0,50	NN
	Abimed	Schüttelmethode	2,50	2,00	NN	NN
2	Blücher	Säulenmethode	0,2	-	-	-
3	a1-envirosciences	Säulenmethode	1,1	2,3	NN	0,2 – 0,4
4	a1-envirosciences	Säulenmethode	4,79	2,31	NN	K.A.
6	Analytik Jena	Säulenmethode	-	2,25	NN	NN
9	Ujotit 200-1200	Säulenmethode, Triplex 3x40 mg,	0,7 – 2,0	-	-	-
	Ujotit 200-1200	Säulenmethode, Triplex 3x40 mg	1,0 – 1,3	-	-	-
	Ujotit 200-1200	Säulenmethode, Duplex 2x40 mg	1,2	-	-	-
	Analytik Jena (Keramikwatte z. Fixierung)	Säulenmethode, Triplex 3x64 mg	1,2 – 2,8	-	-	-
	Analytik Jena (Keramikwatte z. Fixierung)	Säulenmethode, Duplex 2x64 mg	1,3 – 1,7	-	-	-
	Analytik Jena (Cellulosewatte z. Fixierung)	Säulenmethode, Duplex 2x64 mg	0,8 – 1,2	-	-	-
10	Analytik Jena	Säulenmethode	1,05	2,32	NN	NN
11	Analytik Jena	Säulenmethode, Triplex (1x Zellulose-Watte, 2x Aktivkohle)	2,7 µg/L ± 1,8 µg/L (n=5)	-	-	-
	a1-envirosciences	Säulenmethode, Triplex (1x Zellulose-Watte, 2x Aktivkohle)	1,1 µg/L ± 0,2 µg/L (n=5)	-	-	-
	Blücher	Säulenmethode, Triplex (1x Zellulose-Watte, 2x Aktivkohle)	<0,5 µg/L (n=5)	-	-	-
	Ujotit AK 200-1200	Säulenmethode, Triplex (1x Zellulose-Watte, 2x Aktivkohle)	<0,5 µg/L (n=5)	-	-	-

NN: Nicht nachweisbar, K.A.: Keine Angabe

## 5.6 Lösungen zur Systemprüfung

Als geeignete Kontrollsubstanzen haben sich die Halogenbenzoesäuren und für den AOF zusätzlich auch das PFBS erwiesen. Die erzielbaren Wiederfindungen betragen jeweils > 95 %. Für die Halogenbenzoesäuren ergibt sich der Vorteil, dass sich alle 4 Halogene in eine Lösung fassen lassen und somit die kommerzielle Verfügbarkeit vereinfachen.

## 6 Lagerung und Konservierung

### 6.1 Haltbarkeit von Stamm- und Arbeitslösungen

Für die Untersuchung der Haltbarkeit der Stamm- und Arbeitslösung wurde eine 4-Fluorbenzoesäurelösung mit  $\rho = 200 \text{ mg/L}$  Fluor (in 50 % v/v Ethanol) und daraus eine Arbeitslösung mit  $\rho = 1000 \text{ } \mu\text{g/L}$  Fluor (ebenfalls in 50 % v/v Ethanol) hergestellt. Aus der Arbeitslösung wurden arbeitstäglich Kontrollstandards mit  $\rho = 5 \text{ } \mu\text{g/L}$  (bis Okt. 2018) bzw.  $7 \text{ } \mu\text{g/L}$  (ab Dez. 2018) hergestellt. Die in Bild 33 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass die Konzentration der Arbeitslösung über den Versuchszeitraum stabil blieb (mit Ausnahme des letzten Messtages). Es ist anzunehmen, dass auch die Stammlösung über diesen Zeitraum stabil bleibt.

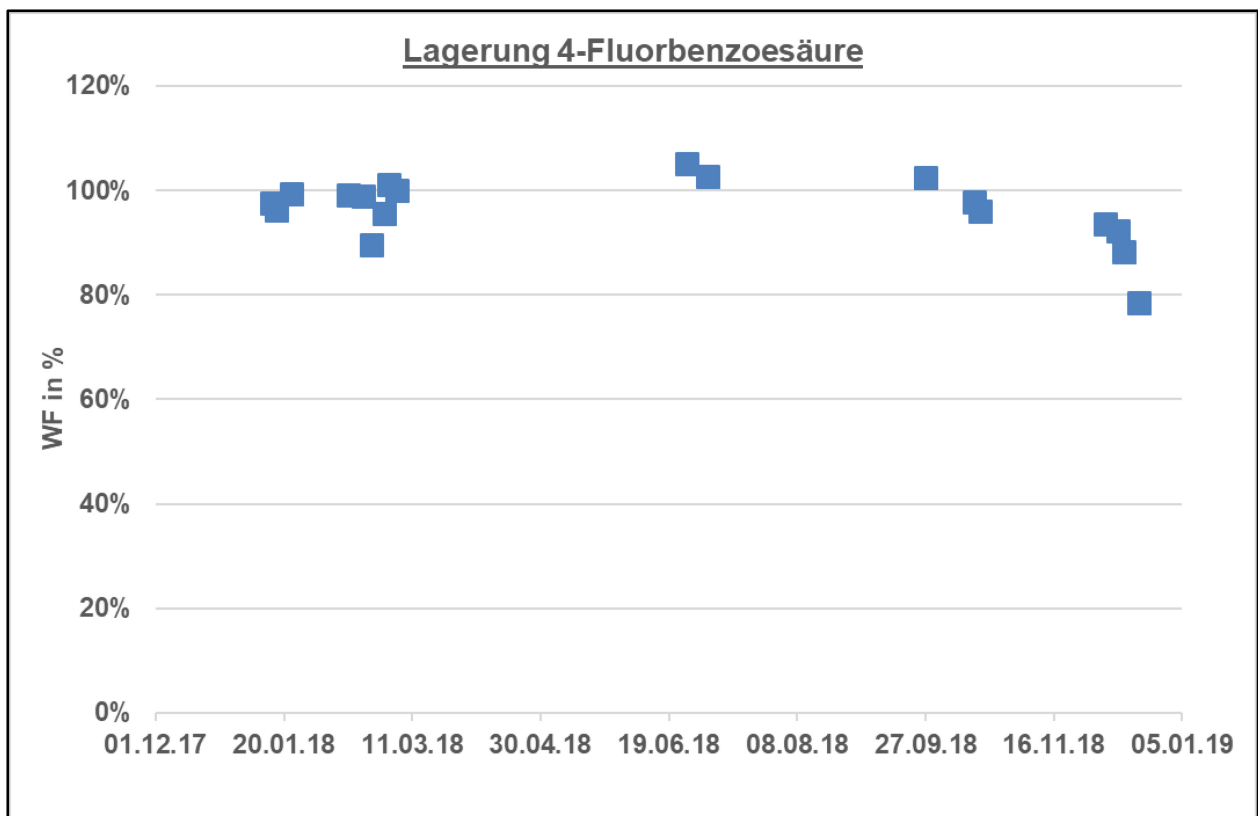


Bild 33: Untersuchungen zur Haltbarkeit Stamm- und Arbeitslösung 4-Fluorbenzoesäure

## 6.2 Haltbarkeit von Proben

Zur Haltbarkeit von Realproben in Bezug auf fluororganische Verbindungen wurden zum einen eine Probe vom Ablauf einer kommunalen Kläranlage (filtriert) und mehrere Ablaufproben einer industriellen Kläranlage untersucht. Die kommunalen Abwasserproben (Bild 34) wurden über einen Zeitraum von 7 Wochen untersucht. Die Lagerung erfolgte in Glasflaschen und in PE-Flaschen. Eine Teilprobe wurde eingefroren und jeweils am Messtag aufgetaut. Die nicht eingefrorenen Proben wurden im Kühlschrank bei  $(5 \pm 3)^\circ\text{C}$  gelagert. Die Proben wurden unverändert, d.h. nicht angesäuert, gelagert. In beiden Flaschenmaterialien waren die Proben mindestens 4 Wochen nach der Probenahme stabil. Die AOF-Konzentrationen nach dem Einfrieren und Auftauen waren jeweils erhöht. Nach dem Auftauen der Proben waren Ausfällungen zu beobachten. Das Einfrieren der Proben sollte, wenn möglich vermieden werden.

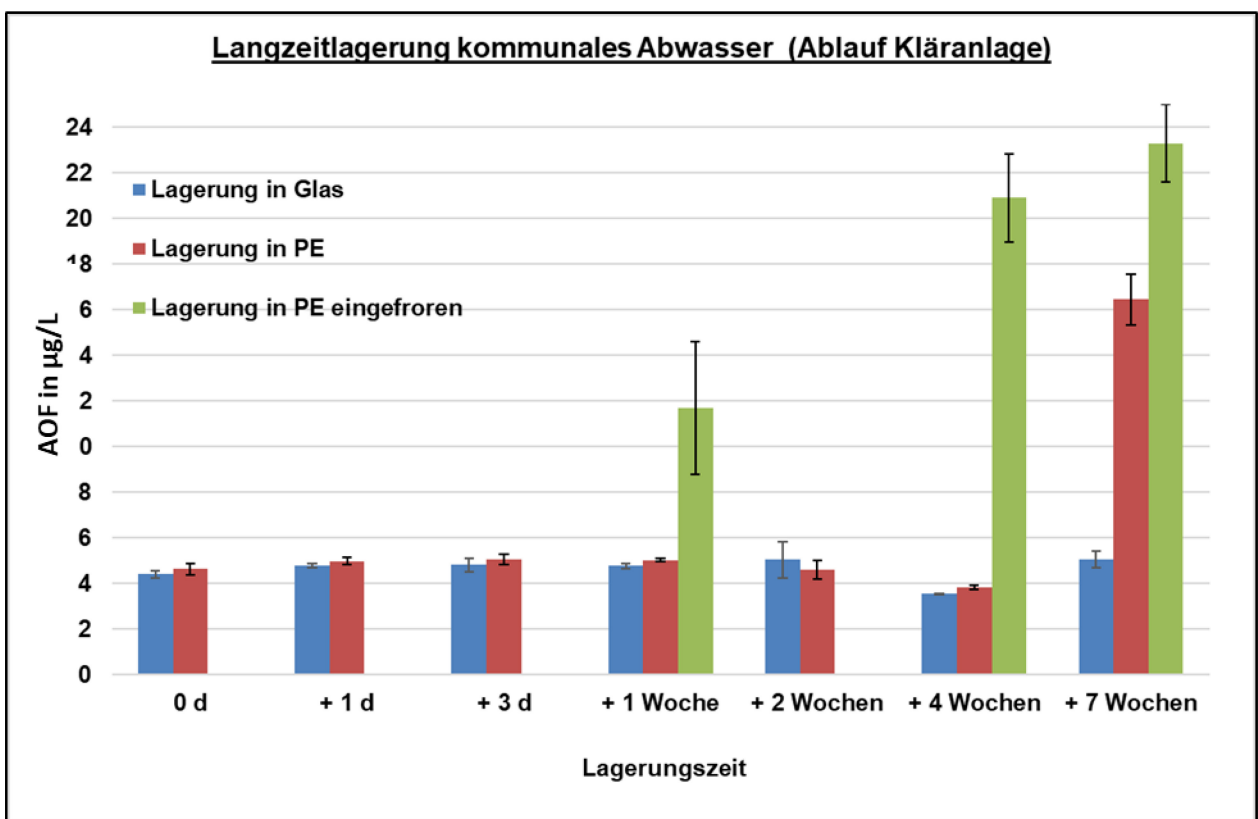


Bild 34: Lagerung von nicht angesäuerter Probe – kommunales Abwasser

Die industriellen Abwasserproben (unfiltriert) wurden jeweils an zwei unterschiedlichen Tagen analysiert. Zwischen den Messungen lagen jeweils ca. 3 Monate, in denen die Proben im Kühlschrank bei  $(5 \pm 3)^\circ\text{C}$  gelagert wurden. Die Proben wurden in Braunglasflaschen aufbewahrt. Die in Bild 35 dargestellten Ergebnisse zeigen eine gute Stabilität der Proben über einen Zeitraum von etwa 3 Monaten.

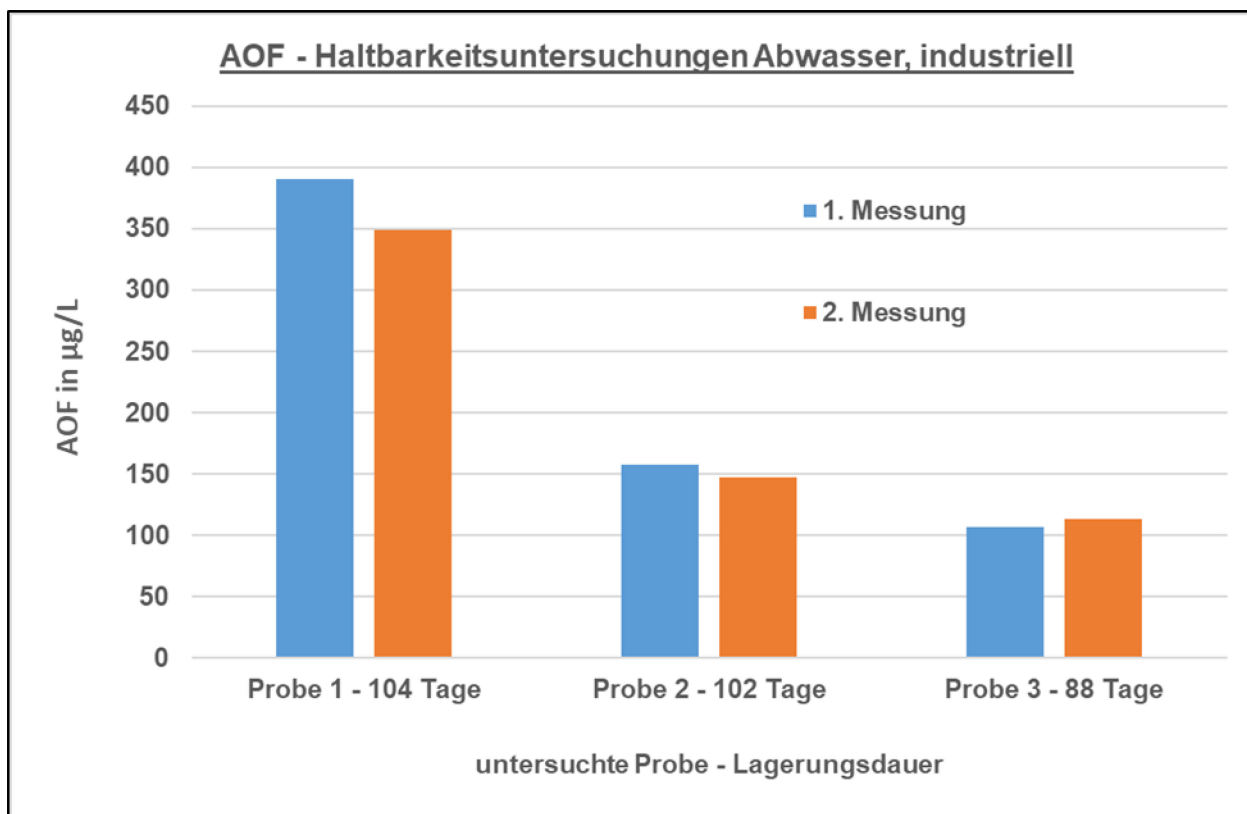


Bild 35: Lagerung von nicht angesäuerten Industrieabwasserproben



## 7 Validierungsringversuch

Der Ringversuch wurde gemäß den Anforderungen der DEV A03 – Anleitung zur Durchführung von Ringversuchen zur Validierung von Analysenverfahren [24] sowie dem Guidance document on designing an interlaboratory trial for validation of analytical methods within ISO/TC 147/SC 2 (Dokument ISO/TC 147/SC 2 N 1567) [25] durchgeführt. Die statistische Auswertung erfolgte nach DIN 38402-42 [26] bzw. ISO 5725-2 [27].

### 7.1 Daten zum Ringversuch

#### 7.1.1 Organisation

Konzept: DIN NA 119-01-03-01-12 AK Ionenchromatographische Verfahren

Durchführung: AQS Baden-Württemberg

Auswertung: Technische Hochschule Mittelhessen

Homogenitäts- und Stabilitätsuntersuchungen: Hessenwasser Darmstadt, LANUV Herten

Ausschreibung: 03.11. und 17.11.2020; NA 119-01-03 AA N 5354; NA 119-01-03-01-12 AK N 419; NA 119-01-02 AA N 776; NA 119-01-02-02 UA N 2902; ISO/TC 147/SC 2 N 1810; Vom Wasser 118 (2020 4, 117-156)

Anmeldeschluss: 03.12.2020

Anzahl Anmeldungen: 31

2 Anmeldungen wurden zurückgezogen

3 Labore wurden aufgrund unzureichender Erfahrungen auf der 22. Sitzung des

NA 119-01-03-01-12 AK IC Verfahren am 17.12.2020 von der Teilnahme ausgeschlossen

Anzahl zum Ringversuch zugelassene Labore: 26

Anzahl im Ringversuch untersuchte Proben: 6

Untersuchte Matrices:

1 Standardprobe (AOF, AOCl, AOBr, AOI)

1 Standardprobe (AOCl, AOI) – Nachmessung

1 Oberflächenwasserprobe

2 Abwasserproben gleicher AOF-, AOCl-, AOBr- und AOI-Konzentrationen mit unterschiedlichen Konzentrationen an Mineralien, zur Prüfung des Einflusses anorganischer Halogenide auf den AOF-, AOCl-, AOBr- und AOI-Gehalt

1 Abwasserprobe (AOCl, AOI) – Nachmessung

Bestätigung der Teilnahme am Ringversuch: 17.12.2020

Probenversand:

- Geplant: 16.02.2021, pandemiebedingt verschoben am 18.01.2021

Aktualisiert: 17.03.2021

Termin Ergebnisberichterstattung: aktualisiert 09.04.2021

Probenversand Nachmessung AOCI und AOI aufgrund ungeeigneter Konzentrationsniveaus:

- 25.05.2021

Matrixtyp und Grobangabe zur erwarteten Konzentration (> 2 µg/L) waren den Teilnehmern bekannt.

### 7.1.2 Finanzierung

Die Finanzierung des Ringversuchs wurde durch die Firmen *a1-envirosciences/Mitsubishi Chemicals Europe, Analytik Jena, Metrohm, Thermo Fisher Scientific* und die *Wasserchemische Gesellschaft in der GDCh* sichergestellt.

### 7.1.3 Ringversuchskonzept

Das Konzept des Ringversuchs wurde auf der 22. Sitzung des AK 12 am 17.12.2020 abgestimmt.

#### 7.1.3.1 Laborangaben zu den eingesetzten Verfahrensvarianten und Materialien

Die Auswertung der Antworten des mit der Ausschreibung verteilten Fragebogens ergab folgendes.

Tabelle 60: Laborangaben zu den eingesetzten Verfahrensvarianten

Adsorption	Ofen-IC	Elution	Detektion	AOF	AOCI	AOBr	AOI
Säulenverfahren	gekoppelt	Gradient	LFD	13	11	9	3
Säulenverfahren	gekoppelt	isokratisch	LFD	12	6	5	3
Säulenverfahren	entkoppelt	isokratisch	LFD	1			
Säulenverfahren	gekoppelt	Gradient	UV			2	4
Säulenverfahren	gekoppelt	isokratisch	UV			1	3
Schüttelverfahren	gekoppelt	Gradient	LFD	1	1	1	1
Schüttelverfahren	gekoppelt	isokratisch	LFD	1	2	2	2
SPE-Verfahren	gekoppelt	Gradient	LFD	3	3	2	2

Tabelle 61 Laborangaben zu den eingesetzten Materialien

Adsorption		Art der Absorptionslösung		Watte-Material		Art der Aktivkohle	
Anzahl Säulen	Anzahl Labore	Art	Anzahl Labore	Art	Anzahl Labore	Herkunft	Anzahl Labore
2	19	Wasser	18	Keramik	10	natürlich	14
2 + 1 vorab mit Watte	3	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /andere	3	Quarzwolle	6	synthetisch	3
keine Angaben	2	Eluent	1	Zellulose	3	unbekannt	7
		keine Angaben	2	unbekannt	5		

Tabelle 62: Laborangaben zu Blindwerten (BW) und Berichtsbestimmungsgrenzen (BBG)

Parameter	Kenngröße	Mittelwert	Median	Min	Max
		µg/L			
AOF	BW	1,50	0,99	0,20	7,16
	BBG	1,70	2,00	0,5	4,60
AOCl	BW	3,60	2,59	1,15	8,64
	BBG	5,36	5,00	0,88	10,0
AOBr	BW	0,43	0,15	0,00	2,21
	BBG	1,34	1,00	0,31	4,60
AOI	BW	0,18	0,0	0,0	1,68
	BBG	2,32	1,00	0,50	10,0

### 7.1.3.2 Vorprüfung der eingegangenen Ringversuchsergebnisse

25 Laboratorien aus 7 Ländern beteiligten sich am Validierungsringversuch: Belgien (1), Deutschland (17), Japan (1), Niederlande (1), Schweiz (1), Spanien (1), USA (3).

Die von der AQS Baden-Württemberg zusammengestellte Ergebnistabelle wurde in anonymisierter Version im AK 12 verteilt.

Die eingegangenen Daten wurden auf Vollständigkeit, Plausibilität bzw. gemäß ISO 5725-2 [28], Abschnitt 8.2.6 auf offensichtlich falsche Daten geprüft. 9 Teilnehmer wurden daraufhin um Antwort gebeten.

## Rücklauf der Nachfragen bei Teilnehmern

Nachfragen bei den Teilnehmern erfolgten aufgrund nicht plausibler Labordaten (z.B. Über-/Minderbefunde, hohe laborinterne Standardabweichung).

