

Version 10

**Validierungsdokument**

**zu**

**DIN 38405-52**

**Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung**

**Anionen (Gruppe D) — Teil 52:**

**Photometrische Bestimmung des gelösten Chrom (VI) in Wasser (D 52)**

**Juni 2019**

## Inhaltsverzeichnis

|           |  |           |
|-----------|--|-----------|
| <b>1</b>  | <b>ALLGEMEINE ANGABEN ZUR BEARBEITUNG DES VERFAHRENS</b> .....   | <b>4</b>  |
| 1.1       | Beginn und Ende der Bearbeitung.....   | 7         |
| 1.2       | Liste der an der Normung beteiligten Interessierten Kreise .....   | 7         |
| <b>2</b>  | <b>ANWENDUNGSBEREICH</b> .....   | <b>7</b>  |
| 2.1       | Erfasster Parameter: Chromat ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ), Cr(VI) .....   | 7         |
| 2.2       | Arbeitsbereich: $\geq 0,02 \mu\text{g/l Cr(VI)}$ .....   | 7         |
| 2.3       | Im Rahmen der Verfahrensentwicklung geprüfte Matrices .....  | 7         |
| 2.4       | geprüfter und kalibrierter Cr(VI) Konzentrationsbereich .....  | 7         |
| 2.5       | Erweiterungsmöglichkeiten des Verfahrens .....   | 7         |
| <b>3</b>  | <b>GRUNDLAGE DES VERFAHRENS</b> .....  | <b>8</b>  |
| 3.1       | Allgemein.....   | 8         |
| 3.2       | Geprüfte Techniken .....   | 8         |
| 3.3       | Geprüfte Reaktionsvarianten .....  | 8         |
| <b>4</b>  | <b>STÖRUNGEN</b> .....   | <b>8</b>  |
| 4.1       | Allgemein.....   | 8         |
| 4.2       | Störungen bei Probenahme, Konservierung, Lagerung.....   | 8         |
| 4.3       | Störungen der nasschemischen Photometrie (Handphotometrie, Einzelanalysensysteme).....                                   | 9         |
| 4.4       | Störungen der Fließanalytik (CFA, FIA) .....   | 10        |
| 4.5       | Störungen der Ionenchromatographie .....   | 10        |
| <b>5</b>  | <b>REAGENZIEN</b> .....  | <b>10</b> |
| 5.1       | Arbeitssicherheit und Umweltschutz .....   | 10        |
| 5.2       | Anforderungen an die Reinheit von Reagenzien .....   | 10        |
| 5.3       | Wasser, nach ISO 3696, Qualität 1 mit einem elektrischen Widerstand $>18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ (25 °C). ..... | 10        |
| 5.4       | Blindwert (BW) .....   | 10        |
| 5.5       | Verfügbarkeit von Reagenzien, Standard- und Referenzmaterialien .....  | 10        |
| 5.6       | Lagerung und Haltbarkeit der Lösungen.....   | 13        |
| <b>6</b>  | <b>GERÄTE</b> .....  | <b>14</b> |
| 6.1       | Übliche Laborgeräte .....  | 14        |
| 6.2       | Technikspezifische Geräte .....  | 14        |
| 6.3       | Automatisierte dynamische Techniken .....  | 18        |
| 6.4       | Probenahme und Probenvorbehandlung .....   | 30        |
| <b>7</b>  | <b>DURCHFÜHRUNG</b> .....  | <b>34</b> |
| 7.1       | Probenvorbereitung.....  | 34        |
| 7.2       | Probenmessung .....  | 34        |
| <b>8</b>  | <b>VERFAHRENSKENNDATEN</b> .....   | <b>34</b> |
| 8.1       | Varianzhomogenität .....   | 34        |
| 8.2       | Linearitätsprüfung der mittels IC-PCR erarbeiteten Ergebnisse .....  | 34        |
| 8.3       | Kalibriermodell .....  | 35        |
| 8.4       | Verifizierung der Berichtsbestimmungsgrenze .....  | 37        |
| <b>9</b>  | <b>UNTERSUCHUNGEN ZUR RICHTIGKEIT UND WIEDERHOLBARKEIT</b> .....   | <b>38</b> |
| 9.1       | Untersuchung von aufgestockten Matrices .....  | 38        |
| 9.2       | Abschätzung der laborinternen Messunsicherheit .....   | 38        |
| 9.3       | Zusammenfassung der Ergebnisse des Vergleichs der Reaktionsbedingungen .....   | 39        |
| 9.4       | Abschätzung der Messunsicherheit aus dem Validierungsringversuchsergebnissen .....                                       | 39        |
| <b>10</b> | <b>AUSWERTUNG</b> .....  | <b>39</b> |
| 10.1      | Identifizierungskriterien.....   | 39        |
| 10.2      | Berechnung der Analysenergebnisse.....   | 39        |
| 10.3      | Angabe des Ergebnisses .....   | 41        |

|           |  |           |
|-----------|--|-----------|
| 10.4      | Angabe des Ergebnisses unter Einbeziehung der Messunsicherheit ..... | 41        |
| 10.5      | Prüfen des kalibrierten Arbeitsbereichs .....                        | 41        |
| <b>11</b> | <b>VALIDIERUNGSRINGVERSUCH .....</b>                                 | <b>43</b> |
| 11.1      | Daten zum Ringversuch.....   | 43        |
| 11.2      | Ringversuchskorrespondenz .....                                      | 44        |
| 11.3      | Ergebnisrücklauf .....   | 52        |
| <b>12</b> | <b>LITERATUR .....</b>   | <b>80</b> |

### Vorbemerkungen

Besonderen Dank spricht der *DIN NA 119-01-03-01-28 AK Photometrische Verfahren* aus

- der Wasserchemischen Gesellschaft in der GDCh für den fachlichen Support und die Finanzierung der statistischen Auswertung des Validierungsringversuchs
- den Firmen Deutsche Metrohm, Endress+Hauser, Skalar Analytical und Thermo Fisher Scientific für die Bereitstellung von Mitteln zur Finanzierung des Validierungsringversuchs.

### 1 Allgemeine Angaben zur Bearbeitung des Verfahrens

Das Verfahren DIN 38405-D52 wurde im DIN NA 119-01-03-01-28 AK Photometrische Verfahren erarbeitet.

#### Einführung

Chrom ist ein wichtiger Rohstoff im industriellen Herstellungsprozess, z. B. für die Herstellung von Textilien, das Gerben von Leder, den Holzschutz, die Herstellung von Farben und Pigmenten, für die Chrommetall- und Legierungsherstellung und das Galvanisieren. Chrom wird kommerziell in seiner thermodynamisch stabilen Form verwendet das heißt als Cr(0) in seiner metallischen Form und als Cr(III) und Cr(VI) in seinen häufigsten Oxidationszuständen.

Die in der Umwelt auftretenden Chrom-Spezies Cr(0), Cr(III) und Cr(VI) können aus anthropogenen und natürlichen Quellen stammen. Die hexavalente Form (Cr(VI)) ist weitaus toxischer und wassergefährdender als die dreiwertige Form (Cr(III)). Aus diesem Grund konzentrieren sich die Belange der öffentlichen Gesundheit z.B. zum Schutz der Trinkwasserquellen (Grundwasser, Oberflächenwasser) auf das Vorhandensein von sechswertigem Cr(VI) in der Umwelt.

Cr(III) bildet typischerweise sechsfach koordinierte Komplexe in Abhängigkeit von den verschiedenen Bedingungen wie dem pH-Wert und der Wassermatrix. In stark sauren Lösungen anorganischer Cr(III) -Salze ist die Hexahydrat Form  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  vorherrschend. Mit steigendem pH-Wert finden Reaktionen statt, die zu einer Abnahme der Löslichkeit des Cr(III) und zur Ausfällung von Cr(III) -Hydroxiden führen.

Die vorherrschende Form von Cr(VI) in verdünnten Lösungen bei neutralem pH ist das Chromat-Anion ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ). Mit steigender Konzentration und steigendem pH-Wert wandelt sich das Chromat-Anion in einer Gleichgewichtsreaktion in das Dichromat-Anion ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) um.

Verglichen mit Cr(III), das gegen Oxidations- und Reduktionsreaktionen unter sauren Bedingungen sehr stabil ist, ist Cr(VI) bei stark saurem pH-Wert ein starkes Oxidationsmittel, vor allem wenn organische Moleküle mit oxidierbaren Gruppen die Reduktion zu Cr(III) fördern können. Steigender pH-Wert und aerobe Bedingungen verbessern die Stabilität von Cr(VI). Unter reduzierenden und anaeroben Bedingungen wird Cr(VI) in Cr(III) umgewandelt. Zum Beispiel ist die Anwesenheit von  $\text{Fe}^{2+}$  für die abiotische Reduktion von Cr(VI) in der anaeroben Umgebung von Boden und Grundwasser verantwortlich.

Chrom ist in der Erdkruste verteilt und kommt in geringen Mengen in Böden und Gesteinen vor. Das primäre Chromerz ist das gemischte Chromeisenstein ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ), das Cr(III) enthält. Mineralien mit Chromat, d. h. Chrom in sechswertiger Form (Cr(VI)), sind selten. Das am häufigsten vorkommende Chromatmineral ist Crocoite ( $\text{PbCrO}_4$ ). Das einzige bekannte und sehr seltene Dichromatmineral ist Lópezit ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), das typischerweise mit dem Chromatmineral Tarapacáit ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ) assoziiert ist. Die einzigen bekannten Fundstellen dieser Mineralien sind die chilenische Atacama-Wüste und in Südafrika im Bushveld-Komplex.

Die Anwesenheit von Mineralien, die Mn(III / IV) enthalten, fördert die Bildung von Cr(VI) aus natürlich vorkommendem Cr(III). Die Reduktion von Cr(VI) zu Cr(III) kann unter sauren Bedingungen, insbesondere bei hohem organischem Gehalt an Umweltmedien, auftreten.

Das Vorkommen von Chrom in der Umwelt hängt von mehreren Faktoren ab, wie der Verfügbarkeit von Chrom im Gestein, dem Verwitterungsstadium und der Umgebung (z. B. Redoxpotential, pH-Wert, Medienzusammensetzung). Auch das chemische Verhalten der Chrom-Spezies beeinflusst den Grad der Umweltverschmutzung. Im Allgemeinen sind Cr(VI) -Verbindungen löslicher als diejenigen von Cr(III), was zu einer höheren Umweltmobilität von Cr(VI) führt. Cr(VI) hat deshalb das Potenzial, sich insbesondere unter aeroben Bedingungen, z.B. im Grundwasser, zu verbreiten.

In Grundwasserleitern kommt Chrom(VI) natürlich vor, meist in geringen Konzentrationen in Abhängigkeit vom Vorkommen in geologischen Formationen, z. B. vulkanischen Gesteinen.

Studien haben gezeigt, dass Cr(III) sowie Cr(VI) auch in Roh-, Oberflächen- und Trinkwasser auftreten können. Es wurde festgestellt, dass die Chrom-Kontaminationen in den meisten Fällen durch die Anwesenheit von Cr(VI) in signifikant höheren Konzentrationen als für Cr(III) verursacht wurden. Es konnte jedoch kein eindeutiger Hinweis auf die Verunreinigungsquellen abgeleitet werden.

Die Umweltverschmutzung durch verschiedene Chromformen ist auf die weit verbreitete Verwendung in der chemischen Industrie zurückzuführen. Neben den wichtigsten industriellen Prozessen und Quellen für die Umweltverschmutzung kann die begrenzte Freisetzung von Cr(III) und Cr(VI) in Boden und Wasser auch aus anderen Quellen stammen. Beispielsweise verursachen Verbrennung und Emissionen von Kraftfahrzeugen Umweltverschmutzung durch Partikel, die Cr(III) und Cr(VI) enthalten, Korrosionsprozesse von Cr(0) -haltigen Legierungen oder die Entsorgung von verarbeitetem Chromiterz.

In Wässern, die eine geringe organische Belastung sowie keine ausreichende Acidität aufweisen, um die Reduktion zu Cr(III) zu katalysieren, ist Cr(VI) ein persistenter Schadstoff.

Eine empfindliche und spezifische photometrische Methode zur Bestimmung von hexavalentem Chrom ist die Reaktion mit 1,5-Diphenylcarbazid (DPC). Die meisten standardisierten Verfahren beruhen auf der DPC Chemie, legen jedoch unterschiedliche Reaktionsbedingungen fest.

Dieses Verfahren beschreibt eine einheitliche Vorgehensweise, die für verschiedene photometrische Messeinrichtungen, wie statische oder dynamische Techniken, anwendbar ist. Die verfügbaren Techniken sind unterschiedlich empfindlich. Die Wahl der zur Messung verwendeten Technik richtet sich nach der in der Probe erwarteten Chrom(VI)-Konzentration.

Die Anforderung für ausreichend empfindliche Cr(VI)-Analysenverfahren (bzw. Gesamt-Chrom) ergibt sich aus Rechtsvorschriften (Tabelle 1).

Tabelle 1 Mindestanforderungen an Cr(VI) nach Abwasserverordnung (AbwV) [1]

| Anhang | Branche (Kurzbezeichnung)  | Cr <sub>ges</sub> (mg/l)           | Cr(VI) (mg/l)         |
|--------|--|------------------------------------|-----------------------|
| 9      | Herstellung von Beschichtungsstoffen und Lackharzen  | 0,5                                |                       |
| 17     | Herstellung keramischer Erzeugnisse  | 0,1                                |                       |
| 22     | Chemische Industrie  | 0,5 Stichprobe<br>0,05 2-h-M-Probe |                       |
| 23     | Anlagen zur biologischen Behandlung von Abfällen   | 0,5                                | <b>0,1 Stichprobe</b> |
| 24     | Eisen-, Stahl- und Tempergießerei  | 0,25                               |                       |
| 25     | Lederherstellung, Pelzveredlung, Lederfaserstoffherstellung  | 1                                  | <b>0,05</b>           |
| 26     | Steine und Erden   | 0,4                                | <b>0,1</b>            |
| 27     | Behandlung von Abfällen durch chemische und physikalische Verfahren (CP-Anlagen) sowie Altölaufarbeitung | 0,5                                | <b>0,1 Stichprobe</b> |
| 29     | Eisen- und Stahlerzeugung  | 0,5                                | <b>0,1</b>            |
| 31     | Wasseraufbereitung, Kühlsysteme, Dampferzeugung  | 0,5                                |                       |
| 33     | Wäsche von Abgasen aus der Verbrennung von Abfällen  | 0,5                                |                       |
| 37     | Herstellung anorganischer Pigmente   | 0,5                                |                       |

Tabelle 1 Fortsetzung

| Anhang | Branche (Kurzbezeichnung)                                  | Cr <sub>ges</sub> (mg/l) | Cr(VI) (mg/l)         |
|--------|--|--------------------------|-----------------------|
| 38     | Textilherstellung, Textilveredlung                         | 0,5                      | <b>0,1 Stichprobe</b> |
| 39     | Nichteisenmetallherstellung                                | 0,5                      |                       |
| 40     | Metallbearbeitung, Metallverarbeitung                      | 0,5                      | <b>0,1</b>            |
| 41     | Herstellung/Verarbeitung v. Glas u. künstl. Mineralfasern  | 0,3                      |                       |
| 47     | Wäsche von Rauchgasen aus Feuerungsanlagen                 | 0,5                      |                       |
| 51     | Oberirdische Ablagerung von Abfällen                       | 0,5                      | <b>0,1 Stichprobe</b> |
| 53     | Fotografische Prozesse (Silberhalogenid-Fotografie)        | 0,5                      | <b>0,1</b>            |
| 54     | Herstellung von Halbleiterbauelementen                     | 0,5                      | <b>0,1</b>            |
| 55     | Wäschereien  | 0,5                      |                       |
| 56     | Herst. V. Druckformen, -erzeugnissen u. graf. Erzeugnissen | 1                        | <b>0,1 Stichprobe</b> |

Die Trinkwasser- [2] und Mineralwasserverordnung [3] legen Gesamt-Chrom Grenzwerte von 50 µg/l fest.

Die in den Deutschen Einheitsverfahren [4] gesammelten handphotometrischen Verfahren DIN 38405-D24 [5], ISO 11083<sup>1</sup> [6] und DIN EN ISO 18412 (D40) [7], die fließanalytischen FIA- und CFA-Verfahren DIN EN ISO 23913 (D41) [8] sowie ISO/TS 15923-2 [9] und EPA 218.7 [10] basieren auf demselben DPC-Reaktionsmechanismus, verwenden allerdings individuelle Reagenzienrezepturen für den Chrom(VI) Nachweis (Tabelle 2).

Tabelle 2 Vergleich der verfahrensspezifischen Reaktionsansätze

| Reagenz                                 |   | Verfahren              |                                   |                                  |                    |
|---|---|------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|--------------------|
|   |   | DIN EN ISO 18412 (D40) | DIN 38405-D24 ISO 11083           | DIN EN ISO 23913 (D 41)          | EPA 218.7 (IC-PCR) |
| DPC (mmol/l)                            | a | 0.41                   | 0.83                              | 0.91                             | 0.50               |
|   | b | 0.41                   | 0.83                              | 0.91                             | 0.50               |
| H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (mmol/l) | a | 78                     | 208                               | 164                              |                    |
|   | b | 74                     | 222                               | 148                              |                    |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (mmol/l) | a | 72                     |                                   | 187                              | 125                |
|   | b | 75                     |                                   | 188                              | 125                |
| Lösemittel                              |   | 1.0% Aceton            | 2.0% Aceton<br>1 Tropfen Eisessig | 0.46% Aceton<br>6.75% 1-Propanol | 2.5% Methanol      |

a: Massenkonzentration nach Norm

b: eingestellte Massenkonzentration für die Validierung

Anmerkung: Angaben zur Reagenzienzusammensetzung nach ISO/TS 15923-2 lagen zum Zeitpunkt der Validierung nicht vor

Die Verfahren wurden aufgrund der zum Zeitpunkt der Normung vorgegebenen Ziele für unterschiedliche Anwendungsbereiche validiert (Tabelle 3).

Tabelle 3 Vergleich der unteren Anwendungsbereiche genormter Cr(VI)-Verfahren

| Verfahren                   | Technik                  | Anwendungsbereich (µg/l) |
|-----------------------------|--------------------------|--------------------------|
| DIN 38405-D24 [5]           | statisch, manuell        | ≥ 50                     |
| ISO 11083 [6]               |                          |                          |
| DIN EN ISO 18412 (D40) [7]  | statisch, manuell        | ≥ 2                      |
| ISO/TS 15923-2 [9]          | statisch, automatisiert  | ≥ 50                     |
| DIN EN ISO 23913 (D 41) [8] | dynamisch, Fließanalytik | ≥ 2                      |
| EPA 218.7 [10]              | dynamisch, IC-PCR        | ≥ 0,02                   |

<sup>1</sup> Entspricht inhaltlich DIN 38405-D24

Cr(VI)-Gehalte  $\geq 0,02 \mu\text{g/l}$  und  $100 \mu\text{g/l}$  lassen sich mit der IC-PCR Technik bestimmen; typische Routineanwendungen sind Bestimmungen im Arbeitsbereich  $< 1 \mu\text{g/l}$  Cr(VI). Typische Anwendungen bei Einsatz von statischen Techniken oder Fließanalysen-Techniken erlauben die Bestimmung von Cr(VI)-Gehalten  $> 2 \mu\text{g/l}$ .

Das Verfahren DIN 38405-D 52 beschreibt technikübergreifend eine, hinsichtlich der Reaktionsbedingungen, einheitliche, normative Vorgehensweise für die photometrische Bestimmung des Chrom (VI) in Wasser auf Grundlage des Diphenylcarbazid-Chemismus. Es eignet sich für die Anwendung der klassischen Photometrie, Küvettentests, sowie für automatisierbare statische Techniken, wie Einzelanalysensysteme und fließanalytische Techniken wie FIA, CFA und Ionenchromatographie mit Nachsäulenreaktion (IC-PCR).

### 1.1 Beginn und Ende der Bearbeitung

Die konstituierende Sitzung des Arbeitskreises fand am 20. September 2017 statt. Der Normentwurf wurde in 4 Sitzungen erstellt und im Juni 2018 seitens *DIN NA 119-01-03 AA* zum Normentwurf verabschiedet. Der Normentwurf wurde der Fachöffentlichkeit am 31.08. 2018 zur Kommentierung mit Frist 31.10.2018 vorgestellt. Der Validierungsringversuch wurde national und international im ISO TC 147/SC2 ausgeschrieben und im Zeitraum 30.10. bis 16.11.2018 durchgeführt. Die Ergebnisse des Ringversuchs wurden am 28.03.2019 vom *DIN NA 119-01-03 AA* akzeptiert.

*DIN NA 119-01-03-01-28 AK Photometrische Verfahren* hat in vier weiteren Sitzungen über die eingegangenen Kommentare zum Normentwurf und die Ringversuchsergebnisse beraten. Das Ergebnis der Beschlüsse und das Validierungsdokument wurden dem *DIN NA 119-01-03 AA* in der Sitzung am 28./29.06.2019 zur Beschlussfassung vorgelegt.

### 1.2 Liste der an der Normung beteiligten Interessierten Kreise

- Deutsche Akkreditierungsstelle GmbH, Berlin (ab 02/2018);
- Deutsche Metrohm GmbH & Co. KG, Filderstadt;
- Endress+Hauser Conducta GmbH & Co. KG, Gerlingen;
- Hach-Lange GmbH, Düsseldorf (bis 02/2018);
- Hessenwasser GmbH & Co. KG, Darmstadt (stellvertretende Obmannschaft);
- Landesbetrieb Hessisches Landeslabor, Wiesbaden (Obmannschaft);
- Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz (NLWKN), Hildesheim (ab 02/2018);
- Skalar Analytical B.V., Breda, NL (ab 02/2018);
- Thermo Fisher Scientific GmbH, Dreieich.

## 2 Anwendungsbereich

**2.1 Erfasster Parameter:** Chromat ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ), Cr(VI)

**2.2 Arbeitsbereich:**  $\geq 0,02 \mu\text{g/l}$  Cr(VI)

### 2.3 Im Rahmen der Verfahrensentwicklung geprüfte Matrices

Synthetische Standardlösung hergestellt mit entionisiertem Wasser, Rohwasser, Trinkwasser, Oberflächenwasser, Ablauf kommunale Kläranlagen, natürliches Mineralwasser.

### 2.4 geprüfter und kalibrierter Cr(VI) Konzentrationsbereich

$0,025 \mu\text{g/l}$  bis  $0,25 \mu\text{g/l}$ ,  $0,045 \mu\text{g/l}$  bis  $0,45 \mu\text{g/l}$  sowie  $0,045 \mu\text{g/l}$  bis  $90 \mu\text{g/l}$

### 2.5 Erweiterungsmöglichkeiten des Verfahrens

Nicht belegt.

### 3 Grundlage des Verfahrens

#### 3.1 Allgemein

Chrom (VI) reagiert mit 1,5-Diphenylcarbazon (DPC) unter Bildung eines rotviolettten Chrom-1,5-diphenylcarbazon Komplexes. Die Absorption dieses Komplexes wird bei  $(540 \pm 10)$  nm (Extinktionsmaximum bei 544 nm) gemessen. Das Verfahren eignet sich für den Einsatz verschiedener Techniken (z.B. klassische Photometrie, Fließanalytik), solange der Anwender die in Abschnitt 10.2 der Norm definierten Reagenzien-Konzentrationen im Reaktionsgefäß für

- Diphenylcarbazon: 0,50 mmol/l
- Ethanol: 428 mmol/l
- Schwefelsäure: 125 mmol/l.

mit einer Richtigkeit von  $\pm 10$  % einstellt. Anhang D gibt Berechnungsbeispiele zur Einstellung der erforderlichen Volumina, Reagenzien-Konzentrationen oder Fließraten. Unbekannte Variable können durch geeignete Umstellung der Gleichungen D.1 und D.2 berechnet werden. Dadurch soll sichergestellt werden, dass der pH-Wert für die abgeschlossene Farbreaktion bei ungefähr pH 1 [11] liegt.

#### 3.2 Geprüfte Techniken

Die Reaktion kann wahlweise durchgeführt werden durch Anwendung manueller (zum Beispiel klassische Photometrie, Küvettestest) oder automatisierter statischer (zum Beispiel Einzelanalysensystem) oder automatisierter dynamischer Techniken (zum Beispiel Fließanalysensystem oder Ionenchromatographie). Anhang A der Norm enthält Informationen zu den manuellen statischen Techniken, Anhang B zu den automatisierten statischen Techniken und Anhang C beschreibt dynamische Techniken.

#### 3.3 Geprüfte Reaktionsvarianten

Tabelle 2 listet die geprüften normenspezifischen Reaktionsansätze für den Cr(VI) Nachweis auf. Validierungsdaten (Ausnahme Ringversuchskenndaten) waren lediglich für das EPA 218.7 Verfahren verfügbar. In einem ersten Schritt wurde deshalb geprüft, inwieweit normenspezifische Reaktionsansätze Einfluss auf die Verfahrenskenndaten (z.B. Bestimmungsgrenze, Empfindlichkeit) haben. Dazu wurden Identische Proben mit Reaktionsansätzen entsprechend den in den genormten Verfahren DIN 38405-D24[5]/ISO 11083[6], DIN EN ISO 18412 (D40)[7], DIN EN ISO 23913 (D41)[8] und EPA 218.7[10] beschriebenen untersucht. Dabei wurden lediglich die Säurekonzentrationen leicht abweichend von denen in den jeweiligen Normen beschriebenen eingestellt (Tabelle 2). Die Analysen erfolgten mittels Ionenchromatographie mit Nachsäulenderivatisierung im Arbeitsbereich 0,045 µg/l bis 90 µg/l Cr(VI).

### 4 Störungen

#### 4.1 Allgemein

Die in den Normen [5, 6, 7, 8] beschriebenen Störungen wurden als validiert für diese Normen angenommen. Matrixstörungen werden durch in der Probe anwesende Verunreinigungen bei Anwendung nasschemischer Techniken hervorgerufen. Der Einfluss der Matrixstörungen kann erheblich variieren und ist abhängig von der Art der Probe.

#### 4.2 Störungen bei Probenahme, Konservierung, Lagerung

Oxidationsmittel (z. B. Peroxyessigsäure, Permanganat) oder Chlor, Chlordioxid, Wasserstoffperoxid und Ozon, die zur Desinfektion in der Trinkwasseraufbereitung zum Einsatz kommen, können stören. Deren Vorhandensein kann erforderlichenfalls mit Iodstärkepapier geprüft und durch Zugabe von Natriumsulfit beseitigt werden. Überschüssiges Sulfit wird mit Natriumhypochlorit entfernt.

Wertigkeitsänderungen werden durch Zugabe von Ammoniumhydroxid und Ammoniumsulfat (Abschnitt 8 der Norm) bei einem sich ergebenden pH-Wert zwischen 8 und 9,5 verhindert.

Proben mit einem pH >9,5 sind vor der Analyse durch Zugabe von Schwefelsäure auf pH 8 bis 9,5 einzustellen.

Anmerkung: Bezugnehmend auf [12] und [13] sollte eine saure Konservierung der Proben wegen niedriger Wiederfindungen vermieden werden.



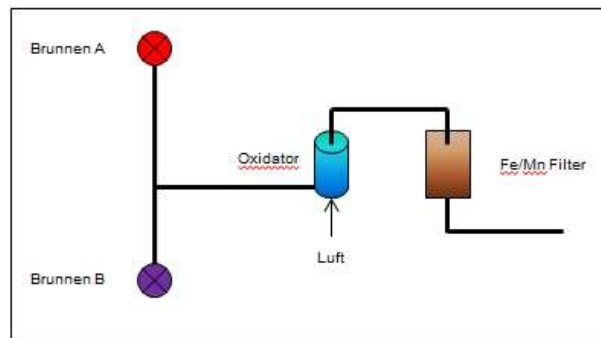
In der Probe anwesendes Chrom (III) und andere Metallionen können mittels Kationenaustauscherkartusche [12] an der Probenahmestelle oder in einer Phosphatpufferlösung mit Aluminiumsulfat als Fällungshilfe ausgefällt und durch Filtration entfernt werden.

#### 4.2.1 Probenahmeartefakt bei der Mischung von Cr(VI)-haltigen mit Fe(II)-haltigen Wässern im Rahmen der Probenahme

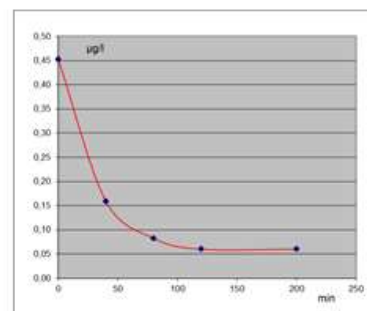
- Brunnen A:  $x \mu\text{g/l Cr(VI)}$  
- Brunnen B:  $<0,02 \mu\text{g/l Cr(VI)}$  
- Brunnen A und B werden in gleichen Mengen vor dem Oxidator  zusammengeführt.
- Ablauf Filter:  $\frac{1}{2}x \mu\text{g/l Cr(VI)}$  
  - entsprechend dem Mischungsverhältnis
- Aber: Zulauf Oxidator:  $<0,02 \mu\text{g/l Cr(VI)}$
- Unabhängig davon ob Ammoniak/ Ammoniumsulfat Lösung zur Stabilisierung zugesetzt wird oder nicht.

#### Problem:

- Mehr Cr(VI) nach dem Filter als im Mischwasser vor dem Filter!
- Dies erscheint unplausibel!



- Erklärung:
- Während der Standzeit der Probe von der Probenahme bis zur Messung wird das im Wasser des Brunnen A enthaltene Cr(VI) durch das im Wasser des Brunnen B enthaltene Fe(II) reduziert.
- Nach dem Oxidator liegt kein Fe(II) mehr vor. Entsprechend kann Cr(VI) nicht mehr reduziert werden und man findet die sich aus der Mischung ergebende Cr(VI) Konzentration.
  - Die Fe(II) Oxidation im Oxidator läuft schneller ab, als die Cr(VI) Reduktion durch Fe(II).



#### 4.3 Störungen der nasschemischen Photometrie (Handphotometrie, Einzelanalysensysteme)

Störungen durch Eigenfärbung der Probe sind zu berücksichtigen.

Vanadium-Ionen stören, wenn deren Konzentration zehnmals höher ist als die des Chrom (VI) sowie bei Konzentrationen  $> 4 \text{ mg/l}$ .

Molybdän- und Quecksilber-Ionen reagieren mit dem Reagenz zu einem roten Farbstoff. Die Intensität des Rots ist

niedriger als die des Chrom (VI) bei dem eingestellten pH-Wert. Konzentrationen von bis zu 200 mg/l Molybdän und Quecksilber können toleriert werden, diese sind jedoch in den von diesem Dokument abgedeckten wässrigen Matrices äußerst unwahrscheinlich.

Eisenkonzentrationen > 1 mg / l können eine gelbe Farbe erzeugen, die jedoch bei der festgelegten Wellenlänge keine signifikante Störung darstellt.

#### **4.4 Störungen der Fließanalytik (CFA, FIA)**

Zu beachten sind die in 4.3 beschriebenen Störungen. Bei Verwendung einer Inline Dialysezelle ist aufgrund der Matrixabtrennung vor der Reaktion mit DPC und der selektiven Messwellenlänge mit Störungen der Photometrie nicht zu rechnen.

#### **4.5 Störungen der Ionenchromatographie**

Mit photometrischen Störungen der IC-PCR Technik ist aufgrund der chromatographischen Matrixabtrennung vor der Reaktion mit DPC und der selektiven Messwellenlänge mit Störungen der Photometrie nicht zu rechnen. Die Ionenstärke der Probe kann die Chromatographie beeinflussen.

## **5 Reagenzien**

### **5.1 Arbeitssicherheit und Umweltschutz**

Chrom(VI)-Verbindungen gelten als krebserregend. Die allgemeinen Rechtsvorschriften für den Laborbetrieb bzgl. des Umgangs 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 Blindwerte orientieren sich an der vom Anwender festgelegten Berichtsbestimmungsgrenze. Danach dürfen die durch Reagenzien oder störende Verbindungen gegebenenfalls erzeugten Blindwerte keinen messbaren Gehalt an Chrom (VI) oberhalb eines Drittels der Berichtsbestimmungsgrenze des Verfahrens aufweisen.

**5.3 Wasser, nach ISO 3696, Qualität 1** mit einem elektrischen Widerstand >18,2 M $\Omega$ •cm (25 °C).

### **5.4 Blindwert (BW)**

Betriebstägliche Prüfung des BW über das Gesamtverfahren. Die Blindwerte dürfen keine messbaren Gehalte an Chrom (VI) oder störenden Verbindungen oberhalb eines Drittels der seitens Labor festgelegten Berichtsbestimmungsgrenze des Verfahrens aufweisen.

In der Validierungsstudie wurden an jedem Messtag zu Beginn der Serie Blindwertsignale beobachtet, deren Ursache im gesamten Untersuchungszeitraum von drei Monaten nicht aufgeklärt werden konnte. Da diese aber in fast allen Fällen  $\leq 25\%$  der Fläche der 0,045  $\mu\text{g/L}$  Cr(VI)-Kalibrierlösung lagen, wurden diese geduldet, weshalb keine weiteren, aufwendigeren Schritte zum Aufklären der Ursache bzw. deren Beseitigung unternommen wurden.

### **5.5 Verfügbarkeit von Reagenzien, Standard- und Referenzmaterialien**

- In der Norm beschriebene Chemikalien und Lösungen
- 1,5-Diphenylcarbazid, (C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O)
- Diphenylcarbazid-Lösung, c(DPC)= 2 mmol/l
- Kaliumdichromat, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

Anmerkung: in der Norm wird die Verwendung von Kaliumdichromat für das manuelle Herstellen von Standard-, Bezugs- und Kontrolllösungen beispielhaft beschrieben. Kaliumchromat (K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>) ist ebenfalls als Referenzsubstanz geeignet.

- Chrom (VI) Standardlösung I,  $\rho(\text{Cr(VI)}) = 1000 \text{ mg/l}$
- Chrom (VI) Standardlösung II,  $\rho(\text{Cr(VI)}) = 10 \text{ mg/l}$
- Chrom (VI) Standardlösung III,  $\rho(\text{Cr(VI)}) = 1 \text{ mg/l}$
- Chrom (VI)-Bezugslösungen
- Schwefelsäure, c (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 18 mol/l
- Natriumhydroxid, NaOH

- di-Kaliumhydrogenphosphat,  $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$
- Aluminiumsulfat,  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18 H_2O$
- Natriumsulfit ( $Na_2SO_3$ )
- Sulfit-Testpapier
- Kaliumiodid-Stärkepapier

Sämtliche in DIN 38405-D52 beschriebenen Reagenzien sind im Fachhandel kommerziell erhältlich. Der Einsatz kommerziell erhältlicher Fertiglösungen (siehe Abschnitt 7.1 der Norm) mit entsprechender und erforderlicher Spezifikation ist laut Norm erlaubt.

### 5.5.1 Für die Validierungsstudie verwendete Reagenzien

#### 5.5.1.1 Referenzmaterialien

In der Validierungsstudie wurden wässrige Chromat-Stammlösungen mit einem zertifizierten Gehalt von 1000 mg/l  $CrO_4^{2-}$  als Ausgangslösungen für Kalibrier- und unabhängige Kontrollstandardlösungen verwendet (Tabelle 4).

Tabelle 4 geprüfte Referenzsubstanzen

| Substanz         | Hersteller      | Artikel      | Charge     | $\rho_{CrO_4^{2-}}$ (mg/l) | Rückführung   |
|------------------|-----------------|--------------|------------|----------------------------|---------------|
| $K_2CrO_4$       | Alfa Aesar, USA | 42564        | 41-555274A | $1000 \pm 0,5\%$           | NIST SRM 136e |
| $K_2CrO_4$       | Fluka, DE       | 40121        | BCBL8717V  | $1001 \pm 0,4 \%$          | NIST SRM 136  |
| $K_2CrO_4$       | LGC, USA        | VHG-ICRO-100 | 410-0068-3 | $1001 \pm 0,5\%$           | NIST          |
| $K_2CrO_4$       | Bernd Kraft, DE | 21512        | 1732427    | $1001 \pm 0,4\%$           | NIST SRM 136f |
| $K_2CrO_4$       | Bernd Kraft, DE | 21512        | 1820679    | $1000 \pm 0,2\%$           | NIST SRM 136f |
| Chromat Standard | Sigma Aldrich   | 40121-100 ml | BCBR7886V  | $1000 \pm 0,4 \%$          | NIST SRM      |

#### 5.5.1.2 Chemikalien und Lösungen

- Reinstwasser, Widerstand  $> 18,2 M\Omega \cdot cm$  (25°C) (Milli-Q Reference A+, Merck Millipore)
- Reinstwasser, Widerstand  $> 18 M\Omega \cdot cm$  (25°C), type I grade (ASTM D1193)
- 1,5-Diphenylcarbazid, p.A., Merck 1.03091.0100
- 1,5-Diphenylcarbazid, ( $C_{13}H_{14}N_4O$ ) mind. 99,0%, Sigma Aldrich
- Aceton,  $\omega(C_3H_6O) \geq 99,8\%$ , VWR
- Methanol,  $\omega(CH_3OH) \geq 99,98\%$ , ULC-MS-Reinheitsgrad, Biosolve
- 1-Propanol,  $\omega(C_3H_8O) \geq 99,5\%$ , Merck
- Eisessig,  $\omega(C_2H_4O_2) \geq 99,8\%$ , Merck
- Schwefelsäure,  $c(H_2SO_4) = 5 \text{ mol/l}$ , Bernd Kraft
- Schwefelsäure,  $\omega(H_2SO_4) = 10\%$ , Bernd Kraft
- Schwefelsäure, 95 - 97%, p.A., Merck 1.00731.2500
- Phosphorsäure,  $\omega(H_3PO_4) = 85\%$ , Merck
- Ethanol, absolut ( $C_2H_5OH$ ), Merck
- Ethanol, absolut Empura, Merck 8.18760.2500
- Ammoniumnitrat, ACS; Alfa Aesar 012363
- Natronlauge, p.A., Merck 1.09137.1000
- Aluminiumsulfat, p.A., Merck, 1011029029

#### 5.5.1.3 Chromat-Lösungen

Alle Chromat-Lösungen wurden aus Verdünnungen der 1000 mg/l  $CrO_4^{2-}$ -Stammlösungen (5.5.1.1) hergestellt. Die im Folgenden angegebenen Konzentrationen wurden durch Multiplikation der entsprechenden  $CrO_4^{2-}$  Konzentrationen mit 0,4483 auf das Element Chrom umgerechnet.

- Chromat Standardlösung I,  $\rho(CrO_4^{2-}) = 100 \text{ mg/l}$ , hergestellt durch eine 1:10 Verdünnung der 1000 mg/l Stammlösung

- Chromat Standardlösung II,  $\rho(\text{CrO}_4^{2-}) = 10 \text{ mg/l}$ , hergestellt durch eine 1:10 Verdünnung der Standardlösung I
- Chromat Standardlösung III,  $\rho(\text{CrO}_4^{2-}) = 1 \text{ mg/l}$ , hergestellt durch eine 1:10 Verdünnung der Standardlösung II
- Chromat Standardlösung IV,  $\rho(\text{CrO}_4^{2-}) = 0,1 \text{ mg/l}$ , hergestellt durch eine 1:10 Verdünnung der Standardlösung III

Die  $\text{CrO}_4^{2-}$ -Standardlösungen wurden bei 2 °C bis 8 °C aufbewahrt und maximal 14 Tage verwendet. Tabellen 5 und 6 zeigen Beispiele für den Ansatz von Bezugslösungen.

Tabelle 5 Beispiel für das Herstellen der Bezugslösungen für den Bereich 10 µg/l bis 123 µg Chromat bzw. 10 µg/l bis 55 µg/l Chrom

| Volumen der 10 mg/l Lösung               | 100 µl | 150 µl | 200 µl | 250 µl | 300 µl | 350 µl | 400 µl | 450 µl | 500 µl | 550 µl |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $\rho(\text{CrO}_4^{2-})(\mu\text{g/l})$ | 22,3   | 33,5   | 44,6   | 55,8   | 66,9   | 78,1   | 89,2   | 100,4  | 112    | 123    |
| $\rho(\text{Cr(VI)})(\mu\text{g/l})$     | 10     | 15     | 20     | 25     | 30     | 35     | 40     | 45     | 50     | 55     |

Tabelle 6 Beispiel für das Herstellen der Bezugslösungen für den Bereich 1,1 µg/l bis 11 µg Chromat bzw. 0,5 µg/l bis 5 µg/l Chrom

| Volumen der 1 mg/l Lösung                | 50 µl | 100 µl | 150 µl | 200 µl | 250 µl | 300 µl | 350 µl | 400 µl | 450 µl | 500 µl |
|--|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $\rho(\text{CrO}_4^{2-})(\mu\text{g/l})$ | 1,1   | 2,2    | 3,3    | 4,5    | 5,6    | 6,7    | 7,8    | 8,9    | 10     | 11     |
| $\rho(\text{Cr(VI)})(\mu\text{g/l})$     | 0,5   | 1      | 1,5    | 2      | 2,5    | 3      | 3,5    | 4      | 4,5    | 5      |

Die  $\text{CrO}_4^{2-}$ -Bezugslösungen wurden am Tag ihres Gebrauchs aus den Standardlösungen angesetzt.

### 5.5.2 DPC-Lösungen

Die Konzentrationen wurden gemäß Tabelle 2 eingestellt. Nach DIN 38405-D24 [5], ISO 11083 [6], DIN EN ISO 18412 [7] und DIN EN ISO 23913[8] werden die organische DPC-Lösung und die Säure erst bei der Farbstoffreaktion zur Probe gegeben. Nach ISO/TS 15923-2 [9] und EPA 218.7 [10] werden DPC, Lösemittel und Säure in einer Lösung zusammengeführt und im Reaktionsmodul (Küvette, Reaktionsschleife) mit der Probe gemischt.

Alle Ansätze wurden für den Bedarf von zwei aufeinanderfolgenden Messtagen hergestellt und geteilt. Die Fraktion für den zweiten Messtag wurde bei 2 °C bis 8 °C aufbewahrt.

#### 5.5.2.1 Reaktionsansatz nach DIN EN ISO 23913 (D41)

Die DPC-Lösung enthält ein Lösemittelgemisch aus Aceton und 1-Propanol, das, falls es zur Niederschlagsbildung kommt, ein erneutes Auflösen des DPC erleichtern soll. Im Rahmen dieser Validierungsstudie wurde wiederholt beobachtet, dass sich in der im Kühlschrank aufbewahrten Fraktion für den zweiten Messtag ein Niederschlag bildete, der sich nicht mehr auflösen ließ.

