

VALIDIERUNGSDOKUMENT ZUR NORM DIN 38413-3

1. Anwendungsbereich

- Erfasste Parameter (ggf. Begründung für nichtfaßbare Parameter)
NTA, EDTA
Der Butylester v. DTPA kann aufgrund des hohen Siedepunktes zu Problemen in der GC führen
- Arbeitsbereich
 - geprüfte Matrices
(incl. Zusammensetzung, sofern bekannt)
Trinkwasser, dotiertes Trinkwasser, Ablauf Kläranlage
Oberflächenwasser, dotiertes Oberflächenwasser
 - geprüfter und kalibrierte Konzentrationsbereich
(ggf. Information über Nichtlinearität in einem Konzentrationsbereich)
NTA 0,2 - 100 µg/l
EDTA 0,5 - 100 µg/l
 - Selektivität/Spezifität
k. A.
 - mögliche Erweiterungen des Verfahrens
(z. B. Konzentration, Matrix)
Kann auf andere Komplexbildner ähnlicher Struktur und Eigenschaften übertragen werden, muß jedoch für jeden Stoff geprüft werden (Norm)
Für diese Anwendungen gilt die Basisvalidierung nicht.

2. Störungen

- Störungen, die die Selektivität/Richtigkeit/Präzision des Verfahrens beeinflussen (z.B. Parameter, Matrix, Hinweise auf falsch positive/negative Befunde)
Die sehr stabilen Komplexe der Schwermetalle, mit Ausnahme des Bismuts, werden bei diesem Verfahren zersetzt und erfaßt. Enthalten spezielle Proben Bismut in Konzentrationen > 100 µg/l, so sind Minderbefunde zu erwarten. Bei höheren Salzgehalten (> 2 g/l NaCl entsprechend einer Leitfähigkeit

von etwa 4 mS/cm) kann die vollständige Trocknung der eingedampften Probe problematisch sein, jedoch ist die restlose Entfernung des Wassers für die nachfolgende Veresterung zwingend notwendig (siehe 9.2).

Bei Anwesenheit von Calcium-Ionen treten für EDTA bereits bei Konzentrationen ab etwa 200 mg/l Ca^{2+} Minderbefunde auf.

3. Chemikalien/Geräte

- Blindwerte, Blindwertschwankungen
müssen bei 50-ml-Proben kleiner 1µg/l NTA bzw. EDTA sein
- Spezielle Reinigungsverfahren
Glasgeräte nur für dieses Verfahren verwenden oder alle Geräte vor Benutzung mit 1 M HCl spülen. Viele Reinigungsmittel enthalten Komplexbildner
- Haltbarkeit von Chemikalien, Lösungen, Standards
Es liegen keine über die Norm herausgehende Untersuchungen vor.
- Stabilität der Geräteparameter
(z.B. Nullpunkt, Temperatur)
Geräteabhängig
- häufig auftretende Kontaminationen/
Hinweis zur Vermeidung
Viele Reinigungsmittel enthalten Komplexbildner
- chromatographisches Verfahren:
getestete Trennphasen (*im Ringversuch verwendete Trennphasen*)
DB5, DB1HT, DB-17 HT, HT-8, BPX5, BPX35, RTX1, SE-54 CP- Sil 13, CP-Sil 5
- Verfügbarkeit von Standardmaterialien mit Herstellernachweis
verschiedene Laborchemikalienanbieter

4. Proben/Probenaufbereitung

- Hinweise zur Probenahme
(sofern erforderlich)
- Probenstabilität/Probenkonservierung
(z.B. geeignete/ungeeignete Techniken).
Bei Konservierung mit Formaldehyd und Lagerung bei 4 °C in Wasserproben (auch Ablauf KA) ein Jahr stabil
- Probenlagerung (sofern erforderlich)
- „clean up“
z. B. getestete Anreicherungsmaterialien, Anreicherungsbedingungen, Extraktionsmittel, ggf. auch Hinweise auf ungeeignete Vorgehensweisen)
Ionenaustauschmethode und Direktmethode wurden in verschiedenen Labors angewendet. Einige Labors erreichten gute Ergebnisse andere nicht. Über die Gründe gibt es keine Erfahrungen.

5. Kalibrierung

- Art der Kalibrierung
(z.B. Gesamtverfahren, Standardaddition, Verwendung interner/externer Standards, Qualität der verwendeten Standardlösungen)
sh. Rohdaten zum RV (mit diesem Dokument hinterlegt)
- verwendete Referenz/Kontroll-Kalibriersubstanzen
im Laborhandel erhältliche Substanzen, mindestens 98% Reinheit
- kalibrierter Konzentrationsbereich (Arbeitsbereich)
incl. Dokumentation der Kalibrierfunktion bzw. -daten,
ggf. Kenngrößen nach DIN 38402 Teil 51 oder ISO 8466-2
sh. Rohdaten zum RV (mit diesem Dokument hinterlegt)
- Präzision bei unterschiedlichen Konzentrationsniveaus
Es gibt keine gesonderten Untersuchungen. Daten lassen sich aber aus dem RV ableiten..