Tabelle 63: Angemeldete Korrekturen

Labor	Probe	Parameter	Bemerkung
10	alle „sauren“	AOBr AOI	Integrationsfehler
11	2 und 4	AOF	Integrationsfehler
20	alle	AOF AOCl AOBr AOI	Berechnungsfehler
21	4	AOF	Integrationsfehler
22	2 und 4	AOF	Integrationsfehler

4 Labore zogen ihre Ergebnisse komplett oder teilweise zurück.

Tabelle 64: Zurückgezogene Werte

Labor	Probe	Parameter	Bemerkung
7	alle „sauren“	AOCI AOI	Berechnungsfehler
14	alle „sauren“	AOCI AOI	Berechnungsfehler
19	alle „neutralen“	AOF	Zu hohe Verdünnung (1:10) gewählt
25	alle „sauren“		AOI

6 Datensätze konnten aus fachlichen Gründen nicht für die statistische Auswertung berücksichtigt werden.

Tabelle 65: Für die Auswertung nach ISO 5725-2 [28] nicht berücksichtigte, von einzelnen Laboren zusätzlich berichtete, Datensätze

Labor	Verfahren	Grund
4	SPE	zu geringe Anzahl an Datensätzen
7	SPE	zu geringe Anzahl an Datensätzen
5	Säulenverfahren	nicht normenkonforme Kalibrierstrategie
14	SPE	zu geringe Anzahl an Datensätzen
10	Schüttelverfahren	zu geringe Anzahl an Datensätzen
18	Schüttelverfahren	zu geringe Anzahl an Datensätzen

## 7.2 Statistische Auswertung

### 7.2.1 Festlegungen des DIN NA 119-01-03-01-12 zur Zulassung von RV-Ergebnissen für die statistische Auswertung

Der DIN NA 119-01-03-01-12 hat auf seiner Sitzung am 28.07.2021 sämtliche, aufgrund der Ergebnisse der Vorprüfung (Typ A-/B-/C-/L) vorliegenden, Ergebnisse für die statistische Auswertung zugelassen.

### 7.2.2 Kenndaten des Validierungsringversuchs

Die Gesamtauswertung ist in Tabelle 66 zusammengefasst. Die Ergebnisse der Anwender des Schüttelverfahrens (Labore 10, 18) sind in Tabelle 67 zur Information zusammengefasst. Die Bewertung der Ringversuchskenndaten erfolge nach den zum Zeitpunkt der Validierung des Verfahrens gültigen Vorgabedokumenten [25, 26].

#### 7.2.2.1 Anforderungen nach DEV A0-3 [24]

Das Analysenverfahren gilt als validiert, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind:

- Es bleiben nach Rückweisung der Datensätze aufgrund der Qualitätskontrollprobe und Eliminierung statistischer Ausreißer noch mindestens acht valide Datensätze übrig.
- Die in der statistischen Auswertung ermittelten Vergleichsvariationskoeffizienten erfüllen bzw. übertreffen die vom DIN-Arbeitskreis vorab festgelegten Bedingungen. Grundsätzlich darf  $C_{V,R}$  nicht größer als 40 % sein.
- Der Ausreißeranteil ist  $\leq 20$  %. Bei Proben mit bekanntem Sollwert liegt die Abweichung des Gesamtmittelwertes aus den Ringversuchsergebnissen (Wiederfindungsrate  $\eta$ ) innerhalb festgelegter Grenzen. Die Grenzen werden vor Ringversuchsdurchführung vom DIN-Arbeitskreis festgelegt.

#### 7.2.2.2 Anforderungen nach Guidance document on designing an interlaboratory trial for validation of analytical methods within ISO/TC 147/SC 2 (ISO/TC 147/SC 2 N 1567) [25]

##### Assessment

Different analytical methods lead to different acceptable variation coefficients of reproducibility, dependent on their complexity, the concentration range and the kind and number of sample preparation steps. Generally, the validation of the analytical method was successful if the following criteria are fulfilled:

- For each sample remain at least eight valid data sets ( $l = 8$ ) after elimination of outliers.
- The percentage of outliers is less than 20%

- The variation coefficient of reproducibility  $C_{V,R}$  is acceptable. In any case  $C_{V,R} \leq 40\%$  must be given.
- The recovery rate  $\eta$  lies within acceptable limits (e.g.  $\pm 30\%$ )

The working group should specify the acceptable values for  $C_{V,R}$  and  $\eta$ , as they are dependent on the analytical method and the substance to be determined. Results from independent interlaboratory trials for comparable methods and/or parameters might give orientation values.

If one of these criteria is not fulfilled the method is not fit for purpose as a standard and cannot be published as an ISO standard. The reason should be identified and, if necessary, the draft method should be revised. A revision of the analytical procedure might necessitate the repetition of the interlaboratory trial.

### 7.2.2.3 Verfahrenskenndaten des Validierungsringversuchs

Tabelle 66: Verfahrenskenndaten des Validierungsringversuchs zu DIN 38409-59 (Säulenverfahren)

Probe	Messgröße	$l$	$n$	$o$ %	$X$ $\mu\text{g/l}$	$\bar{x}$ $\mu\text{g/l}$	$\eta$ %	$s_R$ $\mu\text{g/l}$	$C_{V,R}$ %	$s_r$ $\mu\text{g/l}$	$C_{V,r}$ %
1 Standard, neutral	AOF	19	76	9,5	7,90	7,41	93,8	0,708	9,6	0,393	5,3
2 Oberflächenwasser, neutral	AOF	19	76	9,5		7,01		0,642	9,2	0,344	4,9
3 Abwasser I, neutral	AOF	15	60	21,1		10,4		2,19	21,0	0,766	7,4
4 Abwasser II, neutral	AOF	19	75	10,7		7,67		0,924	12,0	0,443	5,8
5 Standard, angesäuert	AOCl	16	64	0,0	57,9	56,1	97,0	3,23	5,7	1,88	3,3
	AOBr	15	60	11,8	4,90	4,93	100,7	0,466	9,4	0,147	3,0
	AOI	11	44	0,0	48,2	44,4	92,1	4,56	10,3	1,65	3,7
6 Oberflächenwasser, angesäuert	AOCl	14	56	0,0		95,0		6,01	6,3	2,95	3,1
	AOBr	14	56	17,6		8,74		0,737	8,4	0,232	2,7
	AOI	11	44	0,0		22,2		3,16	14,2	0,931	4,2
7 Abwasser I, angesäuert	AOCl	14	56	0,0		116		9,05	7,8	6,65	5,7
	AOBr	16	64	5,9		4,13		0,876	21,2	0,146	3,5
	AOI	10	40	9,1		39,3		3,74	9,5	1,06	2,7
8 Abwasser II, angesäuert	AOCl	13	52	7,1		112		6,87	6,1	4,47	4,0
	AOBr	15	60	11,8		3,81		0,515	13,5	0,118	3,1
	AOI	11	44	0,0		37,1		3,53	9,5	1,39	3,8
9 Standard II, angesäuert	AOCl	15	59	0,0	15,2	14,9	98,0	1,60	10,8	0,67	4,5
	AOI	12	47	7,8	4,99	4,98	99,9	0,25	5,0	0,13	2,6
10 Abwasser III, angesäuert	AOCl	11	43	15,7		40,5		3,38	8,3	1,17	2,9
	AOI	12	47	7,8		15,7		1,06	6,7	0,25	1,6

#### Legende:

$l$	Anzahl der nach Ausreißereliminierung verbleibenden Laboratorien
$n$	Anzahl der nach Ausreißereliminierung verbleibenden Analysenwerte
$o$	Anteil der Ausreißer
$X$	konventionell richtiger (zugewiesener) Wert der Analysenprobe
$\bar{x}$	Gesamtmittelwert
$\eta$	Wiederfindungsrate
$s_R$	Vergleichstandardabweichung
$C_{V,R}$	Vergleichvariationskoeffizient
$s_r$	Wiederholstandardabweichung
$C_{V,r}$	Wiederholvariationskoeffizient

Tabelle 67: Ergebnisse der mittels Schüttelverfahren berichteten Daten (n=2)

Probe	Parameter	Ringversuch	Labor 10		Labor 18	
			= x	= x	Stabw	= x
			µg/L			
1 Standard, neutral	AOF	7,41	7,53	0,055	9,45	1,16
2 Oberflächenwasser, neutral	AOF	7,01	6,11	0,464	8,50	0,987
3 Abwasser I, neutral	AOF	10,4	10,35	0,112	21,8	1,29
4 Abwasser II, neutral	AOF	7,67	6,8	0,229	20,5	13,3
5 Standard, angesäuert	AOCl	56,1	55,2	1,44	55,2	1,02
	AOBr	4,93	3,3	0,045	5,08	0,342
	AOI	44,4	22,0	1,02	43,3	1,57
6 Oberflächenwasser, angesäuert	AOCl	95,0	98,3	1,76	104	1,48
	AOBr	8,74	6,0	0,382	8,10	0,418
	AOI	22,2	8,4	0,715	24,5	0,618
7 Abwasser I, angesäuert	AOCl	116	297	8,95	157	1,79
	AOBr	4,13	3,8	0,119	5,58	0,898
	AOI	39,3	33,6	1,70	108	0,829
8 Abwasser II, angesäuert	AOCl	112	136	2,50	131	2,95
	AOBr	3,81	2,8	0,109	3,78	0,130
	AOI	37,1	17,6	0,415	38,3	0,249

Aufgrund der zu geringen Anzahl Teilnehmer (n=2) konnten die Ergebnisse der mittels Schüttelverfahren berichteten Ergebnisse nicht für die statistische Auswertung berücksichtigt werden.

### 7.2.3 Bewertung

Die Bewertung erfolgt nach den in [25] bzw. [26] definierten Anforderungen.

#### Kriterium

#### Bewertung

Anzahl valide Datensätze (I ≥ 8):

erfüllt für alle Proben

erlaubter Ausreißeranteil < 20 %:

erfüllt für alle Proben, ausgenommen AOF Probe 3.

Abweichung Wiederfindung (≤ ±30%):

erfüllt für alle Proben.

Vergleichsvariationskoeffizient ≤ 40 %:

erfüllt für alle Proben

Die statischen Kenndaten zeigen unter Berücksichtigung der schwierigen analytischen Aufgabenstellung für die Proben 3 und 7 befriedigende Ergebnisse (Ausnahme AOF in Probe 3). Die graphische Darstellung der Datensätze zeigt eine relativ gleichmäßige Verteilung der mit den verschiedenen eingesetzten Techniken erhaltenen Ergebnisse. Tabelle 68 zeigt die nach Typ A-/B-/C-/L-Ausreißerprüfung eliminierten Labore.

Tabelle 68: Ausreißerverteilung

Labor	AOF Probe				AOCI Probe						AOBr Probe				AOI Probe						Summe Ausreißer Labor
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	5	6	7	8	5	6	7	8	9	10	
5		C																			1
7	C		C																		2
10			C														C				2
11											B			L							2
13								C													1
14		C										C	C								3
18				C							C										2
20	C		C	C						C		C									5
22				C										L							2
23			C							C		C							B	B	5
<b>Summe Ausreißer</b>	11				3						8				3						
<div style="background-color: #cccccc; width: 20px; height: 10px; display: inline-block; vertical-align: middle;"></div> Keine Teilnahme																					
<b>Ausreißerkennzeichnung</b> A: einzelnes Analyseergebnis eines Labors (Grubbs) B: signifikant abweichender Labormittelwert (Grubbs) C: signifikant abweichende Labor-Standardabweichung (Cochran) L: die zwei größten oder kleinsten Labormittelwerte weichen signifikant von den anderen Labormittelwerten ab																					



## 7.2.4 Graphische Darstellung der Ringversuchsergebnisse

Legende:

- konventionell richtiger (zugewiesener) Wert
- Gesamtmittelwert

**Ausreißer** (rote Box, mit Buchstaben A, B, C, L gekennzeichnet)

A: einzelnes Analysenergebnis eines Labors (rote Raute)

B: signifikant abweichender Labormittelwert (grüne Balken)

C: signifikant abweichende Labor-Standardabweichung (grüne Balken)

L: die zwei größten oder kleinsten Labormittelwerte weichen signifikant von den anderen Labormittelwerten ab

Tabelle 69: Codierung der eingesetzten Analysentechniken

<b>Meth-Code</b>	<b>Adsorptionsverfahren</b>	<b>Kopplung Ofen-IC</b>	<b>Detektion</b>	<b>Elution</b>
Labor-Nr-1	Säule	Inline	LFD	Gradient
Labor-Nr-2	Säule	Inline	LFD	Isokratisch
Labor-Nr-3	Säule	Offline	LFD	Isokratisch
Labor-Nr-4	Säule	Inline	UV	Gradient
Labor-Nr-5	Säule	Inline	UV	Isokratisch