#### 5.5.2.2 Einsatz von Ethanol als DPC-Lösevermittler

Der Einsatz von Ethanol als DPC-Lösevermittler als weniger toxische Alternative zu Methanol wurde im Nachgang zu den in Kapiteln 7 bis 11 vorgestellten Ergebnissen erfolgreich geprüft (Tabelle 7). Chromatographisch wurde eine ruhigere Basislinie beobachtet. Der Zeitbedarf von weniger als 5 Minuten für das Lösen des DPC war etwas länger im Vergleich zu den in DIN 38405-24 (D24), DIN EN ISO 18412 (D40), DIN EN ISO 23913 (D41) und EPA 218.7 verwendeten Lösemitteln.

### Messbedingungen für die Prüfung der Eignung von Ethanol als Lösemittel

|                   |   |
|-------------------|---|
| Säule             | Metrosep A Supp 17 - 100/4.0  |
| Vorsäule          | Metrosep A Supp 17 Guard/4.0  |
| Eluent            | 70 mmol/L Ammoniumnitrat + 7,0 mmol/L Natriumhydroxid                   |
| Eluentenfluss     | 0,7 ml/min  |
| PCR-Reagenz       | 2 mmol/L 1,5-Diphenylcarbazid + 10 % Ethanol + 500 mmol/L Schwefelsäure |
| Fluss PCR-Reagenz | 0,2 ml/min  |
| Temperatur        | 45 °C   |
| Wellenlänge       | 538 nm  |

Tabelle 7 Beispiel für den Einsatz von Ethanol als DPC-Lösevermittler

| Probe             | Messreihe 1                    |                     | Messreihe 2                    |                     | Messreihe 3                    |                     | Mittelwert                     |                     |
|-------------------|--------------------------------|---------------------|--------------------------------|---------------------|--------------------------------|---------------------|--------------------------------|---------------------|
|                   | c(Cr <sup>6+</sup> )<br>[µg/l] | Fläche<br>[mAU*min] | c(Cr <sup>6+</sup> )<br>[µg/l] | Fläche<br>[mAU*min] | c(Cr <sup>6+</sup> )<br>[µg/l] | Fläche<br>[mAU*min] | c(Cr <sup>6+</sup> )<br>[µg/l] | Fläche<br>[mAU*min] |
| Standard 1        | 0,025                          | 0,025               | 0,025                          | 0,025               | 0,025                          | 0,025               | 0,025                          | 0,025               |
| Standard 2        | 0,050                          | 0,046               | 0,050                          | 0,046               | 0,050                          | 0,048               | 0,050                          | 0,047               |
| Standard 3        | 0,075                          | 0,069               | 0,075                          | 0,070               | 0,075                          | 0,071               | 0,075                          | 0,070               |
| Standard 4        | 0,100                          | 0,097               | 0,100                          | 0,096               | 0,100                          | 0,095               | 0,100                          | 0,096               |
| Standard 5        | 0,125                          | 0,112               | 0,125                          | 0,114               | 0,125                          | 0,114               | 0,125                          | 0,113               |
| Standard 6        | 0,150                          | 0,137               | 0,150                          | 0,137               | 0,150                          | 0,138               | 0,150                          | 0,137               |
| Standard 7        | 0,175                          | 0,160               | 0,175                          | 0,158               | 0,175                          | 0,161               | 0,175                          | 0,160               |
| Standard 8        | 0,200                          | 0,183               | 0,200                          | 0,179               | 0,200                          | 0,182               | 0,200                          | 0,181               |
| Standard 9        | 0,225                          | 0,206               | 0,225                          | 0,205               | 0,225                          | 0,204               | 0,225                          | 0,205               |
| Standard 10       | 0,250                          | 0,227               | 0,250                          | 0,228               | 0,250                          | 0,228               | 0,250                          | 0,228               |
| Nachweisgrenze    | 0,005                          |                     | 0,005                          |                     | 0,003                          |                     | 0,004                          |                     |
| Bestimmungsgrenze | 0,02                           |                     | 0,02                           |                     | 0,01                           |                     | 0,01                           |                     |

## 5.6 Lagerung und Haltbarkeit der Lösungen

Nachstehende Lagerungsbedingungen sind in der Norm beschrieben.

### 5.6.1 Ammoniumhydroxid / Ammoniumsulfat Lösung

Die Lösung ist bei Raumtemperatur in Polyethen- oder Glasflaschen aufbewahrt 1 Monat haltbar.

### 5.6.2 Schwefelsäure 1,5-Diphenylcarbazid, c(C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O) = 2 mmol/l

Die Lösung ist bei 2 °C bis 8 °C in Glasflaschen gelagert 5 Tage haltbar.

### 5.6.3 Kaliumdichromat Lösung, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, ρ (Cr(VI)) = 1000 mg/l

Die Lösung ist bei 2 °C bis 8 °C in Polyethen- oder Glasflaschen aufbewahrt, mindestens zwölf Monate haltbar.

### 5.6.4 Chrom (VI) Standardlösung II, ρ (Cr(VI)) = 10 mg/l

Die Lösung ist, bei 2 °C bis 8 °C in Polyethen- oder Glasflaschen aufbewahrt, mindestens drei Monate haltbar.

### 5.6.5 Chrom (VI) Standardlösung III, ρ (Cr(VI)) = 1 mg/l

Die Lösung ist, bei 2 °C bis 8 °C in Polyethen- oder Glasflaschen aufbewahrt, mindestens einen Monat haltbar.

### 5.6.6 Chrom (VI)-Bezugslösungen

Die Bezugslösungen sind am Tag ihres Gebrauchs herzustellen.

### 5.6.7 Natriumsulfit Lösung

Die Lösung ist eine Woche haltbar.

### 5.6.8 Aluminiumsulfat-Lösung

Die Lösung ist 12 Wochen haltbar

### 5.6.9 Phosphat-Puffer Lösung

Die Lösung ist 12 Wochen haltbar

## 6 Geräte

wie:

### 6.1 Übliche Laborgeräte

- Membranfiltrationseinrichtung mit 0,45 µm Membranfilter
- Automatische Pipette, zum Beispiel Nennvolumen zwischen 50 µl und 500 µl, 2ml, 5 ml und 10 ml
- Vollpipetten, Nennvolumen zum Beispiel 25 ml, 40 ml oder 50 ml
- Messkolben, Nennvolumen zum Beispiel 100 ml und 1000 ml
- Analysenwaage, geeignet für Wägungen bis 0,0001 g.
- Kationenaustauscher in der Na-Form (Kartusche)
- pH-Messgerät
- Registrier- und Auswerteinheit z.B. PC mit systemspezifischer Software für die Datenerfassung und Auswertung

### 6.2 Technikspezifische Geräte

#### 6.2.1 Statisch manuelle Technik

- Spektralphotometer oder Filterphotometer, geeignet (540 ± 10) nm zu registrieren.
- Küvetten mit geeigneter Schichtdicke.

Für Beispiele für geprüfte Photometrie Systeme siehe Tabellen 8 und 9

Tabelle 8 System 1

| Modul                            | Model / Hersteller             |
|----------------------------------|--------------------------------|
| Photometer                       | Specord 210plus, Analytik Jena |
| Küvette                          | 10 mm, Rechteck                |
| Temperatur                       | 20-25 °C                       |
| Wellenlänge des UV/VIS-Detektors | 540 nm                         |

Tabelle 9 System 2

| Modul                            | Model / Hersteller  |
|----------------------------------|---------------------|
| Photometer                       | DR 6000, Hach Lange |
| Küvette                          | 50 mm Rechteck      |
| Temperatur                       | 20-25 °C            |
| Wellenlänge des UV/VIS-Detektors | 540 nm              |

#### 6.2.1.1 Beispiel für die manuelle Photometrie

Photometer: Hach/Lange DR 6000.

Ansatz: 15 ml der Probelösung versetzt mit 5 ml DPC Reagenz (nach 7.9), Reaktionszeit 10 Minuten.

In einer verschiedenen Kalibrierexperimenten in synthetischer und realer Matrix wurden Verfahrenskenngrößen bestimmt. Die Ergebnisse werden in Tabelle 10 zusammengefasst und in Abbildungen 1 bis 7 graphisch dargestellt.

Tabelle 10 Ergebnisse aus Kalibrierexperimenten mit synthetischen und realen Matrices

| Nr. | Matrix  | Küvette | Arbeitsbereich<br>(µg/l) | Kenndatum |         |                     |           |
|-----|---|---------|--------------------------|-----------|---------|---------------------|-----------|
|     |   |         |                          | a         | b       | V <sub>x0</sub> (%) | BG (µg/l) |
| 1   | synthetisch I   | 1 cm    | 20 - 110 (n=10)          | 0,0006    | 0,00061 | 0,97                | 4,5       |
| 2   | synthetisch II  | 5 cm    | 1 - 10 (n=10)            | 0,0011    | 0,0033  | 3,49                | 1,3       |
| 3   | synthetisch III   | 1 cm    | 20 - 110 (n=10)          | 0,00056   | 0,00061 | 0,97                |           |
| 4   | synthetisch III + Puffer                                | 1 cm    | 20 - 110 (n=10)          | 0,00099   | 0,00062 | 1,36                |           |
| 5   | Trinkwasser   | 1 cm    | 20 - 110 (n=10)          | 0,00167   | 0,00061 | 1,58                |           |
| 6   | kommunales Abwasser                                     | 1 cm    | 20 - 110 (n=10)          | 0,00203   | 0,00063 | 1,82                |           |
| 7   | Zulauf kommunales Abwasser                              | 1 cm    | 20 - 110 (n=10)          | 0,00697   | 0,00063 | 1,1                 |           |
| 8   | Zulauf kommunales Abwasser,<br>0,45-µm-membranfiltriert | 1 cm    | 20 - 110 (n=10)          | 0,0021    | 0,00058 | 2,89                |           |
|     |   |         |                          |           |         |                     |           |

Nrn. 3 bis 8: Einbezug des Koordinatenabschnitts in Regressionsrechnung

| x-Werte | y1    | y2    | y3 | y4 | y-mittel |
|---------|-------|-------|----|----|----------|
| 20      | 0,013 | 0,013 | 0  | 0  | 0,013    |
| 30      | 0,018 | 0,019 | 0  | 0  | 0,0185   |
| 40      | 0,025 | 0,025 | 0  | 0  | 0,025    |
| 50      | 0,031 | 0,031 | 0  | 0  | 0,031    |
| 60      | 0,037 | 0,038 | 0  | 0  | 0,0375   |
| 70      | 0,043 | 0,043 | 0  | 0  | 0,043    |
| 80      | 0,05  | 0,05  | 0  | 0  | 0,05     |
| 90      | 0,055 | 0,055 | 0  | 0  | 0,055    |
| 100     | 0,062 | 0,062 | 0  | 0  | 0,062    |
| 110     | 0,068 | 0,067 | 0  | 0  | 0,0675   |

| x-Werte | y1    | y2    | y3 | y4 | y-mittel |
|---------|-------|-------|----|----|----------|
| 20      | 0,013 | 0,013 | 0  | 0  | 0,013    |
| 30      | 0,018 | 0,019 | 0  | 0  | 0,0185   |
| 40      | 0,025 | 0,025 | 0  | 0  | 0,025    |
| 50      | 0,031 | 0,031 | 0  | 0  | 0,031    |
| 60      | 0,037 | 0,038 | 0  | 0  | 0,0375   |
| 70      | 0,043 | 0,043 | 0  | 0  | 0,043    |
| 80      | 0,05  | 0,05  | 0  | 0  | 0,05     |
| 90      | 0,055 | 0,055 | 0  | 0  | 0,055    |
| 100     | 0,062 | 0,062 | 0  | 0  | 0,062    |
| 110     | 0,068 | 0,067 | 0  | 0  | 0,0675   |

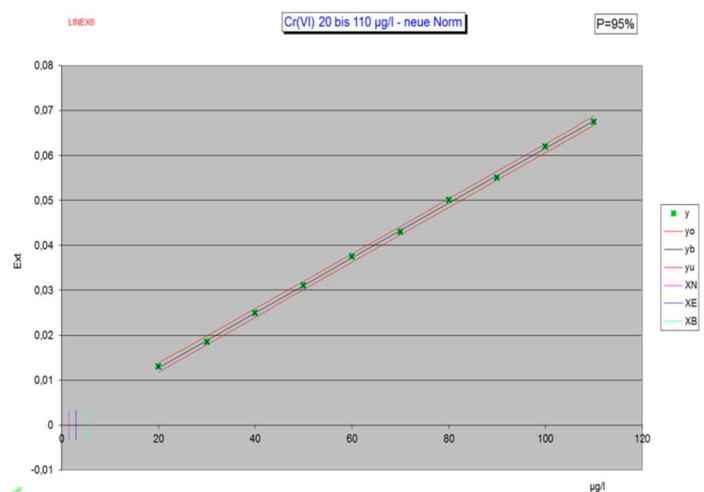


Abbildung 1: Rohdaten und graphische Darstellung lineare Kalibrierfunktion, 20 µg/l bis 110 µg/l

| x-Werte | y1    | y2 | y3 | y4 | y-mittel |
|---------|-------|----|----|----|----------|
| 1       | 0,004 | 0  | 0  | 0  | 0,004    |
| 2       | 0,008 | 0  | 0  | 0  | 0,008    |
| 3       | 0,011 | 0  | 0  | 0  | 0,011    |
| 4       | 0,014 | 0  | 0  | 0  | 0,014    |
| 5       | 0,017 | 0  | 0  | 0  | 0,017    |
| 6       | 0,022 | 0  | 0  | 0  | 0,022    |
| 7       | 0,024 | 0  | 0  | 0  | 0,024    |
| 8       | 0,028 | 0  | 0  | 0  | 0,028    |
| 9       | 0,03  | 0  | 0  | 0  | 0,03     |
| 10      | 0,034 | 0  | 0  | 0  | 0,034    |

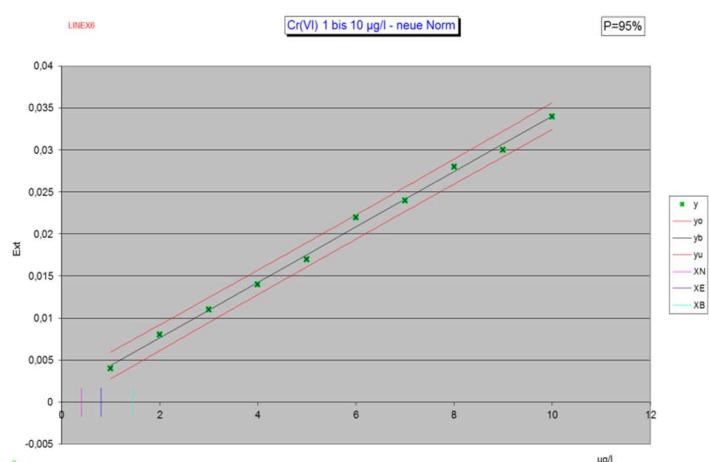


Abbildung 2 Rohdaten und graphische Darstellung lineare Kalibrierfunktion, 1 µg/l bis 10 µg/l

| µg/l | MQ    | MQ mit Am |    | MQ      | MQ mit Am |          |
|------|-------|-----------|----|---------|-----------|----------|
| 0    | 0     | 0         |    |         |           |          |
| 20   | 0,013 | 0,013     |    |         |           |          |
| 30   | 0,019 | 0,019     | a  | 0,00056 | 0,00099   | Ext      |
| 40   | 0,025 | 0,026     | b  | 0,00061 | 0,00062   | Ext/µg/l |
| 50   | 0,031 | 0,032     | sy | 0,00039 | 0,00055   | Ext      |
| 60   | 0,038 | 0,039     | sx | 0,63348 | 0,88421   | µg/l     |
| 70   | 0,043 | 0,044     | mw | 65,0    | 65,0      | µg/l     |
| 80   | 0,050 | 0,051     | Vx | 0,97%   | 1,36%     |          |
| 90   | 0,055 | 0,0565    |    |         |           |          |
| 100  | 0,062 | 0,062     |    |         |           |          |
| 110  | 0,068 | 0,069     |    |         |           |          |

| µg/l | Dif Ext | Dif in µg/l | Dif in % |  |  |
|------|---------|-------------|----------|--|--|
| 0    | 0       | 0           |          |  |  |
| 20   | 0,000   | 0           | 0%       |  |  |
| 30   | 0,001   | 0,81        | 3%       |  |  |
| 40   | 0,001   | 1,62        | 4%       |  |  |
| 50   | 0,001   | 1,62        | 3%       |  |  |
| 60   | 0,002   | 2,43        | 4%       |  |  |
| 70   | 0,001   | 1,62        | 2%       |  |  |
| 80   | 0,001   | 1,62        | 2%       |  |  |
| 90   | 0,002   | 2,43        | 3%       |  |  |
| 100  | 0,000   | 0           | 0%       |  |  |
| 110  | 0,002   | 2,43        | 2%       |  |  |

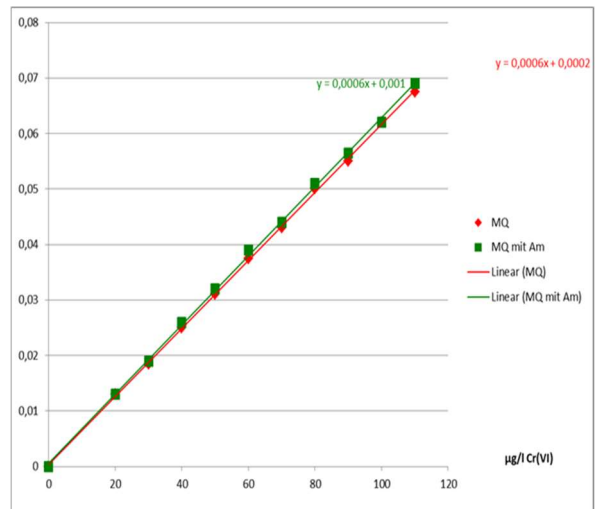


Abbildung 3 Rohdaten und graphischer Vergleich Reinstwasser mit Reinstwasser plus Ammoniak – Ammoniumsulfat Puffer (MQ mit Am), lineare Kalibrierfunktion, 20 µg/l bis 110 µg/l

| µg/l | MQ    | LW    |    | MQ      | LW      |          |
|------|-------|-------|----|---------|---------|----------|
| 0    | 0     | 0     |    |         |         |          |
| 20   | 0,013 | 0,014 |    |         |         |          |
| 30   | 0,019 | 0,02  | a  | 0,00056 | 0,00167 | Ext      |
| 40   | 0,025 | 0,026 | b  | 0,00061 | 0,00061 | Ext/µg/l |
| 50   | 0,031 | 0,032 | sy | 0,00039 | 0,00063 | Ext      |
| 60   | 0,038 | 0,039 | sx | 0,63348 | 1,02632 | µg/l     |
| 70   | 0,043 | 0,045 | mw | 65,0    | 65,0    | µg/l     |
| 80   | 0,050 | 0,051 | Vx | 0,97%   | 1,58%   |          |
| 90   | 0,055 | 0,056 |    |         |         |          |
| 100  | 0,062 | 0,062 |    |         |         |          |
| 110  | 0,068 | 0,07  |    |         |         |          |

| µg/l | Dif Ext | Dif in µg/l | Dif in % |  |  |
|------|---------|-------------|----------|--|--|
| 0    | 0       | 0           |          |  |  |
| 20   | 0,001   | 1,62        | 8%       |  |  |
| 30   | 0,002   | 2,43        | 8%       |  |  |
| 40   | 0,001   | 1,62        | 4%       |  |  |
| 50   | 0,001   | 1,62        | 3%       |  |  |
| 60   | 0,002   | 2,43        | 4%       |  |  |
| 70   | 0,002   | 3,24        | 5%       |  |  |
| 80   | 0,001   | 1,62        | 2%       |  |  |
| 90   | 0,001   | 1,62        | 2%       |  |  |
| 100  | 0,000   | 0           | 0%       |  |  |
| 110  | 0,003   | 4,05        | 4%       |  |  |

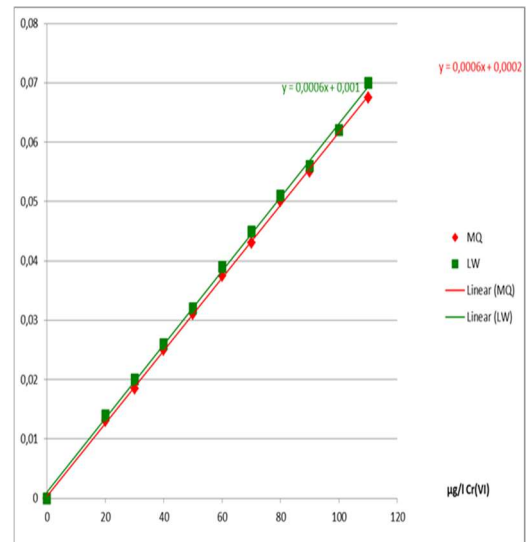


Abbildung 4 Rohdaten und graphischer Vergleich Reinstwasser mit Trinkwasser (LW), lineare Kalibrierfunktion, 20 µg/l bis 110 µg/l

| µg/l | MQ    | Ablauf |    | MQ      | Ablauf  |          |
|------|-------|--------|----|---------|---------|----------|
| 0    | 0     | 0,002  |    |         |         |          |
| 20   | 0,013 | 0,015  |    |         |         |          |
| 30   | 0,019 | 0,021  | a  | 0,00056 | 0,00203 | Ext      |
| 40   | 0,025 | 0,028  | b  | 0,00061 | 0,00063 | Ext/µg/l |
| 50   | 0,031 | 0,032  | sy | 0,00039 | 0,00074 | Ext      |
| 60   | 0,038 | 0,04   | sx | 0,63348 | 1,17985 | µg/l     |
| 70   | 0,043 | 0,046  | mw | 65,0    | 65,0    | µg/l     |
| 80   | 0,050 | 0,053  | Vx | 0,97%   | 1,82%   |          |
| 90   | 0,055 | 0,058  |    |         |         |          |
| 100  | 0,062 | 0,065  |    |         |         |          |
| 110  | 0,068 | 0,072  |    |         |         |          |

| µg/l | Dif Ext | Dif in µg/l | Dif in % |  |  |
|------|---------|-------------|----------|--|--|
| 0    | 0       | 0           |          |  |  |
| 20   | 0,002   | 3,24        | 16%      |  |  |
| 30   | 0,003   | 4,05        | 14%      |  |  |
| 40   | 0,003   | 4,86        | 12%      |  |  |
| 50   | 0,001   | 1,62        | 3%       |  |  |
| 60   | 0,003   | 4,05        | 7%       |  |  |
| 70   | 0,003   | 4,86        | 7%       |  |  |
| 80   | 0,003   | 4,86        | 6%       |  |  |
| 90   | 0,003   | 4,86        | 5%       |  |  |
| 100  | 0,003   | 4,86        | 5%       |  |  |
| 110  | 0,004   | 7,29        | 7%       |  |  |

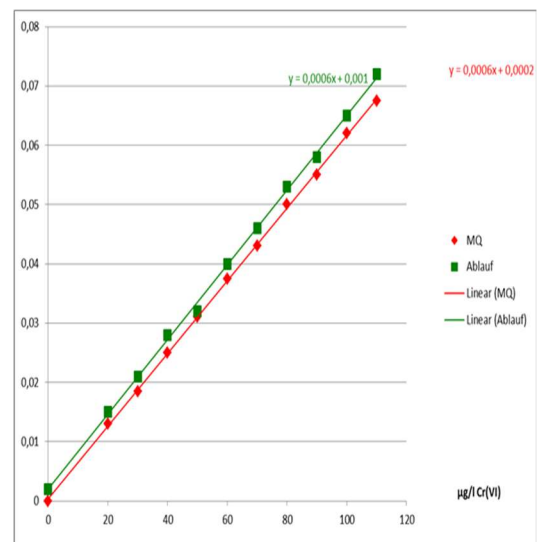




Abbildung 5 Rohdaten und graphischer Vergleich Reinstwasser mit kommunalem Abwasser (Ablauf), lineare Kalibrierfunktion, 20 µg/l bis 110 µg/l

| µg/l | MQ      | Zulauf      |                               | MQ      | Zulauf  |          |
|------|---------|-------------|-------------------------------|---------|---------|----------|
| 0    | 0       | 0,007       |                               |         |         |          |
| 20   | 0,013   | 0,02        | a                             | 0,00056 | 0,00697 | Ext      |
| 30   | 0,019   | 0,026       | b                             | 0,00061 | 0,00063 | Ext/µg/l |
| 40   | 0,025   | 0,032       | sy                            | 0,00039 | 0,00045 | Ext      |
| 50   | 0,031   | 0,038       | sx                            | 0,63348 | 0,71556 | µg/l     |
| 60   | 0,038   | 0,045       | mw                            | 65,0    | 65,0    | µg/l     |
| 70   | 0,043   | 0,051       | Vx                            | 0,97%   | 1,10%   |          |
| 80   | 0,050   | 0,057       |                               |         |         |          |
| 90   | 0,055   | 0,063       |                               |         |         |          |
| 100  | 0,062   | 0,07        |                               |         |         |          |
| 110  | 0,068   | 0,077       |                               |         |         |          |
|      |         |             | berechnet für 20 bis 110 µg/l |         |         |          |
|      |         |             | y = bx + a                    |         |         |          |
|      |         |             | (aus RV Kalibrierung)         |         |         |          |
|      |         |             | Faktor                        |         | 1,62    |          |
| µg/l | Dif Ext | Dif in µg/l | Dif in %                      |         |         |          |
| 0    | 0       |             |                               |         |         |          |
| 20   | 0,007   | 11,34       | 57%                           |         |         |          |
| 30   | 0,008   | 12,15       | 41%                           |         |         |          |
| 40   | 0,007   | 11,34       | 28%                           |         |         |          |
| 50   | 0,007   | 11,34       | 23%                           |         |         |          |
| 60   | 0,008   | 12,15       | 20%                           |         |         |          |
| 70   | 0,008   | 12,96       | 19%                           |         |         |          |
| 80   | 0,007   | 11,34       | 14%                           |         |         |          |
| 90   | 0,008   | 12,96       | 14%                           |         |         |          |
| 100  | 0,008   | 12,96       | 13%                           |         |         |          |
| 110  | 0,009   | 15,39       | 14%                           |         |         |          |

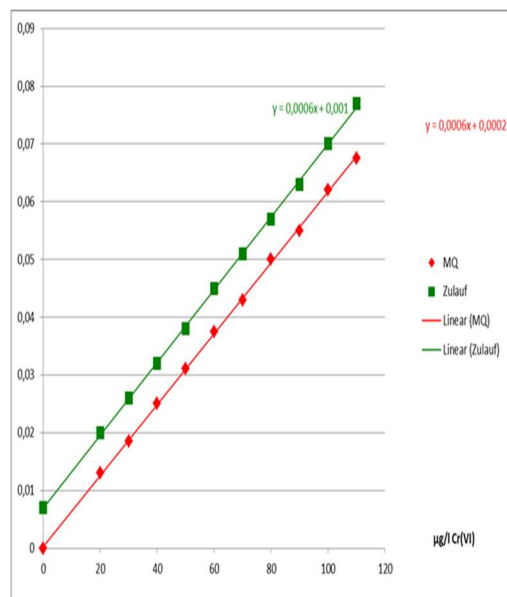


Abbildung 6 Rohdaten und graphischer Vergleich Reinstwasser mit kommunalem Abwasser (Zulauf), lineare Kalibrierfunktion, 20 µg/l bis 110 µg/l

| µg/l | MQ      | Zul Am mAlu |                               | MQ      | Zul Am mAlu |          |
|------|---------|-------------|-------------------------------|---------|-------------|----------|
| 0    | 0       | 0           |                               |         |             |          |
| 20   | 0,013   | 0,013       | a                             | 0,00056 | 0,00210     | Ext      |
| 30   | 0,019   | 0,019       | b                             | 0,00061 | 0,00058     | Ext/µg/l |
| 40   | 0,025   | 0,026       | sy                            | 0,00039 | 0,00110     | Ext      |
| 50   | 0,031   | 0,031       | sx                            | 0,63348 | 1,88125     | µg/l     |
| 60   | 0,038   | 0,037       | mw                            | 65,0    | 65,0        | µg/l     |
| 70   | 0,043   | 0,044       | Vx                            | 0,97%   | 2,89%       |          |
| 80   | 0,050   | 0,05        |                               |         |             |          |
| 90   | 0,055   | 0,056       |                               |         |             |          |
| 100  | 0,062   | 0,059       |                               |         |             |          |
| 110  | 0,068   | 0,065       |                               |         |             |          |
|      |         |             | berechnet für 20 bis 110 µg/l |         |             |          |
|      |         |             | y = bx + a                    |         |             |          |
|      |         |             | (aus RV Kalibrierung)         |         |             |          |
|      |         |             | Faktor                        |         | 1,62        |          |
| µg/l | Dif Ext | Dif in µg/l | Dif in %                      |         |             |          |
| 0    | 0       |             |                               |         |             |          |
| 20   | 0,000   | 0           | 0%                            |         |             |          |
| 30   | 0,001   | 0,81        | 3%                            |         |             |          |
| 40   | 0,001   | 1,62        | 4%                            |         |             |          |
| 50   | 0,000   | 0           | 0%                            |         |             |          |
| 60   | 0,001   | 0,81        | 1%                            |         |             |          |
| 70   | 0,001   | 1,62        | 2%                            |         |             |          |
| 80   | 0,000   | 0           | 0%                            |         |             |          |
| 90   | 0,001   | 1,62        | 2%                            |         |             |          |
| 100  | 0,003   | 4,86        | 5%                            |         |             |          |
| 110  | 0,003   | 4,05        | 4%                            |         |             |          |

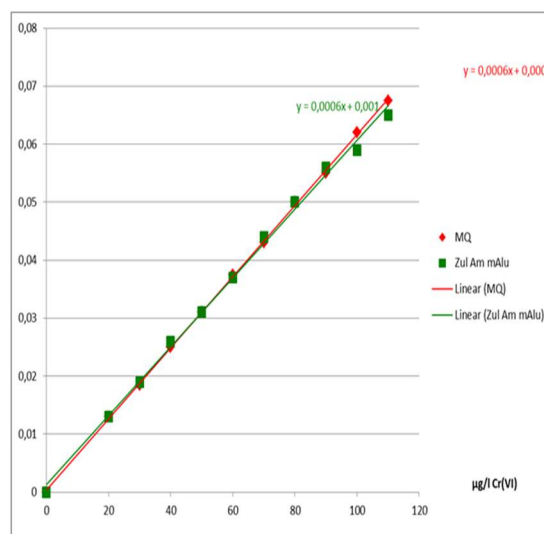


Abbildung 7 Rohdaten und graphischer Vergleich Reinstwasser mit kommunalem Abwasser, nach Behandlung mit Ammoniumsulfat, 0,45-µm-Membranfiltration (Zulauf), lineare Kalibrierfunktion, 20 µg/l bis 110 µg/l

### 6.2.2 Statisch automatisierte Technik

Das Einzelanalysensystem besteht im Allgemeinen aus folgenden Komponenten:

- Probeninjektionssystem, geeignet für den automatischen oder manuellen Betrieb.
- Probenbehälter.
- Reagenzienbehälter, mit oder ohne Kühlung.
- Inkubator mit Temperatursteuerung, geeignet um eine konstante Temperatur einzuhalten.
- Photometer, geeignet (540 ± 10) nm zu registrieren.

Für Beispiele für geprüfte Einzelanalysensystem Systeme siehe Tabellen 11 bis 13.

Tabelle 11 System 1

| Modul                            | Model / Hersteller     |
|----------------------------------|------------------------|
| Einzelanalysensystem             | Thermo Fisher, Gallery |
| Küvette                          | 7 mm                   |
| Temperatur                       | 37 °C                  |
| Wellenlänge des UV/VIS-Detektors | 540 nm                 |

Tabelle 12 System 2

| Modul                            | Model / Hersteller         |
|----------------------------------|----------------------------|
| Einzelanalysensystem             | Thermo Fisher, Aquakem 250 |
| Küvette                          | 7 mm                       |
| Temperatur                       | 37 °C                      |
| Wellenlänge des UV/VIS-Detektors | 540 nm                     |

Tabelle 13 System 3

| Modul                            | Model / Hersteller              |
|----------------------------------|---------------------------------|
| Einzelanalysensystem             | Thermo Fisher, Gallery Plus ECM |
| Küvette                          | 7 mm                            |
| Temperatur                       | 37 °C                           |
| Wellenlänge des UV/VIS-Detektors | 540 nm                          |

### 6.3 Automatisierte dynamische Techniken

#### 6.3.1 Fließinjektion Analysetechnik (FIA)

Das FIA System besteht im Allgemeinen aus folgenden Komponenten:

- Reagenzienbehälter.
- gering pulsierende Pumpe mit geeigneten Pumpschläuchen.
- Probenaufgabereinrichtung, z.B. Probenwechsler, falls erforderlich
- Manifold mit Förderschläuchen mit einem Innendurchmesser von 0,5 mm bis 0,8 mm, Verbindungsteilen und T-Stücken aus chemisch inertem Material.
- Photometer, geeignet (540 ± 10) nm zu registrieren.
- Probenwechsler, falls erforderlich

Im Rahmen der Validierung wurde kein FIA System eingesetzt.

#### 6.3.2 Kontinuierliche Durchflussanalyse (CFA)

- Reagenzienbehälter
- Peristaltische Pumpe
- Probenaufgabereinrichtung, geeignet für den automatischen oder manuellen Betrieb
- Manifold mit reproduzierbarer Gasblaseneinspeisung und Zufuhr der Proben und Reagenzien aus chemisch inertem Material.
- Photometrischer Durchflussdetektor, geeignet (540 ± 10) nm zu registrieren
- Registriereinheit, z. B. Computer mit Software für die Datenerfassung und Auswertung.

Für Beispiele für geprüfte CFA Systeme siehe Tabellen 14 bis 16 und Abbildungen 8 bis 10.

Tabelle 14 Eingesetztes CFA-System

| Modul   | Model / Hersteller                     |
|---|--|
| Probennehmer  | SAN++ Sampler 1050 / Skalar            |
| Manifold mit peristaltischer Pumpe und Förderschläuchen | SAN++ Manifold 5000 / Skalar           |
| Photometrischer Durchflussdetektor                      | Doppelkanal-Digitalphotometer / Skalar |
| Datenerfassungseinheit                                  | Interface Modell 8505 / Skalar         |
| Software für Datenerfassung                             | FlowAccess Version 3 /Skalar           |

Tabelle 15 Einstellungen des CFA-Systems

| Modul                    | Model / Hersteller             |
|--------------------------|--------------------------------|
| Länge Durchflussküvette  | 50 cm Glasfaser-Spezialküvette |
| Wellenlängenfilter       | 545 nm                         |
| Pumpschlauch Probe       | 1,20 ml/min                    |
| Pumpschlauch DPC-Lösung  | 0,23 ml/min                    |
| Pumpschlauch Säurelösung | 0,42 ml/min                    |

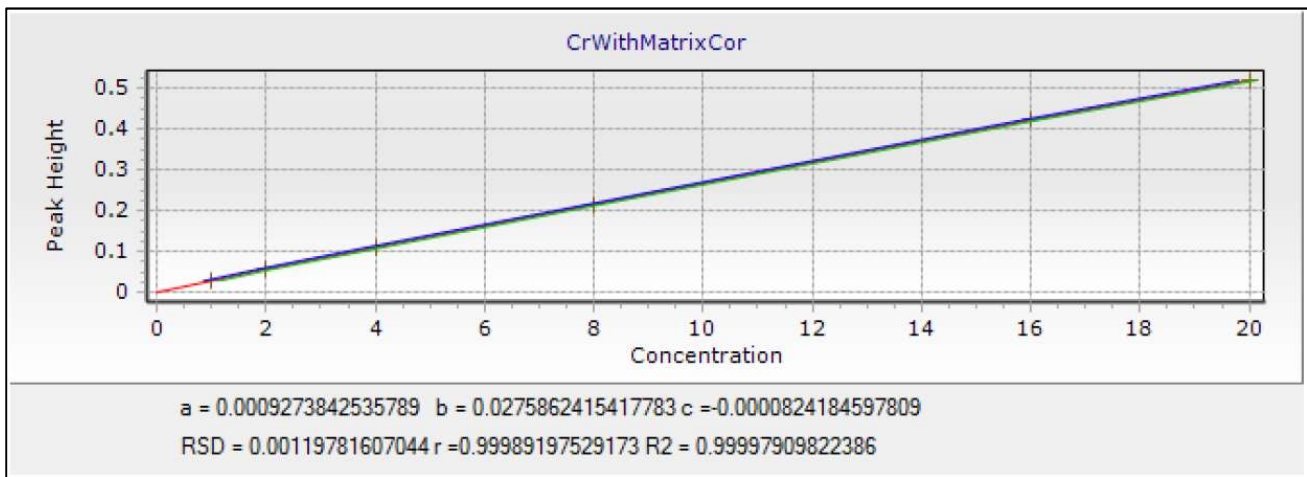


Abbildung 8: lineare Kalibrierung im Arbeitsbereich 1 – 20 µg /l Cr(n=6)

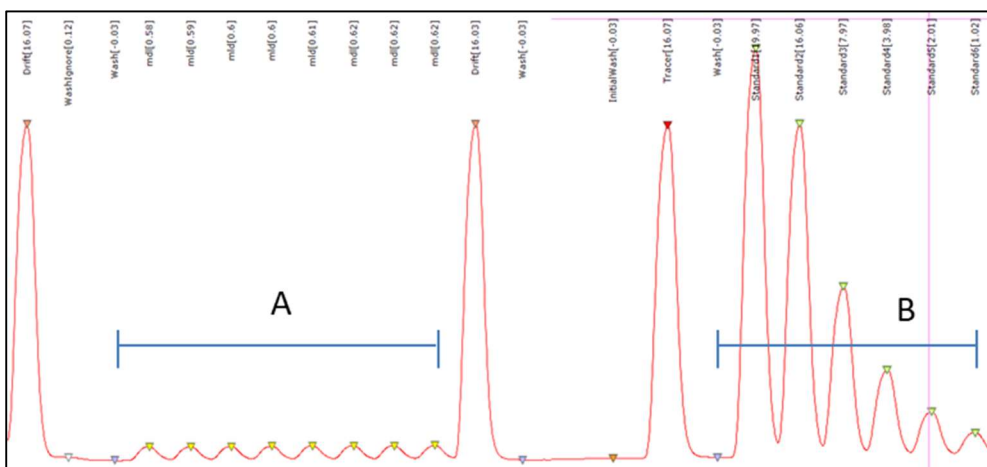


Abbildung 9: Darstellung der gemessenen Peaks für die Bestimmung der unteren Verfahrensanwendungsbereichsgrenze auf dem Niveau 0,5 µg/l (A) und der Kalibrierung (B)

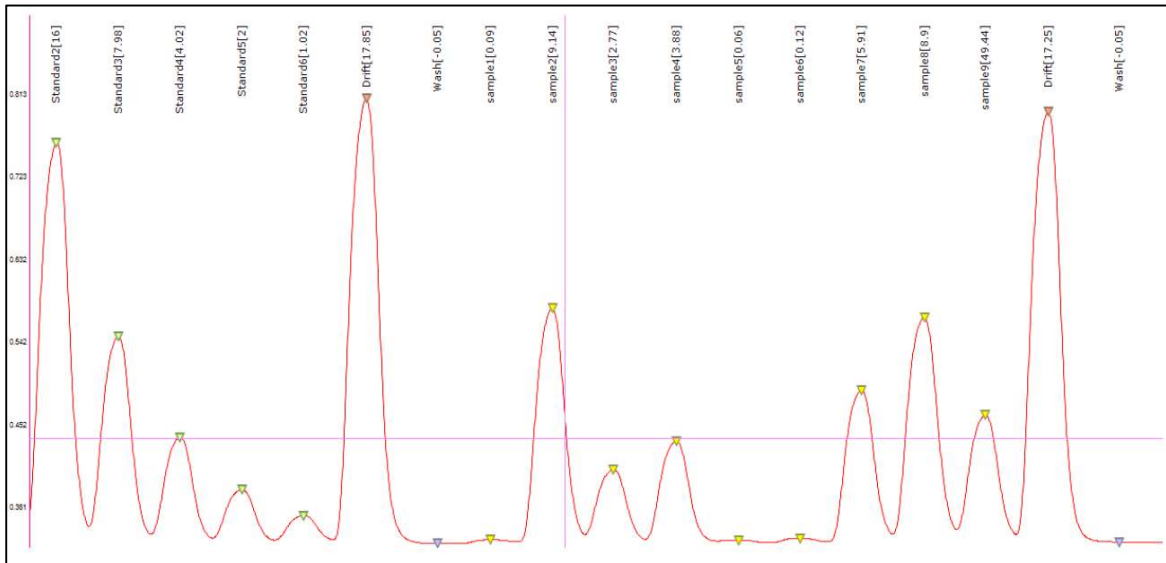


Abbildung 10: Echtzeitanzeige der gemessenen Probenpeaks

Tabelle 16 Messergebnisse

| Lösung 0.5 µg Cr/l manuell hergestellt | µg Cr/l | ABS    |        |                                    |
|--|---------|--------|--------|------------------------------------|
|  |         |        |        |                                    |
| 1                                      | 0.59    | 0.0172 | 0.608  | Mittelwert                         |
| 2                                      | 0.59    | 0.0172 | 0.0139 | SD                                 |
| 3                                      | 0.60    | 0.0174 | 2.3%   | RSD                                |
| 4                                      | 0.60    | 0.0175 | 0.04   | Verfahrensnachweisgrenze [µg Cr/l] |
| 5                                      | 0.62    | 0.0179 |        |                                    |
| 6                                      | 0.62    | 0.0181 |        |                                    |
| 7                                      | 0.62    | 0.0180 |        |                                    |
| 8                                      | 0.62    | 0.0180 |        |                                    |
| Probe1                                 | 0.09    | 0.0040 |        |                                    |
| Probe2                                 | 9.14    | 0.2594 |        |                                    |
| Probe3                                 | 2.77    | 0.0815 |        |                                    |
| Probe4                                 | 3.88    | 0.1134 |        |                                    |
| Probe5                                 | 0.06    | 0.0031 |        |                                    |
| Probe6                                 | 0.12    | 0.0050 |        |                                    |
| Probe7                                 | 5.91    | 0.1704 |        |                                    |
| Probe8                                 | 8.90    | 0.2527 |        |                                    |
| Probe9 (manuell verdünnt)              | 49.44   | 0.1433 |        |                                    |

### 6.3.3 Ionenchromatographie mit Nachsäulenreaktionstechnik (IC-PCR)

Geprüfte Trennsäulen

- Dionex IonPac HPIC AG/AS20, 2 x 250 mm
- Dionex IonPac HPIC AG/AS19, 2 x 250 mm
- Metrohm Metrosep ASupp 4/5 guard/4.0; Metrosep ASupp 5-150/4.0
- Metrohm Metrosep ASupp 17 guard/4.0; Metrohm Metrosep ASupp 17-100/4.0

#### 6.3.3.1 Beispiele für die IC-PCR

Beispiele für geprüfte IC-PCR Systeme sind in Tabellen 17 bis 20 und Abbildungen 11 bis 16.

