

Mit der Bitte um Stellungnahme bis 2005-05-12  
NAW/sdn

**Validierungsdokument zu:**

**DIN 38404-3: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C) - Teil 35: Bestimmung der Absorption im Bereich der UV-Strahlung - Spektraler Absorptionskoeffizient (C3)**

1. Allgemeine Angaben zur Erarbeitung des Verfahrens

1.1 Beginn und Ende der Bearbeitung

Die Vorlage zu dieser Norm wurde im Arbeitskreis „Spektraler Absorptionskoeffizient“ des NAW 1 3 in der Zeit vom September 2002 bis September 2004 erarbeitet. Im Oktober 2004 wurde vom Bayerischen Landesamt für Wasserwirtschaft ein Ringversuch organisiert. Die statistische Auswertung der Daten gemäß DIN 38402-42 wurde von Frau Dipl.-Ing. G. Donnevert durchgeführt. Die Entfassung des Normentwurfes wurde im Dezember als abgestimmtes Manuskript zum Norm-Entwurf vom NAW 1 3 (N0342\_DIN\_38404-3\_UV-Strahlung) verabschiedet..

1.2 Obmann des Arbeitskreises

Herr Professor Dr. H. Matschiner

1.3 Liste der Arbeitskreismitglieder

Dr. U. Borchers

Dr. A. Brockmann

Dipl.-Ing. W. Hammelehle

Dr. K. Nick

2. Anwendungsbereich

2.1 Von der Norm erfasste Parameter

Das Verfahren ist nur für die Bestimmung der Absorption von organischen Verbindungen im Bereich der UV-Strahlung (bei 254 nm) geeignet.

2.2 Arbeitsbereich

Das Verfahren ist geeignet für die summarische Bestimmung von gelösten organischen Wasserinhaltsstoffen.

In Vorversuchen wurde von den Mitgliedern des Arbeitskreises verschiedene Grund-, Roh-, Trink-, Oberflächen- und Abwässer mit unterschiedlicher Zusammensetzung geprüft und Beziehungen zwischen CSB, TOC und dem SAK ermittelt.

Im Validierungsringversuch wurde ein neben einer Standardlösung ein Trink-, und ein Oberflächenwasser geprüft.

3. Grundlagen des Verfahrens

Nach dem Gesetz von Lambert, Beer und Bouguer sind die dekadischen Absorptionskoeffizienten, den Konzentrationen des gelösten Stoffes proportional. Der dekadische spektrale Absorptionskoeffizient (auch spektraler dekadischer Extinktionskoeffizient oder Extinktionsmodul genannt), ist der Quotient aus dem dekadischen Absorptionsmaß (Extinktion E) und der Schichtdicke d. (s. Abschnitt 4 der Norm).

#### 4. Störungen

Zu den Störungen des Verfahrens siehe Abschnitt 5 der Norm.

Nach den Erfahrungen bei der Durchführung des Validierungsversuchs ist die Membranfiltration zur Entfernung von partikulären Wasserinhaltsstoffen die Methode der Wahl. Es wird empfohlen die Membranfilter mehrmals mit Reinstwasser (= optisch reines Wasser) zu spülen, um nachweislich keine messbaren Anteile an organischen Verunreinigungen in die Probe zu verschleppen.

#### 5. Reagenzien, Geräte

##### 5.1 Blindwerte

Die Blindwerte sollen bei  $< 0,005$  Extinktionseinheiten liegen.

##### 5.2 Anforderungen an die Reinheit von Reagenzien

Über die im Abschnitt 7.1 der Norm beschriebenen bestehen keine speziellen Anforderungen an die Reinheit der Reagenzien. Die Erfahrungen zeigen, dass die Durchführung des Filtrations-schrittes bei der Herstellung von optisch reinem Wasser aus Reinstwasseranlagen keine Verbesserungen bringen. Bei einwandfrei funktionierenden Reinstwasseranlagen kann dieser "Aufbereitungsschritt" entfallen.

##### 5.3 Verfügbarkeit von Reagenzien, Standard- und Referenzmaterialien

Keine Angaben

##### 5.4 Haltbarkeit von Reagenzien

Entfällt für diese Norm

##### 5.5 Geräte

Photometer oder Spektralphotometer für kontinuierliche oder diskontinuierliche Messungen, geeignet für den Messbereich von etwa 200 nm bis 750 nm oder

Filterphotometer für kontinuierliche oder diskontinuierliche Messungen, mit Spektrallinien-Filter mit einer Bandbreite von 10 nm, geeignet für Messungen bei 254 nm und 550 nm.