### 7.2.4.1 AOF

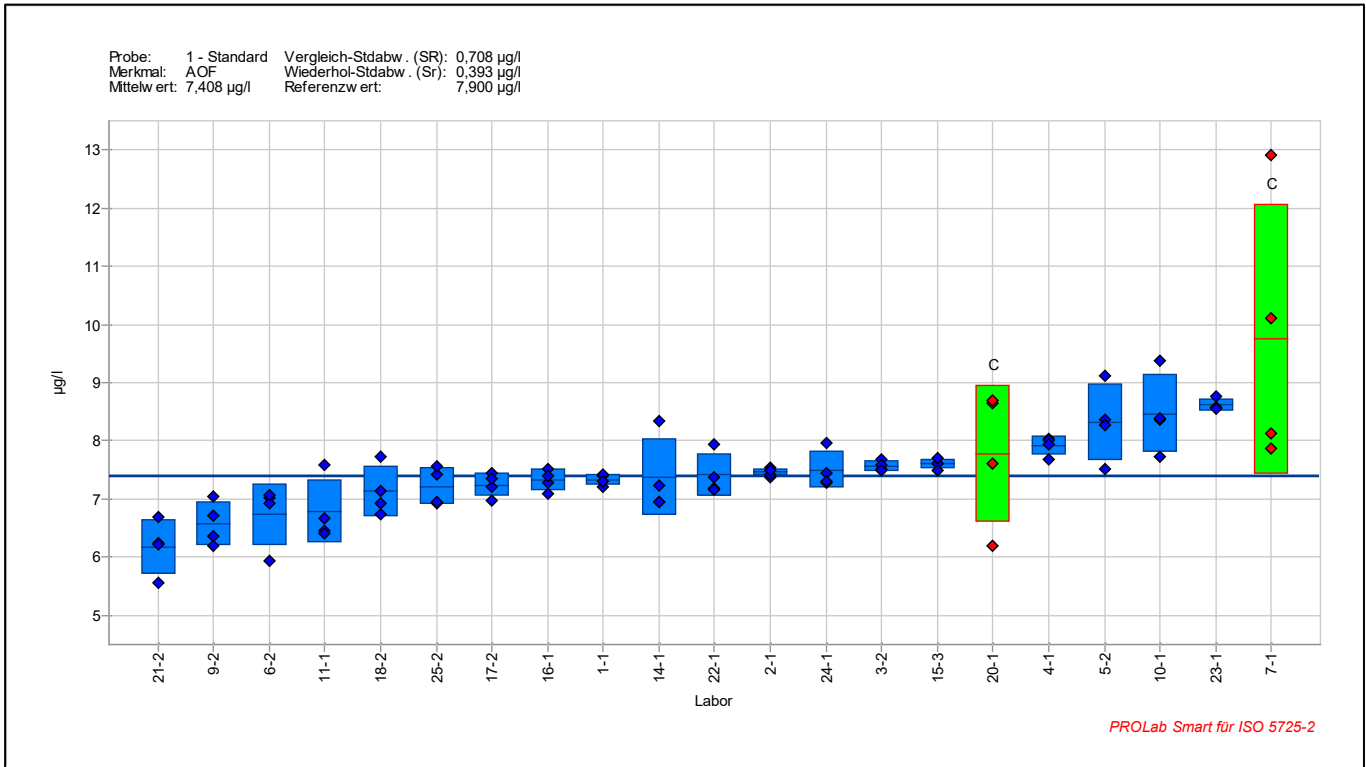


Bild 36: AOF in Standardlösung, Probe 1, neutral

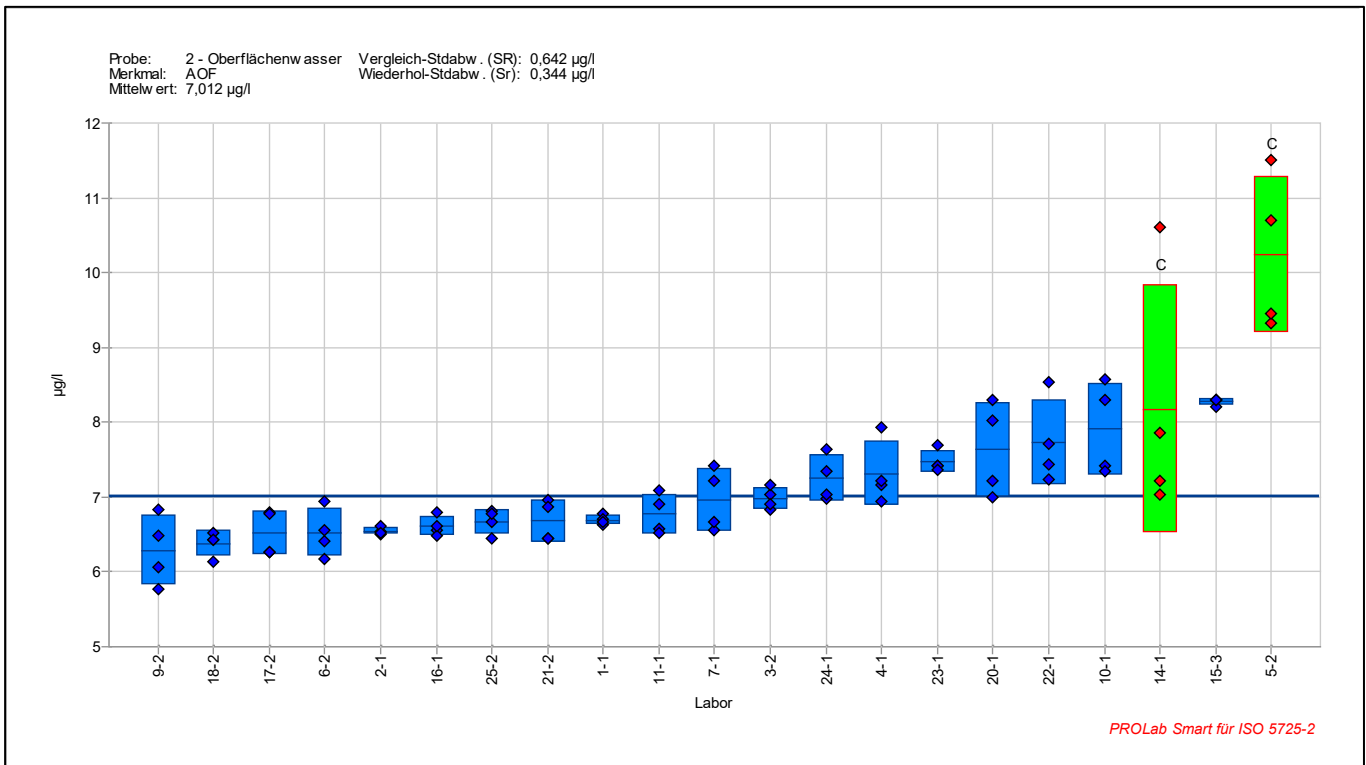


Bild 37: AOF in Oberflächenwasser, Probe 2, neutral

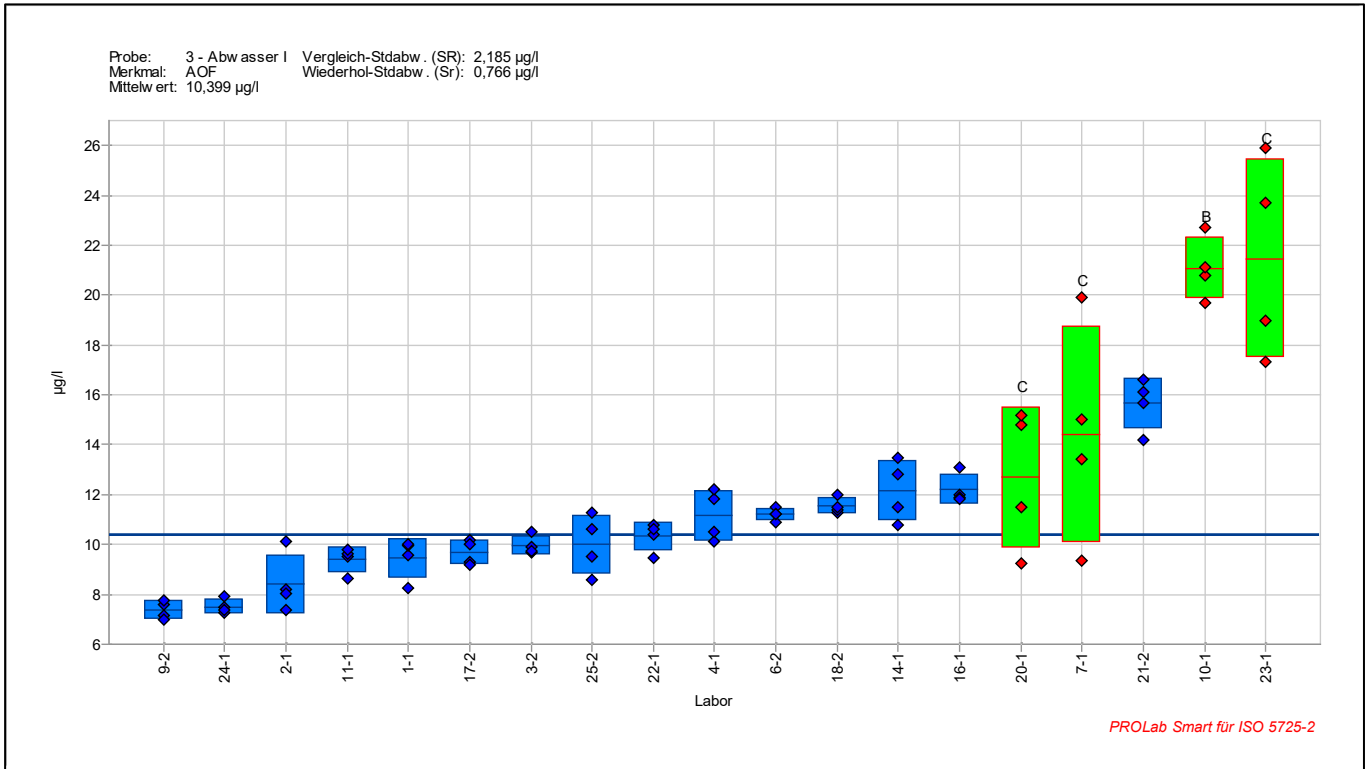


Bild 38: AOF in Abwasser I, Probe 3, neutral

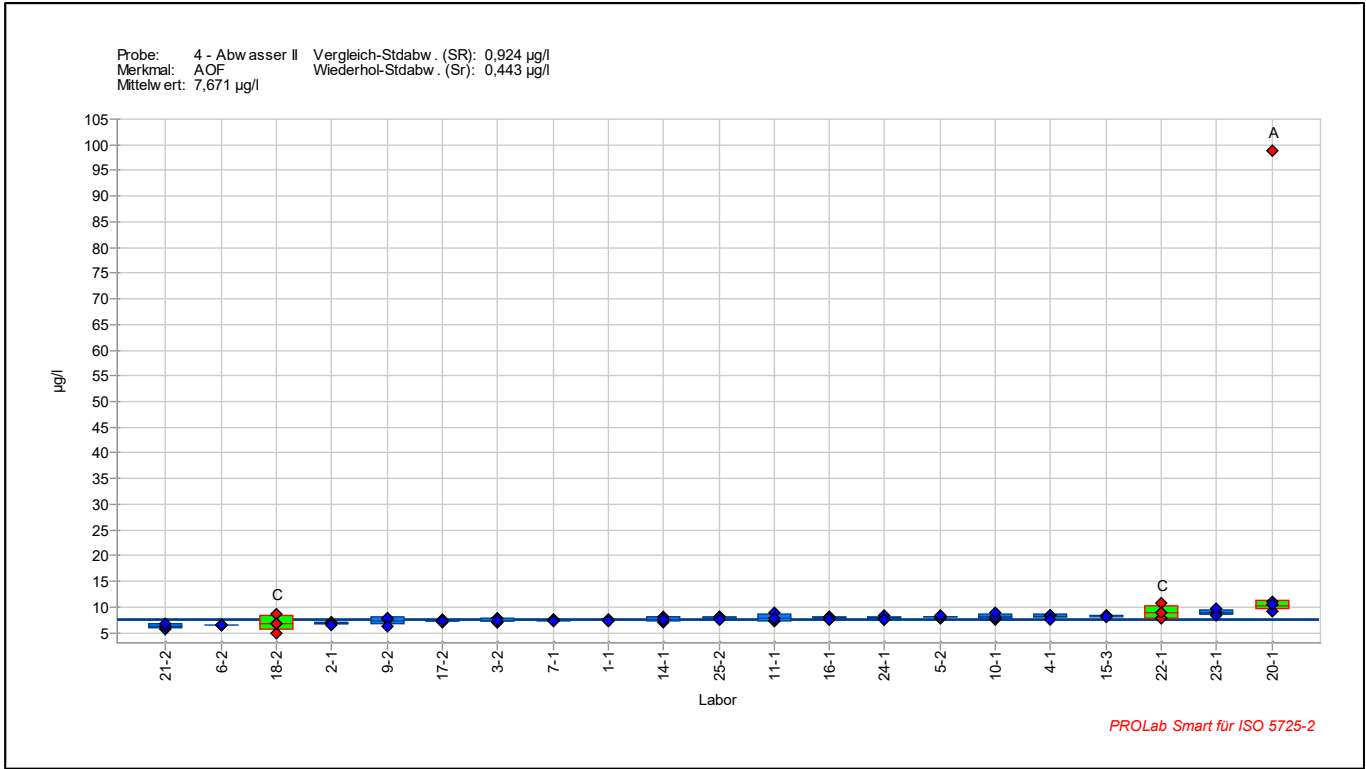


Bild 39: AOF in Abwasser II, Probe 4, neutral

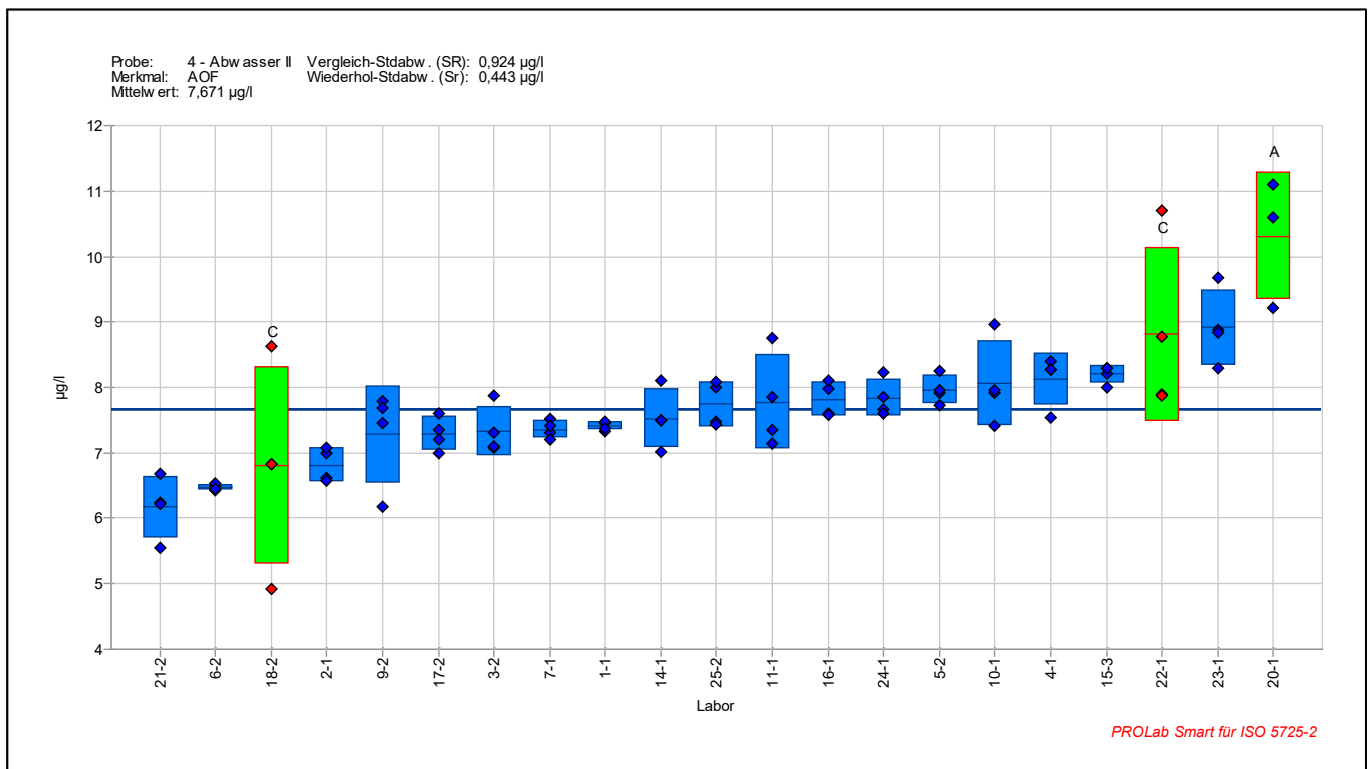


Bild 40: Ausschnitt von Bild 39 (geänderte Skalierung)

Proben 3 und 4 wurden mit derselben AOF-Konzentration aufgestockt. Probe 3 zusätzlich mit 20 mg/L Fluorid, 2000 mg/L Chlorid und 1 mg/L Iodid. Ein Vergleich der Abwasserprobe 3 mit 4 zeigt den möglichen Einfluss des Fluorids auf den AOF-Wert (Bild 41).

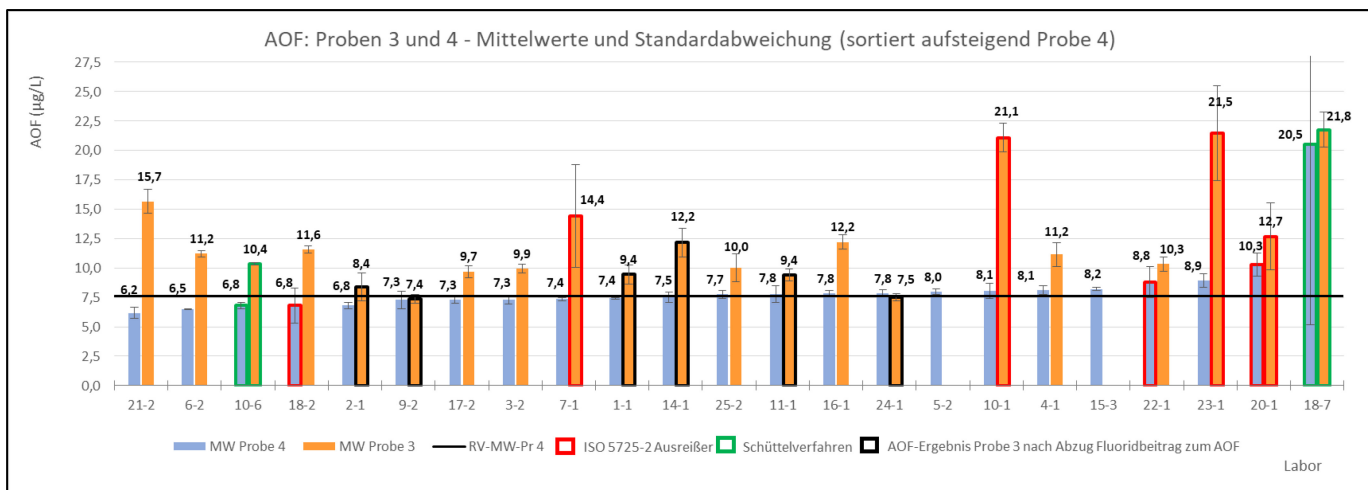


Bild 41: Vergleich der Proben 3 und 4 einschließlich Ausreißerlabore und Schüttelverfahren

Sechs Labore hatten vorab den Fluorid-Beitrag zum AOF gemessen und bei der Ergebnisangabe berücksichtigt. Für andere Labore wurde der durch das Fluorid gemessene Beitrag zum AOF als unwesentlich eingestuft und bei der Ergebnisangabe nicht berücksichtigt.

## 7.2.4.2 AOCI

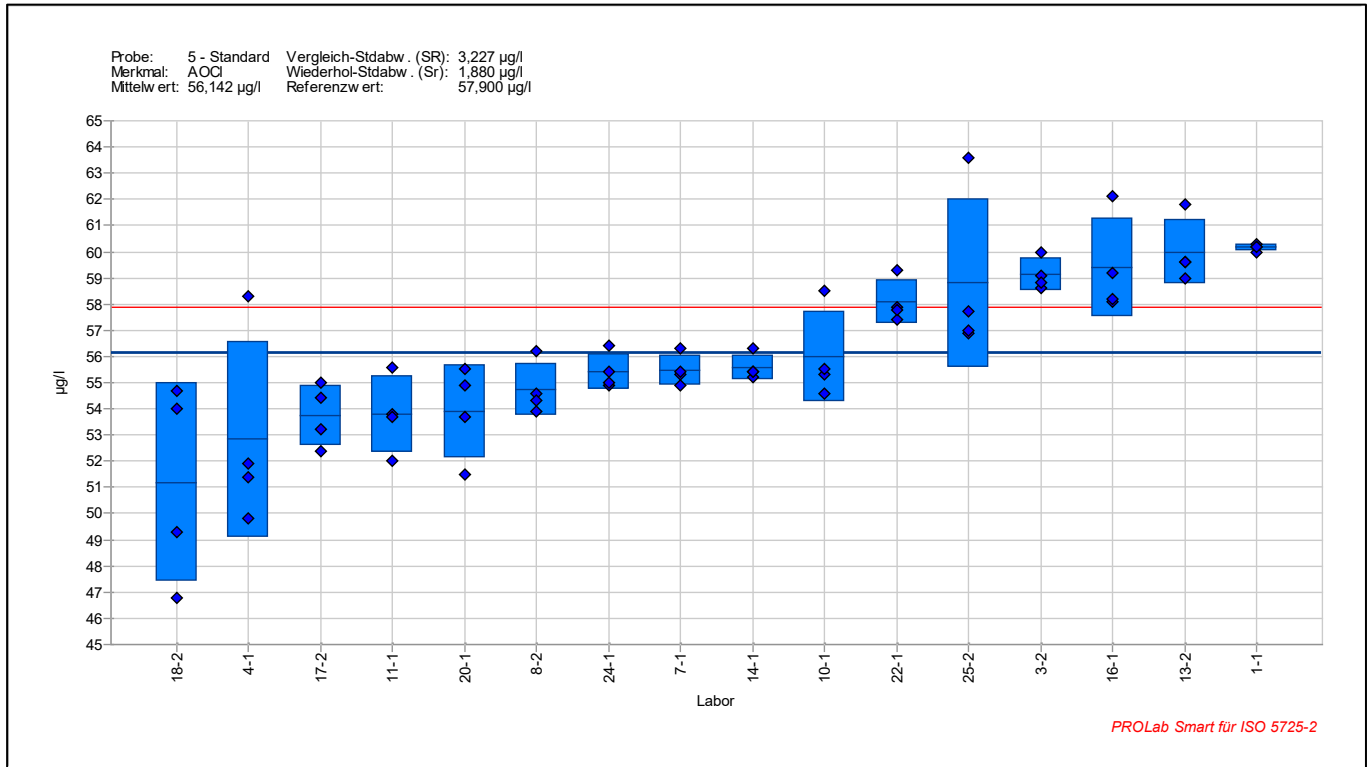


Bild 42: AOCI in Standardlösung, Probe 5, angesäuert

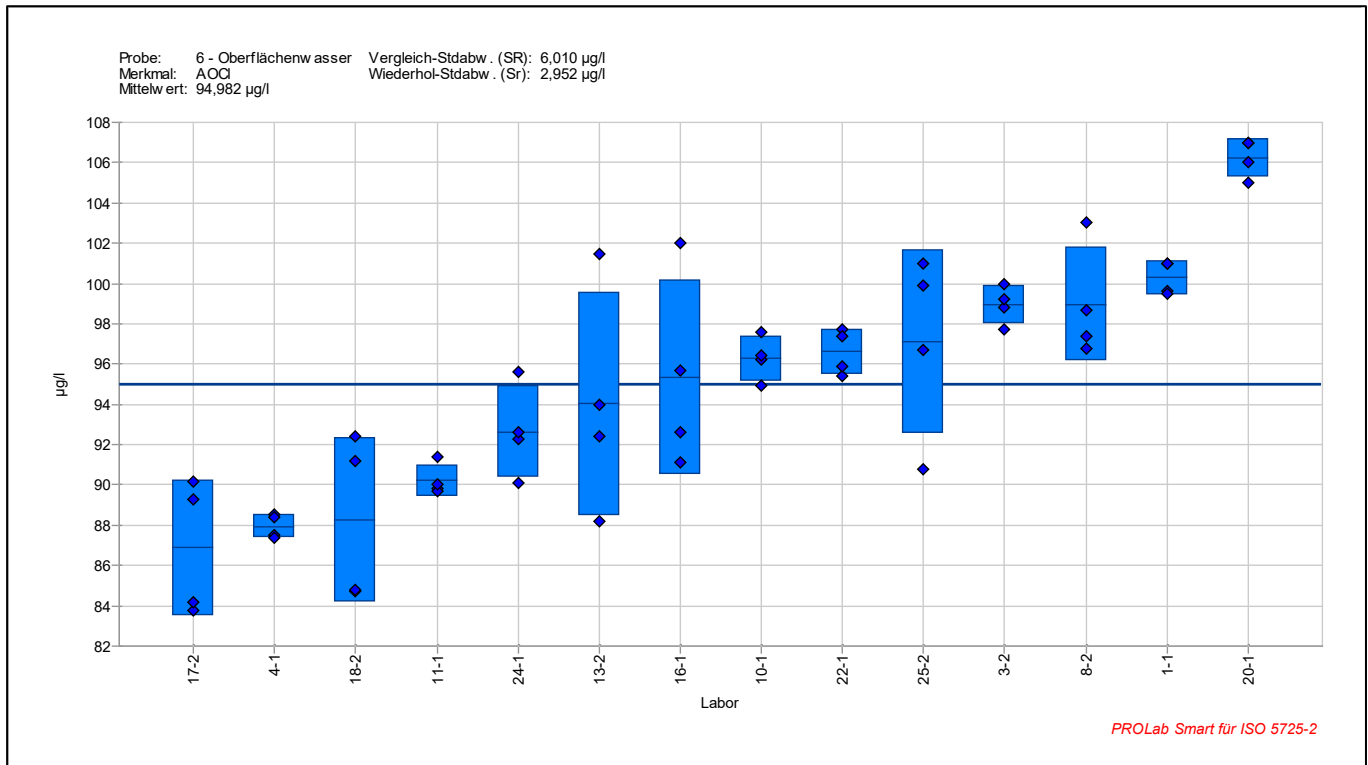


Bild 43: AOCI in Oberflächenwasser, Probe 6, angesäuert

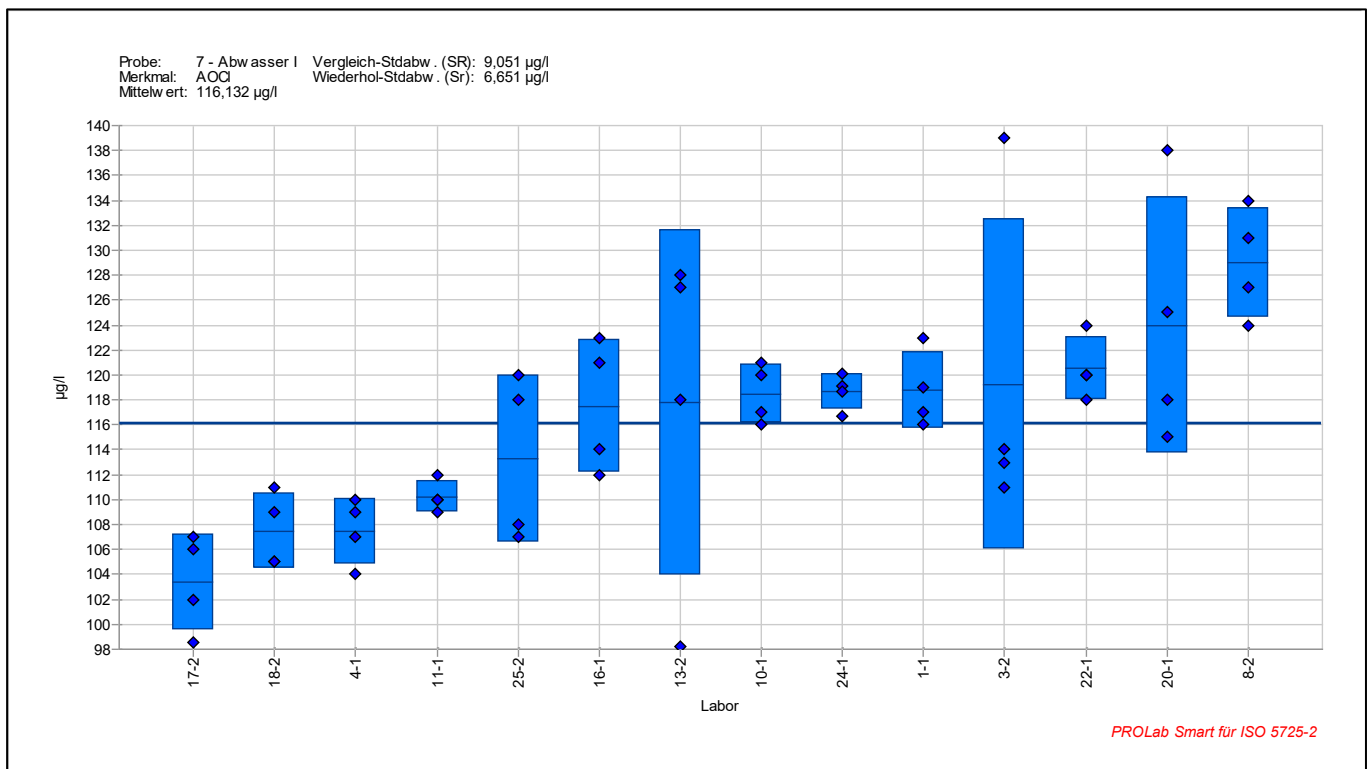


Bild 44: AOCI in Abwasser I, Probe 7, angesäuert

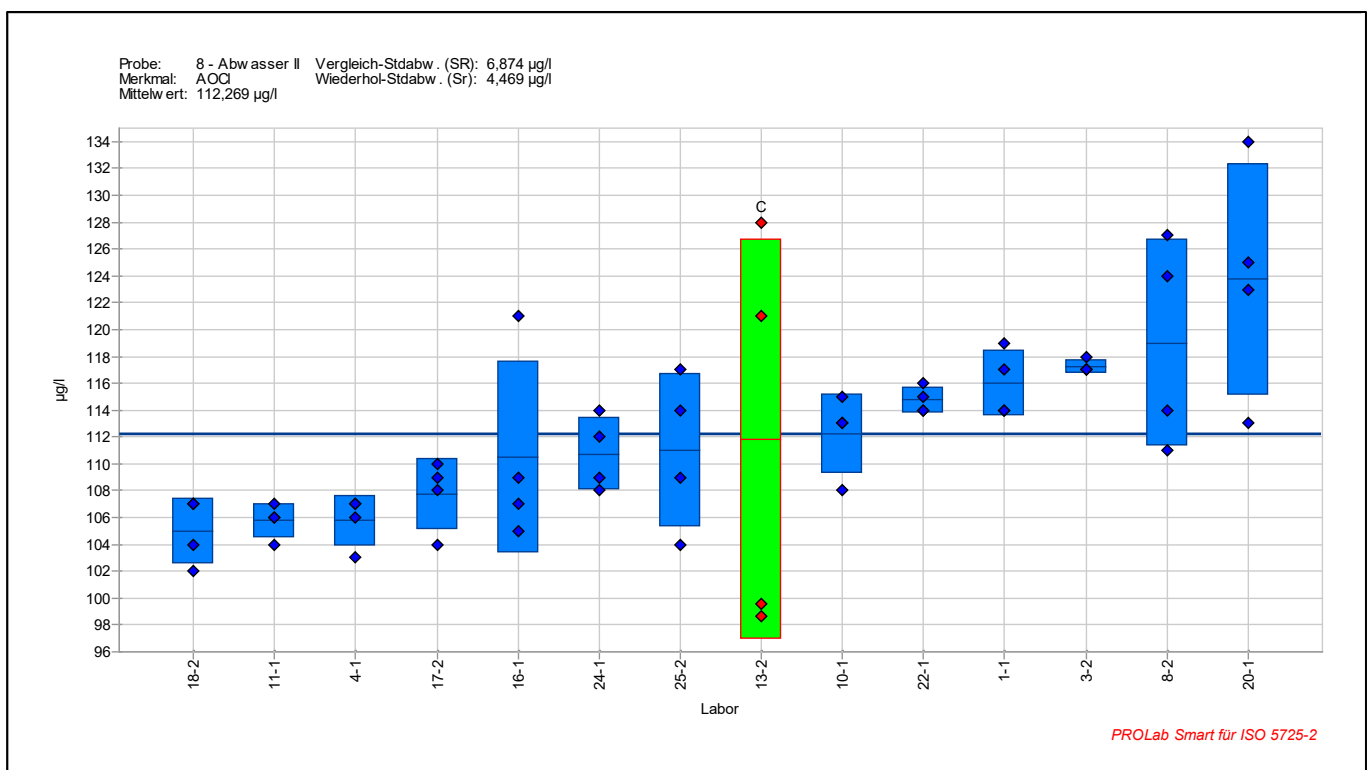


Bild 45: AOCI in Abwasser II, Probe 8, angesäuert

Proben 7 und 8 wurden mit derselben AOCI-Konzentration aufgestockt. Probe 7 zusätzlich mit 20 mg/L Fluorid, 2000 mg/L Chlorid und 1 mg/L Iodid.