Tabelle 17 IC System 1

| <b>Modul</b>  | <b>Model / Hersteller</b>   |
|---|---|
| Ionenchromatographie-System inkl. Eluentenpumpe, PCR-Pumpe, Injektionsventil und Säulenofen | Dionex DX 500, GP50 Gradient Pump                                     |
| Pumpe zur Regenerierung der KOH-Kartusche   | GP50 Gradient Pump / Dionex   |
| Pumpe zur Regenerierung der KOH-Kartusche (ersatzweise)                                     | Dionex DXP Pump Model DXPSI / Dionex                                  |
| Eluenten-Generator-Steuerung  | Reagent-Free™ Controller RFC-30 / Dionex                              |
| Eluenten-Generator-Kartusche  | EGC III KOH / Thermo Scientific                                       |
| Probenwechsler  | AS50 Autosampler / Dionex   |
| Säulenofen  | UltiMate 3000 Column Compartment TCC-3000 / Dionex                    |
| Vorsäule  | Dionex IonPac AG20 Guard Column, 2 x 50 mm / Thermo Scientific        |
| Trennsäule  | Dionex IonPac AS20, 2 x 50 mm / Thermo Scientific                     |
| PCR-Pumpe   | GP40 Gradient Pump / Dionex   |
| Reaktionsschleife   | Reaction Coil 375 µL / Dionex   |
| UV/VIS-Detektor   | Dionex UltiMate 3000 Variable Wavelength Detector / Thermo Scientific |
| Software zur Datenerfassung und Auswertung  | CHROMELEON Chromatography Management Software 6.70 / Dionex           |

Tabelle 18: Einstellungen des IC-Systems 1

| <b>Modul</b>                     | <b>Einstellung</b>   |
|----------------------------------|--|
| Eluent                           | 45 mmol/L KOH  |
| Eluenten-Fließrate               | 0,25 ml/min  |
| PCR-Reagenz                      | 2 mmol/l DPC + 1 717 mmol/l EtOH + 500 mmol/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |
| PCR-Fließrate                    | 0,25 ml/min  |
| Säulenofentemperatur             | 40 °C  |
| Injektionsvolumen                | 250 µL   |
| Laufzeit                         | 9,6 Minuten  |
| Wellenlänge des UV/VIS-Detektors | 540 nm   |

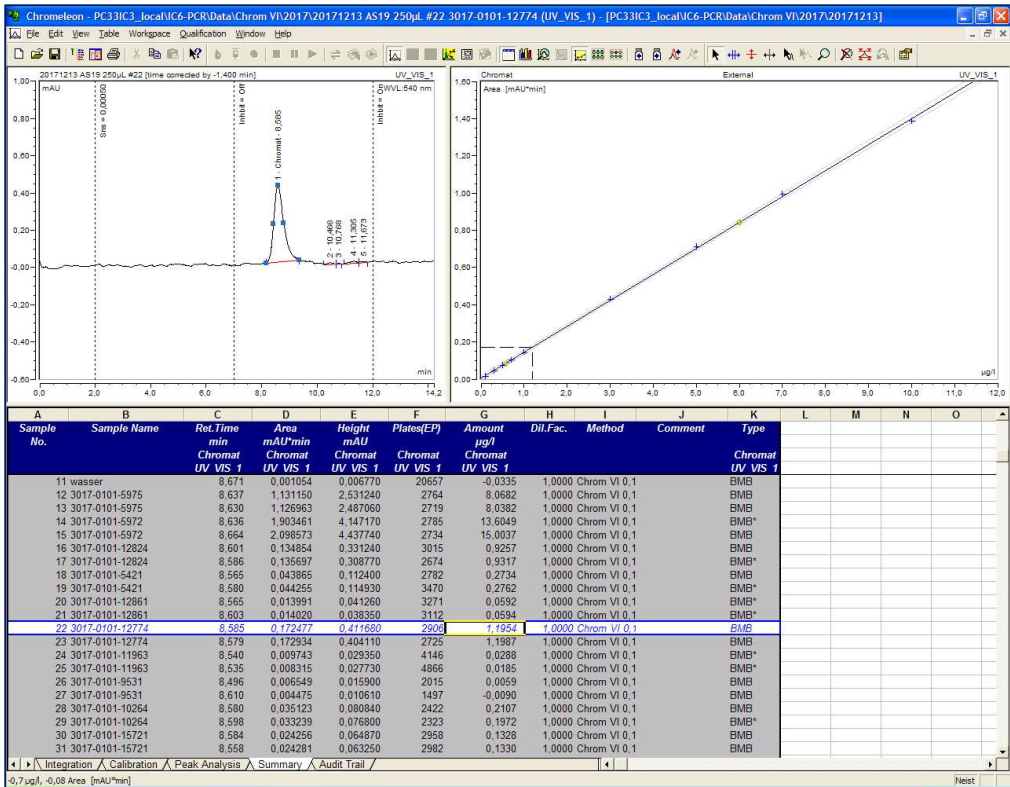


Abbildung 11 Beispielchromatogramm I  
 Matrix: Standard. Ergebnis: 0,27 µg/l Cr(VI)  
 Säule: Dionex IonPac HPIC AG/AS20, 2 x 250 mm

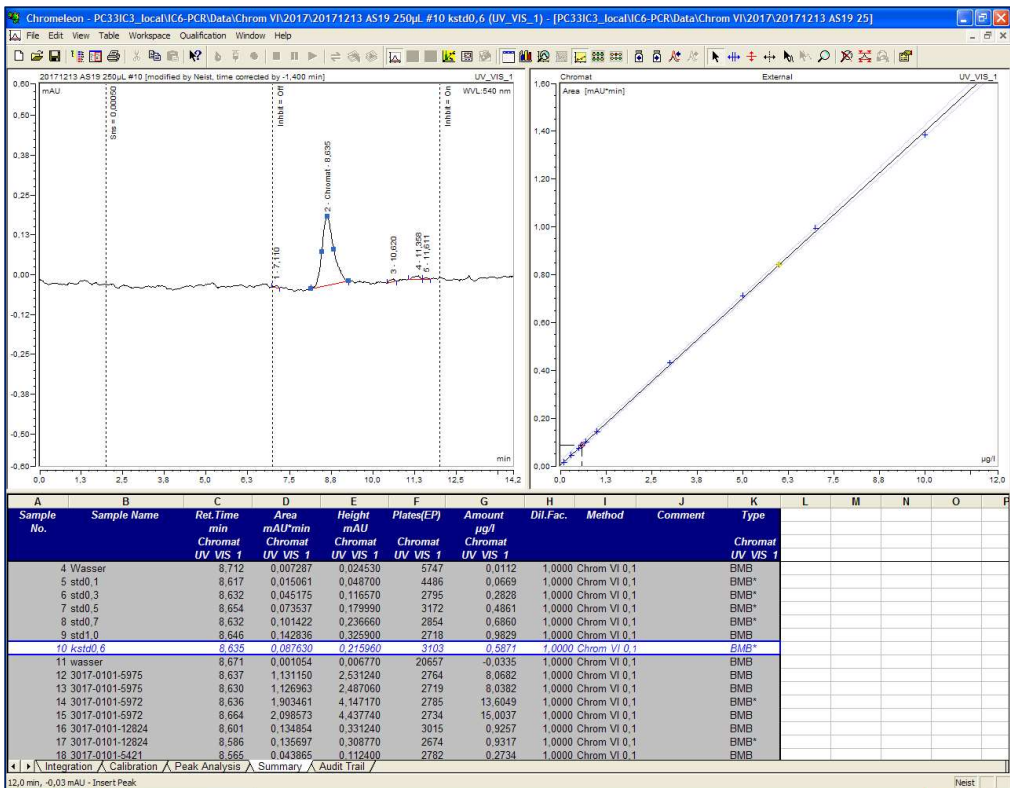


Abbildung 12 Beispielchromatogramm II  
 Matrix: Rohwasser. Ergebnis: 1,2 µg/l Cr(VI)  
 Säule: Dionex IonPac HPIC AG/AS20, 2 x 250 mm



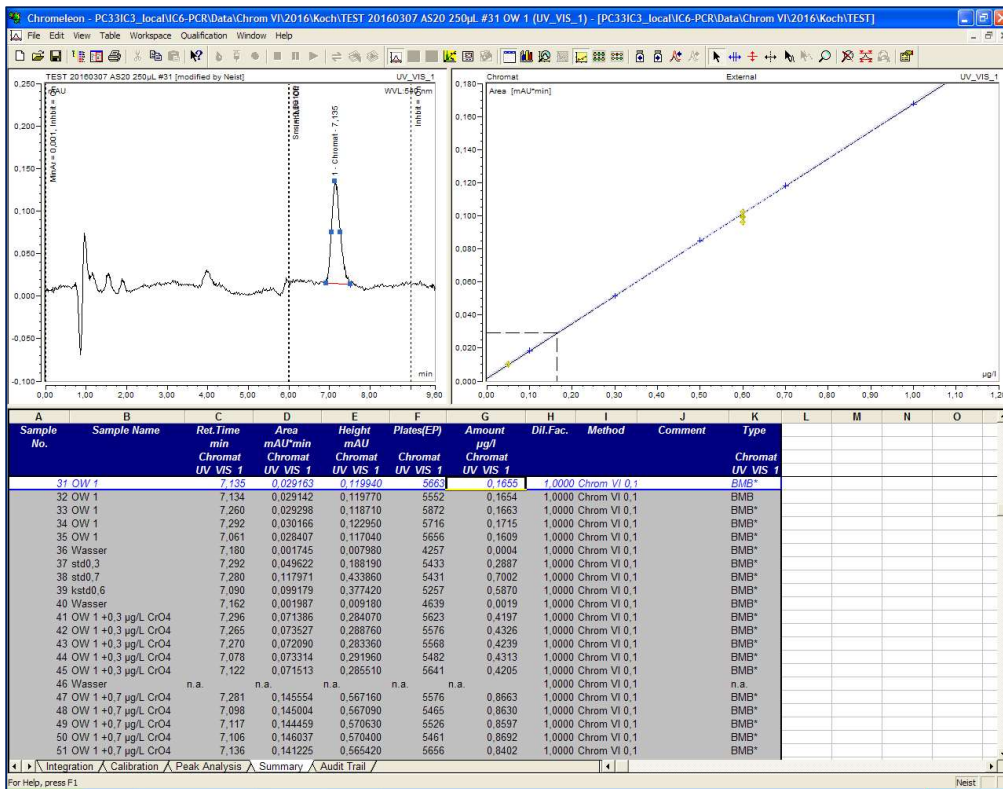


Abbildung 13 Beispielchromatogramm III

Matrix: Oberflächenwasser A. Ergebnis: 0,078 µg/l Cr(VI)

Säule: Dionex IonPac HPIC AG/AS20, 2 x 250 mm

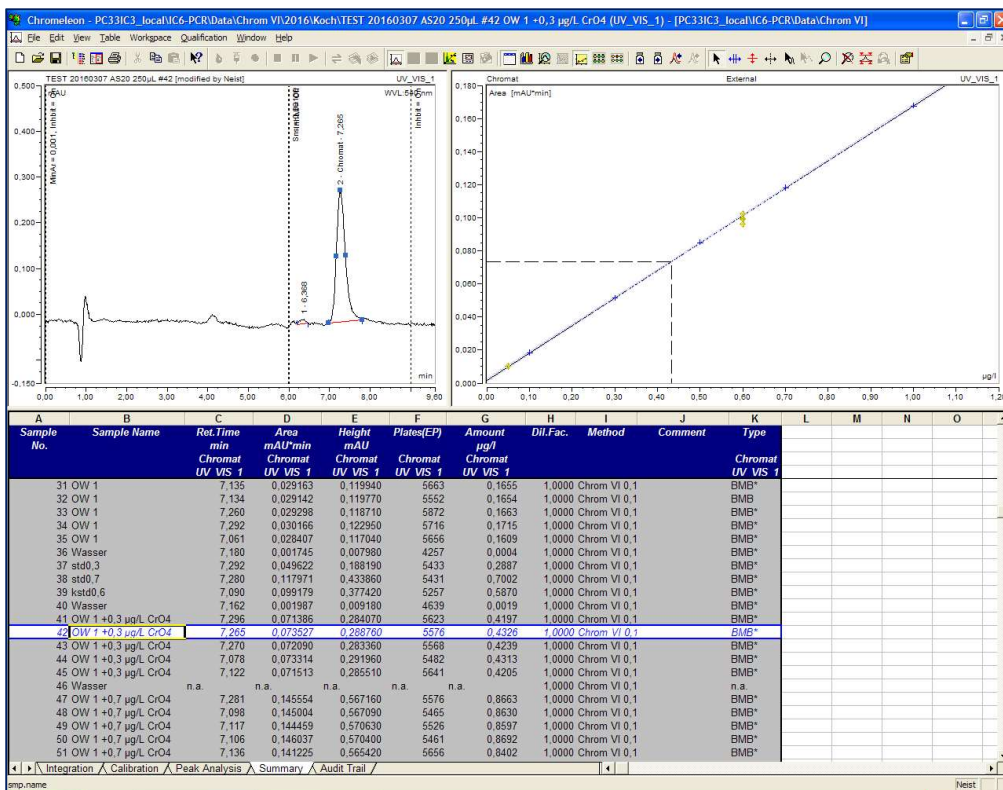


Abbildung 14 Beispielchromatogramm IV

Matrix: Oberflächenwasser A, aufgestockt mit 0,135 µg/l Cr(VI). Ergebnis: 0,19 µg/l Cr(VI)

Säule: Dionex IonPac HPIC AG/AS20, 2 x 250 mm

### 6.3.3.2 Beispiele für die IC-PCR

Tabelle 19 IC System 2

| Modul   | Model / Hersteller  |
|---|---|
| Ionenchromatographie-System inkl. Eluentenpumpe, PCR-Pumpe, Injektionsventil und Säulenofen | 930 Compact IC Flex Ofen/ChS/PP/Deg / Metrohm   |
| Probenwechsler  | 919 IC Autosampler Plus / Metrohm   |
| Säulenofen  | Integriert in 930 Compact IC Flex (siehe oben)  |
| Vorsäule  | Metrosep A Supp 17 Guard/4.0 / Metrohm  |
| Trennsäule  | Metrosep A Supp 17 - 100/4.0 / Metrohm  |
| PCR-Pumpe   | Peristaltikpumpe aus 930 Compact IC Flex (siehe oben) mit Pumpschlauch 6.1826.320 / Metrohm |
| Reaktionsschleife   | 6.2845.200 PCR Reaktor, 390 µL / Metrohm  |
| UV/VIS-Detektor   | 944 Professional UV/VIS Detector Vario / Metrohm  |
| Software zur Datenerfassung und Auswertung  | MagIC Net 3.2 Professional / Metrohm  |

Tabelle 20: Einstellungen des IC-Systems 2

| Modul                            | Einstellung  |
|----------------------------------|--|
| Eluent                           | 70 mmol/l NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> + 7,0 mmol/l NaOH          |
| Eluenten-Fließrate               | 0,7 ml/min   |
| PCR-Reagenz                      | 2 mmol/l DPC + 10 % EtOH + 500 mmol/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |
| PCR-Fließrate                    | 0,2 ml/min   |
| Säulenofentemperatur             | 45 °C  |
| Injektionsvolumen                | 1000 µL  |
| Laufzeit                         | 8 Minuten  |
| Wellenlänge des UV/VIS-Detektors | 538 nm   |

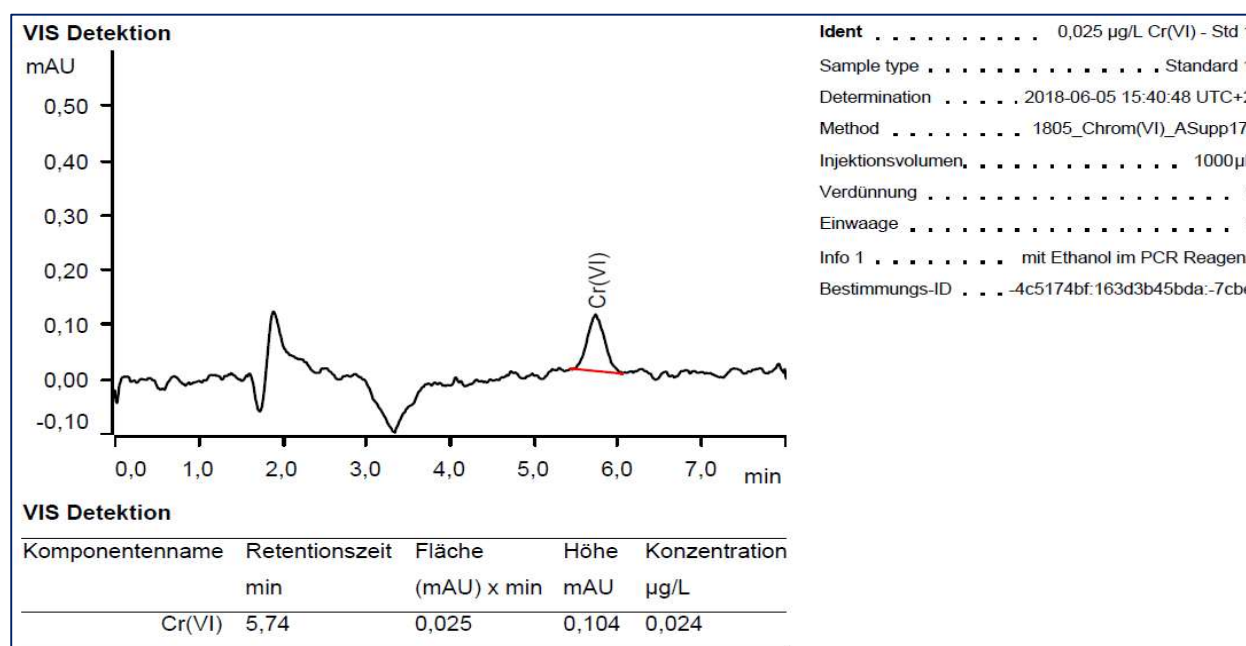


Abbildung 15 Beispielchromatogramm V

Matrix: synthetisch, aufgestockt mit 0,025 µg/l Cr(VI). Ergebnis: 0,024 µg/l Cr(VI)



Säule: Metrosep A Supp 17 Guard/ A Supp 17 - 100/4.0 mm

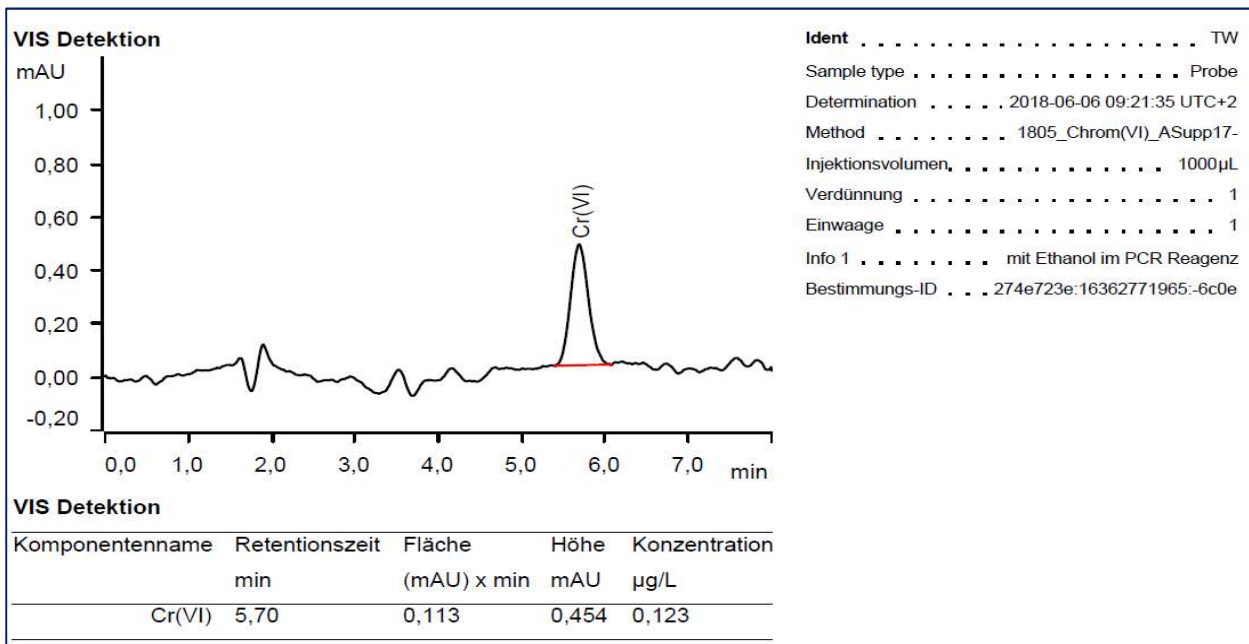


Abbildung 16 Beispielchromatogramm VI  
 Matrix: Trinkwasser. Ergebnis: 0,123 µg/l Cr(VI)  
 Säule: Metrosep A Supp 17 Guard/ A Supp 17 - 100/4.0 mm

### 6.3.3.2 Im Validierungsringversuch eingesetzte Techniken

Die Tabellen 21 bis 24 enthalten die Angaben der Teilnehmer am Validierungsringversuch

Tabelle 21 Gerätebedingungen der Labore – Manuelle Photometrie

| Hersteller           | Gerät              | Küvette (mm)                 | Reaktions-<br>temperatur<br>(°C) | Hersteller        | Gerät               | Küvette (mm)   | Reaktionstemperatur<br>(°C) |
|----------------------|--------------------|------------------------------|----------------------------------|-------------------|---------------------|----------------|-----------------------------|
| Agilent              | Agilent 8453       | 100 rechteckig               | ca. 22                           | Macherey Nagel    | Nanocolor VIS       | 50 Rechteck    | 22-24                       |
| Agilent              | Cary 50            | 10 und 50                    | 20-25                            | Macherey Nagel    | Nanocolor VIS       | 50             | 20-25                       |
| Agilent Technologies | Cary 60 UV-vis     | 50 Küvette                   | 22-25                            | Macherey Nagel    | Nanocolor UV/vis    | 50             | 21                          |
| Analytik Jena        | Specord 200 plus   | 50                           | 22                               | Macherey&Nagel II | Nanocolor UV/VIS II | 40             | 20 - 22                     |
| Analytik Jena        | Specord 210 PLUS   | 100                          | 20-25                            | Macherey-Nagel    | Nanocolor VIS II    | 50 rectangle   | 20-25                       |
| Analytik Jena        | Specord 40         | 50 / 100                     | 20 - 25                          | Merck             | prove 300           | 50 rectangle   | 20-25                       |
| Analytik Jena        | Specord 40         | 50 Durchfluss                | 20                               | MERCK             | PROVE 100           | 50 rectangle   | 20-25                       |
| Analytik Jena        | Specord 50         | 50                           | 20-22                            | Perkin Elmer      | Lambda 25           | 50             | 21                          |
| Analytik Jena        | Specord            | 50 rectangle                 | 20- 25                           | Perkin Elmer      | Lambda 35           | 10 quadratisch | 21-23                       |
| Analytik Jena AG     | Specord 50 plus    | 40 rectangle + 100 rectangle | 21                               | Perkin Elmer      | LAMBDA 25           | 50             | 20 - 25                     |
| Analytik Jenas       | Specord50Plus      | 50 cm                        | 20-25                            | Perkin Elmer      | Lambda35            | 50             | 21                          |
| DR Lange             | CADAS 100          | 50 rectangle                 | 20-22                            | Perkin Elmer      | Lambda 20           | 50 rectangle   | 21                          |
| HACH                 | Dr3900             | 25,4;quadrata                | 20 - 25                          | PG INSTRUMENT     | T60U                | 100 rectangle  | 20-25                       |
| Hach Lange           | DR 6000            | 50                           | 20 - 25                          | Shimadzu          | UV-2401PC           | 100 rectangle  | 20-25                       |
| Hach Lange           | DR 6000            | 50 rechteck                  | 20-25                            | Shimadzu          | UV 1650 PC          | 50 rectangle   | 20 - 25                     |
| Hach Lange           | DR 6000            | 50 rechteckig                | 21                               | Shimadzu          | UV-1601             | 100 rectangle  | 20-25                       |
| Hach Lange           | DR 6000            | 50                           | 20-25                            | Thermo            | Helios Gamma        | 50             | 22                          |
| Hach Lange           | DR 6000            | 50 rectangle                 | 21-23                            | Thermo            | Evolution 201       | 50             | 20-25                       |
| Hitachi              | U-2000             | 100 rectangle                | 20-25                            | Thermo Fisher     | Evolution 201       | 40             | 20 °C                       |
| Jasco                | V-670              | 50 rectangle                 | 23                               | Varian            | Cary 50             | 50             | 20-25                       |
| Macherey Nagel       | UV/VIS Nanocolor 2 | 50 rectangle                 | 20-22                            | WTW               | SpectroFlex 6100    | 50 Rectangle   | 20-22                       |

Tabelle 22 Gerätebedingungen der Labore – IC-PCR

| Hersteller | Gerät  | PCR-Reaktor Volumen (µl) | Reaktions-temperatur (°C) | Vor-/ Trennsäule   | Eluent (ml/min)  | Eluent-Flow (ml/min) | PCR-Reagenz-Flow (ml/min) | Injektionsvolumen (µl) |
|------------|--|--------------------------|---------------------------|--|--|----------------------|---------------------------|------------------------|
| Dionex     | Aquion   | 11                       | 30                        | AG7 (2 x 50 mm); AS7 (2 x 250 mm)                          | 250 mM (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 100 mM NH <sub>4</sub> OH (?)               |                      | 0,25                      | 250                    |
| Dionex     | Aquion   | Agilent 3 mm präparativ  | 30                        | Dionex CarboPac PA1 4 mm x 50 mm<br>4 mm x 250 mm          | 33 g/L (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 50 ml/L MeOH, 14 ml/L konz. NH <sub>3</sub> | 1                    | 0,33                      | 2000                   |
| Dionex     | ICS - 1100ICS - 1100                                   | 375 ul                   | 20-25                     | IonPac NG1 4x35mm; Thermo AS7 4x250mm                      | 250mM/l (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 100mM/l NH <sub>4</sub> OH                 | 1,5                  | 0,5                       | 200                    |
| Dionex     | DX 600DX 600   | 375                      | 30                        | AG 23 4 x 50 mm; AS 23 4 x 250 mm                          | 70 mM NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> + 7 mM NaOH  | 1                    | 0,33                      | 1000                   |
| Metrohm    | IC 733   | 393                      | 20 - 22                   | Metrosep A Supp 17 guard/4.0<br>A Supp 17-100/4.0          | 7 mmol/l NaOH + 70 mmol/l NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> +  | 0,75                 | 0,2                       | 1000                   |
| Metrohm    | IC 881, Interface IC 771, Lambda 1010                  | 400                      | 45                        | Metrosep A Supp 4/5 Guard/4.0<br>A Supp 5 -150/4.0         | 70 mmol/L NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> + 7 mmol/L NaOH  | 0,7                  | 0,22                      | 1325                   |
| Metrohm    | 930 Compact IC Flex, 944                               | 400                      | 45                        | Metrosep A Supp 17 Guard/4.0, Metrosep A Supp 17 - 100/4.0 |  |                      |                           |                        |
| Metrohm    | 851 Professional IC , 887 Professional UV/VIS detector | 393                      | 45                        | Metrosep A supp 4/5 guard /4,0;<br>A supp 5 150/4          | 12,8mM Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 4mM NaHCO <sub>3</sub>                                      |                      | 0,18                      | 1300                   |
| Metrohm    | Compact 930 IC Flex                                    | 400                      | 45                        | Metrosep A Supp 17 Guard/4.0;<br>A Supp 17 - 100/4.0       | 70 mmol/L NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> + 7.0 mM NaOH  | 0,7                  | 0,22                      | 1000                   |

|         |                          |     |       |  |   |     |      |      |
|---------|--------------------------|-----|-------|--|---|-----|------|------|
| Metrohm | Metrohm 887 Professional |     | 45    | A Supp4-5 Guard 4.0 & RP 2 Guard/3.5<br>A Supp 5 - 150/4.0 | 70 mmol/L NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub><br>+7 mmol/L NaOH |     | 0,22 | 1000 |
| Metrohm |                          | 500 | 20-25 | A Supp5 - 250/4.0  | 10mM Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 1mM NaOH             | 0,5 | 0,22 | 500  |

Tabelle 22 Fortsetzung

| Hersteller | Gerät                     | PCR-Reaktor Volumen (µl) | Reaktions-temperatur (°C) | Vor-/ Trennsäule                                   | Eluent (ml/min)  | Eluent-Flow (ml/min) | PCR-Reagenz-Flow (ml/min) | Injektions-volumen (µl) |
|------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|--|--|----------------------|---------------------------|-------------------------|
| Methrom    | 881 Kompakt IC Pro        | 10 mm; 400               | 45                        |  |  |                      |                           | 1000                    |
| Metrohm    | IC 930                    | 393 ul                   | 45                        | Metrosep A Supp 5 Guard, 4 mm; A Supp 5 150 X 4 mm | 12,8 mmol Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 4,0 mmol NaHCO <sub>3</sub>                      | 0,7                  | 0,2                       | 1000                    |
| Metrohm    | 881 Compact IC PRO        | 10 mm                    | 45                        | Metrosep RP 2 Guard, Asup 5 150/4                  | 15 mmol/l Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,5 mmol/l NaOH                                | 1                    | 0,23                      | 1000                    |
| Metrohm    | IC 881                    |                          | 65                        | Säule Metrosep A SUPP 5-100/4.0                    | 70 mmol/l NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> + 7,0 mmol/l NaOH                                | 0,7                  | 0,2                       | 1000                    |
| Metrohm    | 940 Professional IC Vario | 11,3                     | 45                        | Metrosep A Supp 5 Guard; A Supp 5                  | 70mmol/l NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> + 7mmol/l NaOH                                    | 0,7                  | 0,2                       | 1000                    |
| Metrohm    | 941 Professional IC Vario | 10 mm                    | 45                        | Metrosep A Supp 17 Guard; A Supp 17 - 100/4.0      | 70 mmol/L NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> + 7 mmol/L NaOH                                  |                      | 0,22                      | 1000                    |
| Metrohm    | 940 Professional IC       | 375                      | 25                        | ASUPP10 2mm; ASUPP10x 250 2mm                      | 100mM NaOH + 250mM (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                         |                      | 0,12                      | 1000                    |
| Thermo     |                           | 245                      | 40                        | AG19/AS19 2 mm                                     | 45mM KOH   | 0,3                  | 0,1                       | 500                     |
| Thermo     | ICS 5000+                 | 11                       | 30                        | AG 7, 2 mm column AS 7, 2 mm                       | 250 mmol/l (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 100 mmol/l NH <sub>4</sub> OH | 0,36                 | 0,12                      | 1000                    |
| Thermo     | ICS 5000                  | 125                      | 15                        | AS19, 2x50mm; AS19, 2x250mm;                       | Eluent gradient 8-->20-->55 mmol KOH   | 0,25                 | 0,08                      | 25                      |

Tabelle 23 Gerätebedingungen der Labore – CFA

| Hersteller | Gerät | Küvette (mm) | Reaktions-temperatur (°C) |
|------------|-------|--------------|---------------------------|
| Skalar     | CFA   | 50           | 20-25                     |
| Skalar     | SAN++ | 50           | 20-25                     |
| Skalar     |       | 50           | 20-25                     |
| Skalar     | CFA   | 50           | 20-25                     |
| Skalar     | CFA   | 50           | 20-25                     |
| Skalar     | CFA   | 50           | 20-25                     |
| Skalar     | CFA   | 50           | 20-25                     |

Tabelle 24 Gerätebedingungen der Labore – Einzelanalysensystem

| Hersteller  | Gerät            | Küvette (mm) | Reaktions-temperatur (°C) |
|---|------------------|--------------|---------------------------|
| Thermo  | Gallery          | 7            | 37                        |
| Thermo Fisher   | Gallery Water    | 7            | 37                        |
| Thermo Fischer  | Aquakem 250      | 10           | 37                        |
| Thermo Fisher Scientific                                      | Gallery Plus ECM | 7            | 37                        |
| Thermo Scientific   | Aquakem 250      | 7            | 37                        |
| Dosiersystem: Advanced microfluidic LED-Photometer = Eigenbau |                  | 10           | 20 - 25                   |

## 6.4 Probenahme und Probenvorbehandlung

### 6.4.1 Probenahme

Für die Probenahme eignen sich Gefäße aus z.B. Glas, Polyethen, Polypropen, Polytetrafluorethen. Fe<sup>2+</sup>-haltige Proben dürfen nicht mit Chrom (VI)-haltigem Grundwasser gemischt werden. Organische Inhaltstoffe (z.B. in Oberflächenwasser) können durch Flocken mit Aluminiumsulfat (6.20) und anschließender Filtration entfernt werden. Chrom (III) kann, falls erforderlich, zur Vermeidung einer Oxidation zu Chrom (VI) während der Lagerung mittels einer Sulfid-Phosphat-Pufferlösung Lösung oder durch Anwendung einer Kationenaustauscherkartusche [12] entfernt werden.

#### 6.4.1.1 Probenstabilität und Probenkonservierung

Im Unterschied zu DIN 38405-24 (D24), DIN EN ISO 18412 (D40) und DIN EN ISO 23913 (D41) erfolgt vor Ort eine alkalische Stabilisierung mit einer Ammoniumhydroxid-/ Ammoniumsulfat-Lösung bei pH >8. Gemäß Sperling et al [13] und Pavel et al [14] sollte eine saure Konservierung der Proben bei der Chrom-Speziesanalyse wegen niedriger Wiederfindungen vermieden werden. Ein signifikanter Einfluss auf die Qualität der Analytik durch die alkalische Stabilisierung konnte im Kalibrierexperiment nicht nachgewiesen werden (Kapitel 6.2.1.1, Abbildung 3). Gefäße für die Trink- und Grundwasserprobenahme dürfen zwei Wochen vor Probenahme, Gefäße für die Oberflächenwasserprobenahme dürfen eine Woche vor Probenahme mit Ammoniumhydroxid/Ammoniumsulfat Lösung vorbereitet werden. Proben mit einem pH <8 sind durch Zugabe von Natriumhydroxid-Lösung einzustellen. Eine 0,45 µm Membranfiltration der Probe dient zur Reduzierung der Gefahr eines biologischen Abbaus und zur Entfernung partikulärer Teilchen, falls erforderlich. In der Norm wird darauf hingewiesen, dass bei Anwesenheit von Blei-, Barium- und Silber-Ionen unlösliche Chromate gebildet werden können, die sich der Chrom (VI) Bestimmung entziehen.

#### 6.4.1.2 Langzeitlagerung aufgestockter Proben

Cr(VI)-freie Trink-, Mineral-, Roh- und Oberflächenwasserproben sowie ein Reinstwasser wurden mit 0,135 µg/L und 0,315 µg/L Chrom(VI) aufgestockt. Die Einfachbestimmung der zehn aufgestockten Proben erfolgte in der

ersten Woche täglich, später mindestens einmal pro Woche und erfolgte über einen Zeitraum von 72 Tagen mit jeweils 16 Analysen je Probe. EPA 218.7 [10] empfiehlt, die Probe bei pH 8,5 zu lagern, wobei  $\text{NH}_4\text{OH}$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  entweder als Pufferlösung oder Feststoffe zugegeben werden. Die in dieser Studie getesteten Proben wiesen pH-Werte zwischen 7,2 und 8,2 auf und es wurde entschieden, kein Konservierungsmittel zuzugeben. Die Ergebnisse sind in Tabelle 25 zusammengefasst.

Tabelle 25: Stabilität von 0,135  $\mu\text{g/l}$  und 0,315  $\mu\text{g/L}$  Cr(VI) in ausgesuchten Proben

| Datum                         | Cr(VI) in            |       |                  |       |               |       |                                      |       |                   |       |
|-------------------------------|----------------------|-------|------------------|-------|---------------|-------|--------------------------------------|-------|-------------------|-------|
|                               | Synthetisch          |       | Trinkwasser      |       | Mineralwasser |       | Rohwasser                            |       | Oberflächenwasser |       |
| $x$ ( $\mu\text{g/l}$ )       | 0,135                | 0,315 | 0,135            | 0,315 | 0,135         | 0,315 | 0,135                                | 0,315 | 0,135             | 0,315 |
| $\bar{x}$ ( $\mu\text{g/l}$ ) | 0,132                | 0,310 | 0,142            | 0,323 | 0,144         | 0,325 | 0,138                                | 0,319 | 0,135             | 0,317 |
| WF (%)                        | 97,8                 | 98,4  | 105,2            | 102,5 | 106,7         | 103,2 | 102,2                                | 101,3 | 100,0             | 100,6 |
| $V_x$ (%)                     | 3,7                  | 2,3   | 4,4              | 2,5   | 4,9           | 3,8   | 4,1                                  | 2,5   | 3,6               | 4,3   |
| $x$ Aufstockkonzentration     | $\bar{x}$ Mittelwert |       | WF Wiederfindung |       |               |       | $V_x$ Wiederholvariationskoeffizient |       |                   |       |

Die Abweichungen (WF) von den Erwartungswerten lagen im Mittel unter 7% und die korrespondierenden Wiederholvariationskoeffizienten ( $V_x$ ) < 5%. Für die Reinstwasserproben wurden im Mittel unwesentlich geringere Wiederfindungen für beide geprüften Konzentrationen beobachtet. Für die Realproben (Ausnahme Oberflächenwasserprobe) wurden leicht erhöhte Wiederfindungen beobachtet. Dabei lagen die Wiederfindungen der um +0,135  $\mu\text{g/l}$  Cr(VI) aufgestockten Proben über denen der höher konzentrierten Proben. Diese könnten durch einen möglichen, in der Originalprobe nicht detektierbaren Cr(VI)-Hintergrund, der sich bei der geringeren Aufstock-Konzentration stärker auf die Wiederfindung auswirkt, erklärbar sein.

Abbildungen 17 bis 21 stellen die Messwerte und die zugehörigen Gesamtmittelwerte zur Prüfung der Langzeitstabilität dar. Für die zeitnahe Bewertung der Akzeptanz der Wiederfindungen der eingestellten Aufstock-Konzentrationen wurden hilfsweise 10%-Schranken, abgeleitet von den LAWA-AQS-Qualitätsanforderungen an Mittelwertkontroll- oder Mittelwertzielkarten zur internen Qualitätssicherung für die Ionenchromatographie, gesetzt [15]. Die Graphiken stützen die, insbesondere für die Trink- und Mineralwasserproben (Abbildungen 18 und 19), Annahme bezüglich erhöhter Wiederfindungen eines zum Zeitpunkt der Aufstockung nicht messbaren Cr(VI)-Hintergrunds.