6. Untersuchungen zur Richtigkeit

- verwendetes Referenzmaterial
k.A.
- Blindwerte
Der Blindwert darf bei Anwendung von 50 ml Probe nicht mehr als 1 µg/l betragen.
- Abweichung vom Sollwert bei unterschiedlichen Konzentrationen
k.A.

7. Untersuchungen zur Wiederfindung

- eingesetzte Matrices
(bei Additions- und Aufstockungsverfahren)
Rhein-Wasser, Trinkwasser
- Höhe und Schwankung der Wiederfindung
WFR in %

| <i>Aufstockung</i> | <i>NTA</i> | <i>EDTA</i> |
|--------------------|--------------|--------------|
| <i>1 µg/l</i> | <i>111,8</i> | <i>105,7</i> |
| <i>9 µg/l</i> | <i>100,7</i> | <i>103,5</i> |
| <i>11 µg/l</i> | <i>114,4</i> | <i>102,0</i> |

Schwankung der WFR (AK-RV Trinkwasser)

| | <i>NTA</i> | <i>EDTA</i> |
|--------------|--------------|--------------|
| <i>WFR %</i> | <i>109,1</i> | <i>104,5</i> |
| <i>VR %</i> | <i>15,9</i> | <i>20,8</i> |

8. Probleme bei der Probenuntersuchung/Testdurchführung

- Störungen
(z.B. „Memory-Effekte, Peaküberlappungen)
Bei der Auswahl der Trennsäulen ist darauf zu achten, daß die Ester von EDTA und DPTA ausreichend getrennt werden. Geeignete Trennphasen sind unter Punkt 3 genannt.

- besondere Durchführungsschwierigkeiten
(z.B. besondere Testbedingungen wie Temperatur, Durchmischungsstechniken)
Ursache für Probleme bei der GC ist häufig der Injektorbereich.

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

- analysierte Parameter
EDTA, NTA
- verwendete Referenzmaterialien (z.B. Herkunft, Reinheit)
k.A.
- untersuchte Matrices (ggf. Aufstockung)
Trinkwasser, Ablauf Kläranlagen, Oberflächenwasser
- untersuchte Konzentrationsniveaus (incl. Soll-Wert und mittlerer Ist-Wert) (Alle Angaben in µg/l)

| NTA | Konz.-Niveau | Sollwert | Ist-Mittelwert |
|--------------------------|---|----------|----------------|
| dot. Trinkwasser | Nähe untere Grenze des Anwendungsbereiches | 2,00 | 2,18 |
| Oberflächenwasser | Kleiner untere Grenze des Anwendungsbereiches | | 0,68 |
| Ablauf Kläranlage | Nähe untere Grenze des Anwendungsbereiches | | 2,29 |
| EDTA | | | |
| dot. Trinkwasser | Nähe untere Grenze des Anwendungsbereiches | 2,00 | 2,09 |
| Oberflächenwasser | Nähe untere Grenze des Anwendungsbereiches | | 2,36 |
| Ablauf Kläranlage | oberes Drittel des Anwendungsbereiches | | 68,21 |

- Zahl der teilnehmenden Labors

| | NTA | EDTA |
|--------------------------|------------|-------------|
| dot. Trinkwasser | 11 | 10 |
| Oberflächenwasser | 5 | 12 |
| Ablauf Kläranlage | 11 | 12 |

zusätzlich zu den in die Auswertung einbezogenen Labors gab es weitere RV-Teilnehmer, die jedoch nicht exakt nach der Norm gearbeitet haben

- Ausreißerquote (Angaben in %)

| | NTA | EDTA |
|--------------------------|------------|-------------|
| dot. Trinkwasser | 2,33 | 9,30 |
| Oberflächenwasser | 5,00 | 2,13 |
| Ablauf Kläranlage | 0,00 | 0,00 |

- Wiederholvariationskoeffizient (Angaben in %)

| | NTA | EDTA |
|--------------------------|------------|-------------|
| dot. Trinkwasser | 10,29 | 9,83 |
| Oberflächenwasser | 24,74 | 7,28 |
| Ablauf Kläranlage | 9,61 | 7,26 |

- Vergleichsvariationskoeffizient (Angaben in %)

| | NTA | EDTA |
|--------------------------|-------|-------|
| dot. Trinkwasser | 15,86 | 20,80 |
| Oberflächenwasser | 79,25 | 40,54 |
| Ablauf Kläranlage | 54,45 | 14,32 |

- Nachweis- und Bestimmungsgrenze (z.B. nach DIN 32645)
ggf. Vergleich mit Ergebnissen anderer Verfahren
Muß in jedem Labor bestimmt werden.
- Robustheit
Die Veresterung mit n-Propanol und die MS-Detektion führen zu vergleichbaren Ergebnissen WFR bei Ak- und IKSR-RV, der in Anlehnung an die Norm durchgeführt wurde.

In der Ringversuchstabelle der Norm sind die Daten für Oberflächenwasser aufgrund der geringen Komplexbildnergehalte in der Probe (Isar bei München) durch die Daten des IKSR-Ringversuches ersetzt worden. Nähere Informationen zum IKSR-Ringversuch sind bei der

Intern. Kommission zum Schutz des Rheins
Hohenzollernstr. 18
56068 Koblenz

zu erhalten.