



# Stadt Krefeld

Der Oberstadtdirektor

Amt 58, Postfach 2740, 47727 Krefeld

Chem. Untersuchungsamt

DIN Deutsches Institut  
für Normung e.V.  
- NAW, Frau Schwarz  
Burggrafenstr. 6

10787 Berlin

Ihr Schreiben vom  
12.12.1997

JA 6 TG 6.3	Bearbeiter: <i>SWZ</i>
Empfang: 0 5. FEB. 1998	
Antwort am/an:	Verteiler:

Auskunft gibt Ihnen  
Herr Dr. Reinhold  
Bismarckstraße 51  
Zimmer 2  
Telefon (02151) 86 24 40  
Telefax (02151) 86 24 50

Datum 02.02.98

Mein Zeichen (bitte angeben)  
58/dr.rei - hu

Validierungsdokument zu DIN 38414 - S 19

Sehr geehrte Frau Schwarz!

Die Fragen zur Basisvalidierung beantworte ich wie folgt:

### Zu 1. Anwendungsbereich

Erfasste Parameter : Wasserdampfvlüchtige organische Säuren.

Das Verfahren wurde entwickelt mit Standardsubstanzen, von denen bekannt ist, daß sie in häuslichen Abwässern, Abwässern der Lebensmittelindustrie sowie vor allem in Faulschlamm kommunaler Kläranlagen vorkommen.

Es sind dies :

Essigsäure  
Propionsäure  
Buttersäure  
Valeriansäure,

wobei vorausgesetzt wurde, daß Essigsäure die Hauptkomponente (> 50 %) ist. Bei hohen Konzentrationen an Valeriansäure kann es zu Minderbefunden kommen.

Seite 1 von 4

Monocarbonsäuren mit einer C-Zahl  $> 5$  können teilweise miterfaßt werden, jedoch ist wegen der hohen Siedepunkte nicht mit ausreichenden Wiederfindungen zu rechnen.

### Arbeitsbereich

Der geprüfte Arbeitsbereich von 2 - 20 mmol/l entspricht dem in kommunalen Faulschlammern üblichen Konzentrationsbereich und reicht im allgemeinen zur Überwachung des Faulprozesses aus.

Geprüft wurde das Verfahren an Faulschlammern verschiedener kommunaler Kläranlagen. Weitere Untersuchungen der Matrices wurden nicht vorgenommen.

Für Nichtlinearität gibt es keine Anzeichen.

Das Verfahren erfaßt unspezifisch alle mit Wasserdampf flüchtigen Säuren incl. der Säuren, die sich ggfs. erst z.B. durch Hydrolyse bilden, soweit sie nicht gasförmig (z.B. als  $\text{CO}_2$ ) bei der Rückflußdestillation der Destillate entweichen.

Das Verfahren ist auch anwendbar auf alle wässrigen Lösungen der als Standardsubstanzen getesteten Säuren im angegebenen Konzentrationsbereich.

### Zu 2. Störungen

Bei automatischen Schnelldestillationsapparaturen kann es leichter zur Schaumbildung kommen als bei konventionellen Glasapparaturen, so daß ggfs. ein Entschäumer zugesetzt werden muß.

### Zu 3. Chemikalien/Geräte

Blindwerte liegen im allgemeinen zwischen 0,1 und 0,5 mmol/l, die Ursachen wurden nicht untersucht.

Die Haltbarkeit der Standardlösungen wurde überprüft. Sie beträgt mindestens 14 Tage, wurde aber darüber hinaus nicht untersucht.

Die Standardsubstanzen sind in ausreichender Reinheit (z.A. - Qualität) im Chemikalienhandel erhältlich.

Zwischen Destilliergefäß und dem Verbindungsrohr zum Kühler ist unbedingt ein Tropfenfänger anzubringen.

#### Zu 4. Proben/Probenaufbereitung

##### Probenstabilität/Probenkonservierung

Überbefunde können auftreten, wenn die Proben nicht schnell genug auf die Lagerungstemperatur von 4 °C gekühlt werden. Dies gilt vor allem für Abwasser der Lebensmittelindustrie, die sich in saurer Gärung befinden. Prinzipiell ist es auch möglich, die Proben durch Anheben des pH-Wertes auf 12,5 - 13 mit Natronlauge zu stabilisieren. Hierbei ist jedoch bei längerer Lagerung (> 3 Wochen) mit Überbefunden, vermutlich durch Esterhydrolyse zu rechnen.

In die Norm wurde kein Stabilisierungsverfahren aufgenommen, da die Methode in der Regel zur Betriebskontrolle eingesetzt wird und somit eine Lagerung der Proben keinen Sinn macht.

#### Zu 5. Kalibrierung

Entfällt, da der Analyt titriert wird und die Gehaltsbestimmung der Standardsubstanzen ebenfalls durch Titration erfolgt.

#### Zu 6. und 7.

Siehe Punkt 9

#### Zu 8. Probleme bei der Probenuntersuchung

Bei der Destillationsapparatur ist darauf zu achten, daß der eingeleitete Dampf die Probelösung in starke Turbulenz versetzt, ohne daß Spritzer in die Destilliervorlage gelangen (Tropfenfänger!).

#### Zu 9. Verfahrenskenndaten

Zur Validierung der Methode wurde ein Ringversuch nach DIN 38402 - A 41 durchgeführt und nach A 42 ausgewertet.

Als Probenmaterial wurde ausgefauter Klärschlamm der Kläranlage Krefeld an 12 Labors verschickt. Der Schlamm wurde abweichend von Abschnitt 5 der Norm zur Stabilisierung mit Natronlauge auf pH 12,9 gestellt, um den Probentransport zu ermöglichen und eine ausreichende Haltbarkeitsdauer für die Durchführung der Analysen zu gewährleisten.

Mit der Säurestandlösung nach Abschnitt 8.4 wurden drei Niveaus, je eines im unteren, mittleren und oberen Drittel des Anwendungsbereiches, eingestellt. Da eine analytfreie Matrix nicht zur Verfügung stand, war eine nicht aufgestockte Probe mitzuuntersuchen.

Vor dem Versand wurde überprüft, daß die so hergestellten Proben über 3 Wochen stabil bleiben und der Säurezusatz nach Abschnitt 10 ausreicht.

Die Verfahrenskenndaten sind in der Tabelle Abschnitt 15 aufgelistet. Als Sollwert wurde die Summe aus dem Gesamtmittelwert der nicht aufgestockten Probe und der realen Säureaufstockung angegeben. Die Nachweisgrenze wurde nicht ermittelt. Der Angabe der unteren Grenze des Anwendungsbereiches von 2 mmol/l liegt die Erfahrung zugrunde, daß sich 0,6 ml der Maßlösung (0,1 n NaOH)  $\cong$  1 mmol/l Säuren in einem Probenvolumen von 60 ml über dem zulässigen Blindwert von 1 mmol/l hinreichend genau mit der angegebenen Bürette (25 ml, 0,05 ml Skalenteilung) abmessen läßt. Eine genauere Volumenmessung bringt keinen Gewinn an Präzision, da der begrenzende Faktor die Erkennbarkeit des Farbumschlages bzw. des Wendepunktes der Titrationskurve ist.

Der Angabe der oberen Grenze des Anwendungsbereiches von 20 mmol/l liegt die Erfahrung zugrunde, daß die Methode nur bis zu dieser Konzentration zuverlässig Wiederfindungsraten zwischen 90 und 100 % sicherstellt.

Mit freundlichem Gruß  
Im Auftrag



Dr. Reinhold  
Stadtchemiedirektor