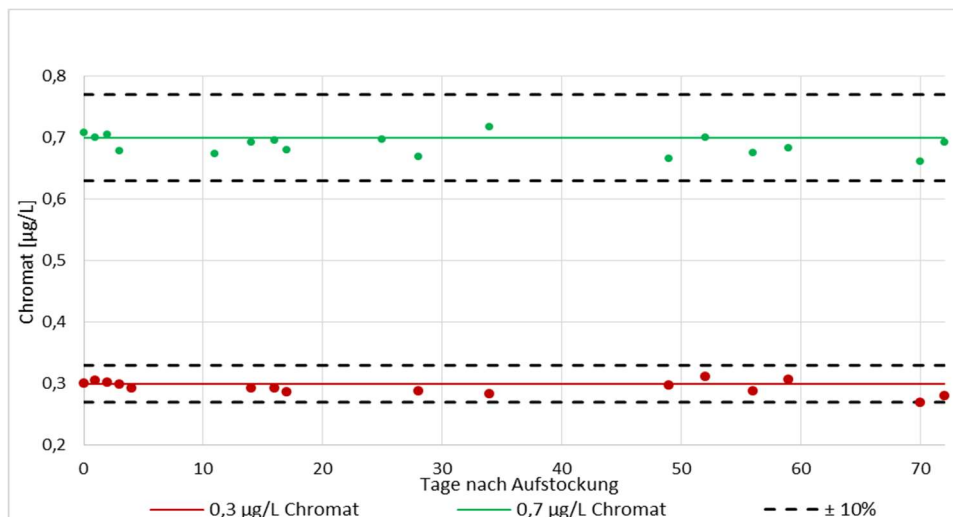


Abbildung 17 Stabilität von Chromat in Reinstwasser

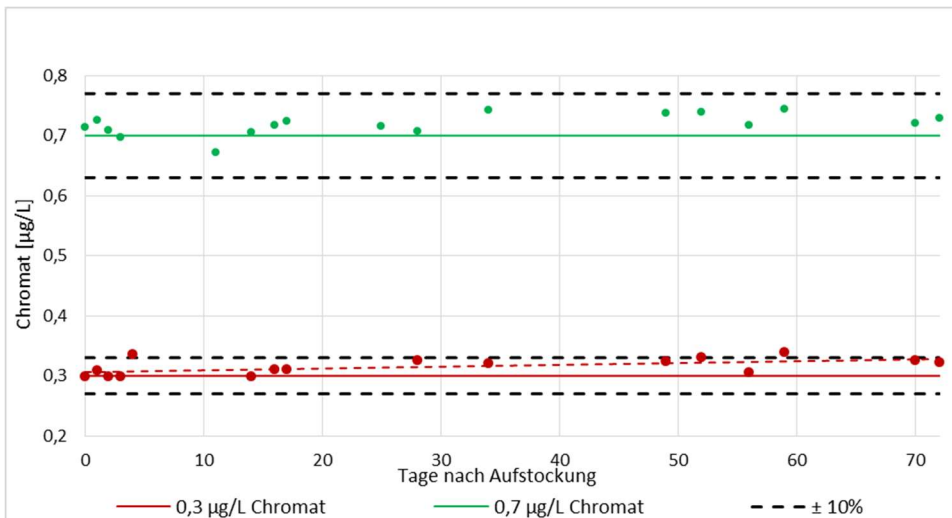


Abbildung 18 Stabilität von Chromat in Trinkwasser

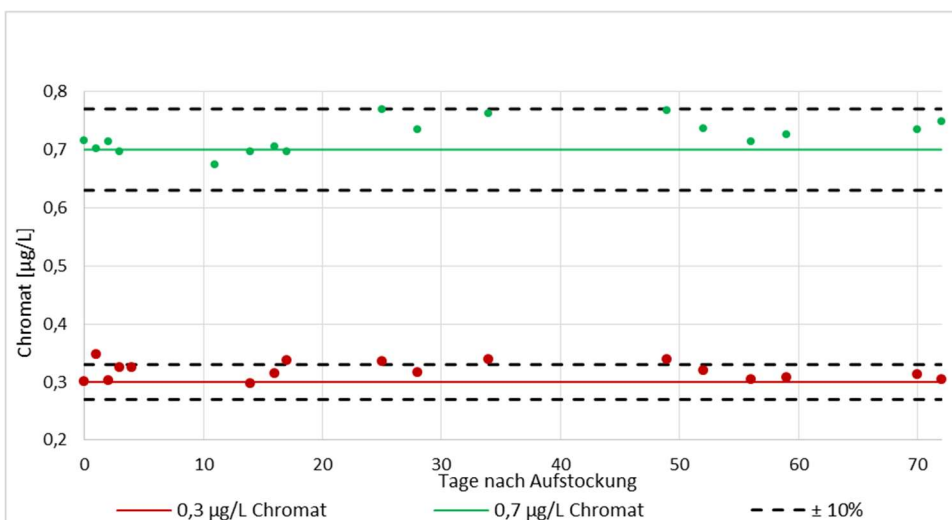


Abbildung 19 Stabilität von Chromat in Mineralwasser

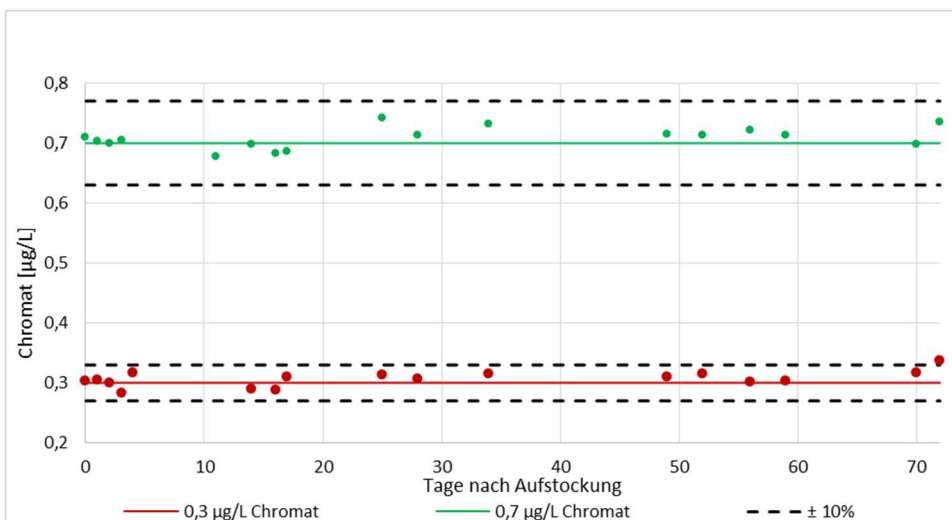


Abbildung 20 Stabilität von Chromat in Rohwasser



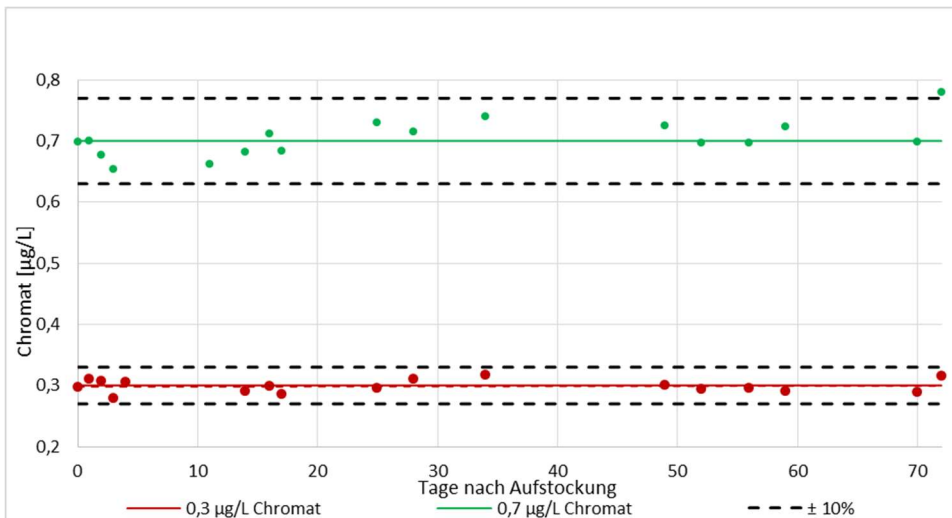


Abbildung 21 Stabilität von Chromat in Oberflächenwasser

Begleitend wurden die Zusammensetzungen der Realproben untersucht (Tabelle 26).

Tabelle 26 Matrix-Beschreibung der Proben für die Prüfung der Langzeitstabilität

| Probe                                   |         | Trinkwasser | Rohwasser | Oberflächenwasser | Mineralwasser |          |
|---|---------|-------------|-----------|-------------------|---------------|----------|
| Parameter                               | Einheit |             |           |                   |               |          |
| $\Sigma(\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+})$ | mmol/l  | 1,7         | 4,7       | 1,9               | 6,8           |          |
| pH-Wert                                 | -       | 8,1         | 7,5       | 8,2               | 7,6           |          |
| TOC                                     | (mg/l)  | 1,4         | 1,8       | 3,6               | <1,0          |          |
| TN <sub>b</sub>                         |         | <1,0        | <1,0      | 2,1               | <1,0          |          |
| <b>Anionen</b>                          |         |             |           |                   |               |          |
| Bromid                                  | (mg/l)  | <0,050      | 0,093     | <0,050            | <0,050        |          |
| Chlorid                                 |         | 14          | 64        | 16                | 5,1           |          |
| Fluorid                                 |         | 0,17        | 0,15      | 0,19              | 0,18          |          |
| Nitrit                                  |         | <0,010      | <0,010    | 0,035             | <0,010        |          |
| Nitrat                                  |         | 0,70        | 1,6       | 7,4               | 0,10          |          |
| Phosphat                                |         | <0,010      | <0,010    | <0,010            | <0,010        |          |
| Sulfat                                  |         | 25          | 190       | 35                | 13            |          |
| <b>Elemente</b>                         |         |             |           |                   |               |          |
| Aluminium                               | (mg/l)  | <0,010      | <0,010    | 0,012             | <0,010        |          |
| Bor                                     |         | 0,024       | <0,010    | 0,014             | 0,024         |          |
| Barium                                  |         | 0,019       | 0,15      | 0,032             | 0,056         |          |
| Calcium                                 |         | 59          | 150       | 61                | 210           |          |
| Eisen                                   |         | <0,010      | <0,010    | 0,012             | <0,010        |          |
| Kalium                                  |         | 1,5         | 1,5       | 1,5               | 6,5           |          |
| Magnesium                               |         | 4,5         | 23        | 1,8               | 35            |          |
| Mangan                                  |         | 0,038       | 0,22      | 10                | <0,010        |          |
| Natrium                                 |         | 10          | 10        | <0,010            | 4,2           |          |
| Silicium                                |         | 8,6         | 8,2       | 10                | 4,6           |          |
| Strontium                               |         | 0,15        | 0,70      | 9,1               | 4,0           |          |
| Zink                                    |         | <0,010      | <0,010    | Nicht bestimmt    | <0,010        |          |
| Antimon                                 |         | <0,0005     | <0,0005   | 0,00057           | <0,0005       |          |
| Arsen                                   |         | <0,0005     | <0,0005   | 0,0015            | <0,0005       |          |
| Beryllium                               |         | <0,001      | <0,001    | <0,001            | <0,001        |          |
| Blei                                    |         | <0,0005     | <0,0005   | <0,0005           | <0,0005       |          |
| Cadmium                                 |         | (mg/l)      | <0,00008  | <0,00008          | <0,00008      | <0,00008 |

Tabelle 26 Fortsetzung

| Probe     |         | Trinkwasser | Rohwasser | Oberflächenwasser | Mineralwasser |
|-----------|---------|-------------|-----------|-------------------|---------------|
| Parameter | Einheit |             |           |                   |               |
| Cobalt    |         | <0,0005     | <0,0005   | <0,0005           | <0,0005       |
| Chrom     |         | 0,0069      | 0,014     | 0,008             | 0,0089        |
| Kupfer    |         | 0,0065      | 0,0012    | 0,011             | <0,0005       |
| Lithium   |         | 0,0036      | 0,0077    | 0,0071            | 0,032         |
| Molybdän  |         | <0,0005     | 0,0007    | <0,0005           | 0,0014        |
| Nickel    |         | <0,001      | <0,001    | <0,001            | <0,001        |
| Silber    |         | <0,0005     | <0,0005   | <0,0005           | <0,0005       |
| Selen     |         | <0,005      | <0,005    | <0,005            | <0,005        |
| Tellur    |         | <0,0015     | <0,0015   | <0,0015           | <0,0015       |
| Titan     |         | <0,001      | <0,001    | 0,0015            | <0,001        |
| Thallium  |         | <0,001      | <0,001    | <0,001            | <0,001        |
| Uran      |         | <0,0005     | 0,75      | <0,0005           | <0,0005       |
| Vanadium  |         | <0,0005     | <0,0005   | <0,0005           | <0,0005       |
| Zinn      |         | <0,0005     | <0,0005   | <0,0005           | <0,0005       |

Keiner der gemessenen Parameter überschreitet eine der in Kapitel 4 Störungen genannten Konzentrationen.

## 7 Durchführung

### 7.1 Probenvorbereitung

Es ist vor der Analyse zu prüfen, ob die Probe (gegebenenfalls erneut) zu filtrieren ist.

### 7.2 Probenmessung

Die erforderliche Reagenzien-Konzentrationen im Reaktionsgefäß sind nach Abschnitt 10.2 der Norm einstellen.

Die jeweils eingesetzte Analysetechnik (Anhänge A bis C der Norm) ist nach den Angaben des Herstellers in Betrieb zu nehmen.

## 8 Verfahrenskenndaten

Für die Untersuchungen zur Linearität wurden Bezugslösungen nach Kapitel 5.5.1.3, hergestellt aus der 1-g/l-Chromat-Stammlösung der Firma LGC, Produkt: VHG-ICRO-100, Charge 410-0068-3 verwendet.

### 8.1 Varianzhomogenität

Nicht geprüft, da nicht erforderlich gem. DIN 38402-A51 [16]

### 8.2 Linearitätsprüfung der mittels IC-PCR erarbeiteten Ergebnisse

Die Linearitätsprüfung nach DIN 38402-A51 erfolgt wahlweise durch visuelle Prüfung der Messdaten, Punkt-zu-Punkt-Steigung oder Empirischen Krümmungstest. Alle drei Prüfvarianten der DIN 38402-A51 wurden für alle Reaktionsansätze gemäß EPA 218.7, ISO 18412 (D40), ISO 23913 (D41) und DIN 38405-D24 durchgeführt. Tabelle 27 enthält die Ergebnisse von Kalibrierungen über drei Konzentrationsdekaden und Abbildung 22 die graphische Darstellung der Regressionsgeraden.

### 8.2.1 Linearitätstest      Arbeitsbereich 0,045 µg/l bis 90 µg/l Cr(VI)

Tabelle 27      Linearitätstest IC-PCR:      Arbeitsbereich 0,045 µg/l bis 90 µg/l

| CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (µg/l) | Cr(VI) (µg/l) | EPA 218.7 | ISO 18412 | ISO 23913 | DIN 38405-D24 |
|---------------------------------------|---------------|-----------|-----------|-----------|---------------|
| 0,1                                   | 0,045         | 0,0196    | 0,0178    | 0,0153    | 0,0153        |
| 0,3                                   | 0,13          | 0,0551    | 0,0343    | 0,0309    | 0,0312        |
| 0,5                                   | 0,22          | 0,0904    | 0,0857    | 0,0766    | 0,0779        |
| 1                                     | 0,45          | 0,1784    | 0,1687    | 0,1552    | 0,1558        |
| 2                                     | 0,90          | 0,3548    | 0,3364    | 0,3114    | 0,3146        |
| 4                                     | 1,8           | 0,7075    | 0,6725    | 0,6263    | 0,6247        |
| 10                                    | 4,5           | 1,7698    | 1,6801    | 1,5909    | 1,5686        |
| 20                                    | 9,0           | 3,5345    | 3,3688    | 3,1685    | 3,1712        |
| 40                                    | 18            | 7,0538    | 6,7939    | 6,3093    | 6,5858        |
| 80                                    | 36            | 14,0666   | 13,3546   | 13,1144   | 12,8841       |
| 125                                   | 56            | 22,1218   | 21,4366   | 20,7342   | 20,9791       |
| 200                                   | 90            | 35,2544   | 34,0201   | 33,7278   | 33,7133       |

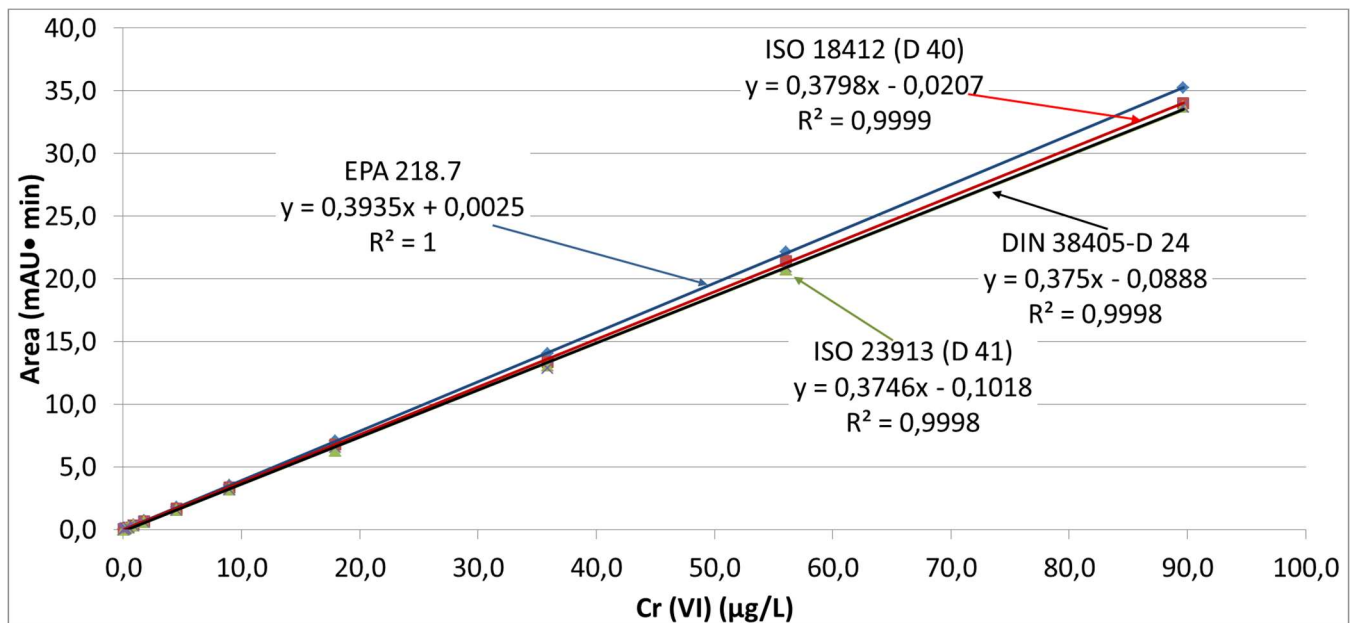


Abbildung 22 Graphische Darstellung des Linearitätstests

#### Ergebnis:

Alle gemäß DIN 38402-51 [16] möglichen 3 Linearitätstests zeigten Linearität für alle Reaktionsansätze im Arbeitsbereich 0,045 µg/l bis 90 µg/l mit Ausnahme des Empirischen Krümmungstest für das Verfahren ISO 18412 (D41), das im Bereich 0,045 µg/l bis 56 µg/l Linearität zeigte. Der Ansatz nach EPA 218.7 zeigte höchste Empfindlichkeit

### 8.3 Kalibriermodell

Die Kalibrierungen erfolgten nach DIN 38402-A51, Anhang A [16] (linear) über eine Konzentrationsdekade. Das Kenndatum für die Bestimmungsgrenze wurde nach DIN 38402-A60 [17] berechnet und diente der statischen Absicherung. Die Tabelle 28 enthält die Datenpaare einer Zehnpunktkalibrierung, Tabelle 29 die zugehörigen Kenndaten und Abbildung 23 die graphische Darstellung der Kalibrierfunktionen.

Tabelle 28 Rohdaten der Kalibrierungen im Arbeitsbereich 0,045 µg/ bis 0,45 µg/l Cr(VI); Peakflächen

| CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (µg/l) | Cr(VI) (µg/l) | EPA 218.7 | ISO 18412 | ISO 23913 | DIN 38405-D24 |
|---------------------------------------|---------------|-----------|-----------|-----------|---------------|
| 0,1                                   | 0,045         | 0,0175    | 0,0178    | 0,0153    | 0,0153        |
| 0,2                                   | 0,09          | 0,0343    | 0,0343    | 0,0309    | 0,0312        |
| 0,3                                   | 0,135         | 0,0519    | 0,0515    | 0,046     | 0,0468        |
| 0,4                                   | 0,18          | 0,0691    | 0,0667    | 0,0619    | 0,0625        |
| 0,5                                   | 0,225         | 0,0873    | 0,0857    | 0,0766    | 0,0779        |
| 0,6                                   | 0,27          | 0,1037    | 0,0993    | 0,092     | 0,0937        |
| 0,7                                   | 0,315         | 0,1214    | 0,1174    | 0,1075    | 0,109         |
| 0,8                                   | 0,36          | 0,139     | 0,1323    | 0,1239    | 0,1249        |
| 0,9                                   | 0,405         | 0,1555    | 0,1517    | 0,1386    | 0,1405        |
| 1,0                                   | 0,45          | 0,1739    | 0,1687    | 0,1552    | 0,1558        |

Tabelle 29 Kenndaten für die Kalibrierung im Arbeitsbereich 0,045 µg/l bis 0,45 µg/l Cr(VI)

| Kenndatum                     | Verfahren |           |           |               |
|-------------------------------|-----------|-----------|-----------|---------------|
|                               | EPA 218.7 | ISO 18412 | ISO 23913 | DIN 38405-D24 |
| Lineare Funktion?             | Ja        | Ja        | Ja        | Ja            |
| <i>b</i> (mAU•min/µg/l)       | 0,3858    | 0,3703    | 0,3441    | 0,3469        |
| <i>s</i> <sub>x0</sub> (µg/l) | 0.0011    | 0,032     | 0.0014    | 0.0005        |
| <i>V</i> <sub>x0</sub> (%)    | 0,43      | 1,31      | 0.56      | 0.18          |
| <i>BG</i> (µg/l)              | 0.013     | 0,38      | 0.017     | 0.005         |

*b*: Steigung; *s*<sub>x0</sub>: Verfahrensstandardabweichung; *V*<sub>x0</sub>: Verfahrensvariationskoeffizient (relatives *s*<sub>x0</sub>); *BG*: Wert für die Bestimmungsgrenze (*BG* = 12 *s*<sub>x0</sub>)

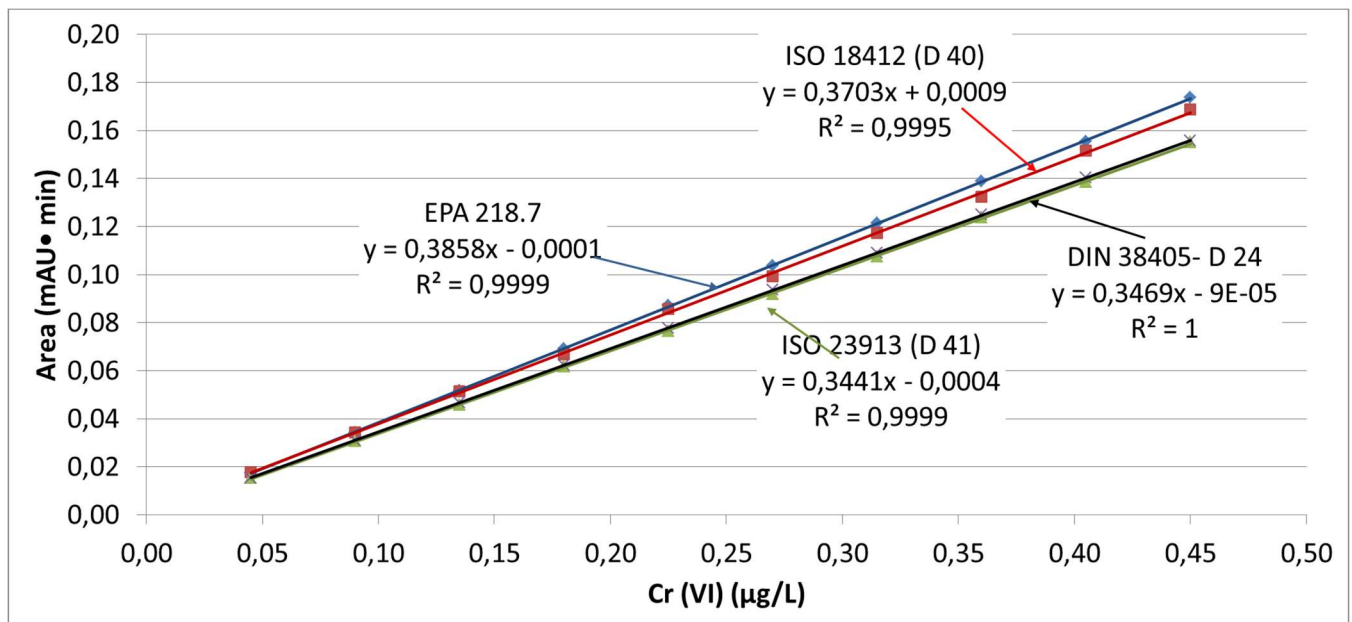


Abbildung 23 graphische Darstellung der Kalibrierungen im Arbeitsbereich 0,045 µg/l bis 0,45 µg/l Cr(VI)

**Ergebnis:**

alle Reaktionsansätze zeigen Linearität im Arbeitsbereich 0,045 µg/l bis 0,45 µg/l.  
 der Ansatz nach EPA 218.7 zeigte höchste Empfindlichkeit

Das Kenndatum für die Bestimmungsgrenze (BG) zeigte für alle Ansätze Werte < 0,045 µg/l.

#### 8.4 Verifizierung der Berichtsbestimmungsgrenze

Nach DIN 38402-60 [17] ist die Bestimmungsgrenze (BG) bzw. Berichtsbestimmungsgrenze (BBG) in Realproben zu verifizieren. Die über die Kalibrierfunktionen geschätzten BG (Tabelle 29) erschienen unrealistisch. Aus diesem Grund wurden Untersuchungen dazu unterhalb der festgelegten BBG von 0,045 µg/l durchgeführt. Chrom (VI) freie Proben wurden auf das Konzentrationsniveau 0,0225 µg/l eingestellt und unter Wiederholbedingungen analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 30 zusammengefasst.

Tabelle 30 Verifizierung der Berichtsbestimmungsgrenze mit 0,0225 µg/L Cr(VI)

| Verfahren        | Datum            | Matrix |        |        |        |        |        |
|------------------|------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                  |                  | TW     | MW 1   | MW 2   | MW 3   | GW 1   | GW 2   |
| DIN EN ISO 18412 | $\bar{x}$ (µg/L) | 0,0228 | 0,0244 | 0,0234 | 0,0225 | 0,0183 | 0,0243 |
|                  | $s_x$ (µg/L)     | 0,0018 | 0,0043 | 0,0020 | 0,0017 | 0,0013 | 0,0010 |
| ISO 11083        | $\bar{x}$ (µg/L) | 0,0218 | 0,0206 | 0,0243 | 0,0248 | 0,0240 | 0,0209 |
|                  | $s_x$ (µg/L)     | 0,0018 | 0,0018 | 0,0040 | 0,0037 | 0,0010 | 0,0003 |
| DIN EN ISO 23913 | $\bar{x}$ (µg/L) | 0,0252 | 0,0257 | 0,0213 | 0,0177 | 0,0193 | 0,0225 |
|                  | $s_x$ (µg/L)     | 0,0041 | 0,0010 | 0,0018 | 0,0044 | 0,0039 | 0,0047 |
| EPA 218.7        | $\bar{x}$ (µg/L) | 0,0228 | 0,0234 | 0,0222 | 0,0238 | 0,0231 | 0,0221 |
|                  | $s_x$ (µg/L)     | 0,0011 | 0,0009 | 0,0010 | 0,0006 | 0,0013 | 0,0023 |

TW: Trinkwasser OW: Oberflächenwasser RW: Rohwasser MW: Mineralwasser  
 $\bar{x}$  Mittelwert Wiederholmessungen (n=4), Ausnahme DIN EN ISO 23913 (D41) (n=3)  
 $s_x$ : Wiederholstandardabweichung

Nach DIN 32645 [18] wurde angenommen, dass alle BGs bzw. BBGs eine relative Ergebnisunsicherheit von ca. 33% haben. Folglich müssen alle Ergebnisse innerhalb von  $BBG \pm 33\%$  oder  $(0,0225 + 0,0074 = 0,0299)$  µg/l liegen. Dies war der Fall für alle getesteten Proben (Tabelle 30).

Die zweite Anforderung vergleicht die Wiederholstandardabweichung  $s_x$  mit einer berechneten Teststandardabweichung  $s_{calc}$  auch hinsichtlich der 33%igen Unsicherheit gemäß Gleichung (1)

$$s_x \leq s_{calc} = \frac{BBG \sqrt{n}}{3 t_{f,\alpha}} \quad (1) \text{ [17, modifiziert]}$$

mit

- $s_x$  Standardabweichung der Ergebnisse der aufgestockten Probe.
- $s_{calc}$  berechneter Wert für den Vergleich mit der Wiederholstandardabweichung ,
- $BBG$  Berichtsbestimmungsgrenze
- $n$  Anzahl Wiederholbestimmungen,
- $t_{f,\alpha}$  Tabellenwert der t-Verteilung für  $f = n-1$  und  $\alpha = 0,05$  ( $P = 95\%$ )

Wird eine aufgestockte Probe  $n = 3$  mal analysiert, ergibt sich:  $s_{calc} = 0,134 \times BBG$  mit  $t = 4,303$

Wird eine aufgestockte Probe  $n = 4$  mal analysiert, ergibt sich:  $s_{calc} = 0,210 \times BBG$  mit  $t = 3,182$

Für die geprüfte BBG von 0,0225 µg/l,  $n = 3$  ergibt sich:  $s_{calc} = 0.0031$  µg/L.

$n = 4$  ergibt sich:  $s_{calc} = 0.0047$  µg/L.

Die Berichtsbestimmungsgrenze gilt als verifiziert solange die gemessenen Wiederholstandardabweichung  $s_x \leq s_{calc}$  ist. Das war in allen geprüften Fällen erfüllt, mit Ausnahme der Trinkwassermatrix, die mit dem Reaktionsansatz nach DIN EN ISO 23913 (D41, CFA [8], untersucht wurde (Tabelle 30).

## 9 Untersuchungen zur Richtigkeit und Wiederholbarkeit

### 9.1 Untersuchung von aufgestockten Matrices

Für die Untersuchungen zur Richtigkeit wurden Lösungen nach Kapitel 5.5.1.23, hergestellt aus der 1-g/l-Chromat-Stammlösung der Firma Fluka, verwendet. Jeweils drei Trinkwässer (TW), Oberflächenwässer (OW), Rohwässer (RW) und Mineralwässer (MW) wurden auf 0,135 µg/l und 0,315 µg/l Cr(VI) aufgestockt und fünffach analysiert. Die Ergebnisse sind nach Matrix und Verfahren in Tabellen 312 und 32 dargestellt.

#### 9.1.1 Wiederfindung und Wiederholvariationskoeffizienten von Realproben

Tabelle 31 Wiederfindung und Wiederholvariationskoeffizienten von Realproben: 0,135 µg/l Cr(VI)

| Verfahren | Datum  | TW1  | TW2  | TW3  | OW1  | OW2  | OW3  | RW1  | RW2  | RW3  | MW1  | MW2  | MW3  |
|-----------|--------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| ISO 18412 | WF (%) | 96,6 | 97,3 | 98,0 | 102  | 99,3 | 98,4 | 98,7 | 98,8 | 96,5 | 94,5 | 96,9 | 102  |
|           | Vx (%) | 0,64 | 2,0  | 1,3  | 2,7  | 1,00 | 2,1  | 1,24 | 1,4  | 1,1  | 0,46 | 2,4  | 1,7  |
| ISO 11083 | WF (%) | 96,5 | 98,7 | 102  | 97,2 | 102  | 102  | 97,1 | 102  | 101  | 102  | 96,6 | 99,7 |
|           | Vx (%) | 3,13 | 2,2  | 2,6  | 3,6  | 2,20 | 1,4  | 2,27 | 2,0  | 2,6  | 2,3  | 0,90 | 1,6  |
| ISO 23913 | WF (%) | 97,5 | 99,6 | 97,9 | 105  | 103  | 98,6 | 99,9 | 106  | 104  | 100  | 102  | 107  |
|           | Vx (%) | 1,64 | 2,9  | 4,1  | 5,1  | 2,95 | 1,1  | 2,46 | 3,3  | 0,91 | 1,5  | 0,76 | 1,4  |
| EPA 218.7 | WF (%) | 94,3 | 94,2 | 97,7 | 99,1 | 95,9 | 95,9 | 97,9 | 102  | 99,1 | 97,6 | 101  | 105  |
|           | Vx (%) | 1,83 | 1,6  | 2,6  | 1,5  | 1,28 | 0,97 | 1,05 | 1,6  | 1,1  | 0,84 | 1,0  | 1,1  |

WF: Wiederfindung      Vx: Wiederholvariationskoeffizient      TW: Trinkwasser      OW: Oberflächenwasser      RW: Rohwasser  
MW: Mineralwasser

Tabelle 32 Wiederfindung und Wiederholvariationskoeffizienten von Realproben: 0,314 µg/l Cr(VI)

| Verfahren | Datum  | TW1  | TW2  | TW3  | OW1  | OW2  | OW3  | RW1  | RW2  | RW3  | MW1  | MW2  | MW3  |
|-----------|--------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| ISO 18412 | WF (%) | 98,9 | 101  | 100  | 101  | 97,9 | 97,9 | 99,7 | 98,8 | 99,9 | 92,2 | 95,0 | 95,8 |
|           | Vx (%) | 0,92 | 0,41 | 0,90 | 1,9  | 1,2  | 0,39 | 0,68 | 1,1  | 0,72 | 1,2  | 1,8  | 0,34 |
| ISO 11083 | WF (%) | 100  | 100  | 101  | 104  | 103  | 101  | 98,7 | 105  | 98,8 | 98,1 | 98,5 | 101  |
|           | Vx (%) | 0,81 | 1,3  | 1,20 | 1,3  | 0,66 | 1,2  | 0,79 | 0,49 | 0,86 | 1,5  | 2,0  | 2,3  |
| ISO 23913 | WF (%) | 100  | 101  | 102  | 102  | 101  | 99,1 | 102  | 105  | 105  | 99,8 | 98,1 | 101  |
|           | Vx (%) | 0,98 | 1,7  | 2,8  | 1,5  | 1,0  | 0,99 | 0,99 | 0,32 | 0,63 | 0,87 | 0,16 | 1,3  |
| EPA 218.7 | WF (%) | 96,7 | 96,3 | 98,5 | 92,8 | 96,0 | 101  | 99,7 | 100  | 100  | 101  | 101  | 101  |
|           | Vx (%) | 0,71 | 0,66 | 2,0  | 1,7  | 2,1  | 1,5  | 0,37 | 0,50 | 0,54 | 0,42 | 0,32 | 0,88 |

Legende siehe Tabelle 31

Die Wiederfindungen der zwölf mit zwei unterschiedlichen Chrom(VI) -Konzentrationen (0,135 µg/L und 0,314 µg/L) aufgestockten Proben lagen zwischen 92,2% und 107%, die Wiederholvariationskoeffizienten zwischen 0,32% und 5,1%.

### 9.2 Abschätzung der laborinternen Messunsicherheit

Die Berechnung der Messunsicherheit erfolgte nach DIN ISO 11352 [19] matrixübergreifend mit allen Daten der Tabellen 31 und 32) Die Unsicherheit der Konzentration des Chrom (VI) Referenzmaterials wurde gemäß Angaben des Herstellers von Fluka mit 0,4% berücksichtigt. Aus den zufälligen und systematischen Unsicherheitskomponenten wurde die kombinierte Standardunsicherheit errechnet. Die Multiplikation mit dem Erweiterungsfaktor  $k = 2$  führte zur erweiterten Messunsicherheit (siehe Tabelle 33).

Tabelle 33 Erweiterte kombinierte Messunsicherheiten für ausgewählte Matrixtypen

| Verfahren              | Messunsicherheit (%) |      |      |      |
|------------------------|----------------------|------|------|------|
|                        | TW                   | OW   | RW   | MW   |
| DIN EN ISO 18412 (D40) | 11,8                 | 11,7 | 10,1 | 25,4 |
| DIN 38405-D24          | 13,5                 | 16,3 | 15,1 | 13,2 |
| DIN EN ISO 23913 (D41) | 14,5                 | 18,3 | 22,6 | 16,3 |
| EPA 218.7              | 21,5                 | 21,9 | 8,2  | 12,7 |

Legende siehe Tabelle 31

Die berechneten Messunsicherheiten lagen für die geprüften Reaktionsansätze im Bereich von 10% bis 25%.

### 9.3 Zusammenfassung der Ergebnisse des Vergleichs der Reaktionsbedingungen

Die statistische Auswertung der Ergebnisse der Untersuchungen zum Vergleich der Reaktionsbedingungen der geprüften Normverfahren zeigten keine wesentlichen Unterschiede zwischen den Reaktionsbedingungen bezüglich der DPC-, Lösemittel- und Säurekonzentrationen. Dasselbe galt für die Art der verwendeten Lösemittel und Säuren.

Die Gründe für den Reaktionsansatz nach Abschnitt 10.2 der Norm lagen in der höheren Empfindlichkeit des EPA 218.7-Reaktionsansatzes. Ethanol zeigte schlechtere Lösungseigenschaften für das DPC im Vergleich z.B. zu Methanol oder Aceton. Die Verwendung von Ethanol als Lösevermittler wurde aufgrund des geringeren Risikos für die Gesundheitsgefährdung festgelegt.

### 9.4 Abschätzung der Messunsicherheit aus dem Validierungsringversuchsergebnissen

Die Messunsicherheit (MU) wurde aus den Verfahrenskenndaten des Validierungsringversuchs (Kapitel 11.4.4, Tabelle 38) abgeleitet. Sie stellt die erweiterte Unsicherheit dar und wurde mit einem Erweiterungsfaktor von  $k = 2$  erhalten.

| Probe / Matrix       | MU (%)           |
|----------------------|------------------|
| 1 synthetisch        | nicht bestimmbar |
| 2 synthetisch        | 13,2             |
| 3 Trinkwasser, weich | 18,1             |
| 4 Trinkwasser, hart  | 20,0             |
| 5 Mineralwasser      | nicht bestimmbar |
| 6 Grundwasser        | nicht bestimmbar |
| 7 Oberflächenwasser  | 23,8             |
| 8 Abwasser           | 14,2             |
| 9 Abwasser           | 10,8             |

Die berechneten Messunsicherheiten lagen im Bereich von 10% bis 24% und entsprachen denen in Kapitel 9.2, Tabelle 33 für die Konzentrationen 0,135 µg/l und 0,314 µg/l Cr(VI).

## 10 Auswertung

### 10.1 Identifizierungskriterien

Die Identifizierung des Chrom (VI) erfolgt durch Analyse einer Standardlösung und Messung der Absorption des gebildeten Farbstoffs bei  $(540 \pm 10)$  nm. Bei Anwendung der Ionenchromatographie zusätzlich durch den Vergleich der Retentionszeit des Chrom-Komplexes der Probe mit denen des Chrom-Komplexes der Bezugslösungen.

### 10.2 Berechnung der Analyseergebnisse

DIN 38402 (D52) beschreibt Kalibriermodelle nach DIN 38402 51 [16] oder DIN ISO 8466-2 [20] sowie nach Nullpunktabgleich des Photometers mit und ohne Berücksichtigung der Eigenfärbung einer Probe.

### 10.2.1 Berechnung mit Berücksichtigung des Ordinatenabschnitts

Die Massenkonzentrationen  $\rho$  des Chrom(VI) in der Probe in Mikrogramm je Liter oder Milligramm je Liter über die jeweilige Messgröße (z. B. Extinktion, Peakfläche), entsprechend DIN 38402-51 [16] nach Gleichung (1) oder DIN ISO 8466-2 [20] berechnen.

Die folgende Gleichung (1) wird für die lineare Kalibrierung nach DIN 38402-51 [16] angewandt.

$$y_1 = b \cdot \rho + a \quad (1)$$

Dabei ist

$y_1$  die Anzeige (oder das Signal) der Probe;

$a$  der Ordinatenabschnitt der Kalibrierfunktion.

$\rho$  die Massenkonzentration an Chrom(VI), in Mikrogramm je Liter,  $\mu\text{g/l}$ , oder in Milligramm je Liter,  $\text{mg/l}$ ;

$b$  die Steigung der Kalibrierkurve;

Die Berechnung des Ergebnisses erfolgt mit der reziproken Kalibrierfunktion nach Gleichung (2).

$$\rho = \frac{y_1 - a}{b} \cdot V_F \quad (2)$$

mit

$V_F$  der für die Analyse der Probe angewandter Verdünnungsfaktor

Im Fall gefärbter Proben nach Gleichung (3) berechnen:

$$\rho = \frac{y_1 - y_2 - a}{b} V_F \quad (3)$$

Dabei ist

$y_2$  die Anzeige (oder das Signal) der Probe bei Verwendung der in DIN 38405 (D52), Abschnitt beschriebenen Lösung 7.23 anstelle von Lösung 7.9.

### 10.2.2 Berechnung bei Nullpunktseinstellung des Photometers

Erfolgt die Nullpunktseinstellung des Photometers mit einer Reagenzienblindlösung ergibt sich folgende Form der Kalibrierfunktion Gleichung (4):

$$\rho_n = \frac{y_1}{b_n} \cdot V_F \quad (4)$$

Dabei ist

$\rho_n$  die Massenkonzentration an Chrom(VI), in Mikrogramm je Liter,  $\mu\text{g/l}$ , oder in Milligramm je Liter,  $\text{mg/l}$  nach Nullpunktseinstellung;

$b_n$  die Steigung der Kalibrierkurve nach Nullpunktseinstellung;

Im Fall gefärbter Proben nach Gleichung (5) vorgehen:

$$\rho = \frac{y_1 - y_2}{b_n} \cdot V_F \quad (5)$$

Erläuterung der verwendeten Symbole siehe Gleichungen 1 und 4.



### 10.3 Angabe des Ergebnisses

Die Angabe des Ergebnisses erfolgt in Mikrogramm je Liter, µg/l, mit maximal 2 signifikanten Stellen

BEISPIEL Chrom (VI) (Cr) 15 µg/l  
Chrom (VI) (Cr) 1,8 µg/l

Die Ergebnisse dürfen auch als Chromat angegeben werden. Zur Umrechnung die Ergebnisse wie folgt multiplizieren

Cr(VI) mit 2,231 multiplizieren für CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.  
CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> mit 0,4483 multiplizieren für Cr(VI).

### 10.4 Angabe des Ergebnisses unter Einbeziehung der Messunsicherheit

Bei Bedarf ist das Ergebnis unter Einbeziehung der Messunsicherheit anzugeben. Die komplette Angabe der Messunsicherheit besteht aus der Messunsicherheit selbst, dem gewählten Vertrauensniveau und der Methode, die für die Schätzung der Messunsicherheit verwendet wurde.

BEISPIEL Chrom (VI) (Cr) (15 ± 2,25) µg/l

Mit der folgenden Fußnote:

Die Messunsicherheit wurde aus Ringversuchsergebnissen abgeleitet (zum Beispiel DIN 38405 (D52), Anhang E, Probe 8) Kapitel 9.4, 15%, Mittelwert aus 6 Proben) . Sie stellt die erweiterte Unsicherheit dar und wurde mit einem Erweiterungsfaktor von k = 2 erhalten. Dies entspricht einem Vertrauensniveau von ungefähr 95 %.

### 10.5 Prüfen des kalibrierten Arbeitsbereichs

DIN 38402-51 [16] erlaubt die Anwendung mehrerer Varianten zur Prüfung auf Linearität sowie Varianten zur linearen Regression. Bei Kalibrierungen über mehrere Konzentrationsdekaden ist der Einfluss des Achsenabschnitts insbesondere auf Konzentrationsberechnungen im unteren Messbereich zu prüfen (siehe dazu Tabelle 35). Aus diesem Grund sind die mittels gewählter Auswertefunktion berechneten Ergebnisse an den Arbeitsbereichsgrenzen mit unabhängigen Standardlösungen auf tolerable Abweichungen zu prüfen (DIN 38405-52, Abschnitt 10.7). Für die im Rahmen der Validierung geprüften Arbeitsbereiche 0,045 µg/l bis 90 µg/l Cr(VI) (10.2.3.1) und 0,045 µg/l bis 0,45 µg/l (10.2.3.2) ergaben sich folgende Ergebnisse.