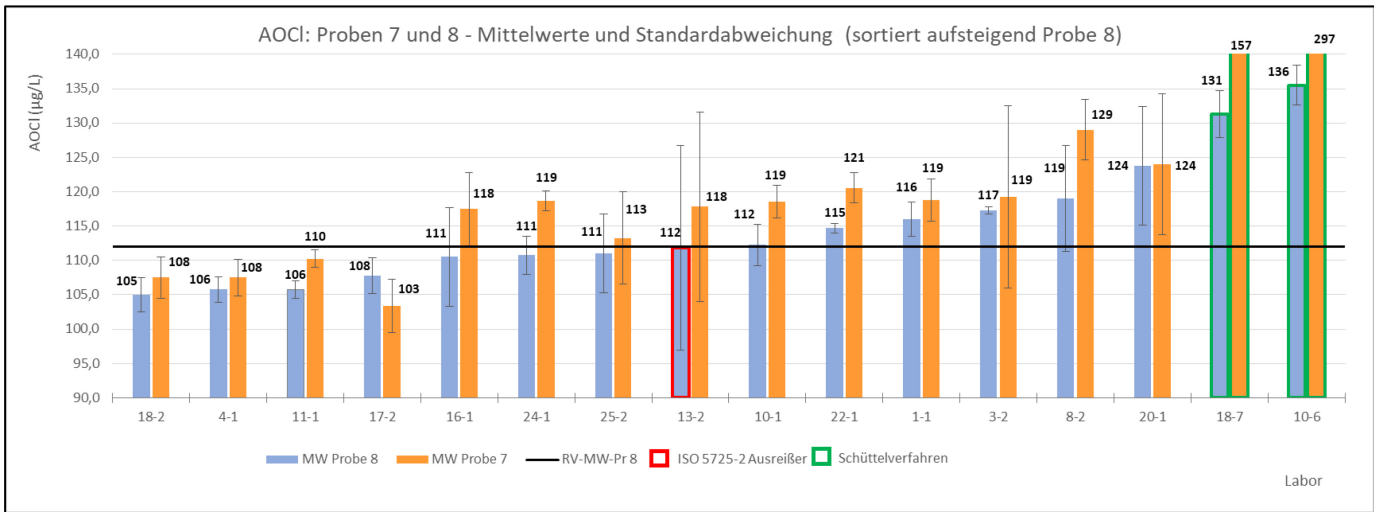


Bild 46: Vergleich der Proben 7 und 8 einschließlich Ausreißerlabore und Schüttelverfahren

Ein Vergleich der Abwasserprobe 7 mit 8 lässt auf dem geprüften Konzentrationsniveau bei Anwendung der Säulenmethode keinen signifikanten Einfluss des Chlorids auf den AOCl-Wert erkennen (Bild 46).

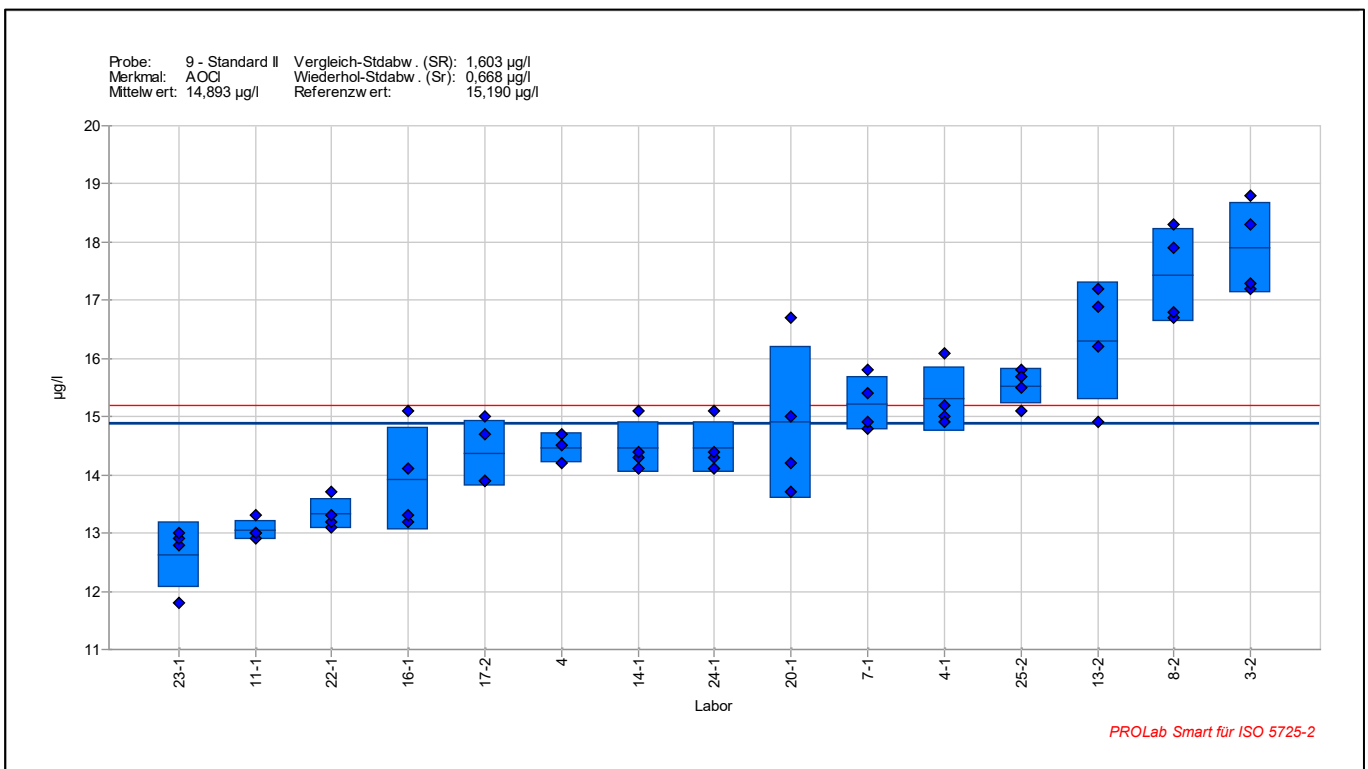


Bild 47: AOCl in Standardlösung II, Probe 9, angesäuert

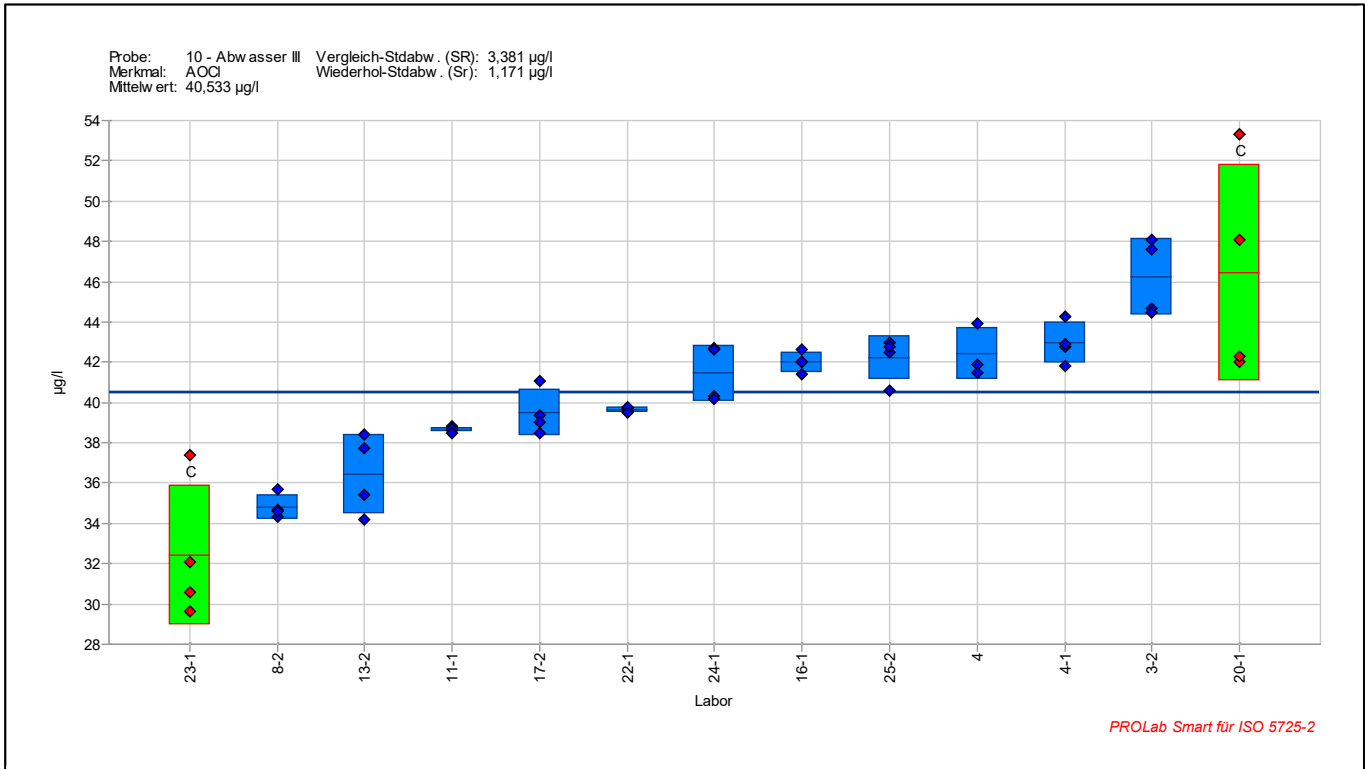


Bild 48: AOCI in Abwasser III, Probe 10, angesäuert



### 7.2.4.3 AOB<sub>r</sub>

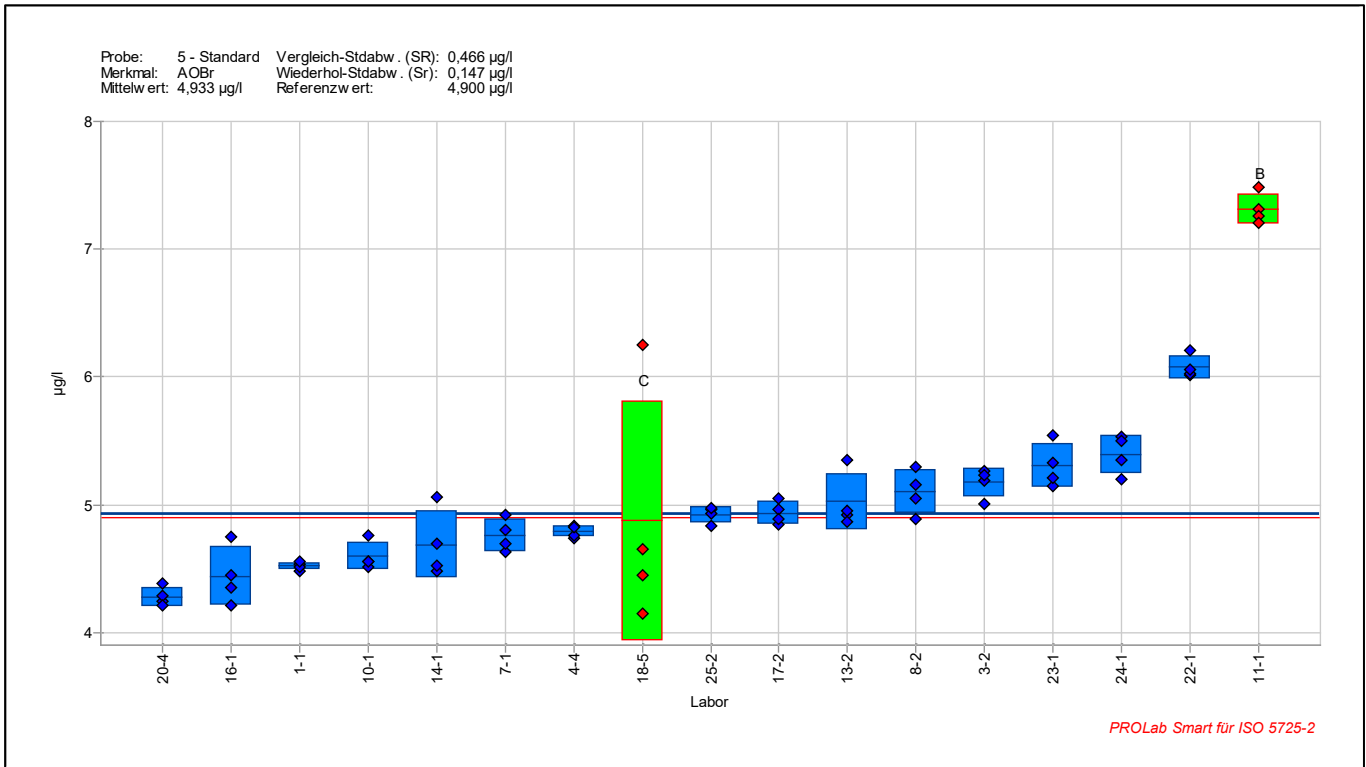


Bild 49: AOB<sub>r</sub> in Standardlösung, Probe 5, angesäuert

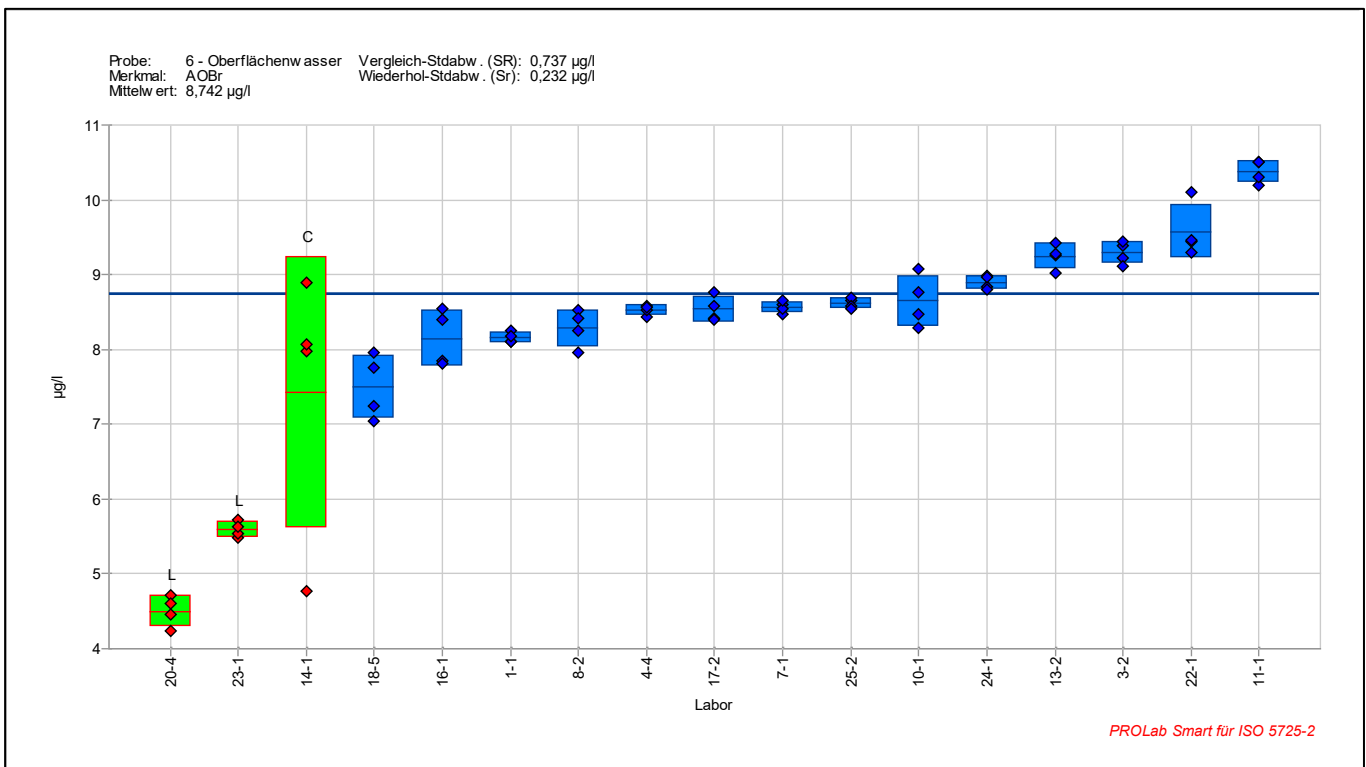


Bild 50: AOB<sub>r</sub> in Oberflächenwasser, Probe 6, angesäuert

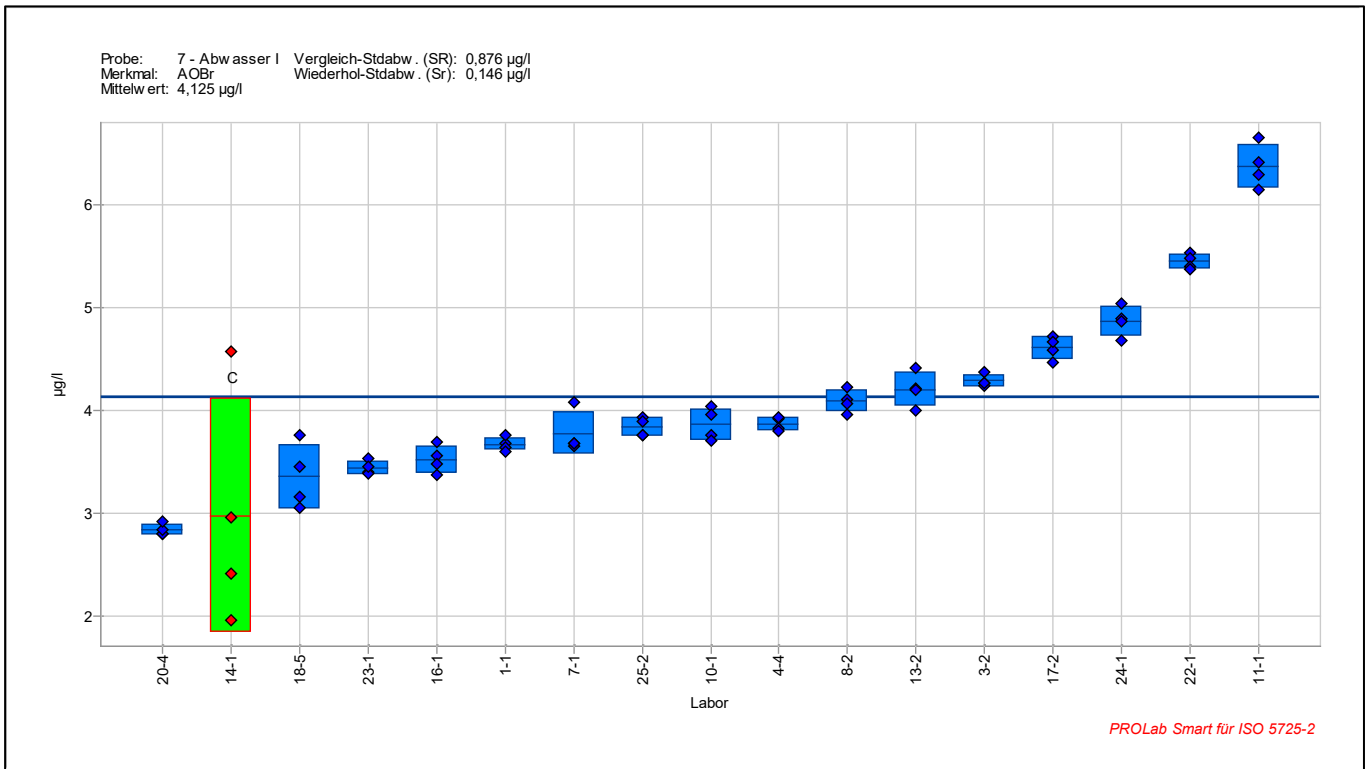


Bild 51: AOB<sub>r</sub> in Abwasser I, Probe 7, angesäuert

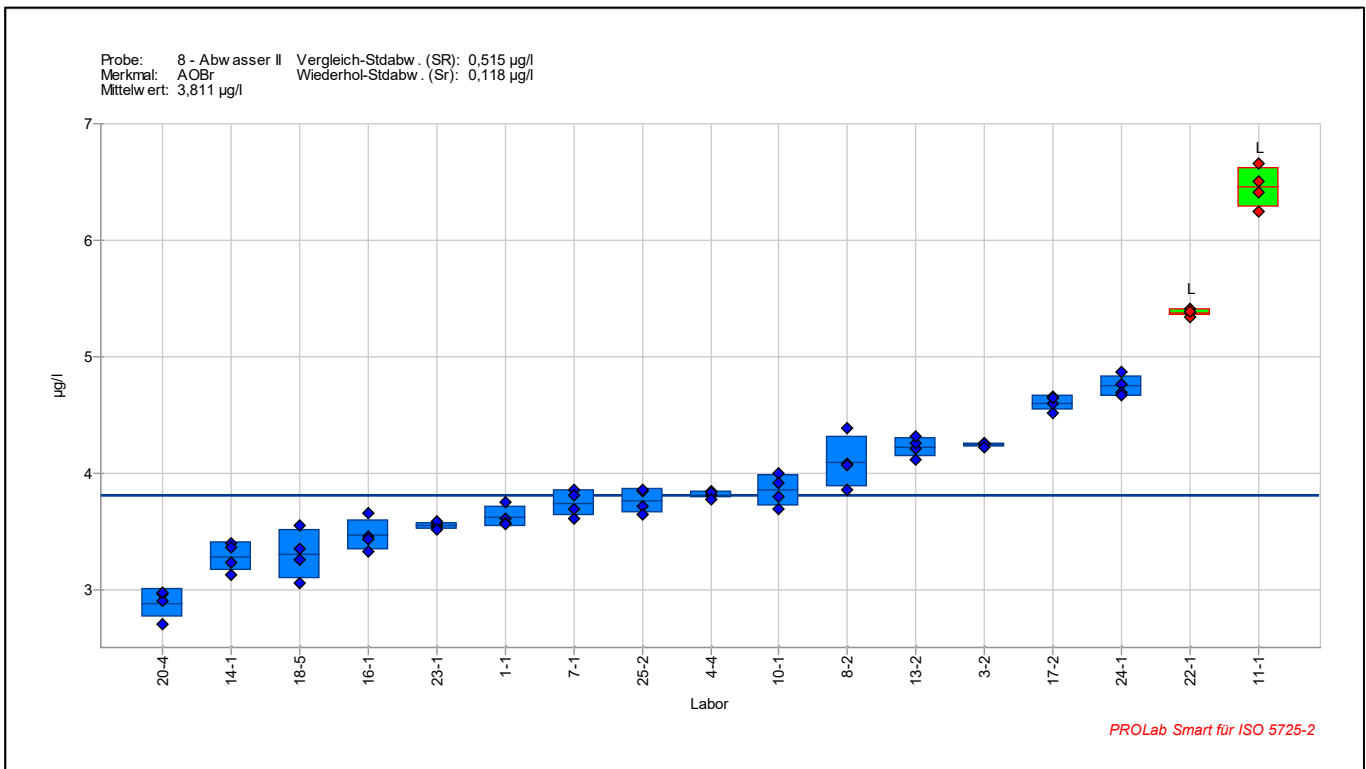


Bild 52: AOB<sub>r</sub> in Abwasser II, Probe 8, angesäuert

Proben 7 und 8 wurden mit derselben AOB<sub>r</sub>-Konzentration aufgestockt. Probe 7 wurde zusätzlich mit 20 mg/L Fluorid, 2000 mg/L Chlorid und 1 mg/L Iodid.