#### 10.5.1 Kalibrierung 0,045 µg/l bis 90 µg/l Cr(VI)

Tabelle 34 zeigt die Wertepaare der Daten aus Abschnitt 8.2.1, Tabelle 27 für den Reaktionsansatz nach EPA 217.8

Tabelle 34 Wertepaare der Daten aus Abschnitt 8.2.1, Tabelle 27 für den Reaktionsansatz nach EPA 217.8

| Lösung | Cr(VI) µg/l | Signal | Lösung | Cr(VI) µg/l | Signal  |
|--------|-------------|--------|--------|-------------|---------|
| 1      | 0,045       | 0,0196 | 7      | 4,5         | 1,7698  |
| 2      | 0,13        | 0,0551 | 8      | 9           | 3,5345  |
| 3      | 0,22        | 0,0904 | 9      | 18          | 7,0538  |
| 4      | 0,45        | 0,1784 | 10     | 36          | 14,0666 |
| 5      | 0,9         | 0,3548 | 11     | 56          | 22,1218 |
| 6      | 1,8         | 0,7075 | 12     | 90          | 35,2544 |

Die Berechnung nach DIN 38402-51 [16] ergab folgende Regressionskoeffizienten

|                 | <u>Linear</u> |                 | <u>gewichtet linear</u> |
|-----------------|---------------|-----------------|-------------------------|
| Steigung        | 0,3924        | Steigung        | 0,3939                  |
| Achsenabschnitt | 0,0037        | Achsenabschnitt | 0,0021                  |

Tabelle 35 zeigt die mittels linearer und gewichteter linearer Regression berechneten Cr(VI) Konzentrationen.

Tabelle 35 Vergleich der mittels linearer und gewichteter Regression berechneten Cr(VI) Konzentrationen

| Lösung | Sollwert (µg/l) | Lin Reg (µg/l) | Abw Soll/lin (%) | Gew lin Reg (µg/l) | Abw Soll/Gew (%) |
|--------|-----------------|----------------|------------------|--------------------|------------------|
| 1      | 0,045           | 0,0405         | 9,91             | 0,0443             | 1,56             |
| 2      | 0,13            | 0,131          | 0,780            | 0,134              | 3,08             |
| 3      | 0,22            | 0,221          | 0,45             | 0,224              | 1,82             |
| 4      | 0,45            | 0,445          | 1,05             | 0,448              | 0,444            |
| 5      | 0,9             | 0,895          | 0,57             | 0,895              | 0,556            |
| 6      | 1,8             | 1,79           | 0,35             | 1,79               | 0,556            |
| 7      | 4,5             | 4,50           | 0,024            | 4,49               | 0,222            |
| 8      | 9               | 9,00           | 0,02             | 8,97               | 0,333            |
| 9      | 18              | 18,0           | 0,178            | 17,9               | 0,556            |
| 10     | 36              | 35,8           | 0,442            | 35,7               | 0,833            |
| 11     | 56              | 56,4           | 0,661            | 56,2               | 0,357            |
| 12     | 90              | 89,8           | 0,178            | 89,5               | 0,556            |

mit  
 Lin Reg berechnete Konzentration mittels linearer Regression  
 Abw Soll/Lin Abweichung der mittels linearer Regression berechneten Konzentration vom Sollwert  
 Gew lin Reg berechnete Konzentration mittels gewichteter lineare Regression  
 Abw Soll/Gew Abweichung der mittels gewichteter linearer Regression berechneten Konzentration vom Sollwert

Die Bewertung nach DIN 38402-51 [16] zeigte für die Wertepaare „Linearität“.

### 10.5.2 Wertepaare der Kalibrierung 0,045 µg/l bis 0,45 µg/l Cr(VI)

Tabelle 36 zeigt die mittels linearer und gewichteter linearer Regression berechneten Cr(VI) Konzentrationen.

Tabelle 36 Wertepaare der Daten aus Abschnitt 8.2.1, Tabelle 28 für den Reaktionsansatz nach EPA 217.8

| Lösung | Cr(VI) µg/l | Signal | Lösung | Cr(VI) µg/l | Signal |
|--------|-------------|--------|--------|-------------|--------|
| 1      | 0,045       | 0,0175 | 6      | 0,27        | 0,1037 |
| 2      | 0,09        | 0,0343 | 7      | 0,315       | 0,1214 |
| 3      | 0,135       | 0,0519 | 8      | 0,36        | 0,139  |
| 4      | 0,18        | 0,0691 | 9      | 0,405       | 0,1555 |
| 5      | 0,225       | 0,0873 | 10     | 0,45        | 0,1739 |

Die Berechnung nach DIN 38402-51 [16] ergab folgende Regressionskoeffizienten:

| <u>Linear</u>   |         | <u>gewichtet linear</u> |        |
|-----------------|---------|-------------------------|--------|
| Steigung        | 0,3858  | Steigung                | 0,3846 |
| Achsenabschnitt | -0,0001 | Achsenabschnitt         | 0,0001 |

Tabelle 37 zeigt die mittels linearer und gewichteter linearer Regression berechneten Cr(VI) Konzentrationen.

Tabelle 37 Vergleich der mittels linearer und gewichteter Regression berechneten Cr(VI) Konzentrationen

| Lösung | Sollwert (µg/l) | Lin Reg (µg/l) | Abw Soll/lin (%) | Gew lin Reg (µg/l) | Abw Soll/Gew (%) |
|--------|-----------------|----------------|------------------|--------------------|------------------|
| 1      | 0,045           | 0,0457         | 1,56             | 0,0453             | 0,559            |
| 2      | 0,090           | 0,0892         | 0,840            | 0,0889             | 1,19             |
| 3      | 0,135           | 0,135          | 0,104            | 0,135              | 0,227            |
| 4      | 0,180           | 0,179          | 0,312            | 0,179              | 0,325            |
| 5      | 0,225           | 0,227          | 0,716            | 0,227              | 0,771            |
| 6      | 0,270           | 0,269          | 0,328            | 0,269              | 0,231            |
| 7      | 0,315           | 0,315          | 0,00299          | 0,315              | 0,126            |
| 8      | 0,360           | 0,361          | 0,168            | 0,361              | 0,322            |
| 9      | 0,405           | 0,403          | 0,402            | 0,404              | 0,232            |
| 10     | 0,450           | 0,451          | 0,236            | 0,452              | 0,422            |

Erläuterung der Spaltenköpfe siehe Tabelle 35

Sowohl Tabelle 35 als auch 37 zeigen, dass mit beiden Varianten (lineare Regression und gewichtete lineare Regression (Wichtung 1/x) die Vorgabekonzentrationen mit hoher Genauigkeit zurückgerechnet werden konnten. Wie im weiteren aus Tabelle 35 zu entnehmen ist, konnten die unteren Werte des Arbeitsbereiches von 0,045 bis 90 µg/l mit Hilfe der gewichteten linearen Regression mit einer geringer prozentualen Abweichung von Sollwert zurückgerechnet werden.

## 11 Validierungsringversuch

Der Ringversuch wurde gemäß den Anforderungen der DIN SPEC 38402-300 – Anleitung zur Durchführung von Ringversuchen zur Validierung von Analysenverfahren [21], 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) [22] durchgeführt. Die statische Auswertung erfolgte nach DIN 38402-42 [23] bzw. DIN ISO 5725-2 [24].

### 11.1 Daten zum Ringversuch

#### 11.1.1 Organisation

Konzept: *DIN NA 119-01-03-01-28 AK Photometrische Verfahren*

Durchführung: aqs Baden Württemberg

Homogenitäts- und Stabilitätsuntersuchungen: Hessisches Landeslabor Wiesbaden

Ausschreibung: 16.07.2017; NA 119-01-03 AA N 4675, NA 119-01-03-01-28 AK N 50 und ISO/TC 147/SC 2 N 1810.

Anmeldeschluss: 15.09.2018

Teilnahmezusage: 18.09.2018

Probenversand: 30.10.2108

Termin Ergebnisberichterstattung: 16.11.2018

Anzahl Anmeldungen: 109

Untersuchte Matrices:

- 2 Standardproben unterschiedlicher Konzentrationen
- 2 Trinkwasserproben unterschiedlicher Konzentrationen, weich und hart
- 2 Abwasserproben unterschiedlicher Konzentrationen
- 1 Mineralwasserprobe
- 1 Grundwasserprobe
- 1 Oberflächenwasserprobe

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

### 11.1.2 Finanzierung

Die Finanzierung des Ringversuchs wurde von den Firmen Endress+Hauser, Metrohm, Thermo Fisher und Skalar Analytical übernommen.

### 11.1.3 Ringversuchskonzept

Das Konzept des Ringversuchs wurde auf der 4. Sitzung des AK am 14.06.2018 abgestimmt.

## 11.2 Ringversuchskorrespondenz

### 11.2.1 Ankündigung

NA 119-01-03 AA N 4675

NA 119-01-03-01-28 AK N 50

|  |  |
|--|--|
| <p>Der DIN NA 119-01-03-01-28 AK „Photometrische Verfahren“ kündigt die Durchführung eines internationalen Validierungsringversuchs an.</p> <p><b>DIN 38405-52 - Photometrische Bestimmung des gelösten Chrom (VI) in Wasser</b></p> <p><u>Grundlage des Verfahrens:</u><br/>         Reaktion von Chrom (VI) mit 1,5-Diphenylcarbuzid (DPC).<br/>         Absorption des gebildeten Chrom-1,5-diphenylcarbazon Komplexes bei (540 ± 10) nm. Die Reaktion kann wahlweise durch Einsatz manueller, z.B. klassischer Photometrie, oder automatisierter statischer, z.B. Einzelanalysen-system, oder automatisierter dynamischer Techniken, z.B. Fließanalytik (CFA, FIA) oder Ionenchromatographie mit Nachsäulenderivatisierung, unabhängig vom eingestellten, kalibrierten Arbeitsbereich, durchgeführt werden.</p> <p><u>Teilnahmevoraussetzung:</u><br/>         Jeder kann sich an dem Ringversuch mit der im eigenen Hause eingesetzten Analysentechnik (siehe oben) beteiligen.</p> <p>Der Teilnehmer muss sicherstellen, dass im Reaktionsgefäß (z.B. Messkolben, Reaktions-</p> | <p>DIN NA 119-01-03-01-28 WG “Photometric Methods” informs about the organisation of an international validation interlaboratory trial (ILT).</p> <p><b>DIN 38405-52 - Photometric determination of dissolved Chromium (VI) in water.</b></p> <p><b>Note: although this ILT serves to validate a German standard method: provided the results of the ILT shows that formal aspects and statistical results data meet the requirements for ISO/TC 147/SC 2 validation ILTs it is planned to apply for a new ISO/TC 147 standard method proposal later by DIN. That’s why the participation of labs from Europe and Overseas is highly appreciated.</b></p> <p><u>Principle of the method</u><br/>         Reaction of chromium (VI) with 1,5 diphenylcarbuzide (DPC).<br/>         Absorption of the formed chromium 1,5-diphenylcarbazon complex at (540 ± 10) nm. The reaction can be realized either applying manual, e.g. classical photometry, or automated static, e.g. discrete analyser, or dynamic, e.g. flow analyser (CFA, FIA), or ion chromatography with post column reaction techniques regardless of the lab’s internal calibrated working range.</p> <p><u>Participation conditions / requirements:</u><br/>         Everyone can participate in the interlaboratory trial applying the in-house internal analytical technique (see above).</p> <p>The participant must ensure to adjust the following reagent concentrations in the reaction device (e.g.</p> |
|--|--|

|   |  |
|---|--|
| <p>/Durchflussküvette) folgende Reagenzien-Konzentrationen mit einer Genauigkeit von <math>\pm 5\%</math> eingestellt werden:</p> <p>Diphenylcarbazid: 0,50 mmol/l<br/> Ethanol: 429 mmol/l<br/> Schwefelsäure: 125 mmol/l.</p> <p>Modifikationen der Konzentrationen oder Verwendung alternativer Säuren oder Lösemittel oder Gemische sind nicht zulässig.<br/> Im Ringversuch werden 9 Proben verteilt. Je Probe sind 4 unabhängige Wiederholbestimmungen durchzuführen</p> <p>Arbeitsbereich: <math>\geq 0,020 \mu\text{g/l}</math> bis <math>100 \mu\text{g/l}</math> Cr.</p> <p>Konzentrationsbereiche der Ringversuchsproben: zwischen <math>0,02</math> und <math>100 \mu\text{g/l}</math>.</p> <p>Mögliche untere Anwendungsbereiche der eingesetzten Techniken:<br/> <math>\geq 2 \mu\text{g/l}</math> Cr(VI): manuelle, automatisierte, statische Techniken, und Fließanalysetechniken.<br/> <math>&lt; 2 \mu\text{g/l}</math> bis <math>\geq 0,5 \mu\text{g/l}</math> Cr(VI): Einsatz von Küvettenlängen <math>&gt; 100</math> mm bei manuelle, automatisierte, statische Techniken, und Fließanalysetechniken.<br/> <math>\geq 0,02 \mu\text{g/l}</math> Cr(VI): IC-PCR Technik.</p> <p>Die Teilnahme ist kostenlos.</p> <p>Durchführungszeitraum:<br/> Probenversand: 30. Oktober 2018<br/> Ergebnisbericht: 16. November 2018</p> <p>Den Verfahrensentwurf erhalten Sie nach Anmeldung. Weitere Informationen (z.B. Ergebnisberichtsformular) werden mit den Ringversuchsproben versandt.</p> <p>Interessierte Laboratorien können sich bei der AQS Baden-Württemberg unter xxx anmelden.</p> <p><b>Anmeldeschluss:</b> 15. September 2018</p> | <p>volumetric flask, reaction / flow-through cuvette) with an accuracy of <math>\pm 5\%</math>:</p> <p>Diphenylcarbazide: 0,50 mmol/l<br/> Ethanol: 429 mmol/l<br/> Sulfuric acid: 125 mmol/l.</p> <p><b>Any modification in reagent concentrations or application of alternative acids or solvents or mixtures is not permitted.</b></p> <p>The ILT will cover 9 samples. Each sample needs to be analysed in 4 independent replicates.</p> <p>Working range: <math>\geq 0,020 \mu\text{g/l}</math> to <math>100 \mu\text{g/l}</math> Cr.</p> <p>Concentration ranges of ILT samples between <math>0,02 \mu\text{g/l}</math> and <math>100 \mu\text{g/l}</math>.</p> <p>Possible applications ranges due to the analytical technique used:<br/> <math>\geq 2 \mu\text{g/l}</math> Cr(VI): manual, automated static techniques, and flow techniques.<br/> <math>&lt; 2 \mu\text{g/l}</math> to <math>\geq 0,5 \mu\text{g/l}</math> Cr(VI): application of cuvettes of <math>&gt; 100</math> mm of path length for manual, automated static techniques, and flow techniques.<br/> <math>\geq 0,02 \mu\text{g/l}</math> Cr(VI): IC-PCR techniques.</p> <p>Participation is free of charge.</p> <p>Date of execution:<br/> Sample dispatch: 30<sup>th</sup> October 2018<br/> Results reporting deadline: 16<sup>th</sup> November 2018.</p> <p>The method draft will be sent to you after registration. Additional information (e.g. result form) will be distributed together with the samples.</p> <p>Interested parties can register at AQS Baden-Württemberg under xxx.</p> <p><b>Dead-line for registration:</b> 15<sup>th</sup> September 2018</p> |
|---|--|

### 11.2.2 Teilnahme-Zusage

|   |  |
|---|--|
| <p>Von: Ringversuchsorganisation<br/> Gesendet: Dienstag, 18. September 2018 15:25<br/> An: Teilnehmer<br/> Betreff: Wichtige Information zum<br/> Methodenvalidierungsringversuch Cr(VI)</p> <p>Sehr geehrte Damen und Herren,</p> | <p>Von: Ringversuchsorganisation<br/> Gesendet: Dienstag, 18. September 2018 15:27<br/> An: Teilnehmer<br/> Betreff: Important information for the method<br/> validation interlaboratory trial Cr(VI)</p> <p>Dear Sir or Madam,</p> |
|---|--|

vielen Dank für Ihr Interesse an der Teilnahme am Methodvalidierungsringversuch Cr(VI) zum Entwurf E DIN 38405-52:2018.

In der Anlage erhalten Sie den Normentwurf. Wir werden am 30. Oktober 2018 9 Proben zu je 250 ml per Express an Sie versenden:

- 2 Standards unterschiedlicher Konzentration
- 2 Trinkwässer
- 2 Abwässer
- 1 Mineralwasser
- 1 Grundwasser
- 1 Oberflächenwasser

Sie sollten die Proben in der Regel am Folgetag erhalten.

Die Konzentrationsbereiche der Ringversuchsproben werden zwischen 0,02 und 100 µg/l liegen. Es ist uns bewusst, dass damit nicht alle Proben (insbesondere die mit Konzentrationen < 1 µg/l) mit allen Verfahrensvarianten gemessen werden können.

Die Zahl der Anmeldungen ist weitaus höher als geplant, weshalb das für die Durchführung kalkulierte Budget somit derzeit nicht ausreicht. Gleichwohl möchten die Organisatoren zu diesem Zeitpunkt niemanden von der Teilnahme ausschließen.

Die Organisatoren bitten Sie deshalb um Folgendes:

Prüfen Sie bitte, ob Sie die in Abschnitt 10.2 des Normentwurfs vorgegebenen Bedingungen mit dem von Ihnen angemeldeten Analysenverfahren einhalten können. Falls nicht, ist eine kostenfreie Teilnahme am Validierungsringversuch leider nicht möglich. Für kommerzielle Testkits benötigen wir eine schriftliche Bestätigung des Testkit-Herstellers. Letzteres gilt auch für die Verwendung von kommerziellen Reagenziensets für die Verwendung in Einzelanalysensystemen, sofern Sie die Reagenzien nicht selbst ansetzen.

Gleichwohl können Sie natürlich mit Ihrem Verfahren für laborinterne AQS-Zwecke teilnehmen; allerdings können diese Ergebnisse dann nicht für die statistische Auswertung gemäß DIN 38402-42 verwendet werden. In diesem Fall entstehen Ihnen Teilnahmekosten in Höhe von € 100, die die Sach- und Versandkosten abdecken. Wir möchten Sie um Verständnis für diese Maßnahme bitten. Wir möchten Sie bitten, sich in diesem Falle bis zum 4.10.18 per E-Mail bei der AQS Baden-Württemberg zu melden.

Thank you for your interest in participating in the method validation interlaboratory trial Cr(VI) for the Draft Standard E DIN 38405-52:2018.

Please find enclosed the draft standard. On 30 October 2018, we will send 9 samples with 250 ml each via courier service to you:

- 2 standards with different concentrations
- 2 drinking waters
- 2 waste waters
- 1 mineral water
- 1 ground water
- 1 surface water

You may expect the delivery of the samples on the following day (except probably overseas recipients).

The concentration ranges of the ILT samples will be between 0.02 and 100 µg/l. We are aware, that not all of the samples, especially those with concentrations < 1 µg/l, can be analysed applying all variants described in the Standard.

The number of applications is much higher than expected. Therefore, the budget calculated for implementation is currently insufficient. Nevertheless, the organizers do not want to exclude anyone from participating now.

The organizers would like to ask you for the following:

Please, check whether your method complies with the conditions defined in clause 9.2 of the test protocol. If not, unfortunately no free participation in the validation Interlaboratory Trial is possible. For commercial test kits, we require a written confirmation from your test kit manufacturer. This is also necessary, if you use commercial reagent sets for the application in discrete analysers, i.e. if you do not prepare the reagents by yourself.

Nevertheless, you are invited to participate with your method even if it does not fulfil the above mentioned requirements. However, these results cannot be used for the statistical evaluation according to ISO 5725-2, but you can use the results for your in-house quality control purposes. In this case, the participation costs will be € 100 to cover the material and transport costs. We hope for your understanding and ask you in this case to contact AQS Baden-Württemberg by 4th of October via E-Mail.

Sollten sie sich mit mehreren Verfahren angemeldet haben, von denen mindestens eines die in Abschnitt 10.2 des Normentwurfs vorgegebenen Bedingungen erfüllt, ist die Teilnahme kostenfrei.

Für Rückfragen stehen wir Ihnen gerne zur Verfügung.  
Mit freundlichen Grüßen

If you have registered with several methods (e.g. classic photometry and test kit or CFA), with at least one of the methods complying with the conditions set defined in clause 9.2 of the Draft Standard, your participation will be free of charge.

If you have any questions, please do not hesitate to contact us.  
Best regards

### 11.2.3 Verschiebung Probenversand

**Von:** Ringversuchsorganisation

**Gesendet:** Dienstag, 09.10.2018 13:22 Uhr

**An:** Teilnehmer

**Kopie:**

**Betreff:** Cr(VI) - Validierungsringversuch / method validation interlaboratory comparison

Sehr geehrte Teilnehmer,

ich bitte um Entschuldigung, falls meine vorherige Mail für Verwirrung sorgte. Sie können die Proben bei Ihnen am 30.10. erwarten.

Mit freundlichen Grüßen

Dear participant,

sorry for the confusion my previous mail may have caused. Of course you may expect the samples to arrive on 30 Oct.

Best regards

Von: Ringversuchsorganisation

Gesendet: Dienstag, 9. Oktober 2018 12:33

An: Teilnehmer

Cc:

Betreff: Cr(VI) - Validierungsringversuch / method validation interlaboratory comparison

Sehr geehrte Teilnehmer am Ringversuch zur Validierung der photometrischen Bestimmung von Cr(VI), wir möchten Sie darüber informieren, dass der Versand der Proben zu diesem Ringversuch aufgrund der Feiertage am 31.10. bzw. 1.11. nicht wie bisher angekündigt am 30.10. erfolgen wird, sondern bereits am 29.10. Sie können daher die Proben am 20.11. bei Ihnen im Labor erwarten. Der Termin für die Abgabe der Ergebnisse am 16.11. bleibt unverändert.

Bitte beachten Sie auch weiterhin die Hinweise aus unserer Mail vom 18.9.

Mit freundlichen Grüßen

Dear participant in the interlaboratory comparison for the validation of the photometrical determination of Cr(VI), We would like to inform you that the date for the distribution of the samples will be changed from 30 Oct to 29 Oct due to some conflicts with public holidays at 31 Oct and 1 Nov. You may expect the samples to arrive in your laboratory at 31 Oct (except probably for overseas labs). The deadline for submission of results remains 16 Nov. Please still observe our remarks in our mail dated 18 Sep.

With best regards

## 11.2.4 Ergebnisberichtsformular

### 11.2.4.1 Allgemeine Angaben zum Ringversuch: Versuchsbedingungen

Allgemeine Informationen zu den Ringversuchsproben, den erforderlichen vier Wiederholbestimmungen, den Vorgaben des Abschnitts 10.2 des Normentwurfs sowie Bearbeitungsfristen wurden den Teilnehmern zur Kenntnis gebracht

#### Validierungsringversuch für EDIN 38405-52 zur photometrischen Bestimmung von Chrom (VI)

Der Ringversuch enthält 9 Proben

|         |                               |
|---------|-------------------------------|
| Probe 1 | Standard < 2 µg/l Cr          |
| Probe 2 | Standard > 2 µg/l Cr          |
| Probe 3 | Trinkwasser > 2 µg/l Cr       |
| Probe 4 | Trinkwasser > 2 µg/l Cr       |
| Probe 5 | Mineralwasser < 2 µg/l Cr     |
| Probe 6 | Grundwasser < 2 µg/l Cr       |
| Probe 7 | Oberflächenwasser > 2 µg/l Cr |
| Probe 8 | Abwasser > 2 µg/l Cr          |
| Probe 9 | Abwasser > 2 µg/l Cr          |

Je Probe sind **vier** unabhängige Wiederholbestimmungen durchzuführen

**Bei der Analyse der Proben sind die Verfahren und Anforderungen der EDIN 38405-52 zwingend exakt einzuhalten. Dies gilt insbesondere für die Konzentrationen der Chemikalien. Nur so können Ihre Messergebnisse für die Validierung des Verfahrens verwendet werden. Bitte geben Sie alle Abweichungen vom Verfahren an.**

Ergebnisabgabe bis spätestens: 16.11.2018

Bitte senden Sie diesen File nach Eintragung Ihrer Daten zurück an [info@aqsbw.de](mailto:info@aqsbw.de)

Wenn Sie die Proben mit mehreren Techniken gemessen haben (z.B. **manuelle Photometrie und CFA**), erstellen Sie bitte eine Kopie dieses Files mit einem aussagekräftigen Dateinamen

#### Validation ILT for EDIN 38405-52 for photometric determination of chromium (VI)

The Interlab Trial includes 9 samples.

|          |                             |
|----------|-----------------------------|
| sample 1 | standard < 0,5 µg/l Cr      |
| sample 2 | standard > 2 µg/l Cr        |
| sample 3 | drinking water > 2 µg/l Cr  |
| sample 4 | drinking water > 2 µg/l Cr  |
| sample 5 | mineral water < 0,5 µg/l Cr |
| sample 6 | ground water < 0,5 µg/l Cr  |
| sample 7 | surface water > 2µg/l Cr    |
| sample 8 | waste water > 2 µg/l Cr     |
| sample 9 | waste water > 2 µg/l Cr     |

Each sample shall be analysed in **four** replicates

**When analyzing the samples the procedures and requirements given in EDIN 38402-45 must be applied exactly so that your data can be used for the validation. It is especially important that the concentrations of chemicals in the procedure exactly matches the requirements of the draft standard. Please report any deviations.**

Deadline for reporting the results: 16 November 2018

Please send this file after completion back to [info@aqsbw.de](mailto:info@aqsbw.de)

If you have analysed the samples with different techniques (e.g. **manual photometry and CFA**), please make a copy of this file with a meaningful filename



### 11.2.4.2 Angaben zum Teilnehmerlabor

In einem weiteren Formblatt wurde dem jeweiligen Teilnehmer der für den Ringversuch zugeteilte Labor-Code mitgeteilt. Zusätzlich wurde das Labor um Angabe der Kontaktdaten sowie um Bearbeitungsdaten der Proben gebeten

#### Validierung für / validation of EDIN 38405-52

Laborcode / lab code

Laboradresse / lab address

Laborleiter / lab manager

Phone

E-Mail

Datum des Probenerhalts  
date of receipt of samples

Datum der Analyse  
date of analysis

Kommentare / comments

## Ergebnisberichterstattung

### 11.2.4.3 Fragebogen zur eingesetzten Technik

Der Fragebogen enthielt Spalten für die erforderlichen gerätetechnischen Angaben zu den im Rahmen der Validierung angewendeten, grundsätzlich geeigneten und für den Ringversuch zugelassenen Techniken: Manuelle Photometrie, kommerzielle Testkits, Einzelanalysensystem, FIA, CFA und IC-PCR.

Der folgende Ausschnitt des Fragebogens zeigt die Beispiele für die manuelle Photometrie und IC-PCR.

| 1 Validierung für / validation of EDIN 38405-52         |  |  |                  |        |   |
|---|--|--|------------------|--------|---|
| 2 Bitte füllen Sie den für Sie relevanten Bereich aus / |  |  |                  |        |   |
| 3   |  |  |                  |        |   |
| 4   | Technik / technique  | Manuelle Photometrie / manual photometry | Beispiel/example | IC-PCR | Beispiel/example  |
| 5   | Geräte-/Testkit-Hersteller<br>Instrument / testkit manufacturer  |  | Analytik Jena    |        | Dionex DX 500   |
| 6   | Gerätedetails oder Typangabe<br>instrument details / type  |  | Specord 200      |        | precolumn AG 20, 2 mm;<br>column AS 20, 2mm;<br>Eluent: 45 mmol/l KOH at 0,25 ml/min;<br>Inj. vol: 250 µl;<br>PCB-Flow: 0,25 ml/min |
| 7   | Dimension der Küvette/Reaktionszelle<br>dimension of cuvette or reaction coil                                |  | 50 mm rectangle  |        | 375 µl  |
| 8   | Reaktionstemperatur in °C<br>reaction temperature in °C  |  | 20 - 25          |        | 40  |
| 9   | Bestimmungsgrenze in µg/l Cr<br>limit of quantification in µg/l Cr   |  | 2                |        | 0,03  |
| 10  | Untergrenze des kalibrierten Bereichs in µg/l Cr<br>lower limit of the calibrated range in µg/l Cr           |  |                  |        |   |
| 11  | Obergrenze des kalibrierten Bereichs in µg/l Cr<br>upper limit of the calibrated range                       |  |                  |        |   |
| 12  | DPC-Konzentration in der Küvette in mmol/l<br>DPC concentration in the cuvette in mmol/l                     |  | 2                |        | 2   |
| 13  | Ethanol-Konzentration in der Küvette in mmol/l<br>ethanol concentration in the cuvette in mmol/l             |  | 430              |        | 430   |
| 14  | Schwefelsäure-Konzentration in der Küvette in mmol/l<br>sulfuric acid concentration in the cuvette in mmol/l |  | 125              |        | 125   |
| 15  | Haben Sie mögliche Störungen durch Eigenfärbung<br>berücksichtigt?   |  | no               |        | not necessary due to<br>chromatographic Cr(VI) separation   |
| 16  | Bemerkungen<br>Remarks   |  |                  |        |   |

#### 11.2.4.4 Ergebnisberichtsformular

Das Ergebnisberichtsformular enthält in einer zweiten, schreibgeschützten Tabelle den Konverter für die automatische Umrechnung der Cr(VI)-Analysergebnisse in die korrespondierenden Chromat-Ergebnisse, um etwaige laborinterne Berechnungsfehler, die zu einem erhöhten Nachfragebedarf der Veranstalter hätten führen können, auszuschließen. Weiterhin wurde um Angaben zur Herstellung des Farbreagenzes gebeten.

#### Validierung für / validation of EDIN 38405-52

##### Analysenergebnisse / Results of analyses

Bitte geben Sie Messwerte mit 3 signifikanten Ziffern an / Please report results with three significant figures

Wenn Ihr Messverfahren die Quantifizierung für eine oder mehrere Proben nicht zulässt, lassen Sie das entsprechende Feld bitte frei. Textangaben sind nur im Feld Anmerkungen möglich.

If your method does not allow quantification of one or more samples, please leave the respective field blank. Only in the field remarks it is possible to enter text.

| Probe / sample |  | Messwert / result 1<br>in µg/l Cr | Messwert / result 2<br>in µg/l Cr | Messwert / result 3<br>in µg/l Cr | Messwert / result 4<br>in µg/l Cr |        | Anmerkung / remarks |
|----------------|--|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|--------|---------------------|
| 1              | Standard < 2 µg/l Cr      standard < 2 µg/l Cr               | 0,121                             | 0,128                             | 0,124                             | 0,120                             | IC-PCR |                     |
| 2              | Standard > 2 µg/l Cr      standard > 2 µg/l Cr               | 10,1                              | 10,0                              | 10,0                              | 9,85                              | IC-PCR |                     |
| 3              | Trinkwasser > 2 µg/l Cr      drinking water > 2 µg/l Cr      | 3,08                              | 3,06                              | 3,05                              | 3,03                              | IC-PCR |                     |
| 4              | Trinkwasser > 2 µg/l Cr      drinking water > 2 µg/l Cr      | 4,24                              | 4,15                              | 4,19                              | 4,22                              | IC-PCR |                     |
| 5              | Mineralwasser < 2 µg/l Cr      mineral water < 2 µg/l Cr     |                                   |                                   |                                   |                                   | IC-PCR | < BG                |
| 6              | Grundwasser < 2 µg/l Cr      ground water < 2 µg/l Cr        | 0,097                             | 0,100                             | 0,097                             | 0,098                             | IC-PCR |                     |
| 7              | Oberflächenwasser > 2 µg/l Cr      surface water > 2 µg/l Cr | 6,08                              | 6,00                              | 6,01                              | 6,01                              | IC-PCR |                     |
| 8              | Abwasser > 2 µg/l Cr      waste water > 2 µg/l Cr            | 8,23                              | 8,14                              | 8,11                              | 8,14                              | IC-PCR |                     |
| 9              | Abwasser > 2 µg/l Cr      waste water > 2 µg/l Cr            | 49,8                              | 49,3                              | 49,3                              | 49,2                              | IC-PCR |                     |

Your results are repeated here in µg/l CrO<sub>4</sub> for plausibility checking (please don't care about the non-realistic number of significant figures)

|   |  | Messwert / result 1<br>in µg/l CrO <sub>4</sub> | Messwert / result 2<br>in µg/l CrO <sub>4</sub> | Messwert / result 3<br>in µg/l CrO <sub>4</sub> | Messwert / result 4<br>in µg/l CrO <sub>4</sub> |
|---|--|---|---|---|---|
| 1 | Standard < 2 µg/l Cr      standard < 2 µg/l Cr               | 0,2699  | 0,2855  | 0,2766  | 0,2677  |
| 2 | Standard > 2 µg/l Cr      standard > 2 µg/l Cr               | 22,5311   | 22,3080   | 22,3080   | 21,9734   |
| 3 | Trinkwasser > 2 µg/l Cr      drinking water > 2 µg/l Cr      | 6,8709  | 6,8262  | 6,8039  | 6,7593  |
| 4 | Trinkwasser > 2 µg/l Cr      drinking water > 2 µg/l Cr      | 9,4586  | 9,2578  | 9,3471  | 9,4140  |
| 5 | Mineralwasser < 2 µg/l Cr      mineral water < 2 µg/l Cr     |   |   |   |   |
| 6 | Grundwasser < 2 µg/l Cr      ground water < 2 µg/l Cr        | 0,2164  | 0,2231  | 0,2164  | 0,2186  |
| 7 | Oberflächenwasser > 2 µg/l Cr      surface water > 2 µg/l Cr | 13,5633   | 13,3848   | 13,4071   | 13,4071   |
| 8 | Abwasser > 2 µg/l Cr      waste water > 2 µg/l Cr            | 18,3595   | 18,1587   | 18,0918   | 18,1587   |
| 9 | Abwasser > 2 µg/l Cr      waste water > 2 µg/l Cr            | 111,0938  | 109,9784  | 109,9784  | 109,7554  |

Bitte auswählen / please tick

- Die Reagenzienmischung entsprechend des Normentwurfs habe ich selbst hergestellt  
I have prepared the reagent mixture according to the draft standard myself
- Ich habe ein kommerziell erhältliches Reagenzienset verwendet  
I have used a commercially available reagent set

### 11.3 Ergebnisrücklauf

102 Laboratorien aus 11 Ländern beteiligten sich am Validierungsringversuch: Belgien (1), Deutschland (70), Frankreich (4), Italien (16), Mexico (1), Niederlande (2), Polen (1), Schweiz (2), Ungarn (1), USA (3), Vereinigtes Königreich (1).

115 Ergebnissätze wurden berichtet:

- 60 manuelle Photometrie
- 33 IC-PCR
- 10 Einzelanalysensystem
- 8 CFA
- 0 FIA
- 0 kommerzielle Test Kits (z.B. Küvettentest)
- 1 IC-ICP-MS, außer Konkurrenz
- 2 DIN 38405-24 (D24), außer Konkurrenz
- 1 DIN EN ISO 18412 (D40), außer Konkurrenz

Zur Vervollständigung bzw. Plausibilisierung der Laborangaben wurden 127 Emails ausgetauscht.

- 11 Labore haben nicht reagiert
- 3 Labore zogen ihre Ergebnisse zurück.

7 Labore haben ohne weitere Begründung keine Ergebnisse abgegeben. Gleichwohl sind der aqs BW Kosten für Material- und Versand entstanden.

Aufgrund der Festlegungen des DIN NA 119-01-03-01-28 vom 01.02.2019 (siehe Kapitel 11.3.2) wurden 75 Datensätze für die statistische Auswertung zugelassen.

#### 11.3.1 Vorprüfung der eingegangenen Ringversuchsergebnisse

Die von aqs Baden Württemberg zusammengestellte Ergebnistabelle wurde mit Email vom 20.12.2018 im AK 28 verteilt. In Einzelfällen wurden Änderungsmitteilungen von Laboren nach dem 20.12.2018 geliefert, diese wurden in der für die Diskussion dienenden Tabelle berücksichtigt (Email vom 17.01.2019).

Die eingegangenen Daten wurden auf Vollständigkeit, Plausibilität bzw. gemäß ISO 5725-2, Abschnitt 7.2.6 auf offensichtlich falsche Daten geprüft. 54 Teilnehmer wurden daraufhin am 28.11.2018 per Email um Antwort gebeten:

*„Betreff: Validation Interlab Trial on EDIN 38405-52.*

*Datum: 2018-11-28T15:35:34+0100*

*Von: Ringversuchsorganisation*

*Cc:*

*Thank you for submitting your results to aqs BW. Some missing or implausible information was reported.*

*Please, could you check your information reported with sheet "3\_used technique, Lines 12 to 14". These lines need to be filled with the resulting concentrations in the cuvette/reaction cell.*

*Please check and confirm all results reported below your stated lower limit of the calibrated working range (see sheet "3\_used technique, Line 10)*

*Please check also whether you considered dilution factors when calculating results.*

*Please, check your results especially reported to samples 1, 5 and 6.*

**Lab 60:** *use of a commercially available reagent kit:*

Please, submit the confirmation of the reagent mix complying with the requirements from the manufacturer.

Confirmation or correction or completion is necessary. Incomplete data will not be considered for the statistical evaluation.

For any confirmation of your reported data: please, answer directly to my email address.

For any correction/alteration: please, use the excel sheets provided by aqs BW for your amendments and rename the file name with "\_corr". Email it to aqs BW and cc to my address.

Your response is expected by Dec 04, 2018.

Thank you very much for your understanding.

Sincerely,

### 11.3.2 Festlegungen des DIN NA 119-01-03-01-28 vom 01.02.2019 zur Zulassung von RV-Ergebnissen für die statistische Auswertung

|   |  |
|---|--|
| <p>DIN NA 119-01-03-01-28 AK „Photometrische Verfahren“ Auswertung des Durchführung eines internationalen Validierungsringversuchs an.</p> <p>DIN 38405-52 - Photometrische Bestimmung des gelösten Chrom (VI) in Wasser</p>  | <p>DIN NA 119-01-03-01-28 WG “Evaluation of an international validation interlaboratory trial (ILT).</p> <p>DIN 38405-52 - Photometric determination of dissolved Chromium (VI) in water.</p>  |
| <p>Zulassungskriterien für die statistische Auswertung</p> <p>AK 28 hat folgende Zulassungskriterien festgelegt</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Ergebnisse, die mit anderen Analysenverfahren (z.B. DIN EN ISO 18412 (D40), IC-ICP-MS) erarbeitet wurden, wurden für die statistische Auswertung nicht berücksichtigt</li> <li>2. Ergebnisse zu Proben mit weniger als 4 Einzelwerten, wurden für die statistische Auswertung nicht berücksichtigt.</li> <li>3. Ergebnisse, unterhalb der Bestimmungsgrenze/ Berichtsbestimmungsgrenze (je nachdem, welcher Wert größer ist) berichtet wurden, wurden für die statistische Auswertung nicht berücksichtigt.</li> <li>4. Ergebnisse, die keine bzw. unvollständige Angaben zur eingesetzten Analysetechnik enthalten, wurden für die statistische Auswertung nicht berücksichtigt.</li> <li>5. Ergebnissätze, aus denen hervorgeht, dass die Reagenzienkonzentrationen oberhalb 10% von den Vorgaben gem. Abschnitt 10.2 (DE) bzw. 9.2 (EN)</li> </ol> | <p>Acceptance criteria for the statistical evaluation</p> <p>WG 28 defined the following acceptance criteria</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Results obtained with other analytical methods (e.g. ISO 18412, IC-ICP-MS) were not considered for statistical evaluation</li> <li>2. Results for samples with less than 4 individual values were not taken into account for the statistical evaluation.</li> <li>3. Results reported below the limit of quantification/reporting limit (whichever is greater) will not be considered for statistical evaluation.</li> <li>4. Results without or incomplete information on the analytical technique used were not taken into account for the statistical evaluation.</li> <li>5. Result sets, showing that the reagent concentrations were above 10% of the specifications acc. Section 9.2 (EN) were not taken into account for the statistical evaluation.</li> </ol> |

|   |  |
|---|--|
| <p>abweichen, wurden für die statistische Auswertung nicht berücksichtigt.</p> <p>6. Mit Ringversuchsprobe 2 (Standardlösung) wurde die Richtigkeit geprüft. Richtiger Wert lt. aqs BW: 10,16 µg/l.</p> <p>Ergebnisse zu Probe 2 mit &lt;5 µg/l und &gt;15,5 µg/l wurden als unzulässige Abweichung der Analysenergebnisse vom Richtigen Wert bewertet und für die statistische Auswertung nicht berücksichtigt.</p> <p>7. Probe 8: Die Probe wies eine Eigenfärbung entsprechend 2 µg/l Cr(VI) auf. 26 Teilnehmer berichteten signifikant erhöhte Ergebnisse, aufgrund der offensichtlich nicht berücksichtigten Eigenfärbung. Diese Datensätze wurden für die statistische Auswertung nicht berücksichtigt.</p> | <p>6. Correctness was tested with interlaboratory test sample 2 (standard solution). Assigned value according to aqs BW: 10,16 µg/l.</p> <p>Results below 5 µg/l and above 15.5 µg/l for sample 2 were identified to be deviate significant from the correct value and were not taken into account for the statistical evaluation.</p> <p>7. Sample no 8: Sample 8: The sample had an inherent color corresponding to 2 µg / L Cr(VI). 26 participants reported significantly increased results, due to apparent self-staining. These datasets were not taken into account for the statistical evaluation.</p> |
|---|--|

### 11.3.3 Versand der Auswertung an die Teilnehmer

Von: Ringversuchsorganisation

Gesendet: Freitag, 12. April 2019 11:38

An: Teilnehmer

Betreff: Methodvalidierungsringversuch Cr(VI) - Bericht / method validation ILT Cr(VI) - report

Sehr geehrte Damen und Herren,

der für die Normung im DIN zuständige Ausschuss NA 119-01-03-01 - Wasserbeschaffenheit hat am 28.03.2019 die Ergebnisse des Validierungsringversuchs akzeptiert.

Wir freuen uns, Ihnen jetzt in der Anlage die statistische Auswertung des Ringversuchs zustellen zu können. Vielen Dank für Ihre Geduld mit den RV-Organisatoren.

Sie finden Ihre eigenen Ergebnisse in den graphischen Darstellungen unter dem Laborcode xx.

Aus fachlichen Gründen konnten nicht alle Ergebnisssets für die statistische Auswertung zugelassen werden. Die Kriterien können Sie dem Bericht entnehmen.

Die Organisatoren bedanken sich herzlich für Ihre Teilnahme am Ringversuch.

Mit freundlichen Grüßen

### 11.3.4 Reklamationen

Fünf Teilnehmer reklamierten die Nicht-Zulassung von Ergebnisssets zur statistischen Auswertung. Die Reklamationen wurden durch Verweis auf die Zulassungskriterien (11.3.2) beantwortet.

### 11.3.5 Beschreibung der Ringversuchsproben

Tabelle 38 enthält die Ergebnisse der Matrixanalyse der im Validierungsringversuch verteilten Proben.

Tabelle 38 Beschreibung der Probenmatrices

| Parameter                     | Probe                      |                           |                                   |                  |                  |                 |                  |
|-------------------------------|----------------------------|---------------------------|-----------------------------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|
|                               | 3<br>Trinkwasser,<br>weich | 4<br>Trinkwasser,<br>hart | 5<br>Natürliches<br>Mineralwasser | 6<br>Grundwasser | 7<br>Flusswasser | 8<br>Abwasser I | 9<br>Abwasser II |
| <b>Anionen (mg/l)</b>         |                            |                           |                                   |                  |                  |                 |                  |
| Br <sup>-</sup>               | <0,05                      | <0,05                     | <0,05                             | <0,1             | <0,05            | 0,2             | 0,1              |
| Cl <sup>-</sup>               | 8,7                        | 8,6                       | 10                                | 120              | 60               | 93              | 93               |
| F <sup>-</sup>                | 0,02                       | 0,17                      | 0,04                              | <0,1             | 0,12             | 0,14            | 0,14             |
| NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>  | <0,01                      | <0,01                     | <0,01                             | nicht bestimmt   | <0,01            | 0,2             | 0,1              |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 4,6                        | 4,1                       | 0,45                              | 20               | 3,2              | 26              | 26               |
| PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | <0,1                       | <0,1                      | <0,1                              | <0,1             | <0,1             | 0,79            | 0,77             |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 2,5                        | 32                        | 1800                              | 270              | 53               | 31              | 31               |
| <b>Elemente (mg/l)</b>        |                            |                           |                                   |                  |                  |                 |                  |
| Ag                            | <0,0005                    | <0,0005                   | <0,0005                           | <0,001           | <0,0005          | <0,0005         | <0,0005          |
| Al                            | 0,04                       | 0,01                      | 0,05                              | <0,015           | 0,19             | 0,14            | 0,10             |
| As                            | <0,0005                    | <0,0005                   | 0,0014                            | 0,0014           | <0,0005          | <0,0005         | <0,0005          |
| B                             | 0,02                       | 0,02                      | 0,26                              | 0,08             | 0,08             | 0,09            | 0,09             |
| Ba                            | <0,01                      | 0,03                      | 0,07                              | 0,07             | 0,30             | 0,02            | 0,02             |
| Be                            | <0,001                     | <0,001                    | <0,001                            | <0,001           | <0,001           | <0,001          | <0,001           |
| Ca                            | 6,6                        | 6,0                       | 620                               | 6,5              | 110              | 74              | 75               |
| Cd                            | <0,00008                   | <0,00008                  | <0,00008                          | <0,00005         | <0,00008         | <0,00008        | <0,00008         |
| Co                            | <0,0005                    | <0,0005                   | <0,0005                           | <0,0001          | <0,0005          | <0,0005         | <0,0005          |
| Cr                            | <0,0005                    | 0,0029                    | 0,0015                            | <0,001           | <0,0005          | <0,0005         | <0,0005          |
| Cu                            | 0,0040                     | 0,0060                    | 0,0013                            | <0,005           | 0,0233           | 0,0069          | 0,0079           |
| Fe                            | 0,03                       | 0,55                      | <0,01                             | <0,005           | 0,26             | 0,14            | 0,13             |
| K                             | 0,84                       | 2,8                       | 4,0                               | 2,1              | 3,0              | 24              | 25               |
| Li                            | <0,001                     | 0,003                     | 0,038                             | 0,025            | 0,019            | 0,0063          | 0,0067           |
| Mg                            | 3,0                        | 8,7                       | 5,0                               | 40               | 38               | 12              | 12               |
| Mn                            | <0,01                      | <0,01                     | <0,01                             | <0,001           | 0,1              | <0,01           | <0,01            |
| Mo                            | <0,0005                    | 0,0019                    | 0,0027                            | <0,001           | 0,0014           | 0,0042          | 0,0037           |
| <b>Elemente (mg/l)</b>        |                            |                           |                                   |                  |                  |                 |                  |
| Na                            | 5,7                        | 6,1                       | 23                                | 24               | 19               | 120             | 121              |
| Ni                            | <0,001                     | 0,0027                    | 0,0043                            | <0,0002          | 0,0055           | 0,0034          | 0,0037           |
| Pb                            | <0,0005                    | <0,0005                   | <0,0005                           | <0,0001          | 0,0191           | <0,0005         | <0,0005          |
| Se                            | <0,005                     | <0,005                    | <0,005                            | 0,0008           | <0,005           | <0,005          | <0,005           |
| Si                            | 5,9                        | 1,8                       | 5,7                               | 6,8              | 5,5              | 2,9             | 2,9              |
| Sr                            | 0,02                       | 0,49                      | 17                                | 0,02             | 0,69             | 0,51            | 0,59             |
| Te                            | <0,0005                    | <0,0005                   | <0,0005                           | nicht bestimmt   | <0,0005          | <0,0005         | <0,0005          |
| Ti                            | 0,00175                    | <0,001                    | 0,0022                            | 0,0023           | 0,0024           | 0,0026          | 0,0028           |
| Tl                            | <0,001                     | <0,001                    | <0,001                            | <0,001           | <0,001           | <0,001          | <0,001           |
| U                             | <0,0005                    | 0,0010                    | 0,0028                            | 0,0007           | 0,0028           | <0,0005         | <0,0005          |
| V                             | 0,0007                     | 0,0007                    | 0,0012                            | <0,001           | 0,00091          | 0,0010          | 0,0011           |
| Zn                            | <0,01                      | 0,30                      | <0,01                             | <0,005           | 0,30             | <0,01           | 0,09             |

### 11.3.6 Bewertungskriterien der Kenndaten des Validierungsringversuchs

Die Bewertung der Ringversuchskenndaten erfolgte nach den zum Zeitpunkt der Validierung des Verfahrens gültigen Vorgabedokumenten [21,22]

#### 11.3.6.1 Anforderungen nach DEV A0-3 [21]

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.

#### 11.3.6.2 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) [22]

##### 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.

### 11.3.7 Tabellarische und graphische Darstellung der Ringversuchsergebnisse

Die Darstellung der statistischen Auswertung der Ringversuchsergebnisse erfolgt tabellarisch und graphisch in den folgenden Kapiteln.



### 11.3.8 Kenndaten des Validierungsringversuchs - Gesamtauswertung

Die statistischen Kenndaten sind in Tabelle 39 zusammengefasst.

Tabelle 39 Gesamtauswertung: Verfahrenskennndaten des Validierungsringversuchs zu DIN 38405 (D52) „Photometrische Bestimmung des gelösten Chrom (VI) in Wasser“

| Probe / Matrix              | L  | n   | o    | X               | $\bar{x}$       | $\eta$ | $s_R$           | $C_{V,R}$ | $s_r$           | $C_{V,r}$ |
|-----------------------------|----|-----|------|-----------------|-----------------|--------|-----------------|-----------|-----------------|-----------|
|                             |    |     | %    | $\mu\text{g/l}$ | $\mu\text{g/l}$ | %      | $\mu\text{g/l}$ | %         | $\mu\text{g/l}$ | %         |
| 1 synthetisch <sup>*)</sup> | 16 | 64  | 5,9  |                 | 0,156           |        | 0,0301          | 19,3      | 0,0046          | 3,0       |
| 2 synthetisch               | 62 | 248 | 12,7 | 10,16           | 10,08           | 99,2   | 0,660           | 6,6       | 0,219           | 2,2       |
| 3 Trinkwasser, weich        | 51 | 204 | 15,0 | 3,11            | 3,14            | 101,0  | 0,282           | 9,0       | 0,149           | 4,7       |
| 4 Trinkwasser, hart         | 55 | 220 | 11,3 | 4,3             | 4,31            | 100,1  | 0,430           | 10,0      | 0,193           | 4,5       |
| 5 Mineralwasser             | 8  | 32  | 0,0  |                 | 0,078           |        | 0,0146          | 18,7      | 0,0037          | 4,7       |
| 6 Grundwasser               | 17 | 68  | 5,6  |                 | 0,111           |        | 0,0318          | 28,7      | 0,0046          | 4,2       |
| 7 Oberflächenwasser         | 57 | 228 | 13,6 | 6,16            | 6,29            | 102,2  | 0,735           | 11,7      | 0,166           | 2,6       |
| 8 Abwasser                  | 32 | 127 | 16,4 | 8,22            | 8,13            | 98,9   | 0,577           | 7,1       | 0,138           | 1,7       |
| 9 Abwasser                  | 62 | 247 | 14,2 | 50,41           | 50,19           | 99,6   | 2,698           | 5,4       | 0,537           | 1,1       |

<sup>\*)</sup> die Probe hatte eine nicht bekannten Cr(VI) Hintergrundkonzentration, weshalb kein zugewiesener Wert angegeben werden kann.

#### 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  |
| $s_R$     | Vergleichsstandardabweichung                                      |
| $C_{V,R}$ | Vergleichsvariationskoeffizient                                   |
| $s_r$     | Wiederholstandardabweichung                                       |
| $C_{V,r}$ | Wiederholvariationskoeffizient                                    |

#### 11.3.8.1 Bewertung der Kenndaten (siehe Tabelle 39)

Die Bewertung erfolgt nach den in [21] bzw. [22] definierten Anforderungen.

##### Kriterium

Anzahl valide Datensätze ( $l \geq 8$ ):  
 erlaubter Ausreißeranteil ( $o \leq 20\%$ ):  
 Abweichung Wiederfindung ( $\pm 30\%$ )

##### Bewertung

erfüllt für alle Proben  
 erfüllt für alle Proben  
 Erfüllt für Proben 2 bis 8.

Für Probe 1 lagen keine Kenntnisse über die Hintergrundkonzentration des Cr(VI) vor der Aufstockung vor, weshalb eine Wiederfindungsrate nicht berechnet werden konnte. Aus dem Validierungsprojekt liegen allerdings Erfahrungen mit entionisiertem Wasser in Höhe von  $<0,02 \mu\text{g/l}$  bis  $50 \mu\text{g/l}$  Cr(VI) vor.

Vergleichsvariationskoeffizient  $\leq 40\%$ :

erfüllt für alle Proben

Die statistischen Kenndaten zeigen unter Berücksichtigung der schwierigen analytischen Aufgabenstellung für die Proben 1, 5 und 6 befriedigende Ergebnisse. Die graphische Darstellung der Datensätze zeigt eine relativ gleichmäßige Verteilung der mit den verschiedenen eingesetzten Techniken erhaltenen Ergebnisse.

Tabelle 40 enthält die im Ringversuch als Typ2- und Typ 3-Ausreißer erkannten Labore. Hervorgehoben sind die Labor mit einem Ausreißeranteil  $\geq 50\%$ .

Tabelle 40 Auffällige Labore

| Probe 1     | Probe 2 | Probe 3     | Probe 4 | Probe 5     | Probe 6 | Probe 7 | Probe 8 | Probe 9 |
|-------------|---------|-------------|---------|-------------|---------|---------|---------|---------|
| 87-IC       | 33-Man  | 39-Man      | 52-Man  |             | 84-IC   | 9-Man   | 38-Man  | 17-Man  |
|             | 50-Man  | 55-Man      | 63-Man  |             |         | 22-Man  | 64-Man  | 28-Man  |
|             | 52-Man  | 63-Man      | 70-Man  |             |         | 31-Man  | 80-IC   | 33-Man  |
|             | 56-IC   | 70-Man      | 73-Man  |             |         | 48-Man  | 83-Man  | 56-Man  |
|             | 70-Man  | 73-Man      | 83-Man  |             |         | 82-Man  | 97-Man  | 67-Man  |
|             | 73-Man  | 83-Man      | 112-Man |             |         | 87-Man  | 105-Man | 70-Man  |
|             | 82-Man  | 97-Man      | 115-Man |             |         | 73-Man  |         | 73-Man  |
|             | 97-Man  | 105-Man     |         |             |         | 102-Man |         | 80-Man  |
|             | 112-Man | 112-Man     |         |             |         | 112-Man |         | 82-Man  |
|             |         |             |         |             |         |         |         | 100-IC  |
| 3 Ausreißer |         | 4 Ausreißer |         | 5 Ausreißer |         |         |         |         |

### 11.3.9 Graphische Darstellung der Ringversuchsergebnisse

#### 11.3.9.1 Erläuterung der für die graphische Darstellung verwendeten Zeichen

Legende / Symbols:

- konventionell richtiger (zugewiesener) Wert / assigned value
- Gesamtmittelwert / overall mean of results

**Ausreißer** (rote Box, mit Buchstaben A,B,C gekennzeichnet) / **Outliers** (red Box, labeled with A,B,C)

A: einzelnes Analysenergebnis eines Labors / Single lab data (Grubbs-Test)

B: signifikant abweichender Labormittelwert / significant deviating lab mean (Grubbs-Test)

C: signifikant abweichende Labor-Standardabweichung / significant deviating lab standard deviation (Cochran-Test)

#### 11.3.9.2 Bezeichnung der eingesetzten Analysetechniken in den Graphiken

Labor-Nr.-1 / Lab Code-1 Manuelle Photometrie / manual photometry

Labor-Nr.-2 / Lab Code-2 IC-PCR

Labor-Nr.-3 / Lab Code-3 CFA

Labor-Nr.-4 / Lab Code-4 DA (Einzelanalysensystem / Discrete Analyzer)

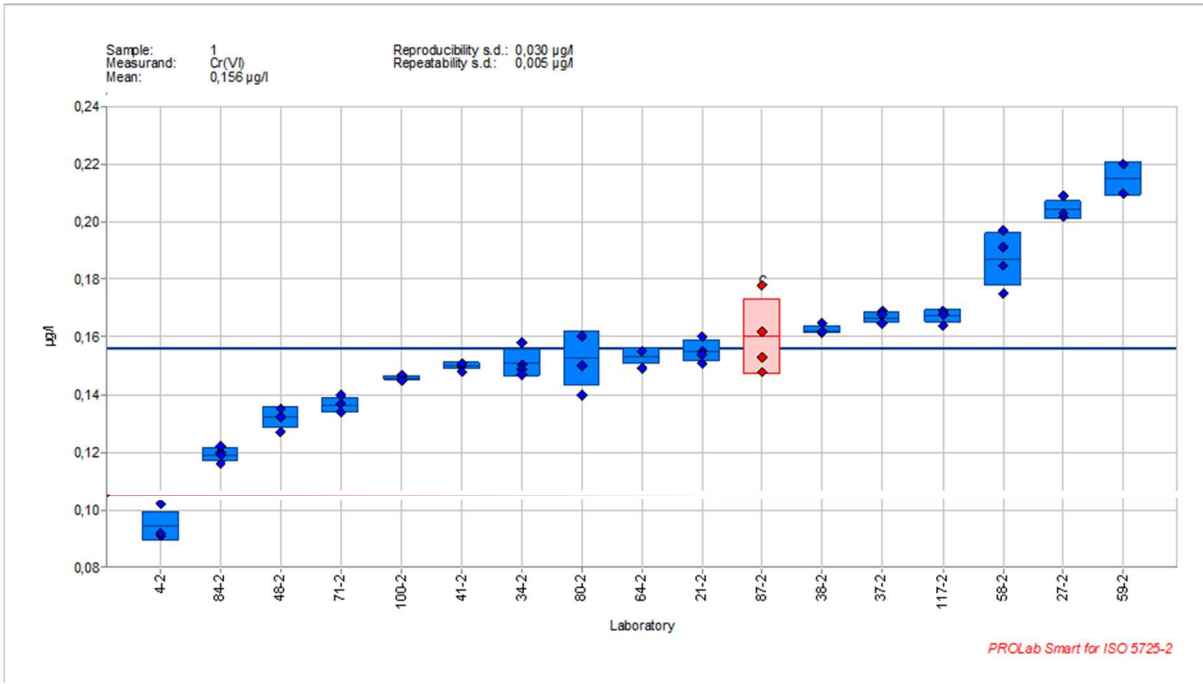


Abbildung 24: synthetische Probe I (Probe 1)

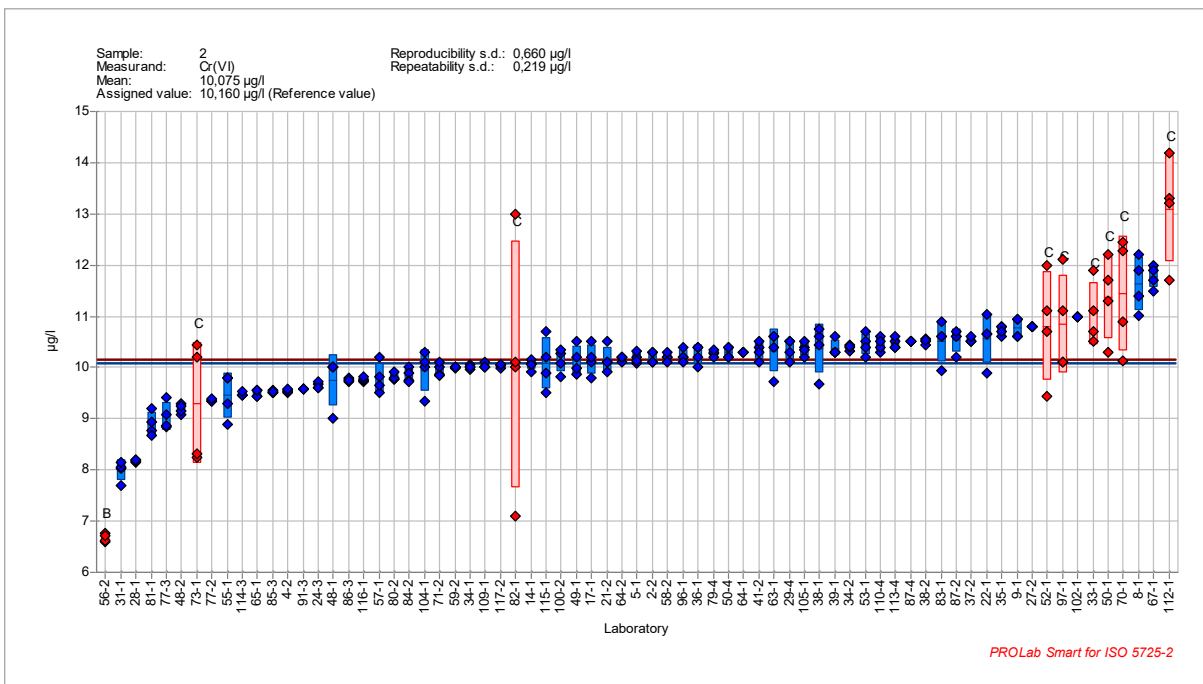
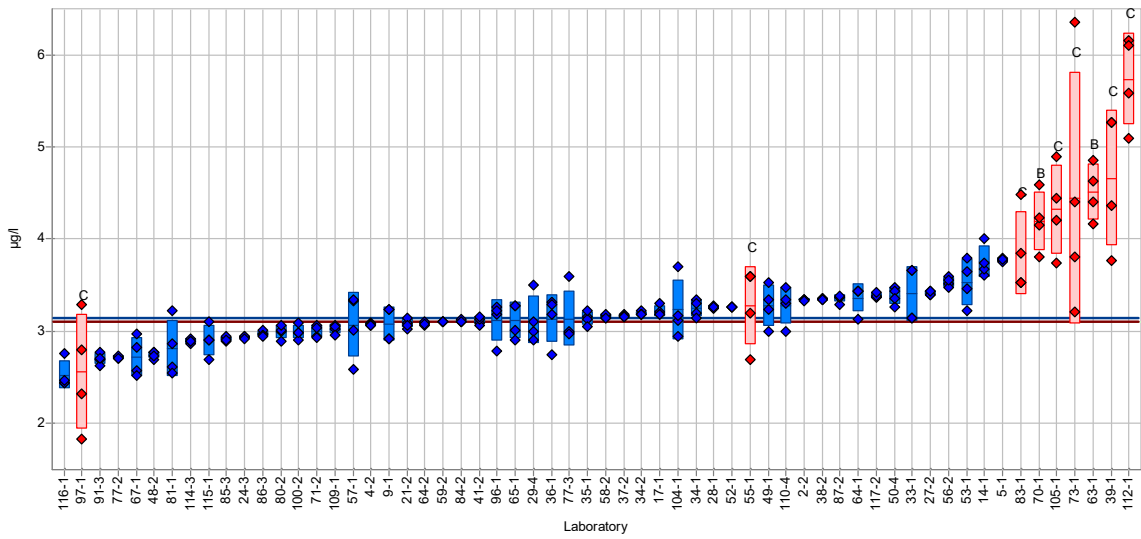


Abbildung 25: synthetische Probe II (Probe 2)

Sample: 3  
 Measurand: Cr(VI)  
 Mean: 3,142 µg/l  
 Assigned value: 3,110 µg/l (Reference value)

Reproducibility s.d.: 0,282 µg/l  
 Repeatability s.d.: 0,149 µg/l

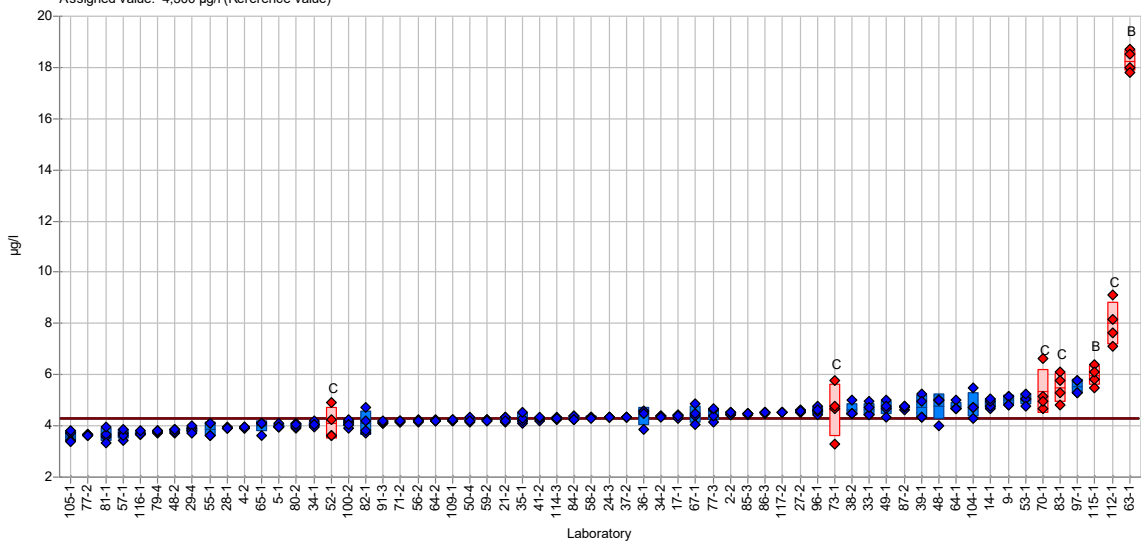


PROLab Smart for ISO 5725-2

Abbildung 26: Trinkwasser I, weich (Probe 3)

Sample: 4  
 Measurand: Cr(VI)  
 Mean: 4,305 µg/l  
 Assigned value: 4,300 µg/l (Reference value)

Reproducibility s.d.: 0,430 µg/l  
 Repeatability s.d.: 0,193 µg/l



PROLab Smart for ISO 5725-2

Abbildung 27: Trinkwasser II, hart (Probe 4)

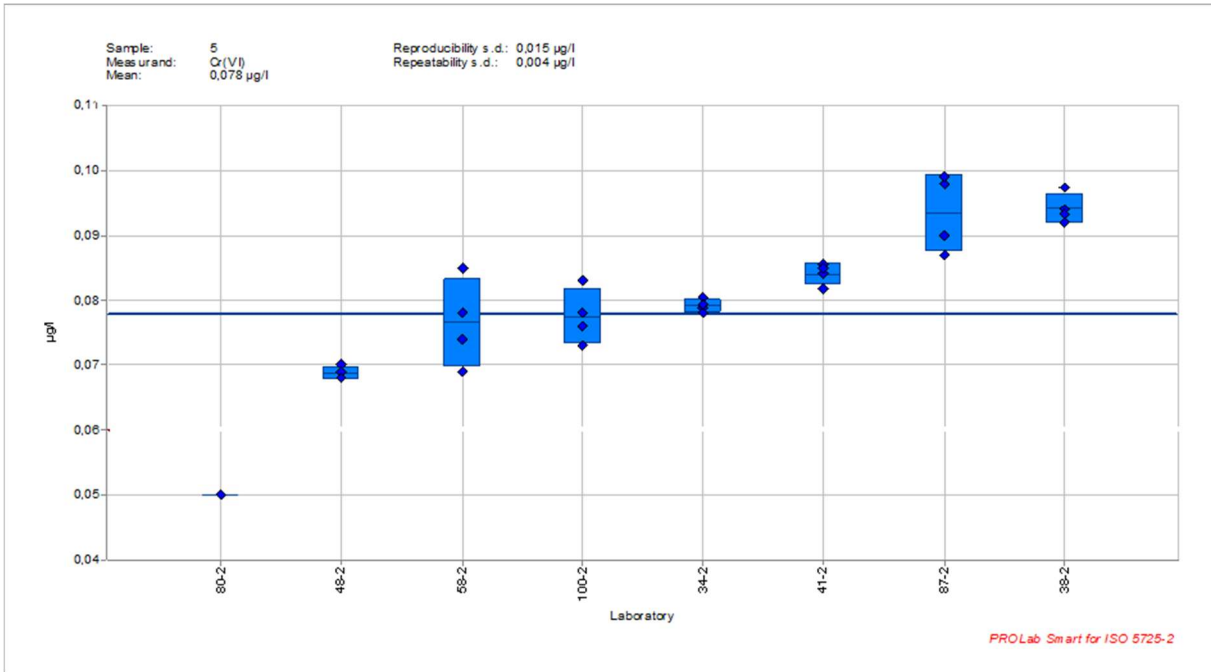


Abbildung 28: Natürliches Mineralwasser (Probe 5)

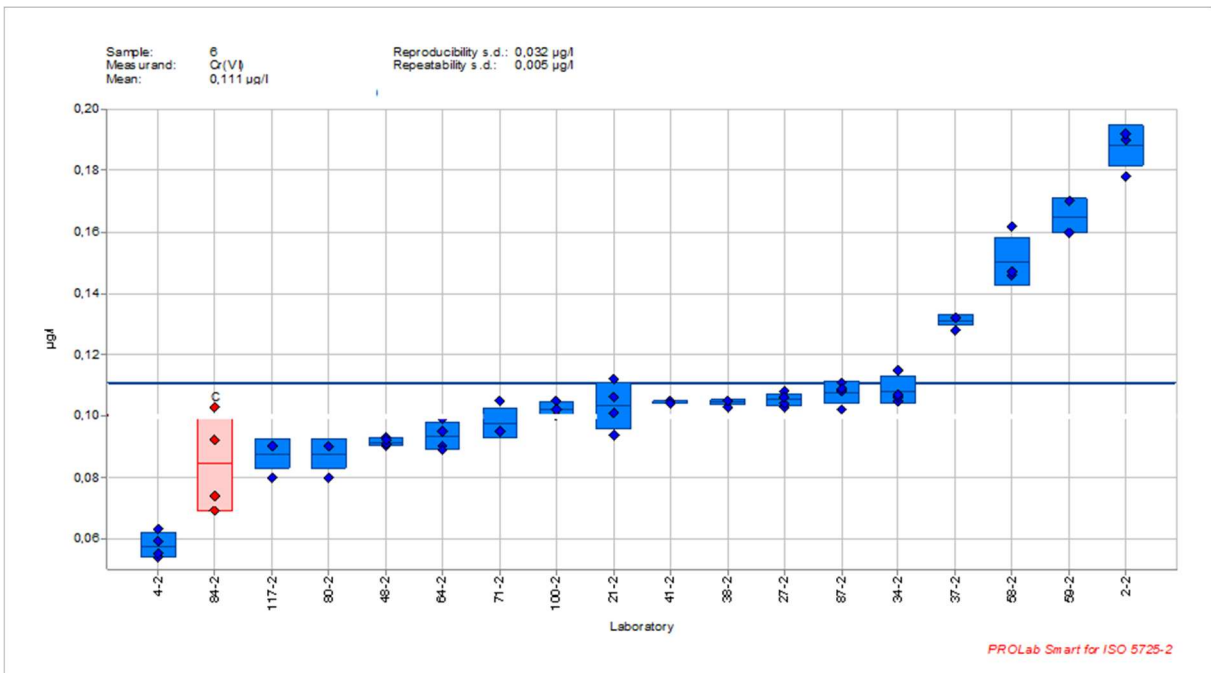
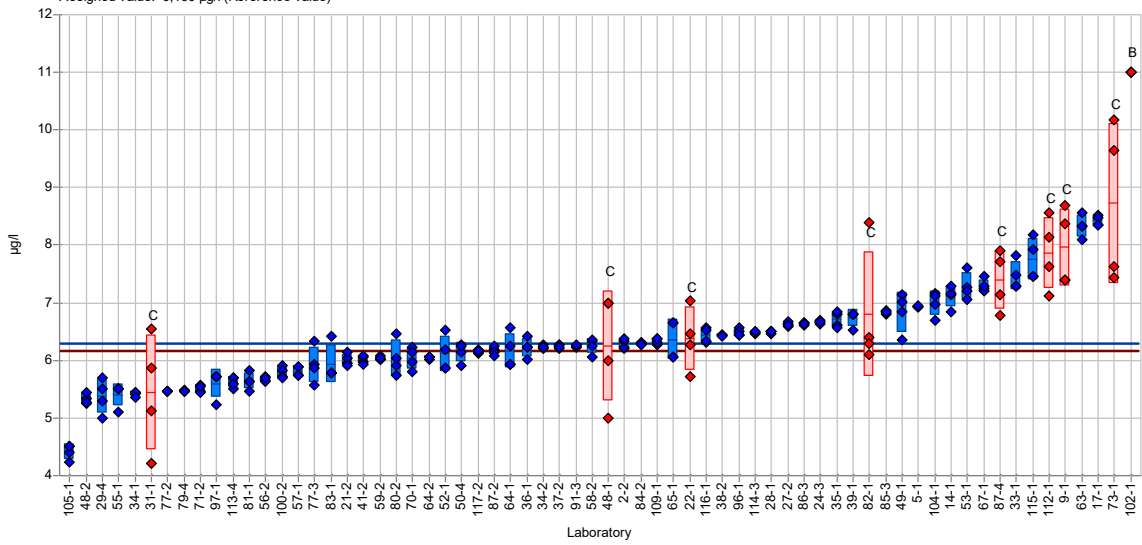


Abbildung 29: Grundwasser (Probe 6)

Sample: 7  
 Measurand: Cr(VI)  
 Mean: 6,294 µg/l  
 Assigned value: 6,160 µg/l (Reference value)

Reproducibility s.d.: 0,735 µg/l  
 Repeatability s.d.: 0,166 µg/l

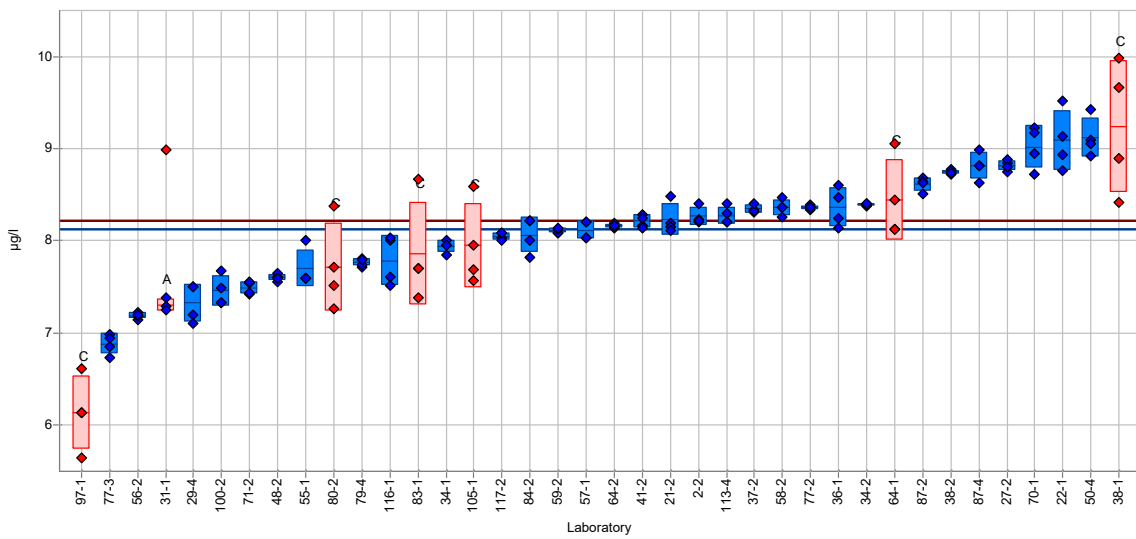


PROLab Smart for ISO 5725-2

Abbildung 30: Oberflächenwasser (Probe 7)

Sample: 8  
 Measurand: Cr(VI)  
 Mean: 8,131 µg/l  
 Assigned value: 8,220 µg/l (Reference value)

Reproducibility s.d.: 0,577 µg/l  
 Repeatability s.d.: 0,138 µg/l



PROLab Smart for ISO 5725-2

Abbildung 31: Abwasser I (Probe 8)

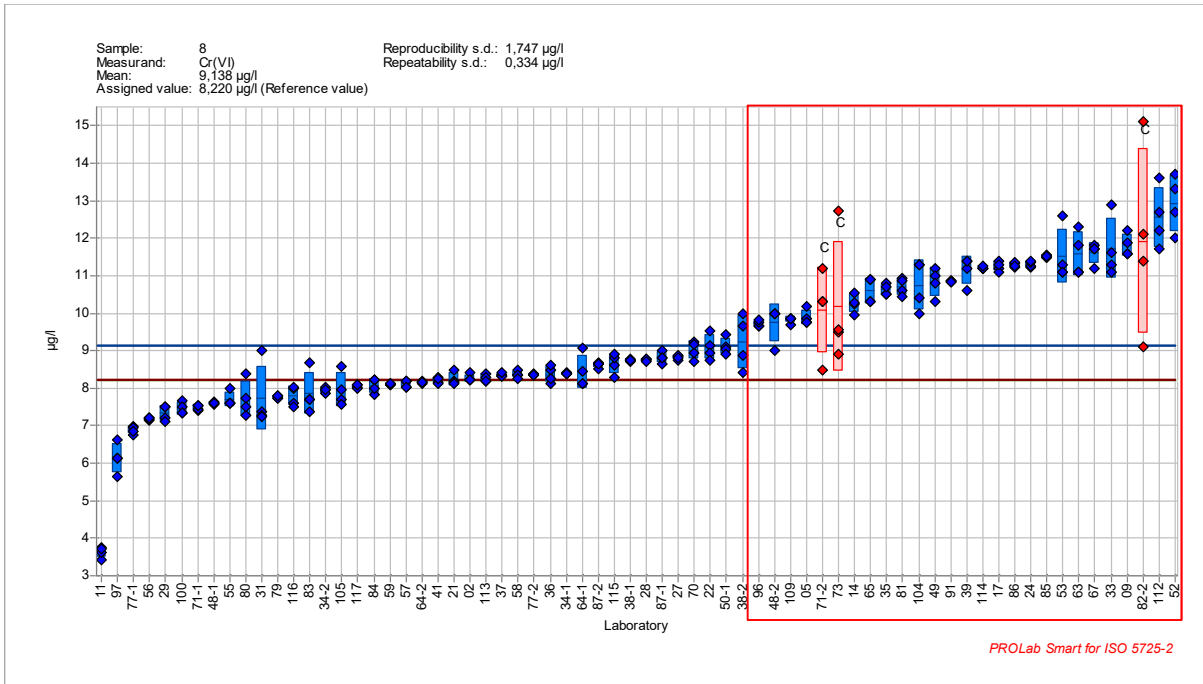


Abbildung 32: Abwasser I (Probe 8) einschließlich Labore, die die Eigenfärbung der Probe nicht berücksichtigten.

Auffällig sind die erhöhten Ergebnisse von 20 Laboren, die die manuelle Photometrie anwendeten, und keine Korrektur der Eigenfärbung der Probe berücksichtigten. Diese Labore wurden nicht für die statistische Auswertung zugelassen (vergleiche Abbildung 31)

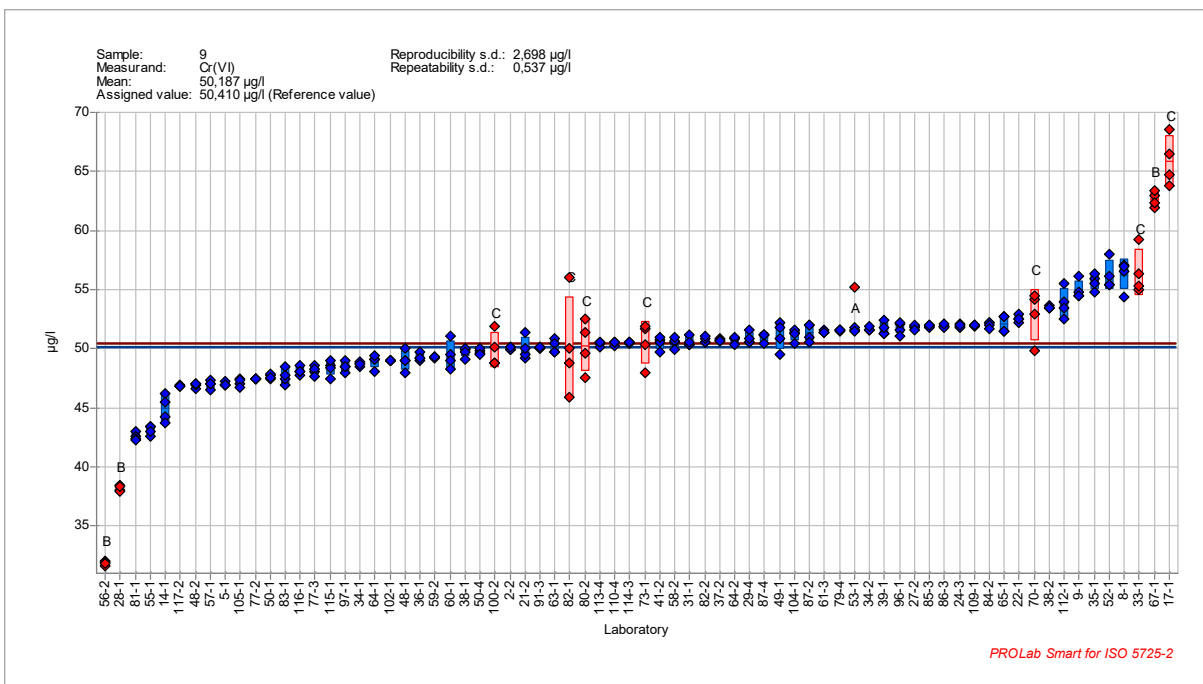


Abbildung 33: Abwasser II (Probe 9)

### 11.3.10 Kenndaten des Validierungsringversuchs – Teilauswertungen für die Proben 2, 3, 4, 7, 8 und 9

#### 11.3.10.1 Statistische Auswertung – Teilauswertungen

Die statistischen Kenndaten für die im Validierungsringversuch eingesetzten Techniken sind in Tabellen 41 bis 44 dargestellt.

Tabelle 41 Statistische Auswertung IC-PCR \*)

| Probe / Sample       | l  | n  | o<br>% | X<br>µg/l | $\bar{x}$<br>µg/l | η<br>% | s <sub>R</sub><br>µg/l | C <sub>V,R</sub><br>% | sr<br>µg/l | CV,r<br>% |
|----------------------|----|----|--------|-----------|-------------------|--------|------------------------|-----------------------|------------|-----------|
| 2 synthetisch        | 19 | 76 | 5,0    | 10,16     | 10,09             | 99,3   | 0,424                  | 4,2                   | 0,119      | 1,2       |
| 3 Trinkwasser, weich | 20 | 80 | 0,0    | 3,11      | 3,15              | 101,2  | 0,212                  | 6,7                   | 0,037      | 1,2       |
| 4 Trinkwasser, hart  | 19 | 75 | 6,3    | 4,30      | 4,26              | 99,0   | 0,271                  | 6,4                   | 0,047      | 1,1       |
| 7 Oberflächenwasser  | 18 | 72 | 5,3    | 6,16      | 6,03              | 97,9   | 0,355                  | 5,9                   | 0,063      | 1,0       |
| 8 Abwasser           | 18 | 72 | 5,3    | 8,22      | 8,14              | 99,0   | 0,453                  | 5,6                   | 0,088      | 1,1       |
| 9 Abwasser           | 12 | 48 | 36,8   | 50,41     | 50,14             | 99,5   | 2,157                  | 4,3                   | 0,171      | 0,3       |

Tabelle 42 Statistische Auswertung manuelle Photometrie \*)

| Probe / Sample       | l  | n   | o<br>% | X<br>µg/l | $\bar{x}$<br>µg/l | η<br>% | s <sub>R</sub><br>µg/l | C <sub>V,R</sub><br>% | sr<br>µg/l | CV,r<br>% |
|----------------------|----|-----|--------|-----------|-------------------|--------|------------------------|-----------------------|------------|-----------|
| 2 synthetisch        | 38 | 152 | 2,6    | 10,16     | 10,30             | 101,4  | 1,023                  | 9,9                   | 0,496      | 4,8       |
| 3 Trinkwasser, weich | 29 | 116 | 6,5    | 3,11      | 3,36              | 108,0  | 0,597                  | 17,8                  | 0,301      | 9,0       |
| 4 Trinkwasser, hart  | 30 | 120 | 9,1    | 4,30      | 4,48              | 104,3  | 0,677                  | 15,1                  | 0,339      | 7,6       |
| 7 Oberflächenwasser  | 28 | 112 | 22,2   | 6,16      | 6,53              | 106,0  | 0,909                  | 13,9                  | 0,205      | 3,1       |
| 8 Abwasser           | 13 | 52  | 0,0    | 8,22      | 8,11              | 98,6   | 0,883                  | 10,9                  | 0,431      | 5,3       |
| 9 Abwasser           | 39 | 156 | 2,5    | 50,41     | 50,65             | 100,5  | 5,059                  | 10,0                  | 0,940      | 1,9       |

Tabelle 43 Statistische Auswertung CFA \*)

| Probe / Sample       | l | n  | o<br>% | X<br>µg/l | $\bar{x}$<br>µg/l | η<br>% | s <sub>R</sub><br>µg/l | C <sub>V,R</sub><br>% | sr<br>µg/l | CV,r<br>% |
|----------------------|---|----|--------|-----------|-------------------|--------|------------------------|-----------------------|------------|-----------|
| 2 synthetisch        | 5 | 20 | 16,7   | 10,16     | 9,60              | 94,5   | 0,114                  | 1,2                   | 0,037      | 0,4       |
| 3 Trinkwasser, weich | 6 | 23 | 4,2    | 3,11      | 2,90              | 93,1   | 0,108                  | 3,7                   | 0,032      | 1,1       |
| 4 Trinkwasser, hart  | 5 | 20 | 16,7   | 4,30      | 4,35              | 101,3  | 0,151                  | 3,5                   | 0,027      | 0,6       |
| 7 Oberflächenwasser  | 5 | 20 | 16,7   | 6,16      | 6,57              | 106,7  | 0,224                  | 3,4                   | 0,021      | 0,3       |
| 8 Abwasser           | 1 | 4  |        | 8,22      | 6,89              | 83,8   | -                      | -                     |            |           |
| 9 Abwasser           | 6 | 24 | 14,3   | 50,41     | 51,29             | 101,7  | 0,834                  | 1,6                   | 0,093      | 0,2       |

Tabelle 44 Statistische Auswertung Einzelanalysensystem (DA) \*)

| Probe / Sample       | l | n  | o<br>% | X<br>µg/l | $\bar{x}$<br>µg/l | η<br>% | s <sub>R</sub><br>µg/l | C <sub>V,R</sub><br>% | sr<br>µg/l | CV,r<br>% |
|----------------------|---|----|--------|-----------|-------------------|--------|------------------------|-----------------------|------------|-----------|
| 2 synthetisch        | 6 | 24 | 0,0    | 10,16     | 10,39             | 102,3  | 0,137                  | 1,3                   | 0,115      | 1,1       |
| 3 Trinkwasser, weich | 3 | 12 | 0,0    | 3,11      | 3,26              | 105,0  | 0,216                  | 6,6                   | 0,198      | 6,1       |
| 4 Trinkwasser, hart  | 3 | 12 | 0,0    | 4,30      | 3,95              | 91,8   | 0,249                  | 6,3                   | 0,09       | 2,3       |
| 7 Oberflächenwasser  | 5 | 20 | 0,0    | 6,16      | 6,00              | 97,4   | 0,865                  | 14,4                  | 0,279      | 4,7       |
| 8 Abwasser           | 5 | 20 | 0,0    | 8,22      | 8,26              | 100,5  | 0,749                  | 9,1                   | 0,155      | 1,9       |
| 9 Abwasser           | 6 | 24 | 0,0    | 50,41     | 50,68             | 100,5  | 0,672                  | 1,3                   | 0,293      | 0,6       |

\*) Erläuterung der Symbole siehe Tabelle 38



### 11.3.10.2 Wiederfindungen und Vergleichsvariationskoeffizienten der im Ringversuch eingesetzten Techniken

Abbildungen 34 und 35 zeigen Wiederfindungen und Vergleichsvariationskoeffizienten.