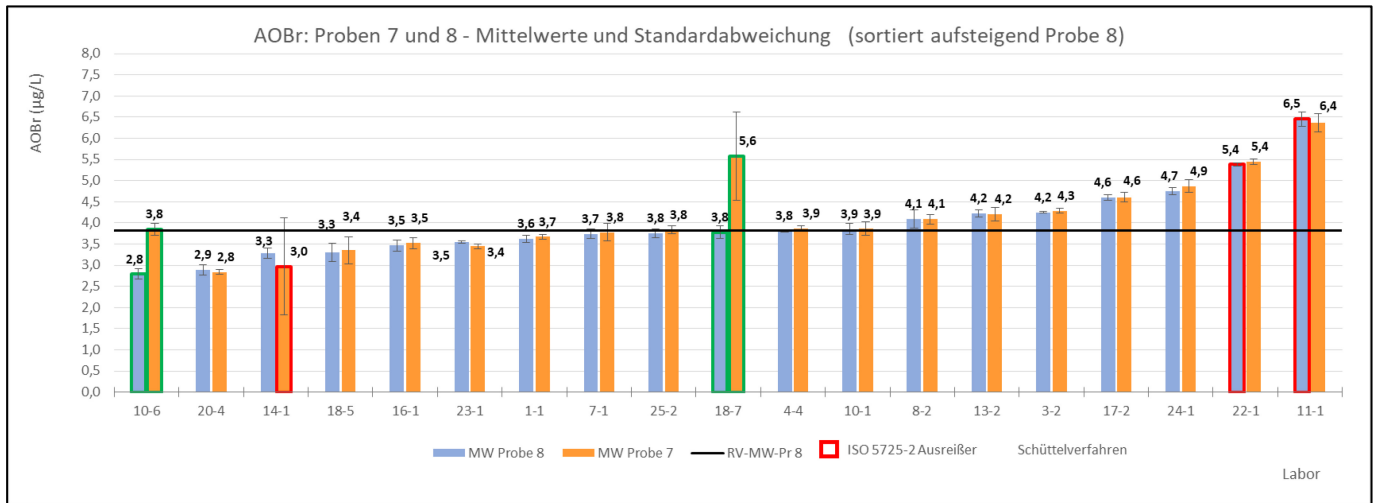


Bild 53: Vergleich der Proben 7 und 8 einschließlich Ausreißerlabore und Schüttelverfahren

Ein Vergleich der Abwasserprobe 7 mit 8 lässt auf dem geprüften Konzentrationsniveau bei Anwendung der Säulenmethode keinen signifikanten Einfluss des Chlorids auf den AOBr-Wert erkennen (Bild 53).

### 7.2.4.4 AOI

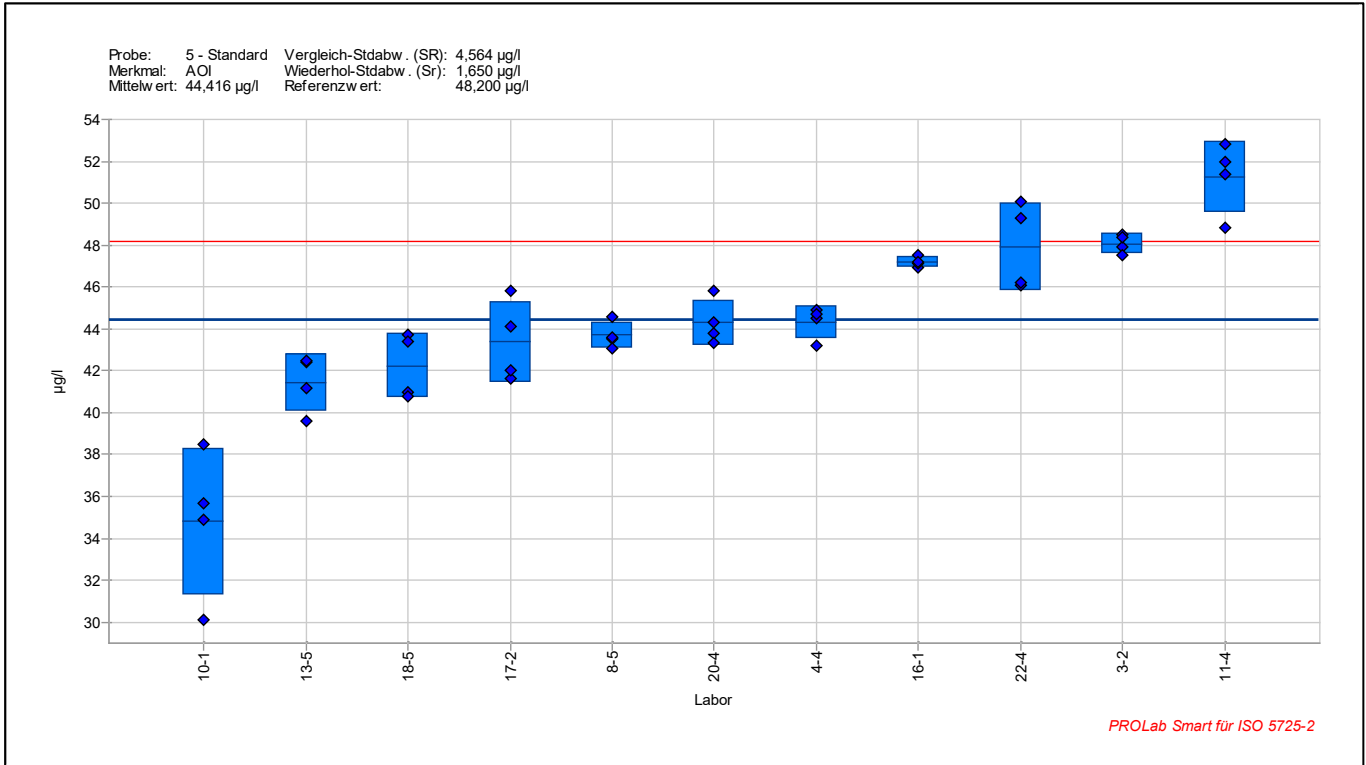


Bild 54: AOI in Standardlösung, Probe 5, angesäuert

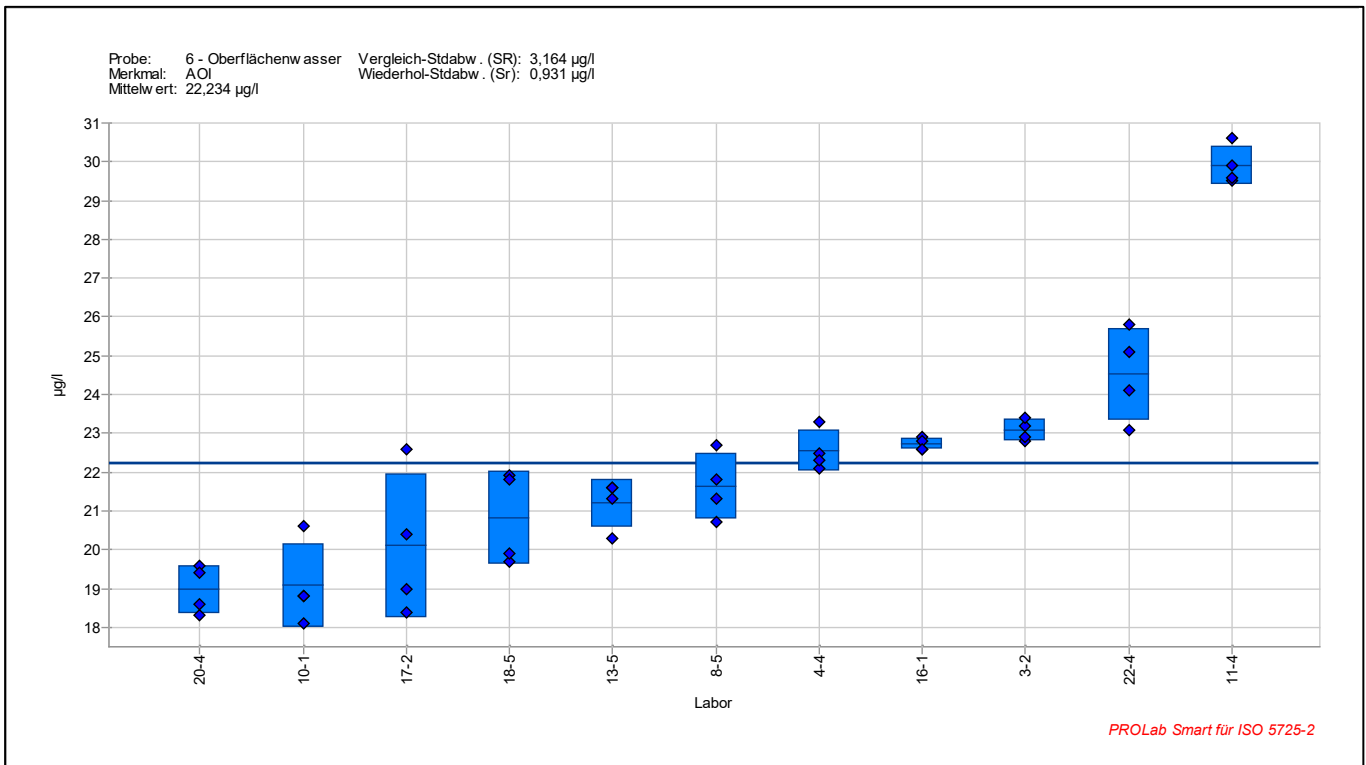


Bild 55: AOI in Oberflächenwasser, Probe 6, angesäuert

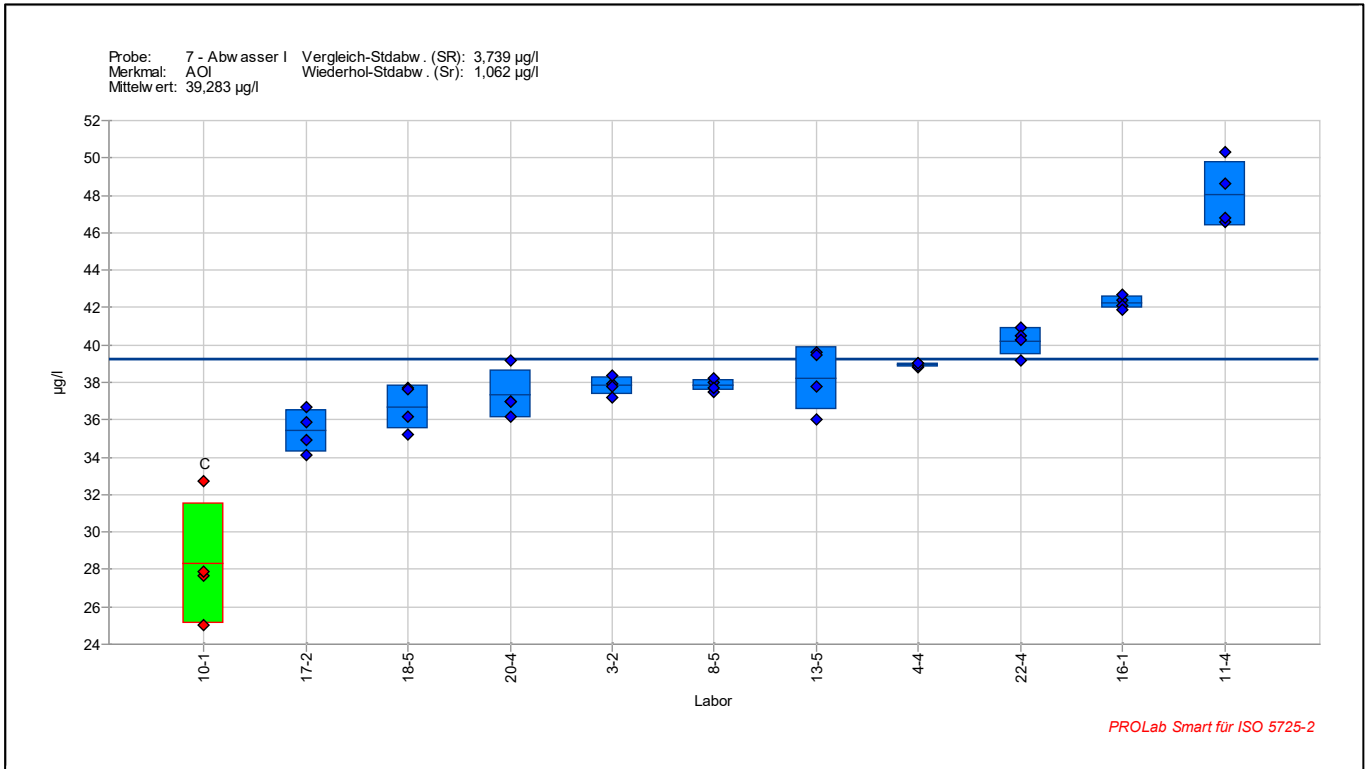


Bild 56: AOI in Abwasser I, Probe 7, angesäuert

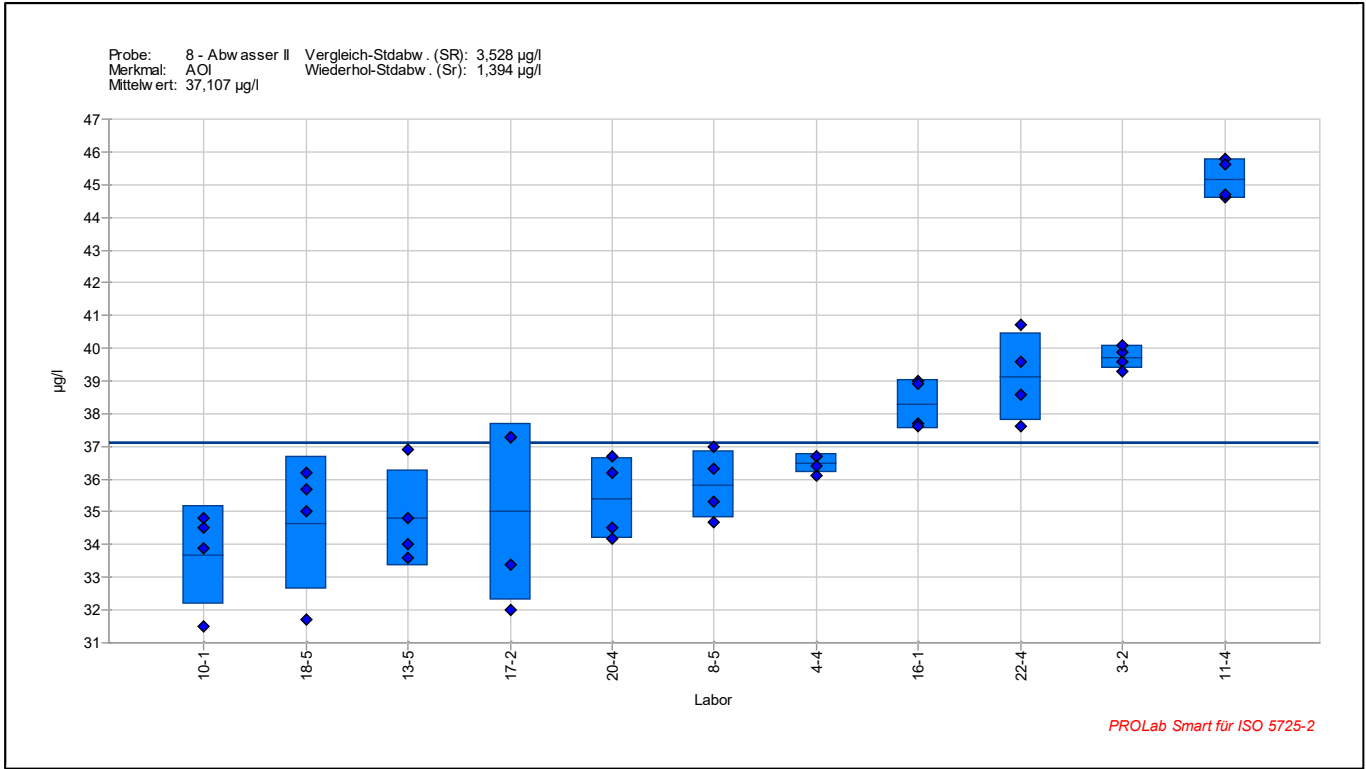


Bild 57: AOI in Abwasser II, Probe 8, angesäuert

Proben 7 und 8 wurden mit derselben AOI-Konzentration aufgestockt. Probe 7 zusätzlich mit 20 mg/L Fluorid, 2000 mg/L Chlorid und 1 mg/L Iodid.

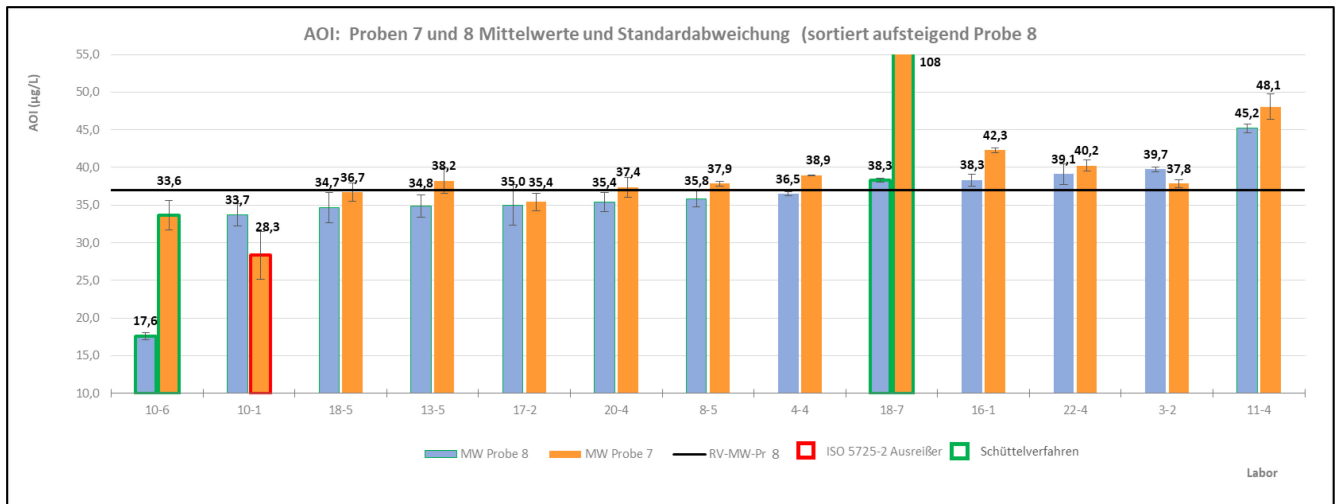


Bild 58: Vergleich der Proben 7 und 8 einschließlich Ausreißerlabore und Schüttelverfahren.

Ein Vergleich der Abwasserprobe 7 mit 8 lässt auf dem geprüften Konzentrationsniveau bei Anwendung der Säulenmethode keinen signifikanten Einfluss des Chlorids auf den AOI-Wert erkennen (Bild 57).