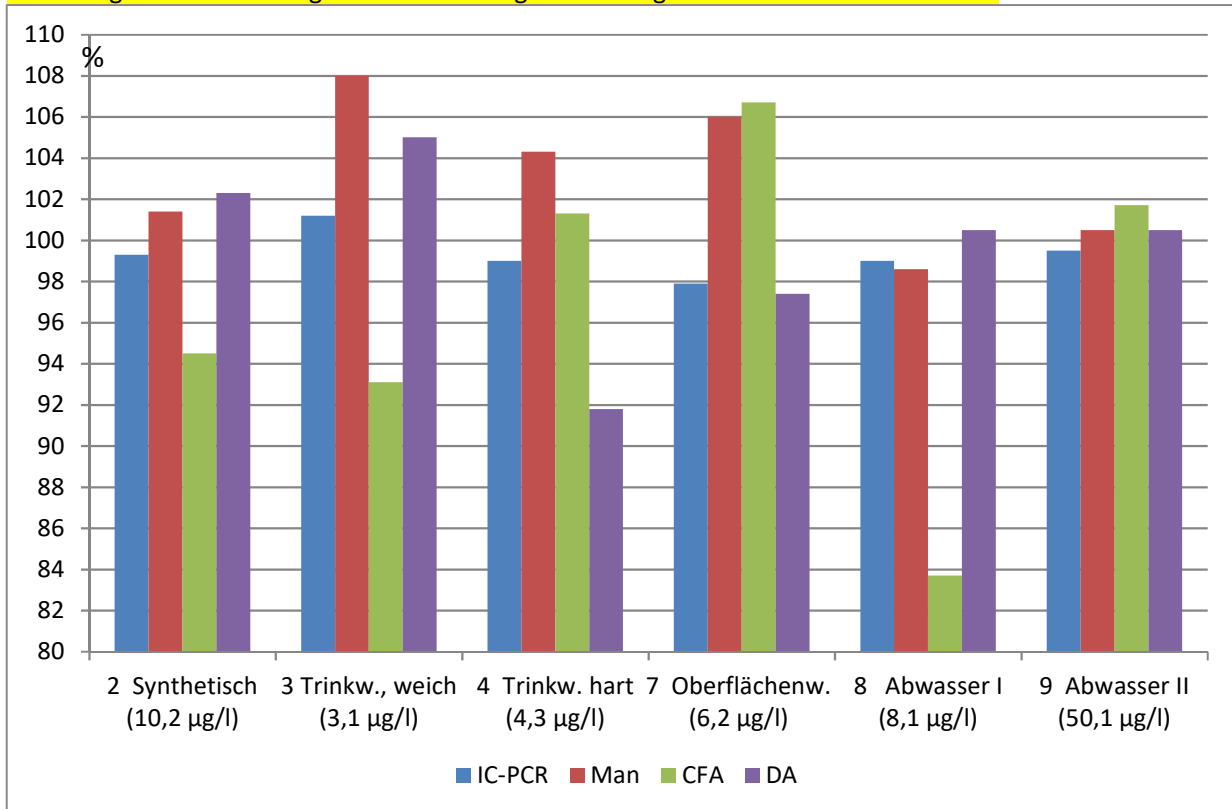


Abbildung 34 Vergleichende Darstellung der Wiederfindungen der im Ringversuch eingesetzten Techniken

Die Wiederfindungen lagen zwischen 92% und 108% (Ausnahme CFA, Probe 8 mit 84%; lediglich 1 Laborwert). Dabei lagen die IC-PCR zeigte Wiederfindungen für alle Matrices mit 99% bis 101%.

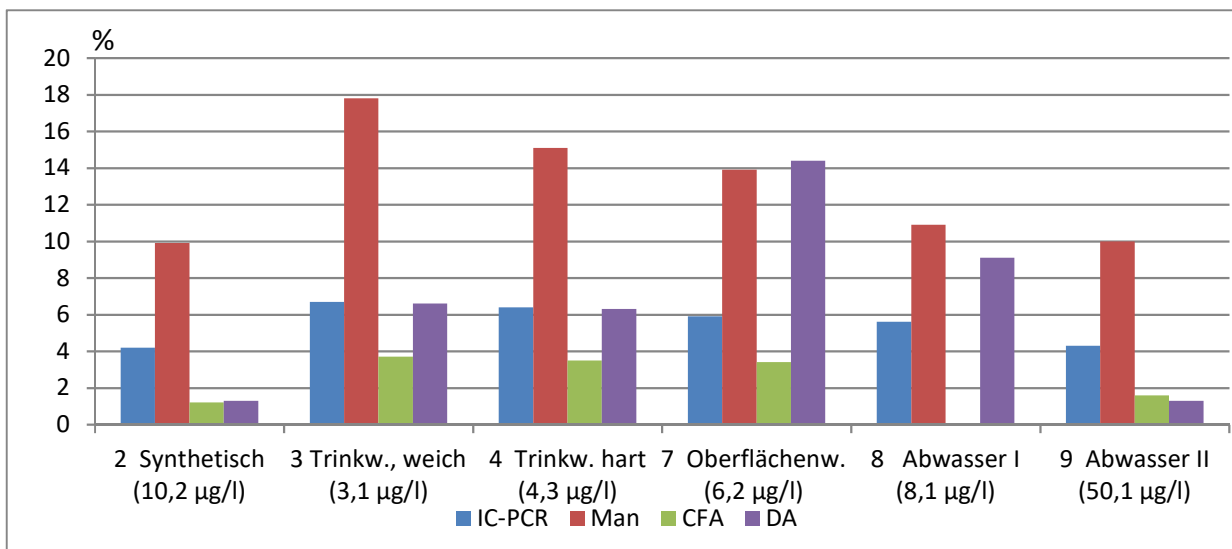


Abbildung 35 Vergleichende Darstellung der Vergleichsvariationskoeffizienten  $C_{v,R}$  der im Ringversuch eingesetzten Techniken

Für die automatisierte Techniken (IC-PCR, CFA, DA) wurden  $C_{v,R} < 10\%$  (Ausnahme DA, Probe 7 mit 14%), für die manuelle Technik wurden  $C_{v,R}$  zwischen 10% und 18% beobachtet.

### 11.3.10.3 Graphische Darstellung separate Auswertung

#### 11.3.10.3.1 Synthetische Probe II (Probe 2)

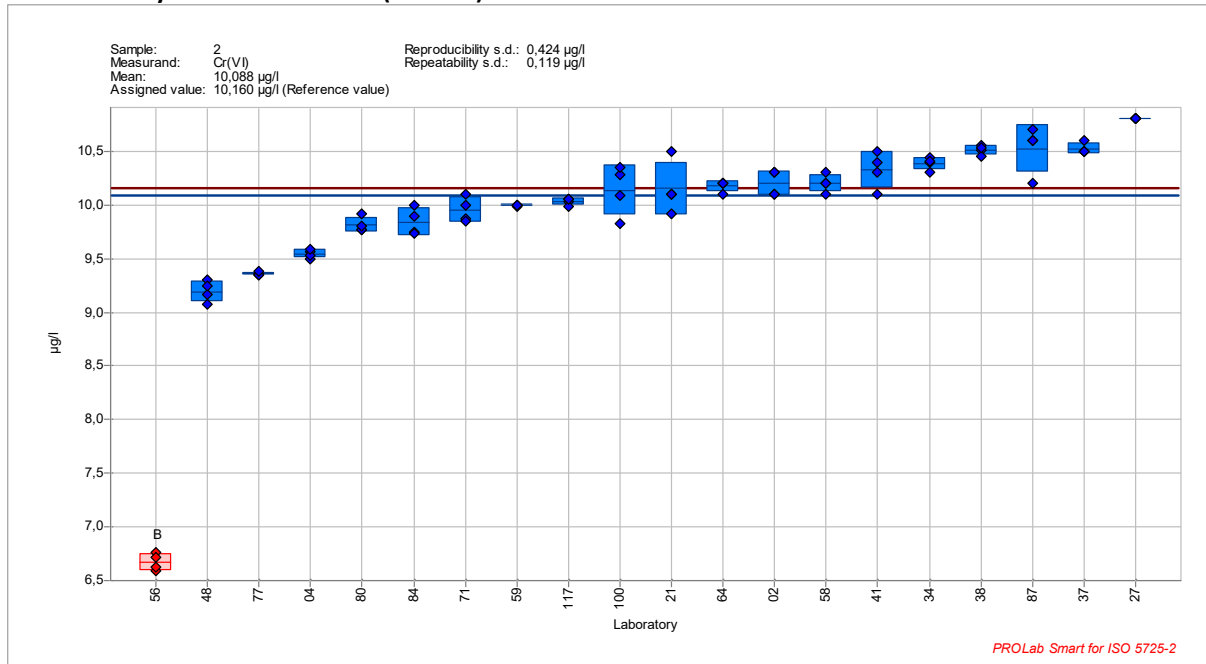


Abbildung 36: IC-PCR

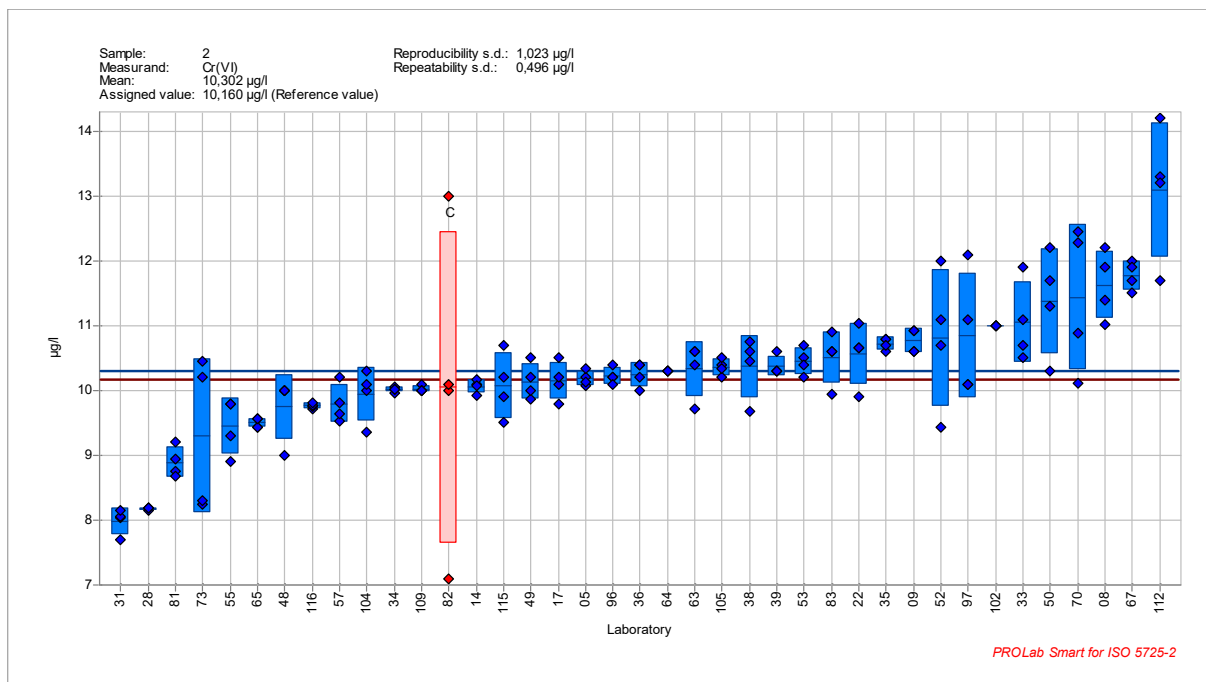
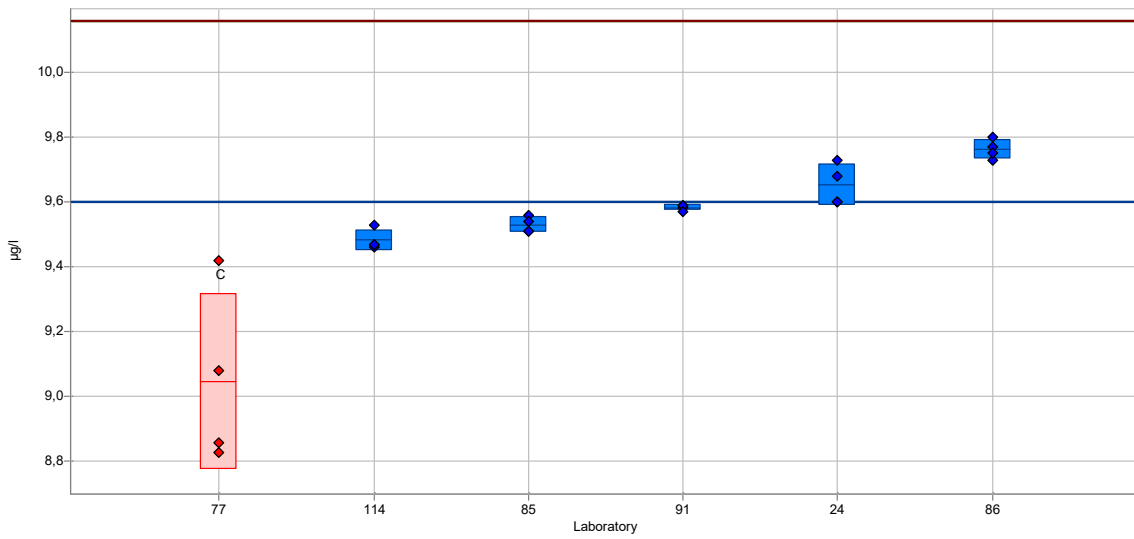


Abbildung 37: manuelle Photometrie

Sample: 2  
 Measurand: Cr(VI)  
 Mean: 9,602 µg/l  
 Assigned value: 10,160 µg/l (Reference value)

Reproducibility s.d.: 0,114 µg/l  
 Repeatability s.d.: 0,037 µg/l

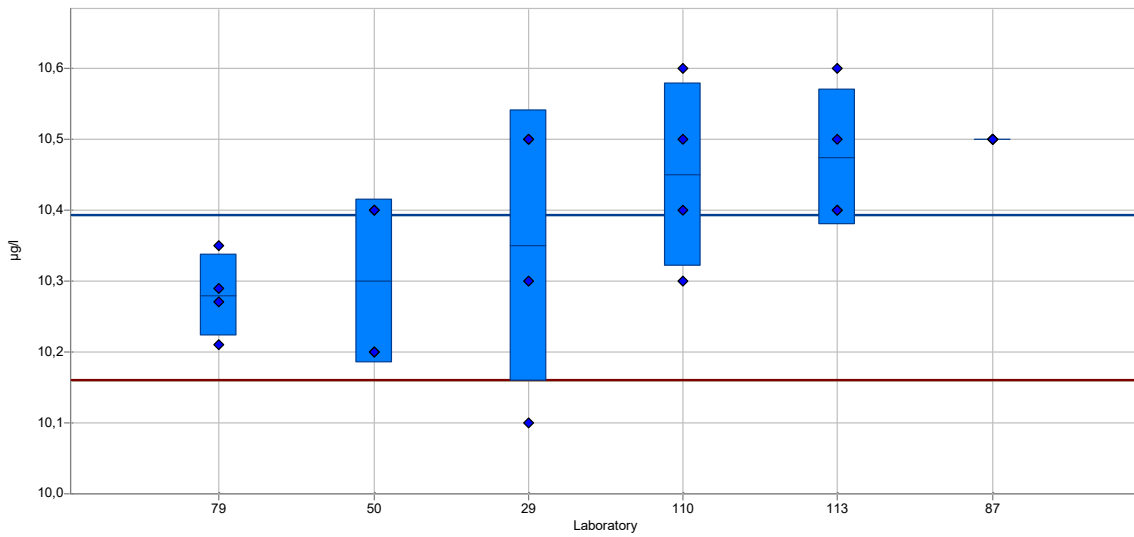


PROLab Smart for ISO 5725-2

Abbildung 38: CFA

Sample: 2  
 Measurand: Cr(VI)  
 Mean: 10,393 µg/l  
 Assigned value: 10,160 µg/l (Reference value)

Reproducibility s.d.: 0,137 µg/l  
 Repeatability s.d.: 0,115 µg/l



PROLab Smart for ISO 5725-2

Abbildung 39: Einzelanalysensystem (DA)

### 11.3.10.3.2 Trinkwasser I, weich (Probe 3)

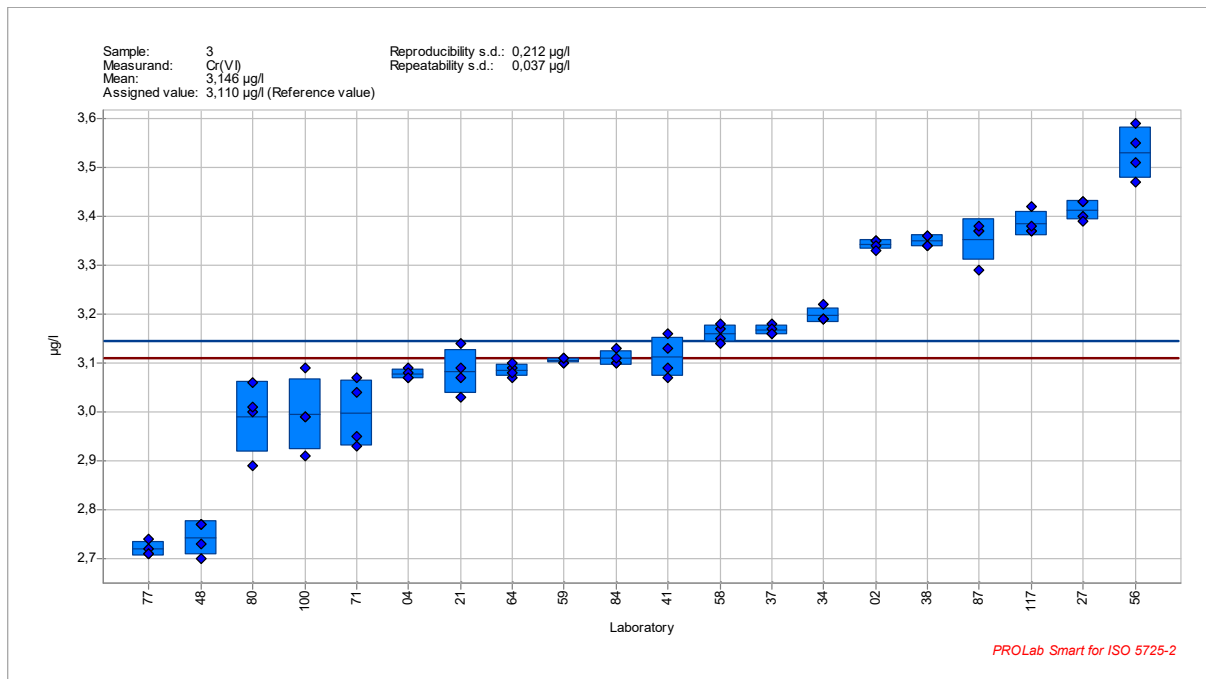


Abbildung 40: IC-PCR

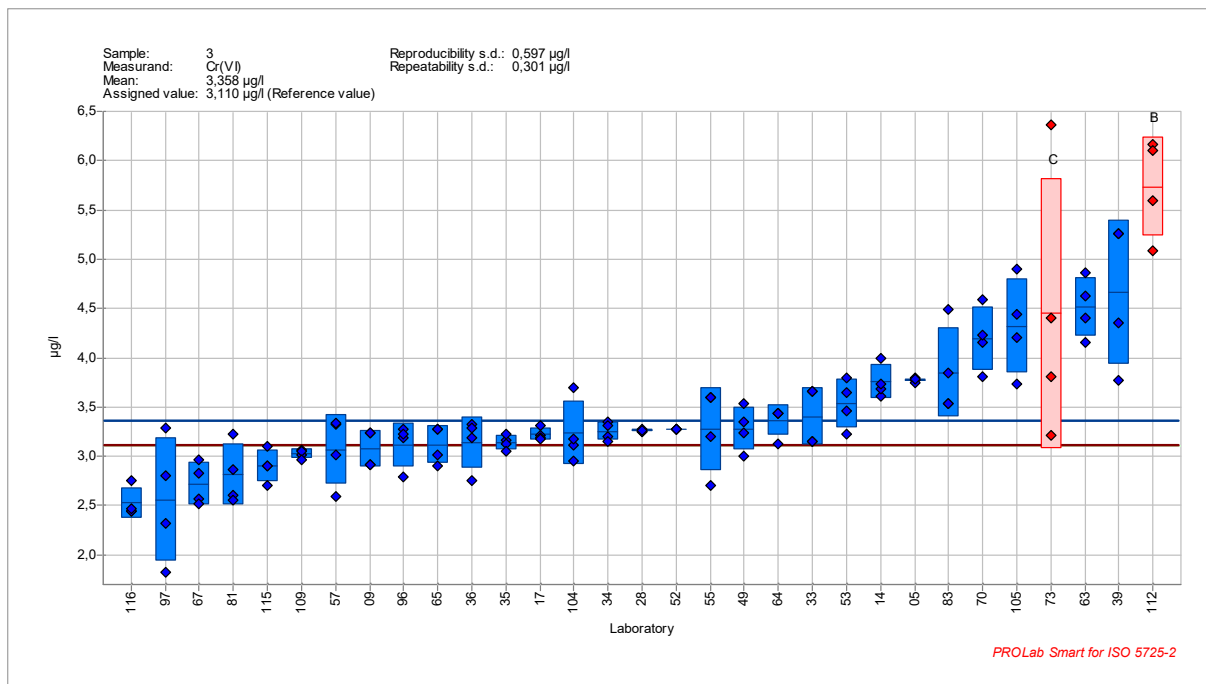


Abbildung 41 manuelle Photometrie

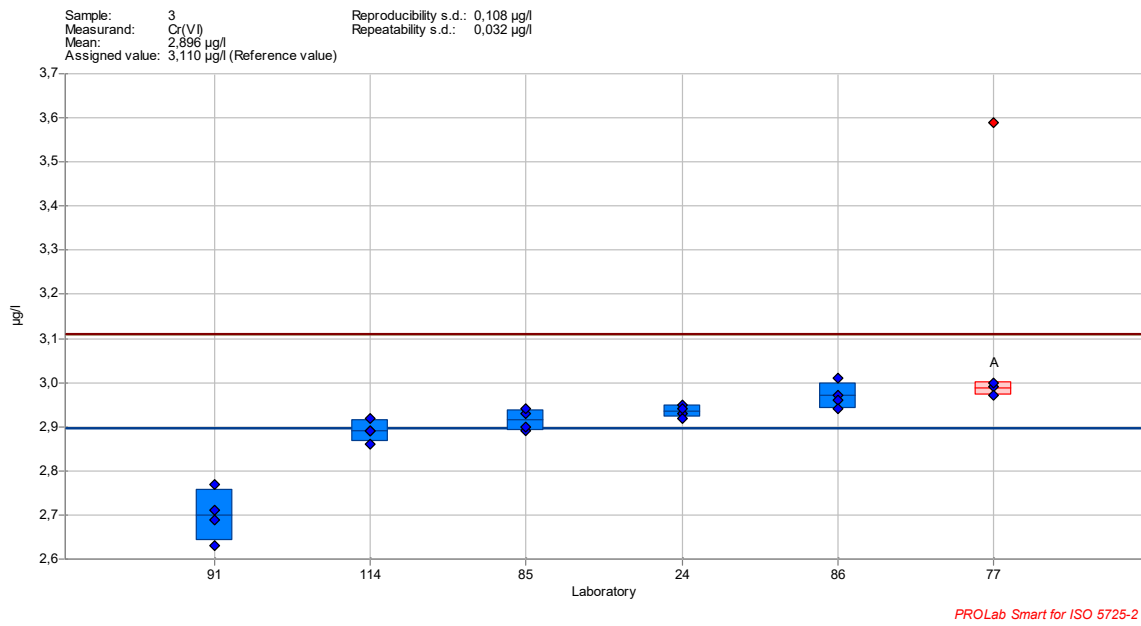


Abbildung 42: CFA

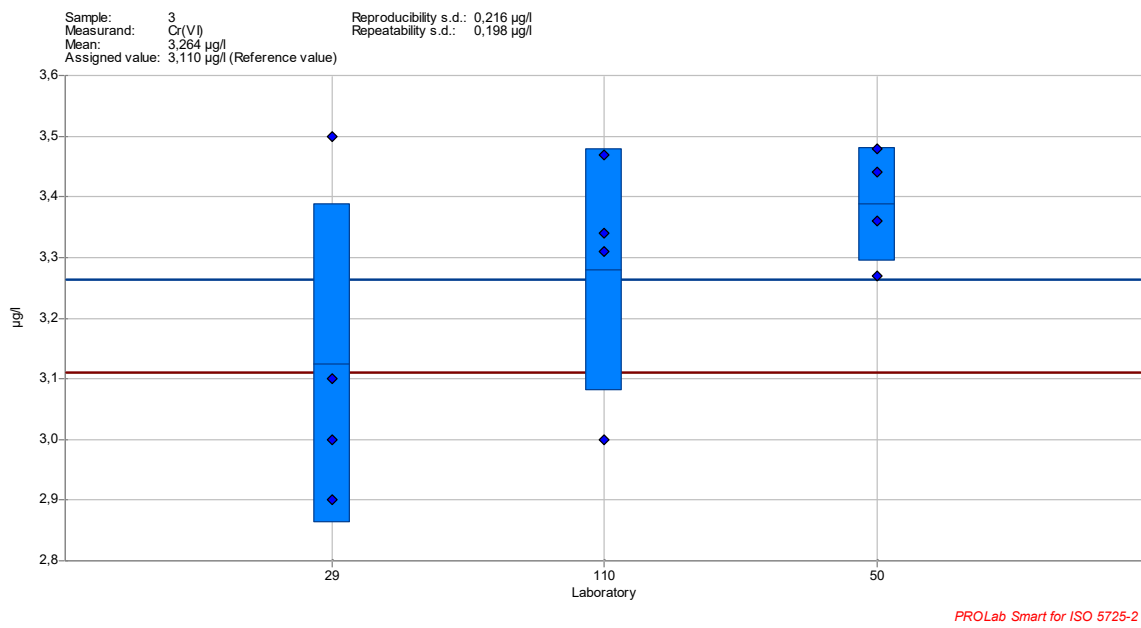


Abbildung 43: Einzelanalysensystem (DA)

### 11.3.10.3.3 Trinkwasser II, hart (Probe 4)

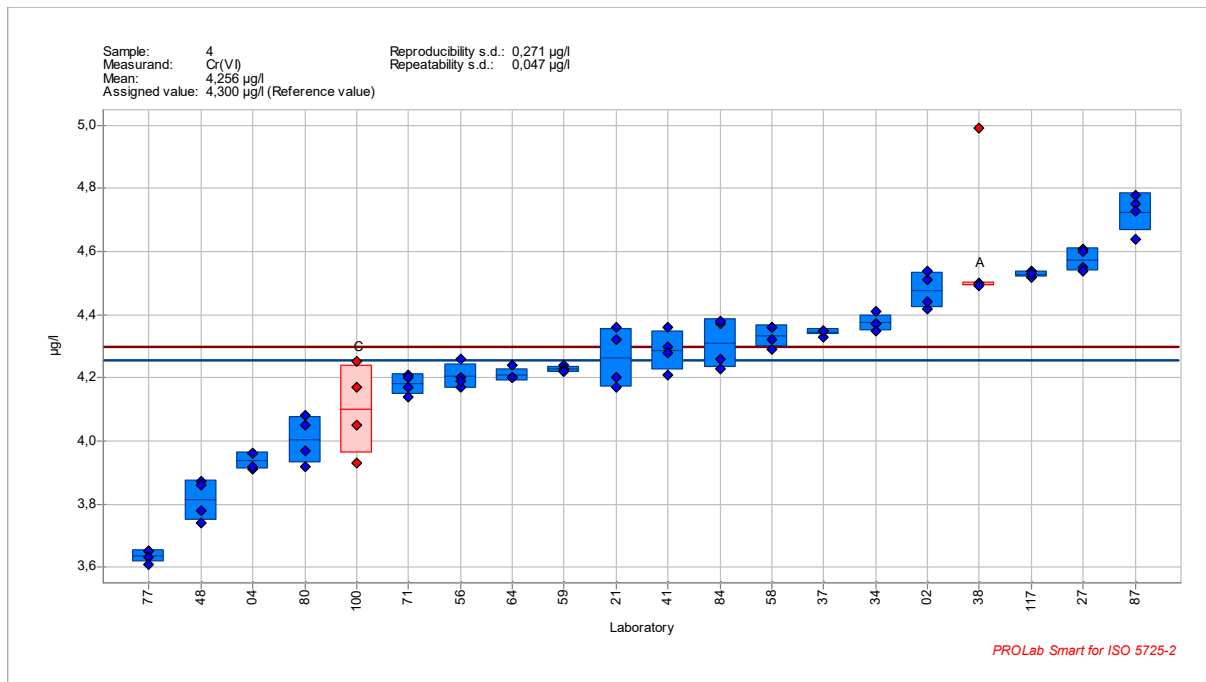


Abbildung 44: IC-PCR

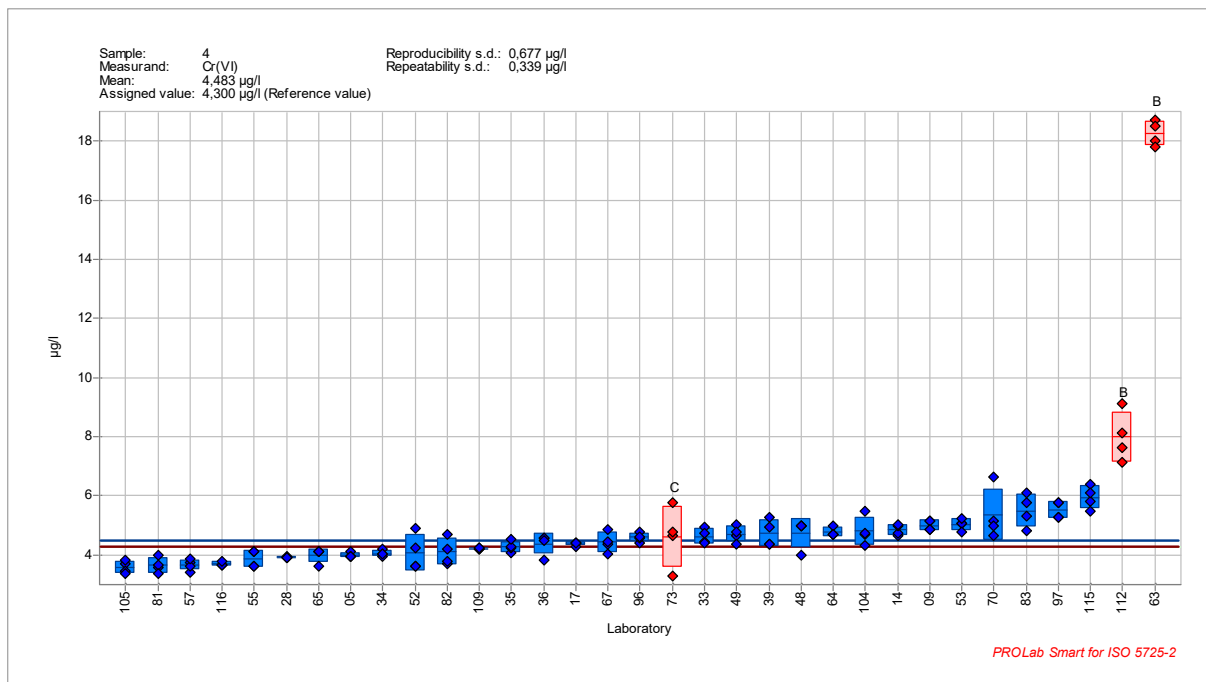


Abbildung 45: manuelle Photometrie

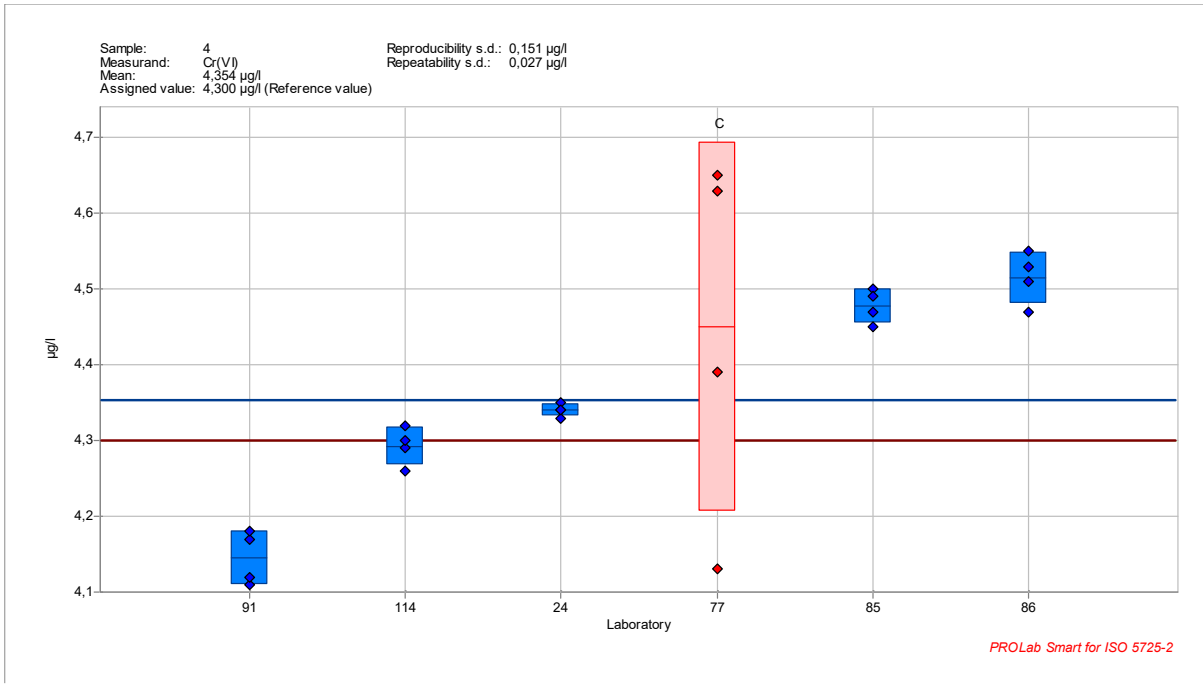


Abbildung 46: CFA

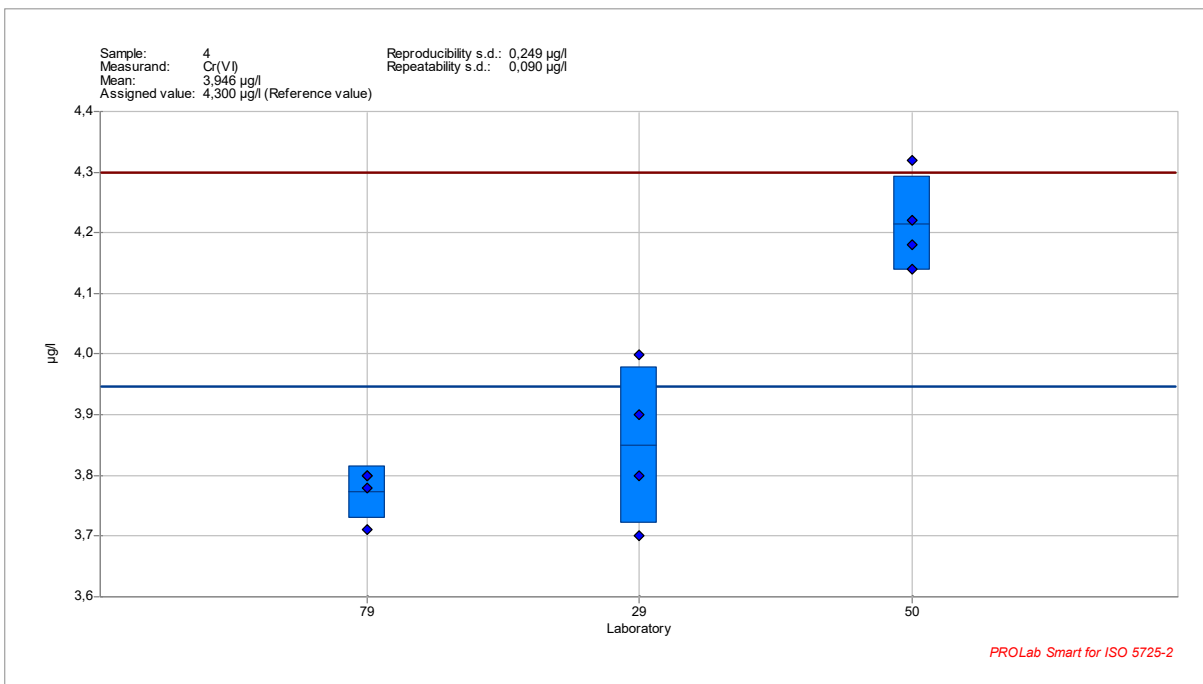


Abbildung 47: Einzelanalysensystem (DA)