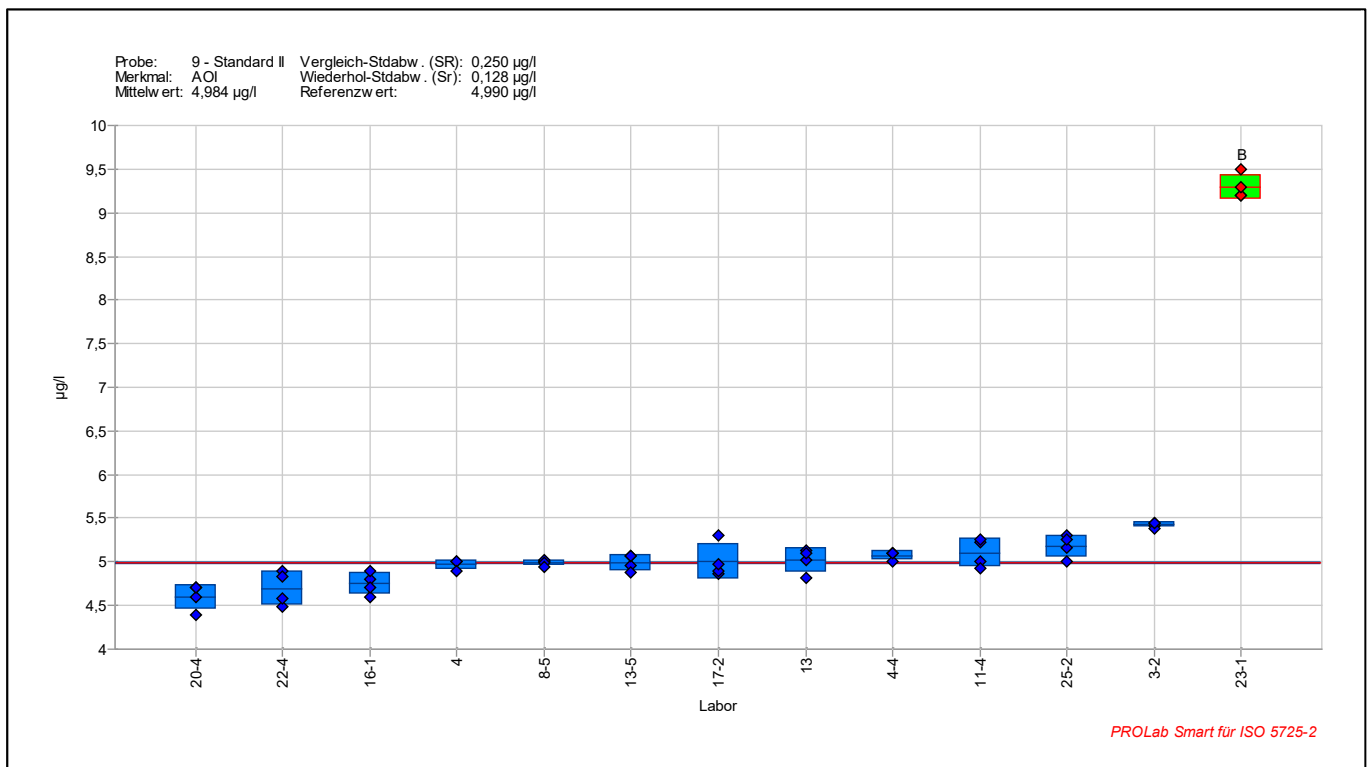


Bild 59: AOI in Standard II, Probe 9, angesäuert

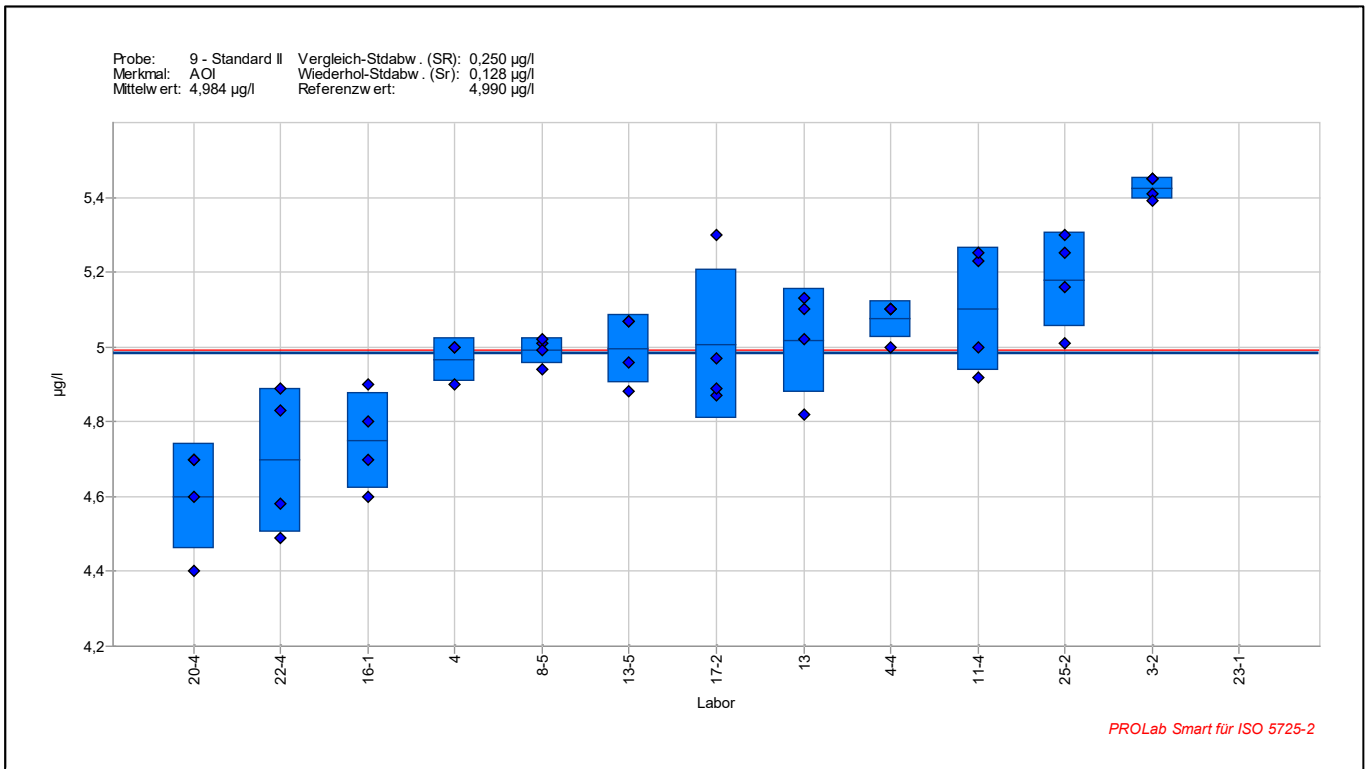


Bild 60: Ausschnitt von AOI in Standard II, Probe 9, angesäuert (geänderte Skalierung)

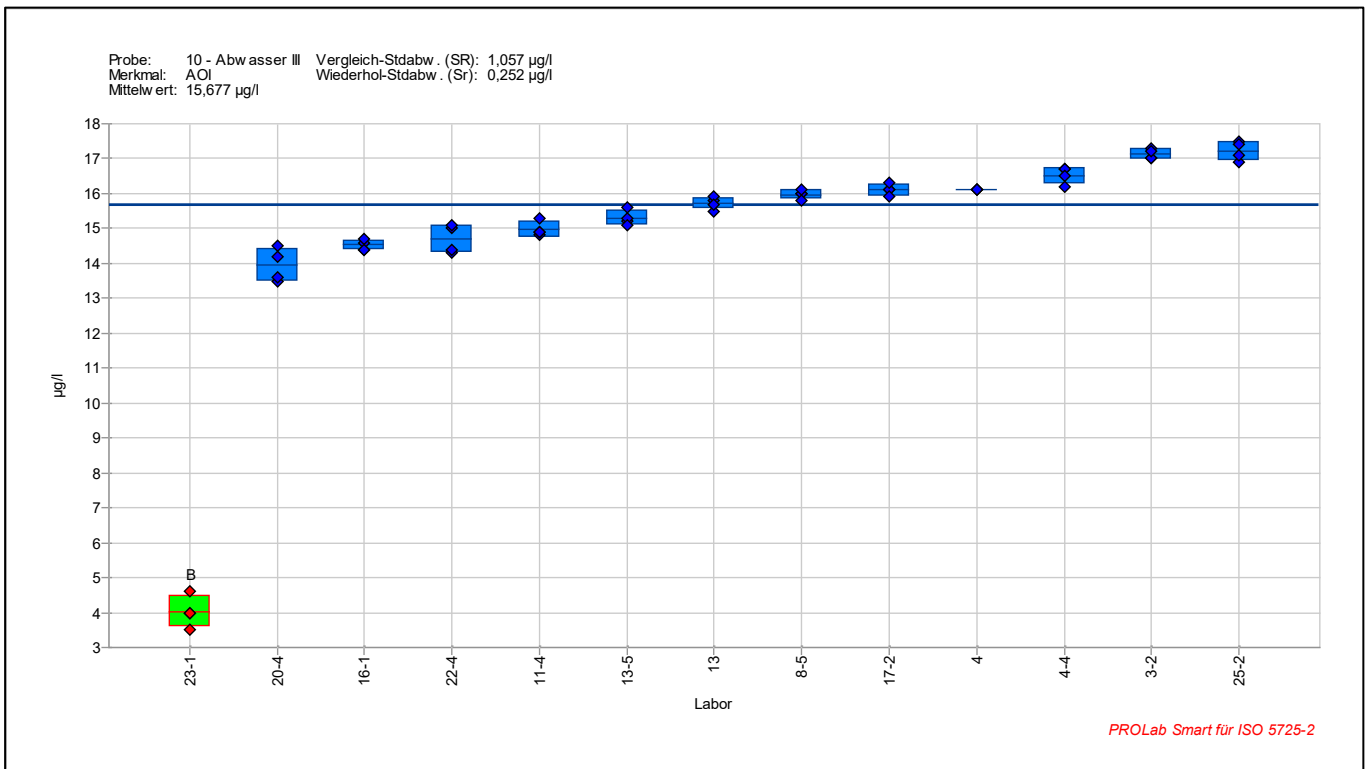


Bild 61: AOI in Abwasser III, Probe 10, angesäuert

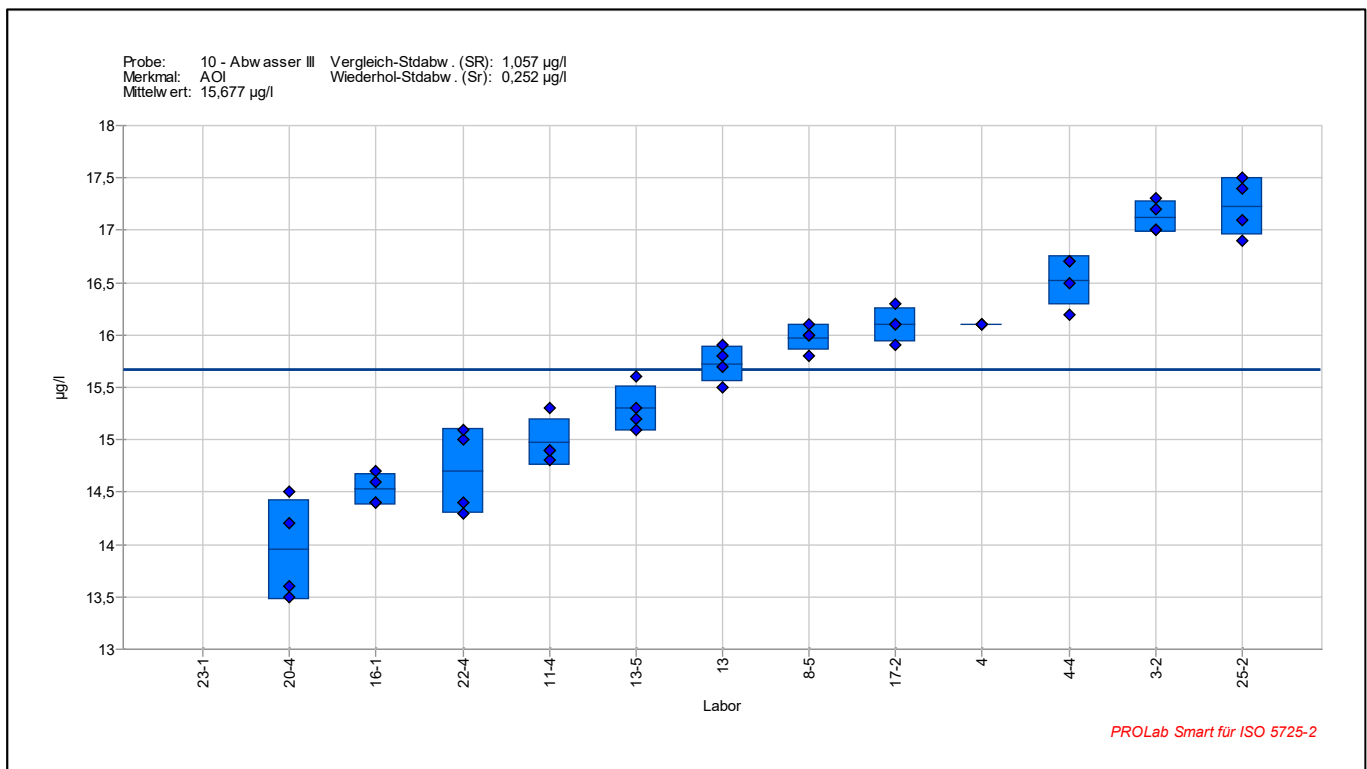


Bild 62: Ausschnitt von AOI in Abwasser III, Probe 10, angesäuert (geänderte Skalierung)

### 7.3 Vergleich der Ringversuchskenndaten DIN 38405-59 mit Ringversuchskenndaten anderer genormter DIN-Verfahren

Ein Vergleich mit anderen genormten Verfahren ist nicht möglich. Das AOX-Verfahren nach DIN EN ISO 9562 [1] ermöglicht keine spezifische Halogenbestimmung. Ergebnisse nach DIN 38407-42 [20] können auch nach Normierung der Einzelwerte auf Fluor aufgrund des geringeren Anwendungsbereichs nicht mit denen nach DIN 38409-59 verglichen werden.



# Anlage

## A.1 Ringversuchskorrespondenz

### A.1.1 Ankündigung des Ringversuchs

<p>Der DIN NA 119-01-03-01-12 AK „Ionenchromatographische Verfahren“ kündigt die Durchführung eines internationalen Validierungsringversuchs an.</p> <p><b>EDIN 38409-59 – Bestimmung von adsorbierbarem organisch gebundenem Fluor, Chlor, Brom und Iod (AOF, AOCl, AOBr, AOI) nach Verbrennung und ionenchromatographischer Messung (Combustion Ion Chromatography – CIC)</b></p> <p>Die Durchführung ist für Februar 2021 geplant.</p> <p>Die Teilnehmer erhalten eine Zusammenfassung der Ergebnisse. Alle laborbezogenen Daten und Ergebnisse werden vertraulich behandelt. Die Zusammenfassung der Ergebnisse erfolgt anonymisiert.</p> <p><u>Grundlage des Verfahrens:</u> Adsorption der in der Wasserprobe enthaltenen halogenorganischen Verbindungen an Aktivkohle. Verdrängen der anorganischen Halogenide durch Waschen der Aktivkohle mit einer wässrigen Nitrat-Lösung. Verbrennen der beladenen Kohle in einem Sauerstoffstrom. Absorption der Halogenwasserstoffe und nachfolgende ionenchromatographische Bestimmung der Halogenidionen.</p> <p>Die Adsorption erfolgt analog zu DIN EN ISO 9652 (AOX) mittels Säulenverfahren, Schüttelmethode oder Festphasenextraktion (SPE) mit anschließender Adsorption über das Säulenverfahren.</p> <p>Proben für die Bestimmung des AOF werden nicht angesäuert. Die Adsorption erfolgt unter unveränderten pH-Bedingungen. Das Waschen erfolgt</p>	<p>DIN NA 119-01-03-01-12 WG “Ion Chromatographic Methods” informs about an upcoming international Interlaboratory Validation Trial (ILT).</p> <p><b>EDIN 38409-59 - Determination of adsorbable organically bound fluorine, chlorine, bromine and iodine (AOF, AOCl, AOBr, AOI) after combustion and ion chromatographic quantification (Combustion Ion Chromatography - CIC).</b></p> <p>The ILT is scheduled for February 2021.</p> <p>Participants receive results report. All laboratory-related data and results are treated confidential, and results will be presented anonymised.</p> <p><b>Note: The primary goal of this ILT is to validate a German DIN method. However, provided that the results of the ILT meet the formal and statistical requirements, it is planned to propose a new ISO/TC 147 standard method. Hence the broad international participation of laboratories is highly appreciated.</b></p> <p><u>Brief description of the method</u> Organohalogen compounds dissolved in the water sample are adsorbed on activated carbon. Inorganic halides are washed off the adsorbent with an aqueous sodium nitrate solution. The loaded carbon is combusted in an oxygen stream. The hydrogen halides are trapped in an absorption solution, which is subsequently analysed using anion exchange ion chromatography.</p> <p>The adsorption is carried out analogously to EN ISO 9652 (AOX) by column procedure or shaking procedure, or solid-phase extraction (SPE) with subsequent adsorption applying the column procedure.</p> <p>For the determination of AOF, the samples are not acidified, and the sample-pH is kept un-</p>
--	---

<p>mit einer neutralen Nitrat-Waschlösung.</p> <p>Proben für die Bestimmung des AOCl, AOBr und AOI werden mit Salpetersäure auf einen pH-Wert &lt;2 eingestellt. Die Adsorption und das Waschen erfolgen im salpetersauren Milieu (entsprechend AOX-Bestimmung DIN EN ISO 9562).</p> <p>Hinweis: Teilnehmer für AOF, AOCl, AOBr und AOI erhalten 2 Probensets: a) nicht angesäuert (AOF) und b) angesäuert (AOCl, AOBr und AOI)</p> <p>Für die Bestimmung des AOF erfolgt die Verbrennung der beladenen Aktivkohle unter Zufuhr von Wasser (Hydropyrolyse). Das dadurch veränderte Volumen der Absorptionslösung wird für die Berechnung der Konzentration berücksichtigt (z. B. durch Ermittlung der Wiederfindung eines internen Standards). Die hydropyrolytische Verbrennung stört die Bestimmung des AOCl, AOBr und AOI nicht.</p> <p><u>Hinweis:</u> Das IC-System kann wahlweise für die Online-Kopplung mit der Verbrennungsapparatur oder für den Offline-Betrieb eingesetzt werden. Für spurenanalytische Untersuchungszwecke und zur Reduzierung von Kontaminationsrisiken, empfiehlt es sich, im geschlossenen System zu arbeiten und die Verbrennungsapparatur mittels Inline-Injektions-schleife für die Direktinjektion in den IC zu koppeln.</p> <p><u>Teilnahmevoraussetzung:</u> Laboratorien mit geeigneten Gerätschaften und analytischer Erfahrung bei der Bestimmung von AOX und AOF, AOCl, AOBr, AOI können an dem Ringversuch teilnehmen.</p> <p><b>Die Teilnahme ist unter folgenden Voraussetzungen kostenlos:</b></p> <p><b>Die Adsorption erfolgt mittels Säulenverfahren. Schüttelmethode - oder Festphasenextraktion (SPE) dürfen zusätzlich auf freiwilliger Basis eingesetzt werden.</b></p> <p><b>Der Teilnehmer muss sicherstellen, dass die in der Analysenvorschrift beschriebenen Anforderungen eingehalten werden.</b></p> <p><b>Modifikationen der Konzentrationen z. B. Verwendung alternativer Reagenzien, Säuren oder</b></p>	<p>changed for the adsorption step. The washing step is carried out with a neutral nitrate washing solution.</p> <p>Samples for the determination of AOCl, AOBr and AOI are adjusted to a pH&lt;2 with nitric acid. The adsorption and the washing step are carried out using a nitric acid solution according to EN ISO 9562 or ISO 9562.</p> <p>Note: Participants for AOF, AOCl, AOBr and AOI get 2 sample sets: a) not acidified (AOF) and b) acidified ( AOCl, AOBr und AOI)</p> <p>For the determination of AOF, water is supplied during the combustion (hydropyrolysis) of the loaded activated carbon. Changes of the absorption-solution-volume are accounted for in the calculations (e.g., by determining the recovery of an internal standard). Hydropyrolytic combustion does not interfere with the determination of AOCl, AOBr, and AOI.</p> <p><u>Note:</u> The IC system can directly be coupled to the combustion apparatus or be used for an offline determination of the absorption solution. In order to reduce the risk of contamination, and to facilitate trace analytical determinations, it is recommended to work in a closed system, thus directly coupling the combustion device and the ion chromatograph.</p> <p><u>Participation conditions / requirements:</u> Laboratories with suitable instrumentation and analytical experience in the determination of AOX and AOF, AOCl, AOBr, AOI can participate in the interlaboratory trial.</p> <p><b>Participation is at no charge under the following conditions:</b></p> <p><b>The adsorption is carried out using the column method. The use of the shaking method or solid phase extraction (SPE) may also be applied additionally on a voluntary basis.</b></p> <p><b>The participant must follow the requirements and procedures defined in the test protocol.</b></p>
---	--

<p><b>Gemische usw. sind nicht zulässig.</b></p> <p><u>Untersuchungsumfang</u> Im Ringversuch werden 4 Proben verteilt. Je Probe sind 4 unabhängige Wiederholbestimmungen durchzuführen und 4 Ergebnisse zu berichten.</p> <p>Die Konzentrationen der Ringversuchsproben werden zwischen 1 µg/L und 100 µg/L AOF, AOCl, AOBr, AOI liegen.</p> <p><u>Durchführungszeitraum:</u> Probenversand: 16.02.2021. Ergebnisbericht: 07.03.2021.</p> <p>Den Verfahrensentwurf erhalten Sie nach Anmeldung.</p> <p>Weitere Informationen (z.B. Ergebnisberichtsformular) werden mit den Ringversuchsproben versandt.</p> <p>Interessierte Laboratorien können sich <i>aqs Baden-Württemberg</i> unter "info@aqsbw.de" anmelden. Die Beantwortung des angehängten Fragebogens ist erforderlich.</p> <p>Die Organisatoren behalten sich das Recht vor, die Teilnehmerzahl zu begrenzen.</p> <p><b>Anmeldeschluss:</b> 03.12.2020.</p> <p><u>Hinweis:</u> Über diesen Ringversuch wird von verschiedenen Stellen, z. B. seitens DIN, ISO oder Geräteherstellern, informiert. Weshalb Sie möglicherweise wiederholt Informationen hierzu erhalten.</p> <p><b>Wie sie wissen, verbreitet sich das Covid19-Virus weltweit. Da wir nicht wissen, wie die Situation im Februar 2021 sein wird, kann sich der geplante Termin für den Start des Ringversuchs verschieben. Wenn Sie sich zur Teilnahme am Ringversuch entscheiden sollten, werden Sie aktualisierte Informationen zeitnah erhalten. Wir bitten um Verständnis.</b></p>	<p><b>Any modification, e.g., of reagent concentrations or application of alternative reagents, acids or mixtures etc. is not permitted.</b></p> <p><u>Experimental</u> 4 interlaboratory test samples are distributed. Per sample 4 independent replicate determinations have to be performed and 4 results to be reported.</p> <p>The ILT sample concentrations will range from 1 µg/L to 100 µg/L AOF, AOCl, AOBr, AOI.</p> <p><u>Date of execution:</u> Sample dispatch: 16.02.2021. Results reporting deadline: 07.03.2021.</p> <p>You will receive the draft method after registration.</p> <p>Additional information (e.g., presentation of results form) will be distributed with the ILT samples.</p> <p>Interested laboratories can register at <i>aqs Baden-Württemberg</i> using the following: "info@aqsbw.de". It is necessary to answer the attached questionnaire.</p> <p>The organisers reserve the right to limit the number of participants.</p> <p><b>Dead-line for registration:</b> 03.12.2020.</p> <p><u>Note:</u> Information about this ILT takes place through various bodies, e.g., from DIN, ISO, or manufacturers. That is why you might receive repeated information about this project.</p> <p><b>As you know, the Covid19-Virus spreads worldwide. Since we do not know what the situation will be like in February 2021, the date for the planned start of the proficiency test can be postponed. If you decide to participate in the interlab trial, you will receive updated information promptly. We ask for your understanding.</b></p>
---	--

## A.1.2 Fragebogen, mit der Ausschreibung zur Beantwortung verteilt.

Lab Code	Adsorption procedure Teilnahme mit Säulenverfahren / Participation with Column procedure Zutreffendes ankreuzen / X all that apply.				Adsorption procedure Teilnahme mit Schüttelverfahren / Participation with Shaking procedure Zutreffendes ankreuzen / X all that apply.				Adsorption procedure Teilnahme mit SPE Verfahren / Participation with SPE procedure Zutreffendes ankreuzen / X all that apply.				Berichtsbestimmungs- grenze (BBG) Säulenverfahren / Reporting Limit (RL) Column procedure (µg/l)				Berichtsbestimmungs- grenze (BBG) Schüttelverfahren / Reporting Limit (RL) Shaking procedure (µg/l)				Berichtsbestimmungs- grenze (BBG) SPE Verfahren / Reporting Limit (RL) SPE procedure (µg/l)				CIC-System Geräte-Hersteller / Instrument manufacturer Geräte-details und Typangabe Instrument details and type		Seit wann betreiben Sie CIC Analytik in Wasser? / When did you start with CIC analyses in water samples? mm.yyyy				Wieviele Wasserproben analysieren Sie im Jahr mit der CIC? How many water samples do you analyse per year with CIC?									
	ADF	ADCI	AOBr	AOI	ADF	ADCI	AOBr	AOI	ADF	ADCI	AOBr	AOI	ADF	ADCI	AOBr	AOI	ADF	ADCI	AOBr	AOI	ADF	ADCI	AOBr	AOI	Inline-Kopplung Ofen - IC / Inline-coupling oven - IC CIC-Hersteller / Modell / CIC-Manufacturer/Type:		Offline-Betrieb Ofen - IC / Offline operation oven - IC CIC-Hersteller / Modell / CIC-Manufacturer/Type:		ADF	ADCI	AOBr	AOI	ADF	ADCI	AOBr	AOI				
0																																								

Bild A.1: Fragebogen für Zulassung zum Validierungsringversuch

## A.1.3 Bestätigung der Teilnahme

-----Original-Nachricht-----

Betreff: Ringversuch / Interlab Trial EDIN 38409-59 - CIC

Datum: 2020-12-17T18:38:00+0100

Von:

An:

Sehr geehrte Damen und Herren,

DIN NA 119-01-03-01-12 AK „Ionenchromatographische Verfahren“ hat auf seiner Sitzung am 17.12.2020 Beschlüsse zur Zulassung von Laboratorien zum Validierungsringversuch gefasst. Die Teilnahmebestätigung sowie den Normentwurf finden Sie angehängt.

Bitte beachten Sie die erforderlichen Änderungen für die deutschsprachige Ausgabe des Normentwurfs in A.5.3, B.5.3, C.5.3 und D.5.3 im Anhang *Wichtige Informationen* ....

Eine Registrierung ist erforderlich. Bitte senden Sie den ausgefüllten Excel-File (*Anmeldung*) sobald als möglich jedoch spätestens bis zum **25.01.2021** an die aqs Baden-Württemberg.

Bitte betätigen Sie den Eingang dieser Email.

Vielen Dank.

Ladies and Gentlemen

DIN NA 119-01-03-01-12 AK „Ionenchromatographische Verfahren“/IC Methods decided on the approval of laboratories for participation in the Interlab Trial at its meeting on December 17, 2020. You will find the confirmation of participation as well as the Draft DIN Method attached.

Registration is required. Please send the completed Excel file (Attachment: \_\_\_*Registration*) to aqs Baden-Wurttemberg as soon as possible but not later than **January 25, 2021**.

Please confirm the receipt of this email.

Thank you very much.

Mit freundlichen Grüßen

Kind regards

(Obmann /Convenor DIN NA 119-01-03-01-12 AK „Ionenchromatographische Verfahren“ / IC Methods)

## Anhang der Email vom 17.12.2020 Wichtige Information für die Teilnehmer aus dem deutschsprachigen Raum

### Wichtige Information für die Teilnehmer aus dem deutschsprachigen Raum zum Methodvalidierungs-Ringversuch EDIN 38409-59 AOF, AOCI, AOBr, AOI mittels CIC

Note for all users of the English version of EDIN 38409-59:

no need to consider the following wording as it is already inserted in the EN version!

Bitte ergänzen Sie den Text in Anhang A.5.3 wie folgt

#### A.5.3 AOF-Kontrolllösungen für die Prüfung über das Gesamtverfahren nach Abschnitt 11

In fünf 1000-ml-Messkolben z.B. 5ml, 10ml, 25ml, 50ml, 100ml der Arbeitslösung (A.5.2.2) pipettieren, 5 ml Nitratstammlösung (7.4.2.1) zugeben und mit Wasser (7.2) jeweils bis zur Marke auffüllen.

Die AOF-Massenkonzentrationen dieser Lösungen betragen 5 µg/L, 10 µg/L, 25 µg/L, 50 µg/L und 100 µg/L.

Die Konzentrationen dieser Lösungen sollten so gewählt werden, dass der gesamte Arbeitsbereich abgedeckt wird.

Die Kontrolllösungen vor Gebrauch frisch ansetzen.

Bitte ergänzen Sie die Texte in Anhängen B.5.3, C.5.3 und D.5.3 jeweils entsprechend wie folgt

#### B.5.3 bzw. C.5.3 bzw. D.5.3 AOF-Kontrolllösungen für die Prüfung über das Gesamtverfahren nach Abschnitt 11

In fünf 1000-ml-Messkolben z.B. 5ml, 10ml, 25ml, 50ml, 100ml der Arbeitslösung (A.5.2.2) pipettieren, 5 ml salpetersaure Nitratstammlösung (7.4.2.3) zugeben und mit Wasser (7.2) jeweils bis zur Marke auffüllen.

Die AOCI- bzw. AOBr- bzw. AOI-Massenkonzentrationen dieser Lösungen betragen 5 µg/L, 10 µg/L, 25 µg/L, 50 µg/L und 100 µg/L.

Die Konzentrationen dieser Lösungen sollten so gewählt werden, dass der gesamte Arbeitsbereich abgedeckt wird.

Die Kontrolllösungen vor Gebrauch frisch ansetzen.

## A.1.4 Anmeldeformular für die Teilnahme am Ringversuch


<b>Validierungsringversuch zur E DIN 38409-59:2020</b>		
<b>Validation interlaboratory test for E DIN 38409-59:2020</b>		
<b>Verbindliche Anmeldung / Binding registration</b>		
Wir möchten am o.g. Ringversuch teilnehmen. Wir werden die Proben strikt nach dem Normentwurf vierfach analysieren. We would like to take part in the above mentioned round robin test. We will analyse the samples fourfold strictly according to the draft standard.		
<b>Adresse für Kommunikation / address for communication:</b>		
Laburname / lab name		
Straße / street		
PLZ / postal code		
Ort / City		
Land / Country		
Kontaktperson / contact person		
Telefon / phone		
E-Mail		
<b>Lieferadresse für Pakete / delivery address for parcels:</b>		
Laburname / lab name		
Straße / street		
PLZ / postal code		
Ort / City		
Land / Country		
Telefonnummer für Kurierdienst / phone number for courier service		
Wir benötigen Probensätze für folgende Bestimmungen / we need sample sets for the following determinations:		
<input type="checkbox"/> AOF	<input type="checkbox"/>	AOCI, AOBr, AOI
Bemerkungen/Remarks:		
Mit der Übersendung dieser Datei akzeptieren wir die Datenschutzerklärung der AQS Baden-Württemberg By sending this file we accept the data protection declaration of AQS Baden-Württemberg <a href="#">Datenschutzerklärung / data protection declaration</a>		

Bild A.2: Anmeldeformular für den Validierungsringversuch

## A.1.5 Verschiebung des Ringversuchsstarts

-----Original-Nachricht-----

Betreff: AW: Ringversuch / Interlab Trial EDIN 38409-59 - CIC  
Datum: 2021-01-18T18:25:18+0100  
Von:  
An:

Liebe Kolleginnen und Kollegen,  
aufgrund der aktuellen Maßnahmen zur Eindämmung der Covid-19 Pandemie in Deutschland muss der Beginn des Ringversuchs leider verschoben werden. Vorbehaltlich der weiteren Entwicklung ist der Versand der Ringversuchsproben für den 17. oder 18. März geplant.  
Vielen Dank für Ihr Verständnis.

Ladies and Gentlemen

Due to the current measures to stem the Covid-19 pandemic in Germany, the start of the ILT unfortunately needs to be postponed. Subject to further developments, the dispatch of the ILT samples is planned now for March 17th or 18th. Thank you for your understanding.

Mit freundlichen Grüßen

Kind regards

(Obmann /Convenor DIN NA 119-01-03-01-12 AK „Ionenchromatographische Verfahren“ / IC Methods)

## A.1.6 Bekanntgabe des neuen Ringversuchsbeginns

-----Original-Nachricht-----

Betreff: Start Ringversuch / Start Interlab Trial EDIN 38409-59 - CIC  
Datum: 2021-03-04 12:46:00+0100  
Von:  
An:

Sehr geehrte Damen und Herren,  
ich freue mich Ihnen mitteilen zu können, dass der Versand der Ringversuchsproben am **17.03.2021** durch die AQS Baden-Württemberg erfolgt - alle weiteren Informationen zum Ringversuch erhalten Sie von dort.

Bitte stellen Sie sicher, dass die von Ihnen mitgeteilte Postanschrift mit Ihrer Laboradresse übereinstimmt, um eine zuverlässige Zustellung der Proben zu erlauben; ggf. wäre eine Aktualisierung der AQS Baden-Württemberg mitzuteilen: [info@agsbw.de](mailto:info@agsbw.de). Sie sollten die Proben in der Regel am Folgetag erhalten.

Sie erhalten je Probe eine 1 Liter Braunglas-Schliffflasche. Der Probensatz für die Bestimmung von AOCl, AOBr und AOI ist mit HNO<sub>3</sub> angesäuert. Aggressiv

Bitte beachten Sie: Für die statistische Auswertung nach ISO 5725-2 [iii] benötigen wir je Parameter und Probe alle vier Einzelwerte der Wiederholbestimmungen.

Bitte beachten Sie den Termin für die Ergebnisberichterstattung: **09. April 2021**.

Ihrer Kommentare zum Normentwurf sind willkommen.

Ich bedanke mich für Ihre Bereitschaft zur Ringversuchsteilnahme und wünsche Ihnen eine erfolgreiche Teilnahme.

Bitte beachten Sie: Da wir nicht wissen, wie die Covid19-Situation im März 2021 entwickelt, kann sich der geplante Termin für den Start des Ringversuchs verschieben. Falls erforderlich, werden Sie aktualisierte Informationen zeitnah erhalten. Wir bitten um Verständnis.

Ladies and Gentlemen

I am pleased to inform you that the ILT samples will be sent by AQS Baden-Wurttemberg on **March 17, 2021** - you will receive any further information on the ILT from there.

Please ensure that the postal address you already provided is identical to your laboratory address in order to allow reliable delivery of the samples without delay; if necessary, AQS Baden-Wurttemberg should be informed of an update.

You may expect the delivery of the samples on the following day (exceptions may arise for overseas deliveries). Please check the customs and import regulations that apply to you in due time. If necessary, please give a note to AQS Baden-Wurttemberg: [info@agsbw.de](mailto:info@agsbw.de).

You will receive a 1-litre-amber-groundglass-bottle per sample. The sample set for the determination of AOCl, AOBr and AOI is acidified with HNO<sub>3</sub>.

Please consider: for the statistical evaluation according to ISO 5725-2, the report of all four individual values of the replicates is required for each parameter and sample.

Your comments on the draft standard are welcome.

Please consider: results reporting deadline is **April 09, 2021**.

I thank you for your willingness to participate in the ILT and wishing you a successful participation.

Please consider: since we do not know what the Covid19 situation will be like in March 2021, the date for the planned start of the ILT can be postponed. You will receive updated information promptly, if necessary. We ask for your understanding.

Mit freundlichen Grüßen  
Kind regards

(Obmann /Convenor DIN NA 119-01-03-01-12 AK      Leiter / Head of AQS Baden Württemberg  
„Ionenchromatographische Verfahren“ / IC Methods)

## A.1.7 Bekanntgabe Probenversand

**Von:** info aqsbw

**Gesendet:** Mittwoch, 17. März 2021 16:49

**An:**

**Betreff:** Methodvalidierungsringversuch CIC / method validation ILT CIC

Sehr geehrte Damen und Herren,

wir haben heute die Proben zum Validierungsringversuch für EDIN 38409-59

zur Bestimmung von adsorbierbaren Halogenen mittels CIC an Sie versandt.

Sie sollten die Proben morgen erhalten.

Der Versand erfolgte mit GO!Express ( [www.general-overnight.com](http://www.general-overnight.com)). Ihre Sendungsnummer ist 1607330985.

In der Anlage senden wir Ihnen einen Excel-File, den Sie bitte zur Ergebnisabgabe benutzen. Wenn Sie mehrere Techniken verwenden, senden Sie bitte mehrere Kopien dieses Files zurück.

Bitte beachten Sie die Angaben im Blatt '1\_Information for the execution'.

Bitte überprüfen Sie die Daten im Blatt '2\_General information'. Dort tragen Sie bitte

auch das Datum des Probenerhalts und das Datum der Analyse ein. Hier gibt es

auch die Möglichkeit für allgemeine Kommentare.

In Blatt '3\_Additional information' tragen Sie bitte nur für die Technik, mit der Sie die in diesem File angegebenen Daten ermittelt haben, die Details ein.

In den Blättern 4-11 geben Sie bitte für alle analysierten Proben die Ergebnisse

der Vierfachbestimmung mit 3 signifikanten Ziffern ein.

Bitte geben Sie unbedingt alle vier Messwerte und auch die Messergebnisse

für die anorganischen Halogenide an.

Wenn Sie die Proben mit mehreren Techniken analysiert haben, machen Sie

bitte eine Kopie des Files und ergänzen den Filenamen mit einer

aussagekräftigen Ergänzung.

Die Ergebnisabgabe sollte bis spätestens 9. April 2021 erfolgen.

Herzlichen Dank für Ihre Unterstützung

Mit freundlichen Grüßen

|

Ringversuchskoordinator

Dear Sir or Madam,

Today we have sent out the samples for the method validation interlaboratory

trial for Draft DIN 38409-59, Determination of adsorbable halogenes using CIC

in water.

GO!Express was chosen as courier service ([www.general-overnight.com](http://www.general-overnight.com)). Your shipment number is 1607330985.

Enclosed you will find an EXCEL file for reporting the results. If possible, please do not rename the file.

Please take note of the information given in sheet '1\_Information for the execution'.

Please check the data in sheet '2\_General information'. Here you are asked to report the

day of sample receipt and the date of analysis. You may also add general

remarks.

In sheet '3\_Additional information' please give details of your method, but only for the technique used to measure the data reported in this file.

In sheets 4 to 11 we would like to ask you to report the results of the fourfold measurement with three significant digits. Please report all four results as well as the used technique and finally remarks, if necessary.

Please also report the measurement results for inorganic halides.

If you analysed the samples with more than one technique, please use a copy

of this file and add a meaningful extension to the file name.

The deadline for reporting the results is 9 April 2021.

Thank you very much for your co-operation.

Best regards

|

ILT coordinator



## A.1.8 Probenbegleitschreiben




 <p><b>Universität Stuttgart</b></p> <p>Universität Stuttgart - ISWA - Bandtäle 2 - 70569 Stuttgart AQS Baden-Württemberg</p> <p>An alle Teilnehmer des Methodenvalidierungs-Ringversuchs zur EDIN 38409-59 - AOF, AOCL, AOBR und AOI mit CIC</p> <p>To all participants of the validation interlaboratory trial for EDIN 38409-59 - AOF, AOCL, AOBR and AOI with CIC</p>	<p><b>Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft</b></p> <p><b>AQS Baden-Württemberg</b></p> <p><b>Ansprechpartner/in</b> Dr. Michael Koch</p> <p><b>Kontakt</b> Bandtäle 2 70569 Stuttgart T 0711 685-65446 F 0711 685-53769 info@aqbw.de www.aqbw.de</p>
	12.03.2021
<p><b>Informationen zu den Proben / information on the samples</b></p> <p>Sehr geehrte Damen und Herren, / Dear Madam or Sir,</p> <p>im Auftrag des Normungsarbeitskreises DIN NA 119-01-03-01-12 AK „Ionenchromatographische Verfahren“ möchten wir uns nochmals herzlich dafür bedanken, dass Sie an diesem Ringversuch teilnehmen.</p> <p>Sie erhalten anbei die Proben zum o.g. Validierungs-Ringversuch. Sofern Sie sich für AOF und für AOCL, AOBR, AOI angemeldet haben, erhalten Sie zwei Probensätze (angesäuert und nicht angesäuert).</p> <p>Wenn Sie sich nur AOF angemeldet haben, erhalten Sie nur die nicht angesäuerten Proben. Diejenigen, die sich nur für AOCL, AOBR und AOI angemeldet haben, erhalten nur die angesäuerten Proben.</p> <p>Für Anweisungen zur Durchführung der Analytik verweisen wir auf den individuellen Excel-File, den Sie per E-Mail von uns erhalten.</p> <p>Besonders wichtig ist, dass Sie sich zum einen bei der Durchführung der Analytik streng an die Vorgaben der Norm halten und zum andern alle Bestimmungen vierfach durchführen und alle vier Ergebnisse dann auch berichten.</p> <p>On behalf of the German standardisation committee DIN NA 119-01-03-01-12 AK „IC Methods“, we would like to thank you once again for participating in this interlaboratory comparison.</p> <p>Please find enclosed the samples for the above-mentioned validation interlaboratory trial. If you have registered for AOF and for AOCL, AOBR, AOI, you will receive two sets of samples (acidified and non-acidified). If you have registered for AOF only, you will receive only the non-acidified samples. Participants registered for AOCL, AOBR and AOI only will receive the acidified samples.</p> <p>For instructions on how to perform the analysis, please refer to the individual Excel file that you will receive from us by email.</p> <p>It is particularly important that you strictly adhere to the specifications of the standard when carrying out the analysis and that you carry out all determinations in quadruplicate and then also report all four results.</p> <p>Mit freundlichen Grüßen / Best regards</p>	<p><b>Bank</b> Baden-Württembergische Bank Stuttgart - BW-Bank</p> <p><b>IBAN</b> DE51 6005 0101 7871 5216 87</p> <p><b>SWIFT/BIC</b> SOLADE3300</p> <p><b>Umsatzsteuer-MNr.</b> DE147794196</p>
	
Seite 1 von 1	

Bild A.3: Probenbegleitschreiben

## A.1.9 Erinnerung Ergebnisbericht

--Original-Nachricht-----

Betreff: Ringversuch / Interlab Trial EDIN 38409-59 - CIC

Datum: 2021-03-31T16:30:26+0200

Sehr geehrte Damen und Herren,  
der Ringversuch ist in die Osterzeit eingebettet. Ich hoffe Sie können den Ergebnisberichtstermin 09. April trotzdem einhalten.  
Meine Bitte: beantworten sie mit dem Ergebnisbericht bitte alle Fragen des Sheets „3\_Additional information“. Ihre Antworten dazu sind für die Methodenentwickler von größtem Interesse.

Vielen Dank, eine erholsame Osterzeit und bleiben Sie Covid-frei

Ladies and Gentlemen  
The ILT is embedded in the Easter time. I'm hoping you can meet the April 9th results reporting deadline anyway.  
My request: please answer to all questions of the sheet "3\_Additional information" with the result report. Your answers are of great interest to the method developers. Thank you and have a relaxing Easter time

Stay Covid-free!