### 11.3.10.3.4 Oberflächenwasser (Probe 7)

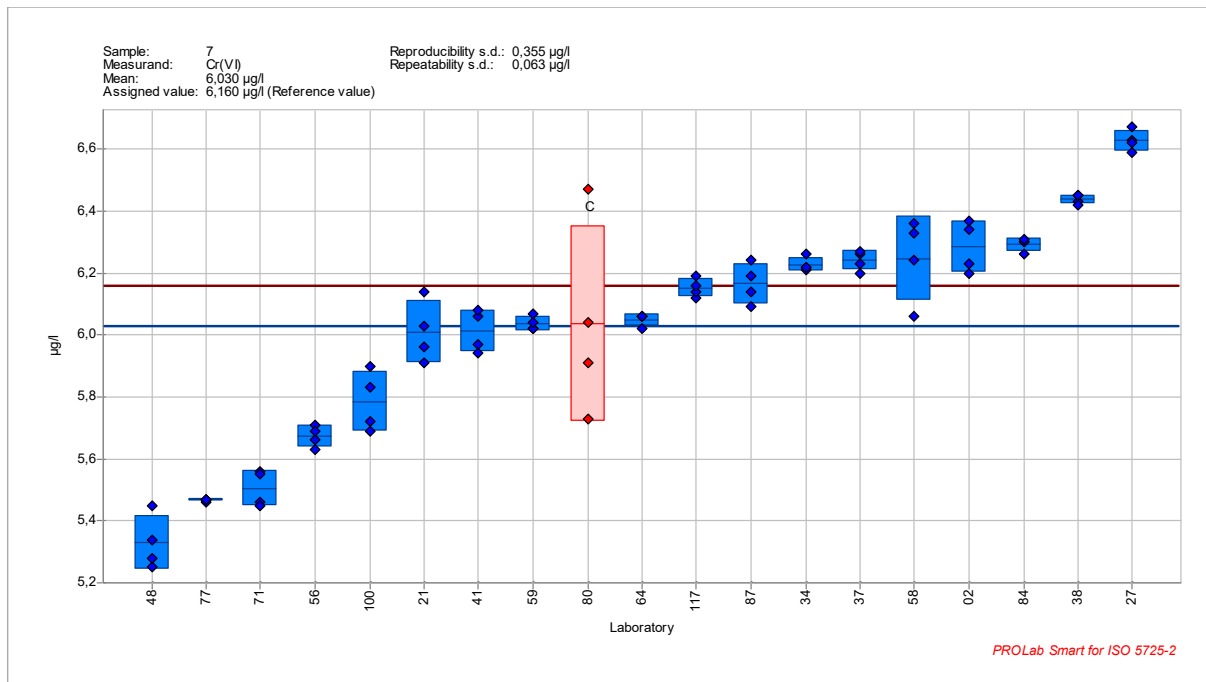


Abbildung 48: IC-PCR

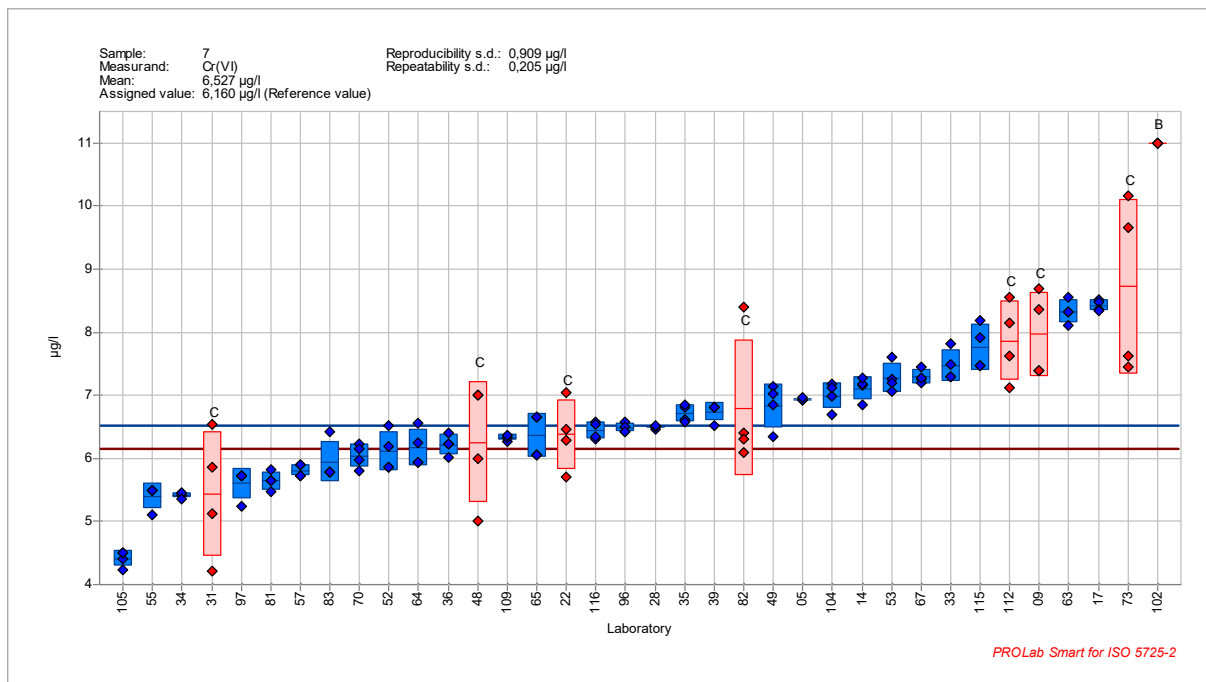


Abbildung 49: manuelle Photometrie



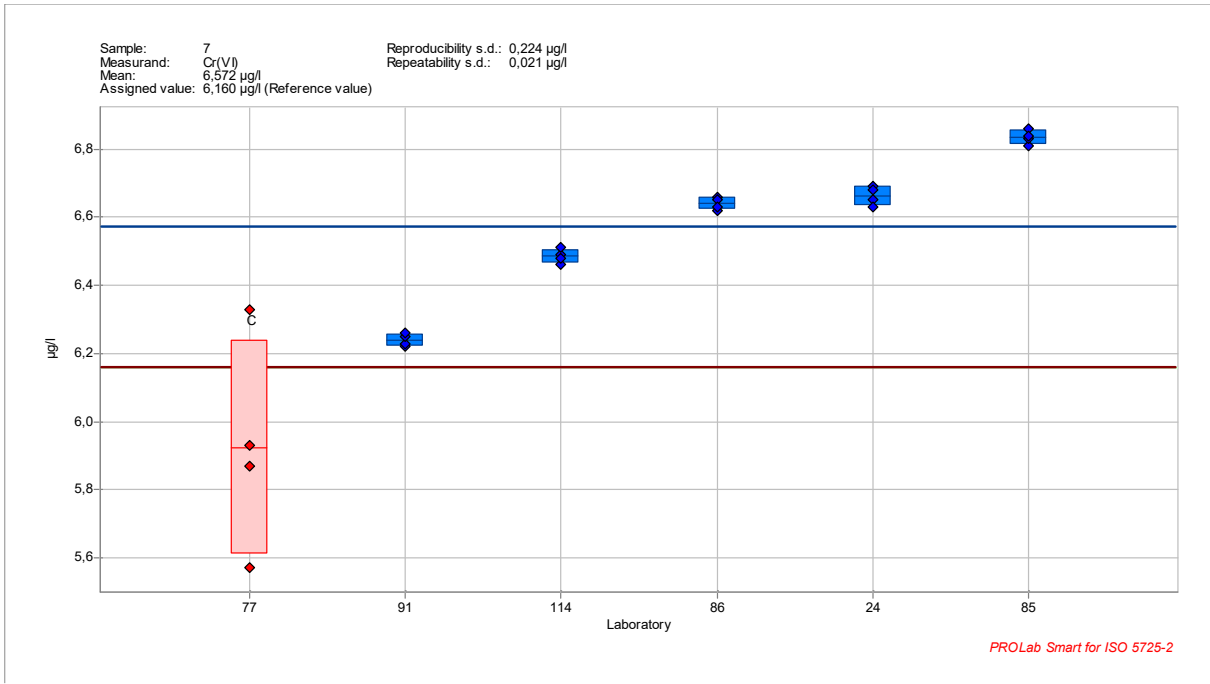


Abbildung 50: CFA

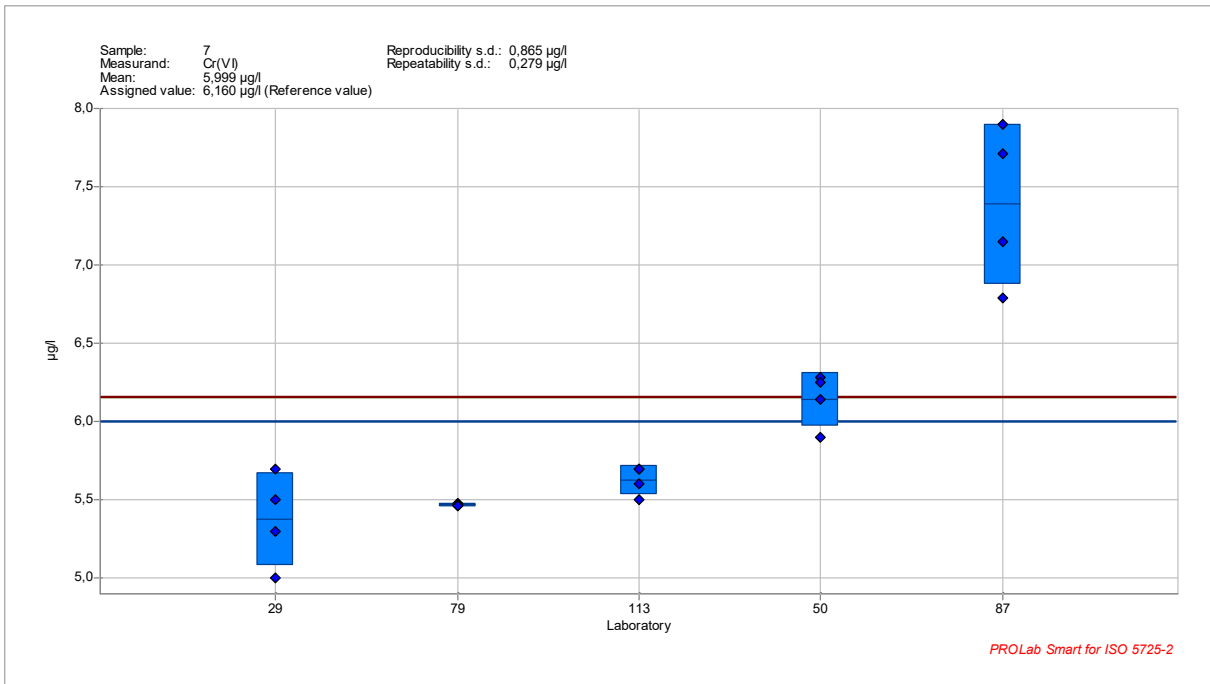


Abbildung 51: Einzelanalysensystem (DA)

### 11.3.10.3.5 Abwasser I (Probe 8)

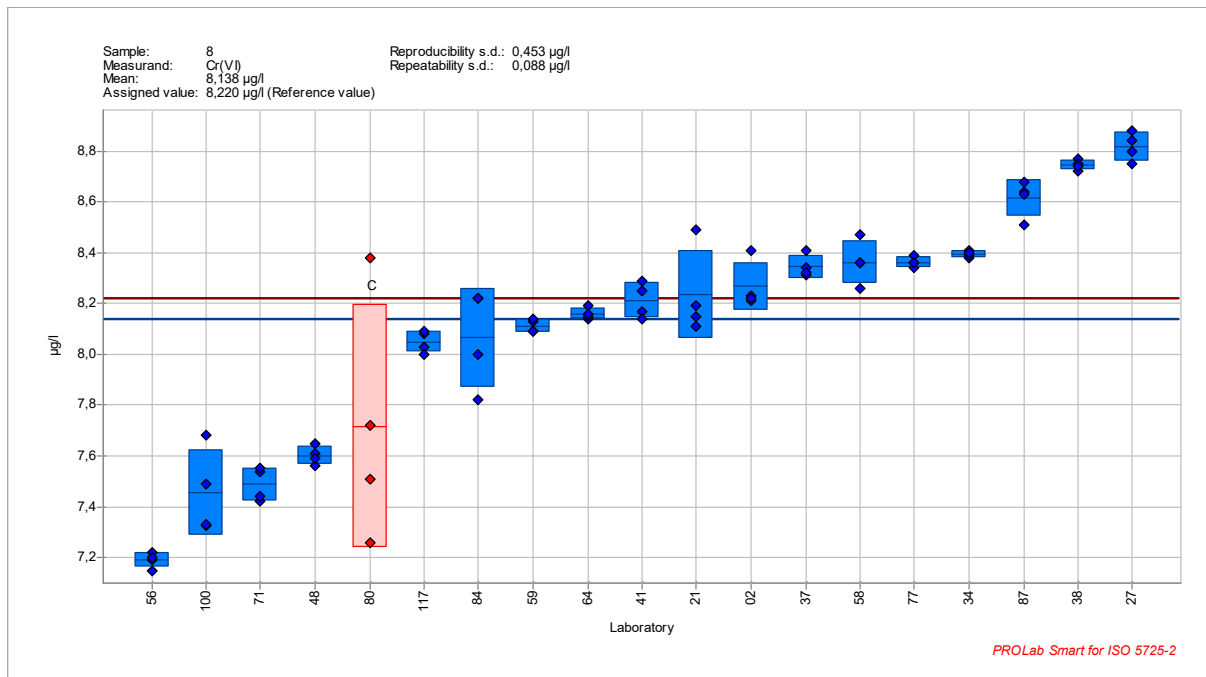


Abbildung 52: IC-PCR

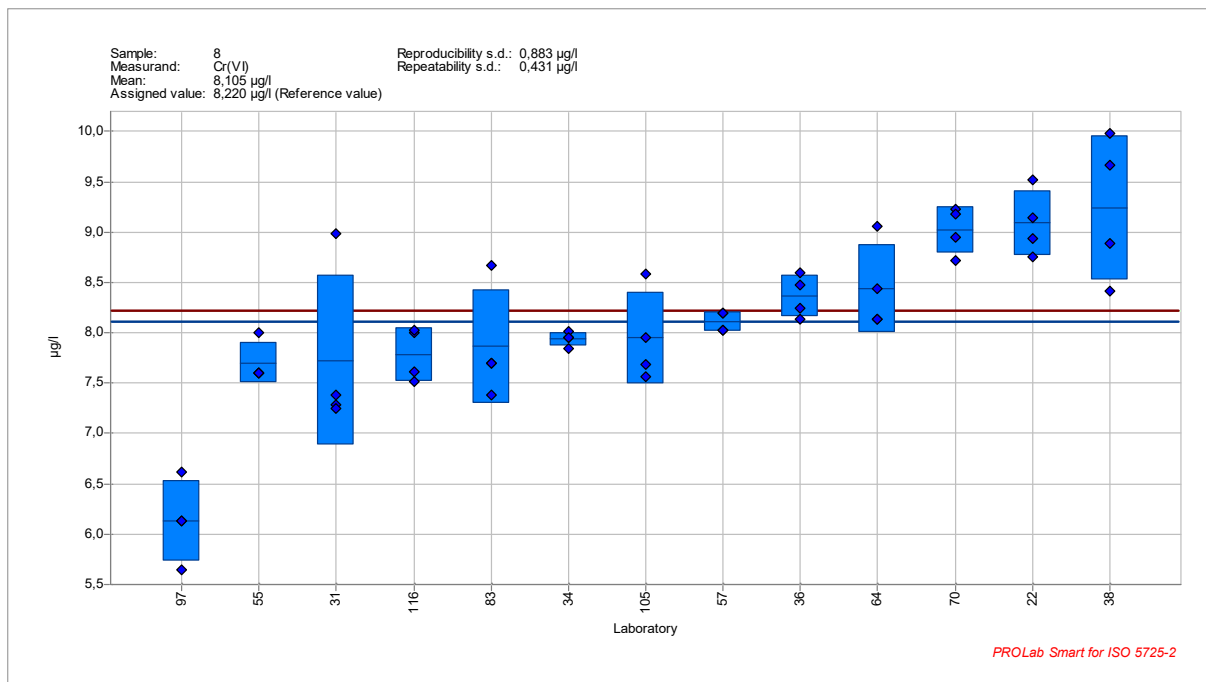


Abbildung 53: manuelle Photometrie

Abbildung zu CFA entfällt, da nur noch ein Labor übrig blieb

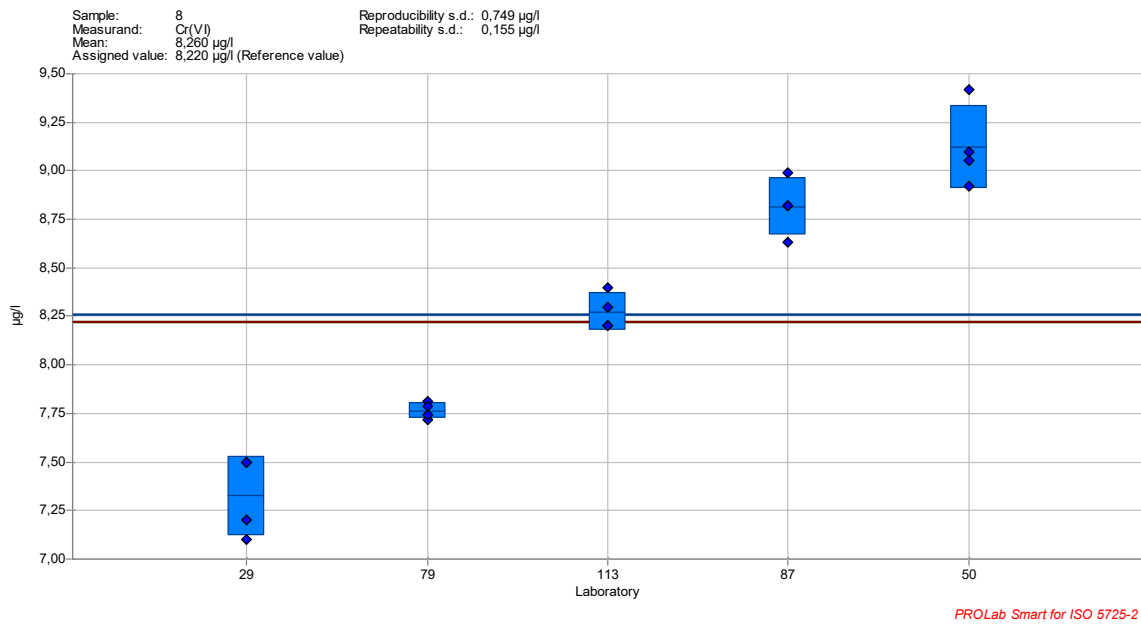


Abbildung 54: Einzelanalysensystem (DA)

### 11.3.10.3.6 Abwasser II (Probe 9)

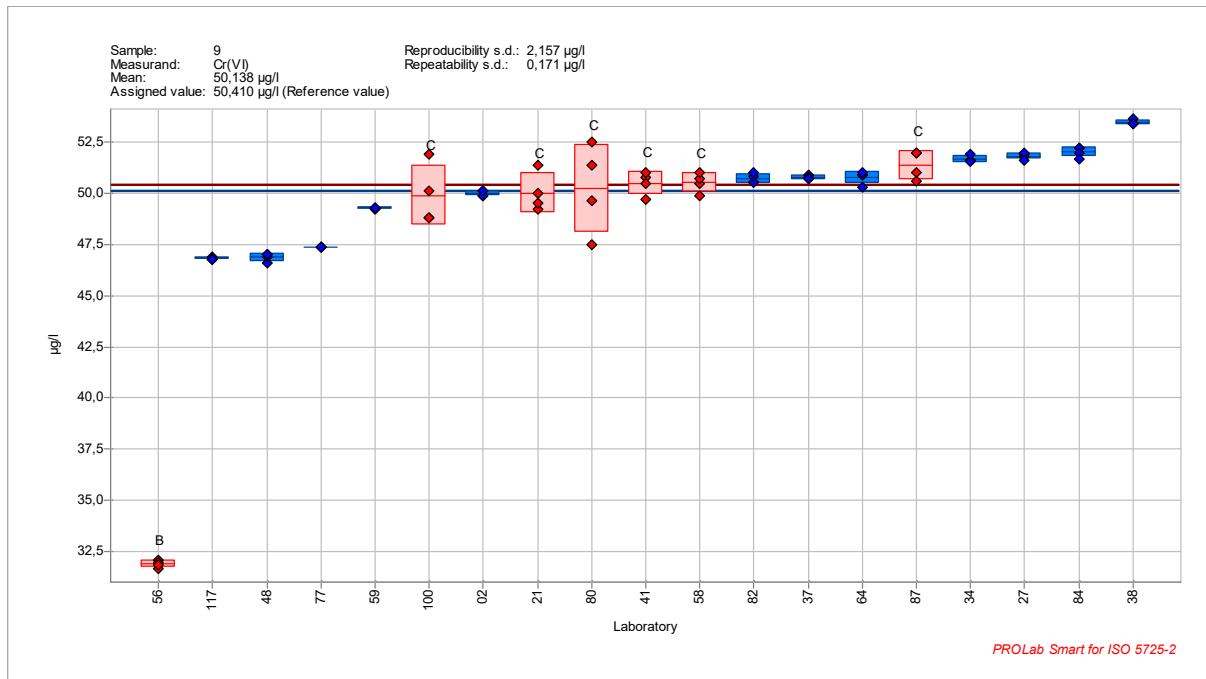


Abbildung 55: IC-PCR

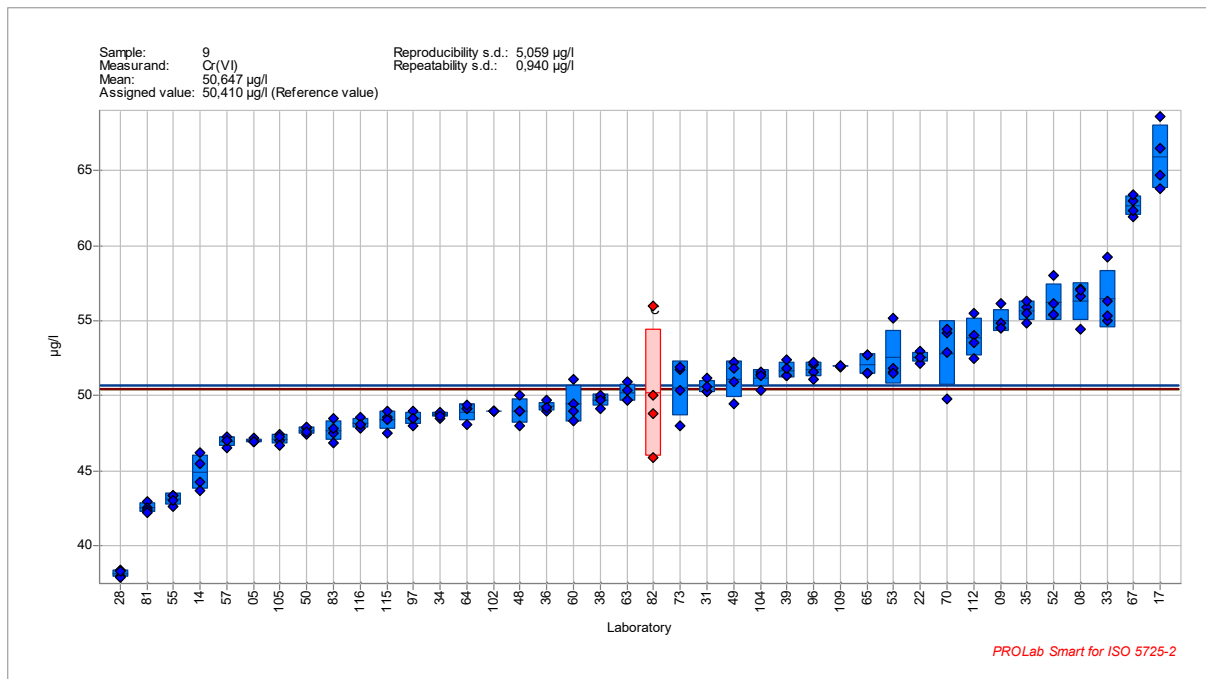


Abbildung 56: manuelle Photometrie

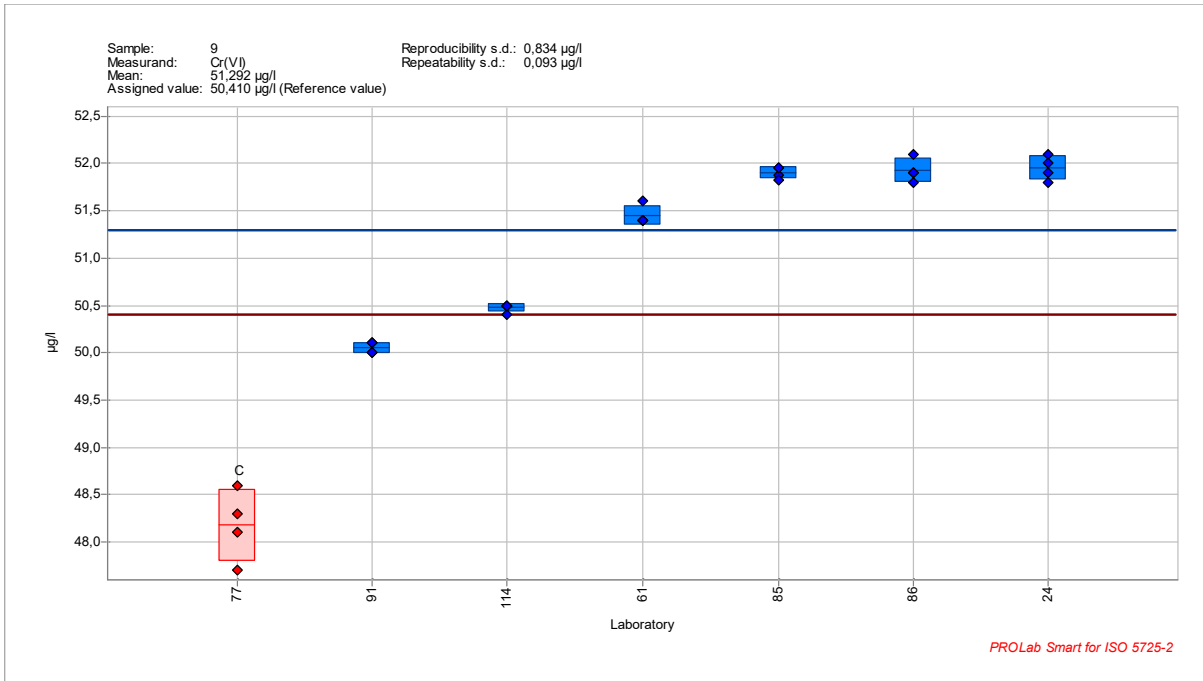


Abbildung 57 CFA

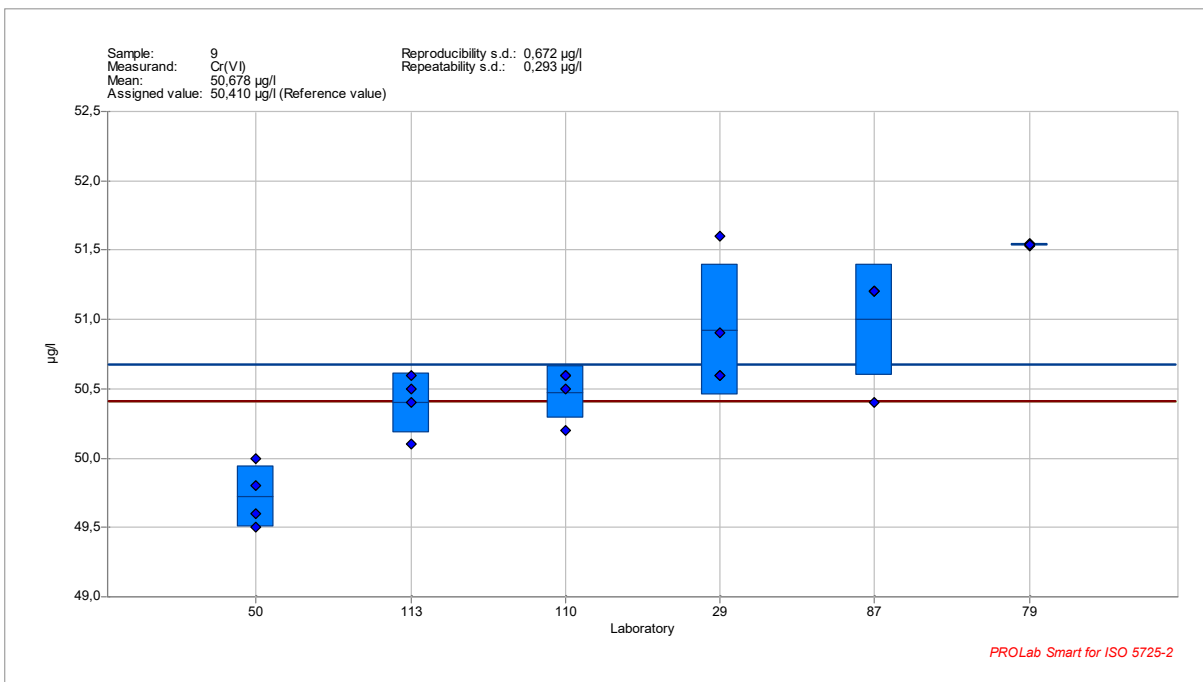


Abbildung 58: Einzelanalysensystem (DA)

### 11.3.11 Ringversuchsergebnisse anderer Verfahren

Tabellen 45 und 46 zeigen die Ergebnisse von Laboren, die mit alternativen Techniken am DIN 38405 (D52)-Ringversuch teilnahmen

### 11.3.11.1 Ringversuchsergebnisse der Außerkonkurrenzteilnehmer

Vier Teilnehmer beteiligten sich mit Ihren Routineverfahren zwecke interner Qualitätssicherungsziele außer Konkurrenz am Ringversuch.

Tabelle 45 Ergebnisse von Laboren mit alternativen Techniken

| Labor   | Technik                      | Ergebnisse zu Probe (µg/l) |       |      |      |       |       |      |      |       |
|---|------------------------------|----------------------------|-------|------|------|-------|-------|------|------|-------|
|   |                              | 1                          | 2     | 3    | 4    | 5     | 6     | 7    | 8    | 9     |
| 96  | DIN 38405-24 (D24) (n=4)     |                            | 9,33  | 2,64 | 3,87 |       |       | 6,42 | 9,55 | 50,4  |
| 107   | DIN 38405-24 (D24) (n=2)     |                            | 9,6   | 2,2  | 3,7  |       |       | 5,40 | 9,70 | 51,3  |
| 25  | DIN EN ISO 18412 (D40) (n=4) |                            | 10,5  | 3,25 | 4,5  |       |       | 7,00 | 10,5 | 49,3  |
| 44  | IC-ICP/MS (n=1)              | 0,13                       | 8,72  | 2,59 | 3,61 | 0,058 | 0,067 | 4,74 | 6,62 | 39,5  |
| Ergebnisse DIN 38405 (D52)<br>Validierungsringversuch | $\bar{x}$                    | 0,156                      | 10,08 | 3,14 | 4,31 | 0,078 | 0,111 | 6,29 | 9,14 | 50,19 |
|   | $X_{\min}$                   | 0,094                      | 7,99  | 2,53 | 3,59 | 0,05  | 0,06  | 4,42 | 6,13 | 42,5  |
|   | $X_{\max}$                   | 0,22                       | 11,8  | 3,77 | 5,54 | 0,094 | 0,19  | 8,43 | 12,9 | 56,3  |

Es lagen nur sehr wenige Daten vor, die mit alternativen Verfahren erarbeitet wurden. Ein Vergleich der Ergebnisse nach DIN 38405-52 (D52) mit denen der alternativen Verfahren, zeigt für die händischen Verfahren (DIN 38405-24 (D24), DIN EN ISO 18412 (D40)) Resultate in Höhe der Gesamtmittelwerte nach DIN 38405 (D52). Im Vergleich dazu lagen die mittels IC-ICP-MS erhaltenen Ergebnisse zwar innerhalb der  $X_{\min}/X_{\max}$ -Ergebnisbereiche (Ausnahme Probe 9), wiesen jedoch Unterbefunde von durchschnittlich -20% auf.

### 11.3.12 Vergleich der Ringversuchskenndaten DIN 38405 (D52) mit denen anderer genormter DIN-Verfahren

Für die genormten Cr(VI)-Verfahren werden in Tabelle 46 vergleichsweise herangezogen werden.

Tabelle 46 Vergleich der Ringversuchskenndaten mit denen anderer genormter DIN-Verfahren

| Nr. | Verfahren                  | Probe              | <i>l</i> | <i>n</i> | <i>o</i><br>% | <i>X</i><br>µg/l | $\bar{x}$<br>µg/l | $\sigma$<br>% | $C_{V,R}$<br>% | $C_{V,r}$<br>% |
|-----|----------------------------|--------------------|----------|----------|---------------|------------------|-------------------|---------------|----------------|----------------|
| 1   | DIN 38405-24 (D24)         | Oberflächenwasser  | 15       | 58       | 19,4          | 72               | 67                | 93,2          | 5,5            | 3,3            |
| 2   | DIN 38405-24 (D24)         | Abwasser, kommunal | 18       | 71       | 1,4           | 180              | 166               | 92,1          | 6,9            | 1,4            |
| 3   | DIN 38405-24 (D24)         | Abwasser, Beizerei | 18       | 72       | 0             | 630              | 543               | 86,1          | 19,7           | 0,021          |
| 4   | DIN 38405-24 (D24)         | Abwasser, Galvanik | 17       | 67       | 6,9           | 1180             | 1112              | 94,2          | 7,9            | 1,8            |
| 5   | DIN EN ISO 18412 (D40)     | Trinkwasser        | 19       | 34       | 2,9           | 8                | 8,5               | 107           | 9              | 5,5            |
| 6   | DIN EN ISO 18412 (D40)     | Trinkwasser        | 20       | 35       | 5,4           | 44               | 44,1              | 100           | 3,2            | 1,3            |
| 7   | DIN EN ISO 18412 (D40)     | Rohwasser          | 19       | 34       | 0             | 24               | 23,6              | 98,5          | 6,4            | 5,2            |
| 8   | DIN EN ISO 23913 (D41-FIA) | Trinkwasser        | 8        | 32       | 11            | 130              | 128,7             | 99            | 4,706          | 2,368          |
| 9   | DIN EN ISO 23913 (D41-FIA) | Oberflächenwasser  | 8        | 32       | 11            | 70               | 67,33             | 96            | 6,667          | 4,294          |
| 10  | DIN EN ISO 23913 (D41-FIA) | Abwasser           | 8        | 32       | 11            | 54               | 50,34             | 93            | 7,681          | 4,921          |
| 11  | DIN EN ISO 23913 (D41-FIA) | Trinkwasser        | 8        | 32       | 11            | 500              | 504,8             | 101           | 2,961          | 0,97           |
| 12  | DIN EN ISO 23913 (D41-FIA) | Oberflächenwasser  | 8        | 32       | 11            | 1 600            | 1 548             | 97            | 3,109          | 0,428          |
| 13  | DIN EN ISO 23913 (D41-FIA) | Abwasser           | 8        | 32       | 11            | 360              | 349               | 97            | 5,106          | 2,121          |
| 14  | DIN EN ISO 23913 (D41-CFA) | Trinkwasser        | 9        | 36       | 0             | 17,8             | 16,44             | 92            | 5,377          | 1,837          |
| 15  | DIN EN ISO 23913 (D41-CFA) | Oberflächenwasser  | 8        | 32       | 11            | 7                | 6,59              | 94            | 15,58          | 3,278          |
| 16  | DIN EN ISO 23913 (D41-CFA) | Abwasser           | 9        | 36       | 0             | 16               | 15,57             | 97            | 8,953          | 1,683          |
| 17  | DIN EN ISO 23913 (D41-CFA) | Trinkwasser        | 9        | 36       | 0             | 130              | 127,8             | 98            | 1,622          | 0,764          |

Tabelle 46 Fortsetzung

| Nr. | Verfahren                  | Probe             | <i>l</i> | <i>n</i> | <i>o</i><br>% | <i>X</i><br>µg/l | $\bar{x}$<br>µg/l | $\sigma$<br>% | <i>C<sub>V,R</sub></i><br>% | <i>C<sub>V,r</sub></i><br>% |
|-----|----------------------------|-------------------|----------|----------|---------------|------------------|-------------------|---------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 18  | DIN EN ISO 23913 (D41-CFA) | Oberflächenwasser | 9        | 36       | 0             | 70               | 70,04             | 100           | 1,242                       | 1,139                       |
| 19  | DIN EN ISO 23913 (D41-CFA) | Abwasser          | 9        | 36       | 0             | 54               | 52,33             | 97            | 2,293                       | 1,743                       |

|    |                  |                           |    |     |      |       |       |       |      |     |
|----|------------------|---------------------------|----|-----|------|-------|-------|-------|------|-----|
| 20 | EDIN 38405 (D52) | Synthetisch               | 16 | 64  | 5,9  |       | 0,156 |       | 19,3 | 3,0 |
| 21 | EDIN 38405 (D52) | Synthetisch               | 62 | 248 | 13,9 | 10,16 | 10,08 | 99,2  | 6,6  | 2,2 |
| 22 | EDIN 38405 (D52) | Trinkwasser, weich        | 51 | 204 | 16,4 | 3,11  | 3,14  | 101,0 | 9,0  | 4,7 |
| 23 | EDIN 38405 (D52) | Trinkwasser, hart         | 55 | 220 | 13,7 | 4,3   | 4,31  | 100,1 | 10,0 | 4,5 |
| 24 | EDIN 38405 (D52) | Natürliches Mineralwasser | 8  | 32  | 0,0  |       | 0,078 |       | 18,7 | 4,7 |
| 25 | EDIN 38405 (D52) | Grundwasser               | 17 | 68  | 5,6  |       | 0,111 |       | 28,7 | 4,2 |
| 26 | EDIN 38405 (D52) | Oberflächenwasser         | 57 | 228 | 14,9 | 6,16  | 6,29  | 102,2 | 11,7 | 2,6 |
| 27 | EDIN 38405 (D52) | Abwasser                  | 65 | 260 | 4,4  | 8,22  | 9,14  | 111,2 | 19,1 | 3,7 |
| 28 | EDIN 38405 (D52) | Abwasser                  | 62 | 247 | 15,4 | 50,41 | 50,19 | 99,6  | 5,4  | 1,1 |

Erläuterung der Symbole siehe Tabelle 38

Die in Tabelle 46 zitierten Ringversuchsergebnisse sind aufgrund der geprüften Arbeitsbereiche nur bedingt vergleichbar:

#### Abwasser

DIN 38405-24 (D24):

Die im Validierungsringversuch DIN 38405-24 (D24) geprüften Arbeitsbereiche sind mit denen in DIN 38405 (D52) geprüften nicht vergleichbar.

DIN EN ISO 18412 (D40): Matrix im Validierungsringversuch nicht geprüft.

DIN EN ISO 23913 (D41):

Nr. 16 mit Nr. 27: CFA mit „besserer“ Wiederfindung und Vergleichsstandardabweichung, was aufgrund der Mehrbefunde durch Anwender der Handphotometrie ohne Berücksichtigung der Eigenabsorption erklärt werden kann.

Nr. 10, 19 mit Nr. 28: hinsichtlich Wiederfindung und Vergleichsstandardabweichung keine besonderen Unterschiede.

#### Oberflächenwasser

DIN EN ISO 18412 (D40): nicht geprüft.

DIN EN ISO 23913 (D41):

Nr. 15 mit Nr. 26: hinsichtlich Wiederfindung und Vergleichsstandardabweichung keine besonderen Unterschiede.

#### Trinkwasser

DIN EN ISO 18412 (D40), DIN EN ISO 23913 (D41):

Nr. 5, 15 mit Nr. 22,23:

hinsichtlich Wiederfindung und Vergleichsstandardabweichung keine besonderen Unterschiede.

#### Synthetisch

Matrix nur im DIN 38405 (D52) Validierungsringversuch geprüft.

#### Mineralwasser

Matrix nur im DIN 38405 (D52) Validierungsringversuch geprüft.

#### Grundwasser

Matrix nur im DIN 38405 (D52) Validierungsringversuch geprüft.

## 12 Literatur

---

- [1] Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer (Abwasserverordnung - AbwV). Zuletzt geändert durch Art. 1 V v. 22.8.2018 I 1327
- [2] Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung - TrinkwV), 9.1.2018
- [3] Verordnung über natürliches Mineralwasser, Quellwasser und Tafelwasser (Mineral- und Tafelwasser-Verordnung). Zuletzt geändert durch Art. 25 V v. 5.7.2017
- [4] Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlamm-Untersuchung, Wiley-VCH, Weinheim, 1981
- [5] DIN 38405-24 (1987). Photometrische Bestimmung von Chrom(VI) mittels 1,5-Diphenylcarbazid (D24)
- [6] ISO 11083 (1994) Water quality - Determination of chromium(VI) - Spectrometric method using 1,5diphenylcarbazide
- [7] DIN EN ISO 18412 (2007). Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von Chrom(VI) - Photometrisches Verfahren für gering belastetes Wasser
- [8] DIN EN ISO 23913 (2009), Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von Chrom(VI) - Verfahren mittels Fließanalytik (FIA und CFA) und spektrometrischer Detektion (ISO 23913:2006)
- [9] ISO/TS 15923-2 (2017) Water quality - Determination of selected parameters by discrete analysis systems - Part 2: Chromium(VI), fluoride, total alkalinity, total hardness, calcium, magnesium, iron, iron(II), manganese and aluminium with photometric detection
- [10] EPA (2011). Method EPA 218.7. Determination of hexavalent Chromium in drinking water by ion chromatography with post-column derivatization and UV-visible spectroscopic detection. Technical Support Center, Office of Groundwater and Drinking Water, USEPA, Cincinnati
- [11] Andrade, J. C. d., Rocha, J. C. und C. Pasquini, N. Baccan (1983). Effect of On-line Complex Formation Kinetics on the Flow Injection Analysis Signal: the Spectrophotometric Determination of Chromium(VI). s.l. : Analyst, 1983. Bd. 108
- [12] Ball, J.W., McCleskey, R.B. (2003), A New Cation-Exchange Method for Accurate Field Speciation of Hexavalent Chromium: U.S. Geological Survey Water Resources Investigations Report 03-4018
- [13] Sperling, M., Yin, X., Und Welz, B. (1992): Differential determination of chromium (VI) and total chromium in natural waters using flow injection on-line separation and preconcentration electrothermal atomic absorption spectrometry. Analyst, 117, pp. 629–635
- [14] Pavel, J., Kliment, J., Stoerk, S. Und Suter, O. (1985): Preservation of traces of Cr(VI) in water and waste water samples. Fresenius Z. Anal. Chem., 321, pp. 587–591



- 
- [14] Ball, J.W., McCleskey, R.B. (2003), A New Cation-Exchange Method for Accurate Field Speciation of Hexavalent Chromium: U.S. Geological Survey Water Resources Investigations Report 03-4018
- [15] LAWA-AQS-Merkblatt P-11 zu den Rahmenempfehlungen der Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) für die Qualitätssicherung bei Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchungen. Bestimmung von gelösten Ionen mit der Ionenchromatographie. 2013.
- [16] DIN 38402-51 (2017). Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser und Schlammuntersuchung – Allgemeine Angaben (Gruppe A) – Teil 51: Kalibrierung von Analysenverfahren – Lineare Kalibrierfunktion (A 51)
- [17] 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)
- [18] DIN 32645 (2008). Chemische Analytik. Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen. Begriffe, Verfahren, Auswertung
- [19] DIN ISO 11352 (2013). Wasserbeschaffenheit- Abschätzung der Messunsicherheit beruhend auf Validierungs- und Kontrolldaten
- [20] DIN ISO 8466-2 Berichtigung (2006). Wasserbeschaffenheit - Kalibrierung und Auswertung analytischer Verfahren und Beurteilung von Verfahrenskennwerten - Teil 2: Kalibrierstrategie für nichtlineare Kalibrierfunktionen zweiten Grades (ISO 8466-2:2001), Berichtigungen zu DIN ISO 8466-2:2004-06
- [21] Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung. Allgemeine Angaben (Gruppe A) A 0-3 Strategien für die Wasseranalytik (2019). Anleitung zur Durchführung von Ringversuchen zur Validierung von Analysenverfahren
- [22] 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
- [23] DIN 38402-42 (2005). Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Allgemeine Angaben (Gruppe A) - Teil 42: Ringversuche zur Verfahrensvalidierung, Auswertung (A 42)
- [24] DIN ISO 5725-2 (1994, Korrigendum 2002). Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen - Teil 2: Grundlegende Methode für Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens (einschließlich Technisches Korrigendum 1:2002)
- [25] Riehl Th., Deister U., Schmitz, F.: Auf den Chemismus kommt es an. Genormte Analysenverfahren zur Chrom(VI)-Bestimmung. LaborPraxis September 2015; 84-87
- [26] DIN EN ISO 17075-1 (2017). Leder - Bestimmung des Chrom(VI)-Gehalts in Leder - Teil 1: Kolorimetrisches Verfahren