Mit freundlichen Grüßen

Kind regards

(Obmann /Convenor DIN NA 119-01-03-01-12 AK

„Ionenchromatographische Verfahren“ / IC Methods)

Der Inhalt dieser E-Mail (einschließlich Anhängen) ist vertraulich. Falls Sie diese E-Mail versehentlich erhalten haben, löschen Sie sie bitte und informieren den Absender. The contents of this e-mail (including attachments) are confidential. If you received this e-mail in error, please delete it and notify the sender.

## A.2 Ankündigung der zusätzlichen Untersuchung von AOCl und AOI-Ringversuchsproben

DIN 38409-59 CIC - Verfahrensvalidierungsringversuch - validation  
interlaboratory test

07.05.2021 11:44

Von

An

CC

---

Sehr geehrte Damen und Herren,  
Sie haben sich am o.g. Ringversuch beteiligt.  
Aufgrund eines fehlerhaften Probendosierungslayouts kam es zu einer Überdosierung der  
AOCl- und AOI-Ringversuchsproben. Wir bitten um Verzeihung.  
Für die Validierung des Verfahrens benötigen wir zusätzliche AOCl- und AOI-Daten, die  
geringer sind als die im März getesteten.  
Aus diesem Grund möchten wir Sie bitten, sich an einer zusätzlichen Untersuchung zu  
beteiligen.  
Wir benötigen Ergebnisse für zwei weitere Proben (synthetische Probe, Abwasser) für AOCl  
und AOI (angesäuerte Proben).  
Die Teilnahmebedingungen sind identisch mit denen vom März 2021. Um die Aktualisierung  
des Fragebogens bitten wir nur, wenn Sie im Vergleich zum März zu geänderten  
Analysenbedingungen arbeiten sollten.  
Der Probenversand ist für den 25. Mai geplant. Wenn Sie an einer Teilnahme interessiert sind,  
so melden Sie sich bitte bis zum 14. Mai bei [Michael.Koch@iswa.uni-stuttgart.de](mailto:Michael.Koch@iswa.uni-stuttgart.de) an.  
Über Ihre Teilnahme würden wir uns sehr freuen. Vielen Dank im Voraus.

Mit freundlichen Grüßen

---

AQS Baden-Württemberg

Obmann DIN NA 119-01-03-01-12

Dear Sir and Madam,  
You have been participating in the above mentioned interlaboratory test.  
Due to an incorrect sample dosage layout we have to state an overdosing for the ILT samples  
for AOCl and AOI. We beg your pardon.  
To validate the procedure, we need additional AOCl and AOI data, which are lower than those  
tested in March. For this reason we would like to ask you to participate in an additional ILT.  
We need results for two more samples (synthetic sample, wastewater) for AOCl and AOI  
(acidified samples).  
The conditions of participation are identical to those of March 2021. No need to answer to the  
questionnaire again as long as you did not alter your analyzing conditions since March.  
The sample dispatch is planned for May 25th. Results are expected by June 7th 2021.  
If you are interested in participating, please register at [Michael.Koch@iswa.uni-stuttgart.de](mailto:Michael.Koch@iswa.uni-stuttgart.de) by  
May 14th.  
We would be very pleased about your participation. Thank you very much in advance.  
Best regards

AQS Baden-Württemberg

Convenor DIN NA 119-01-03-01-12

## A.3 Ergebnisberichtsformulare

### A.3.1 Ergebnisberichterstattung

#### A.3.1.1 Allgemeine Hinweise zum Ringversuch

<b>Validierungsringsversuch zur EDIN 38409-59 für AOF, AOCl, AOBr und AOI mittels Verbrennung und nachfolgender IC-Messung</b> <b>Validation ILT for EDIN 38409-59 on AOF, AOCl, AOBr and AOI using combustion and subsequent IC measurement</b>	
Der Ringversuch besteht aus - einem Probensatz von 4 nicht angesäuerten Proben und - einem Probensatz von angesäuerten Proben <i>The ILT consist of</i> - one set of 4 non-acidified samples and - one set of 4 acidified samples	
Probe 1 ist ein Standard / <i>sample 1 is a standard solution</i> Probe 2 ist ein Oberflächenwasser / <i>sample 2 is a surface water</i> Proben 3 und 4 sind Abwässer / <i>samples 3 and 4 are waste waters</i>	
Sie erhalten die Probensätze gemäß Ihrer Anmeldung <i>You receive the sets according to your registration</i>	
Jede Probe muss <b>zwingend vierfach</b> gemessen werden <i>It is mandatory that each sample is measured in four replicates</i>	
Sie erhalten je Probe eine 1 Liter Glas-Schliffflasche, braun <i>You will receive a 1 litre glass ground glass bottle, brown, per sample.</i>	
Der Probensatz für die Bestimmung von AOCl, AOBr und AOI ist mit HNO <sub>3</sub> angesäuert <i>The sample set for the determination of AOCl, AOBr and AOI is acidified with HNO<sub>3</sub></i>	
<b>Bei der Analyse der Proben müssen die in EDIN 38409-59 angegebenen Verfahren und Anforderungen exakt angewendet werden, damit Ihre Daten für die Validierung verwendet werden können. Bitte melden Sie alle Abweichungen.</b> <i>When analyzing the samples the procedures and requirements given in EDIN 38409-59 must be applied exactly so that your data can be used for the validation. Please report any deviations.</i>	
<b>Bitte senden Sie für jede Technik (Säulen-, Schüttel- und SPE-Verfahren) eine separate Kopie dieses Files zurück, wenn Sie mehrere Techniken im Ringversuch angewandt</b> <i>Please return a separate copy of this file for each technique (column, shaking and SPE method), if you have used several techniques in this validation ILT.</i>	
<b>Bitte füllen Sie die anderen Arbeitsblätter aus / please fill in the other worksheets</b>	
2_General information	Bitte prüfen und ergänzen / <i>please check and complete</i>
3_Additional information	Detaillierte Beschreibung Ihrer Vorgehensweise / <i>detailed description of your procedure</i>
4_Results... to 11_Results...	Ihre Messergebnisse* / <i>Your measurement results*</i>
	* Bitte füllen Sie nur die Blätter für die Proben, die Sie analysiert haben, aus
Deadline for reporting the results:	09.04.2021
Please send this file after completion to <a href="mailto:info@aqsbw.de">info@aqsbw.de</a>	

Bild A.4: Auszug Ergebnisdatei – Allgemeine Hinweise zum Ringversuch

A.3.1.2 Angaben zum Teilnehmerlabor

Validierungsringversuch zur EDIN 38409-59 für AOF, AOCI, AOBr und AOI mittels Verbrennung und nachfolgender IC-Messung	
<i>Validation ILT for EDIN 38409-59 on AOF, AOCI, AOBr and AOI using combustion and subsequent IC measurement</i>	
Laborcode <i>l lab code</i>	<input type="text"/>
Laboradresse <i>l lab address</i>	<input type="text"/>
Laborleiter <i>l lab manager</i>	<input type="text"/>
Tel. <i>l phone</i>	<input type="text"/>
E-Mail	<input type="text"/>
Datum Probenerhalt <i>Date of receipt of samples</i>	<input type="text"/>
Datum der Analyse <i>Date of analysis</i>	<input type="text"/>
Bemerkungen <i>l comments</i>	<input type="text"/>

Bild A.5: Auszug Ergebnisdatei – Angaben zum Teilnehmerlabor

### A.3.1.3 Angaben zum Analysenverfahren

**Validierungsringversuch zur EDIN 38409-59 für AOF, AOCl, AOBr und AOI mittels Verbrennung und nachfolgender IC-Messung**  
**Validation ILT for EDIN 38409-59 on AOF, AOCl, AOBr and AOI using combustion and subsequent IC measurement**

**Zusätzliche Informationen / Additional information**

**Angewandtes Verfahren / Used method**

Verfahren  
 Adsorptionsverfahren  Säulenverfahren / column procedure  
 Adsorption procedure  Schüttelverfahren / shaking method  
 SPE

**Verbrennungseinheit / Combustion unit**

Bezeichnung/Beschreibung  
 Type/description

Absorptionslösung(en) / Absorption solution(s)

	L <sub>AOF</sub> AOF	L <sub>AOCl</sub> AOCl	L <sub>AOBr</sub> AOBr	L <sub>AOI</sub> AOI
Wasser / water	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> oder andere <sup>1</sup> / or other <sup>1</sup>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
Eluent / eluent	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>

bitte "andere" spezifizieren / <sup>1</sup>please specify "other"

Setup

Aufbau Verbrennung Ofen und IC  gekoppelt / inline coupled  
 Setup combustion oven and IC  nicht gekoppelt / offline operation

**Chromatographie-System / chromatograph**

Gerätebezeichnung / type

Elution

Elutionsverfahren  isokratisch / isocratic  
 elution technique  Gradientenelution / gradient elution

Vor- / Trennsäule - Bezeichnung  
 guard / separator column - type

Detektion / detection

	AOF AOF	AOCl AOCl	AOBr AOBr	AOI AOI
Leitfähigkeit / conductivity	<input checked="" type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
UV	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>

falls UV: Wellenlänge (nm) / if UV: wave length (nm)

**Nur für Säulenverfahren / for column method only**

Anreicherungsapparatur / Sample adsorption equipment  
 Bezeichnung/Beschreibung  
 Type/description

Kohle

Aktivkohle / activated carbon  natürlich / natural  
 synthetisch / synthetic  
 unbekannt / unknown

Bezugsquelle, falls 'unbekannt'  
 Source of supply, if 'unknown'

Fixierung

Material zur Fixierung der Kohle /  
 material for fixing the activated carbon  Quarzwolle / quartz wool  
 Keramik / ceramics  
 Zellulose / cellulose  
 unbekannt / unknown

Bezugsquelle, falls 'unbekannt'  
 Source of supply, if 'unknown'

Anzahl in Serie geschalteter Säulen / Number of columns connected in serie s

**Nur für Schüttelverfahren / for shaking method only**

Kohle<sup>2</sup>

Aktivkohle / activated carbon  natürlich / natural  
 synthetisch / synthetic  
 unbekannt / unknown

Bezugsquelle, falls 'unbekannt'  
 Source of supply, if 'unknown'

Verwendetes Filtermaterial\*  
 applied filter material\*

\* Bezugsquelle, falls 'unbekannt' / Source of supply, if 'unknown'

Bild A.6: Auszug Ergebnisdatei – Angaben Analysenverfahren

A.3.1.4 Ergebnisberichtsformular (Beispiel synthetische Probe)

Validierungsringversuch zur EDIN 38409-59 für AOF, AOCl, AOBr und AOI mittels Verbrennung und nachfolgender IC-Messung				
Validation ILT for EDIN 38409-59 on AOF, AOCl, AOBr and AOI using combustion and subsequent IC measurement				
Ergebnis Probe results sample	1 - Standard, neutral 1 - standard, neutral			
Laborcode / Lab-Code	0			
Proben-Nr. / Sample-No.:	1 n			
Parameter	Massenkonzentration* / mass concentration* (µg/l) 3 signifikante Stellen angeben / report 3 significant figures			
	Messung 1 Replicate 1	Messung 2 Replicate 2	Messung 3 Replicate 3	Messung 4 Replicate 4
AOF				
AOCl				
AOBr				
AOI				
<p>* Wenn Sie Halogenidbeiträge der Matrix zu AOF, AOCl, AOBr, AOI (nach 10.6.3) abgezogen haben (s.u.), geben Sie hier bitte die korrigierten (finalen) Ergebnisse an.                      * If you have subtracted halide contributions of the matrix to AOF, AOCl, AOBr, AOI (according to 10.6.3) (see below), please give the corrected (final) results here</p>				
			abzogener Beitrag aus anorganischen Halogeniden** / subtracted contribution from inorganic halides **	
Fluorid / fluoride		mg/l		µg/l
Chlorid / chloride		mg/l		µg/l
Bromid / bromide		mg/l		µg/l
Iodid / iodide		mg/l		µg/l
TOC		mg/l		
<p>** Wenn Sie Halogenidbeiträge der Matrix zu AOF, AOCl, AOBr, AOI (nach 10.6.3) bestimmt haben und diese rechnerisch bei der Ergebnisangabe für die Ringversuchsergebnisse berücksichtigt haben, geben Sie die bitte hier an.                      ** If you have determined halide contributions of the matrix to AOF, AOCl, AOBr, AOI (according to 10.6.3) and have taken these into account arithmetically in the statement of results for the interlaboratory comparison results, please state them here.</p>				
Bemerkungen / remarks				
<p>Bitte vergessen Sie nicht, das Arbeitsblatt "3_Additional information" vollständig auszufüllen                      Please do not forget to fill in the worksheet "3_Additional information" completely</p>				

Bild A.7: Auszug Ergebnisdatei – Ergebnisberichtsformular

### A.3.1.5 Versand der Auswertung an die Teilnehmer

Der Versand des anonymisierten Ringversuchsausberichts an die Teilnehmer erfolgte nach Prüfung durch den DIN NA 119-01-03 AA am 16.09.2021 per Email am 21.09.2021.

Von: Ringversuchsorganisation

An: Teilnehmer

Betreff: Bericht zur Auswertung des Ringversuchs zur Validierung von DIN 38409-51 - CIC / Report on the evaluation for the validation-ILC on DIN 38409-51 - CIC

Sehr geehrte Damen und Herren,

der für die Normung im DIN zuständige Ausschuss NA 119-01-03-01 - Wasserbeschaffenheit hat am 16.09.2021 die Ergebnisse des Validierungsringversuchs akzeptiert.

Wir freuen uns, Ihnen jetzt die statistische Auswertung des Ringversuchs zustellen zu können (Anlage). Bitte haben Sie Verständnis dafür, dass wir kein Teilnahmezertifikat ausstellen.

Auf Grund einer zu geringen Anzahl Datensätze konnten mittels Schüttel- und SPE-Verfahren erzeugte Ergebnisse nicht für die statistische Auswertung nach ISO 5725-2 zugelassen werden ( $N < 8$  Labore).

Die Organisatoren bedanken sich herzlich für Ihre Teilnahme am Validierungsringversuch und Ihre Geduld mit den RV-Organisatoren.

Mit freundlichen Grüßen

Ringversuchsorganisator

Obmann des Normungs-AK

Dear Madam or Sir,

The German committee responsible for standardisation in DIN NA 119-01-03-01 - Water Quality accepted the results of the validation interlaboratory trial on 16.09.2021.

Please find attached the statistical evaluation. We hope for your understanding that we do not issue a participation certificate.

Results elaborated using the shaking and SPE procedures could not be accepted for the statistical evaluation according to ISO 5725-2 due to a very low number of result data sets reported ( $N < 8$  labs).

The organizers would like to thank you for your participation in the validation interlab trial and for your patience with the ILT organisers.

Kind regards

ILT organiser

Convenor of the standardisation WG



## Literatur

---

- [1] DIN EN ISO 9562 (2005) Wasserbeschaffenheit - Bestimmung adsorbierbarer organisch gebundener Halogene (AOX); siehe auch  
ISO 9562:2004 Water quality — Determination of adsorbable organically bound halogens (AOX)
- [2] DIN 38409-29 (1996) – Entwurf – Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H) - Teil 29: Bestimmung der gelösten, adsorbierbaren organisch gebundenen Fluorverbindungen (AOF) (H 29)
- [3] Laschka D., Jandel B., Trenél J. (1996). Bestimmung adsorbierbarer organischer Fluorverbindungen (AOF) – bisherige Erfahrungen. *Vom Wasser*, 87: 89–100
- [4] Lange, F. T., Wagner, A., Raue, B. Entwicklung eines Analyseverfahrens zur summarischen Erfassung poly- und perfluororganischer Verbindungen (PFC) im Abwasser, Forschungskennzahl (UFOPLAN) 3710 26 320, 2012
- [5] Wagner, A., Raue, B., Brauch, H-J., Worch, E., Lange, F. T. (2013) Determination of adsorbable organic fluorine from aqueous environmental samples by adsorption to polystyrene-divinylbenzene based activated carbon and combustion ion chromatography. *Journal of chromatography A*, 1295, pp 82-89
- [6] Willach, S., Brauch, H-J., Lange, F. T. (2016). Contribution of selected perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances to the adsorbable organically bound fluorine in German rivers and in a highly contaminated groundwater. *Chemosphere* 145, pp. 342-350
- [7] Von Abercron E., Falk S., Stahl T., Georgii S., Hamscher G, Brunn H., Schmitz F. Determination of adsorbable organically bound fluorine (AOF) and adsorbable organically bound halogens as sum parameters in aqueous environmental samples using combustion ion chromatography (CIC). *Science of the Total Environment* 673 (2019) 384-391. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.04.068
- [8] Von Abercron E. Bestimmung von summarisch erfassbaren organisch gebundenen Halogenen in wässrigen Umweltproben mittels Hochtemperaturverbrennung und ionenchromatographischer Analyse (CIC) – Vergleich mit der LC-MS/MS-Einzelstoffanalytik unter Berücksichtigung von per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen (PFAS), [http://geb.uni-giessen.de/geb/volltexte/2020/15549/pdf/AbercronEleonora\\_2020\\_10\\_14.pdf](http://geb.uni-giessen.de/geb/volltexte/2020/15549/pdf/AbercronEleonora_2020_10_14.pdf)
- [9] Entwurf DIN 38409-59 (2020) Bestimmung von adsorbierbarem organisch gebundenem Fluor, Chlor, Brom und Iod (AOF, AOCl, AOBr, AOI) mittels Verbrennung und nachfolgender ionenchromatographischer Messung (H59)
- [10] Veronika R. Meyer, *Practical High-Performance Liquid Chromatography*, 5th ed., Ltd. John Wiley and Sons, Ed. Chichester, West Sussex, UK, 2010
- [11] Maike A. Seiler, Detlef Jensen, Udo Neist, Ursula K. Deister, and Franz Schmitz, "Determination of trace perchlorate in water: a simplified method for the identification of potential interferences," *Environ Sci Eur*, vol. 29, no. 30, Nov 2017

- 
- [12] Brian DeBorba and Jeff Rohrer. (2016) Application Note 187. [Online]. <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/Application-Notes/AN-187-IC-Bromate-Municipal-Natural-Mineral-Waters-AN70406-EN.pdf>
- [13] Martin Badertscher. (2018) AnalytischeChemie\_Skript\_2\_Grundlagen.doc. [Online]. [http://www.analytik.ethz.ch/vorlesungen/biopharm/Trennmethoden/AnalytischeChemie\\_Skript\\_2\\_Grundlagen.pdf](http://www.analytik.ethz.ch/vorlesungen/biopharm/Trennmethoden/AnalytischeChemie_Skript_2_Grundlagen.pdf)
- [14] The United States Pharmacopeial Convention, "Physical Tests," in USP 37, United States Pharmacopeial Convention, Ed. Rockville, MD, 2018, ch. "Chromatography", pp. 1-7
- [15] DIN 38402-51 (2017). Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Allgemeine Angaben (Gruppe A) - Teil 51: Kalibrierung von Analyseverfahren - Lineare Kalibrierfunktion (A 51); siehe auch  
ISO 8466-1:2021 Water quality — Calibration and evaluation of analytical methods — Part 1: Linear calibration function
- [16] DIN 38402-60 (2013) Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Allgemeine Angaben (Gruppe A) - Teil 60: Analytische Qualitätssicherung für die chemische und physikalisch-chemische Wasseruntersuchung (A 60); siehe auch  
ISO/TS 13530:2009 Water quality — Guidance on analytical quality control for chemical and physico-chemical water analysis
- [17] DIN ISO 8466-2:2004-06, Wasserbeschaffenheit - Kalibrierung und Auswertung analytischer Verfahren und Beurteilung von Verfahrenskennwerten - Teil 2: Kalibrierstrategie für nichtlineare Kalibrierfunktionen zweiten Grades (ISO 8466-2:2001); einschließlich DIN ISO 8466-2 Berichtigung 1: 2006-08; siehe auch  
ISO 8466-2:2001 Water quality — Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics — Part 2: Calibration strategy for non-linear second-order calibration functions
- [18] NA 119-01-03-01-12 AK N 255 AOF-Ergebnisse 2017-11-27 (AK-internes Dokument)
- [19] Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer (Abwasserordnung - AbwV) i.d.F.v. 16. Juni 2020 (BGBl. I S. 1287).
- [20] DIN 38407-42 (2011): Bestimmung ausgewählter polyfluorierter Verbindungen (PFC) in Wasser - Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS) nach Fest- Flüssig-Extraktion (F 42)
- [21] Y. Miyake, N. Yamashita, P. Rostkowski, M. K. So, S. Taniyasu, P.K.S. Lam, K. Kannan, Determination of trace levels of total fluorine in water using combustion ion chromatography for fluorine: A mass balance approach to determine individual perfluorinated chemicals in water, *J. Chromatogr. A*, 1143 (2007) 98–104
- [22] Yuling Han, Vivek Francis Pulikkal, Mei Sun, Comprehensive validation of the adsorbable organic fluorine analysis and performance comparison of current methods for total per- and polyfluoroalkyl substances in water samples, *ACS EST Water* 2021, 1, 6, 1474–1482, <https://doi.org/10.1021/acsestwater.1c00047>

- 
- [23] DIN EN 14582 (2016) Charakterisierung von Abfällen - Halogen- und Schwefelgehalt - Sauerstoffverbrennung in geschlossenen Systemen und Bestimmungsverfahren; siehe auch EN 14582 (2016) Characterization of waste - Halogen and sulfur content - Oxygen combustion in closed systems and determination methods
- [24] DEV A0-3:2003: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (Gruppe A): Anleitung zur Durchführung von Ringversuchen zur Validierung von Analysenverfahren, 57. Lieferung, (2003)
- [25] Document ISO/TC 147/SC 2 N 1567 (2016). Guidance document on designing an interlaboratory trial for validation of analytical methods within ISO/TC 147/SC 2 (ISO Projekt ISO/TS 7013, nicht-öffentliches Dokument)
- [26] DIN 38402-42 (2005). Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Allgemeine Angaben (Gruppe A) - Teil 42: Ringversuche zur Verfahrensvalidierung, Auswertung (A 42)
- [27] ISO 5725-2 (2019). Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results - Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method; national veröffentlicht als DIN ISO 5725-2:2022-05, Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen - Teil 2: Grundlegende Methode für die Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichspräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens (ISO 5725-2:2019);