Küvetten geeigneter Schichtdicke, z. B. 1 cm und 5 cm, aus Quarzglas

##### 5.6 Arbeitssicherheit und Umweltschutz

Keine Angaben

#### 6. Probenahme und Probenvorbehandlung

##### 6.1 Probenahme

Zur Probenahme siehe die Verweisungen im Abschnitt 9.1 der Norm

##### 6.2 Probenvorbehandlung

Zur Probenahme siehe die Verweisungen im Abschnitt 9.2 der Norm

7. Durchführung  
7.1 Probenvorbereitung  
entfällt

7.2 Probenmessung

Bei hohen Genauigkeitserfordernissen sollte die Nullmessung 5 mal im Abstand von jeweils etwa 10 Sekunden wiederholen. Ein Anstieg im Bereich der Messwellenlängen über + 0,005 Extinktionseinheiten weist auf eine Verschmutzung der Küvette bzw. Rücklösung von anhaftenden Substanzen hin. Eine aussagekräftige Messung ist erst nach Erreichen eines stabilen Null-Signals möglich.

8. Ermittlung von Verfahrenskenndaten

Siehe auch Anlage "**Ringversuch zu DIN 38404-C3 Spektraler Absorptionskoeffizient**"

Ergebnisbeispiel für Standardlösungen Kaliumhydrogenphthalat (KHP)

Alle Messungen wurden mit einem Spektralphotometer, Spaltbreite 2 nm, mit 1-cm-Quarzküvetten durchgeführt.

KHP-CSB mg/l	$\alpha_{(254\text{ nm})}$ Messung I 1/m	$\alpha_{(254\text{ nm})}$ Messung II 1/m	$\alpha_{(254\text{ nm})}$ Mittelwert 1/m
5	3,3	3,2	3,3
10	6,6	6,6	6,6
20	13,3	13,4	13,4
40	26,9	26,9	26,9
100	67,2	67,2	67,2
200	133,2	133,4	133,3
400	255,9	255,6	255,8

9. Untersuchungen zur Richtigkeit

9.1 Referenzmaterial

Für den Validierungsringversuch standen keine Referenzmaterialien zur Verfügung

9.2 Aufstockverfahren

Grund-, Trink und Oberflächenwasser wurden im Rahmen des Validierungsringversuchs mit Ligninsulfonsäure (Calciumsalz) aufgestockt

9.3 Wiederfindungsraten

Siehe Anlage "**Ringversuch zu DIN 38404-C3 Spektraler Absorptionskoeffizient**"

9.4 Vergleich mit Ergebnissen anderer Analysenverfahren

Entfällt für diese Norm

## 10. Untersuchungen zur Präzision

### 10.1 Art der verwendeten Proben

Untersuchungen zur Wiederholpräzision der Daten wurden beim Validierungsringversuch erhalten. Die untersuchten Probenmatrices waren in dem Rahmen eine Ligninsulfonsäure-Lösung, ein Trink-, und ein Oberflächenwasser.

### 10.2 Statistische Auswertung

Untersuchungen zur Wiederholpräzision der Daten wurden systematisch im Wesentlichen beim Validierungsringversuch erhalten. In dem Rahmen sei auf die Ergebnisse der statistischen Auswertung im Protokoll des Ringversuches hingewiesen.

## 11. Robustheit

Im Rahmen der Entwicklung des Verfahrens sind keine speziellen Untersuchungen zur Robustheit durchgeführt worden.

## 12. Verfahrenskenndaten aus Ringversuchen

### 12.1 Rahmendaten zu den Ringversuchen

Im Oktober 2004 wurde für die Validierung der Norm ein Ringversuch durchgeführt. Der Ringversuch wurde vom Bayer. Landesamt für Wasserwirtschaft organisiert.

Für den Ringversuch hatten sich 23 Labors der Bayer. Wasserwirtschaftsverwaltung und 8 externe Labors angemeldet. Von allen 31 Teilnehmern wurden Ergebnisse abgegeben, die jedoch in einigen Fällen wegen Unzulänglichkeiten bei der Richtigkeit des mitgelieferten Kontrolllösung nicht in die statistische Auswertung eingingen. (siehe **Anlage "Ringversuch zu DIN 38404-C3 Spektraler Absorptionskoeffizient"**).

Die statistische Auswertung der Daten gemäß DIN 38402-42 wurde von Fr. DONNEVERT von der FACHHOCHSCHULE GIESSEN-FRIEDBERG vorgenommen. Bei dem Ringversuch wurden insgesamt gute Ergebnisse erzielt. Weitere Erläuterungen zum Ringversuch sowie eine Tabelle mit den Kenndaten sind aus der Anlage **"Ringversuch zu DIN 38404-C3 Spektraler Absorptionskoeffizient"** zu entnehmen.

### 12.2 Analytierte Parameter

Mit dem Verfahren wird der Spektrale Absorptionskoeffizient bei 254 nm bestimmt.

### 12.3 Verwendete Referenzmaterialien

Im Ringversuch wurden der Qualifizierungsstandard und die Kontrolllösungen mit Ligninsulfonsäure (Calciumsalz; Lieferant: Fa. Roth Best.Nr.: 8208) aufgestockt. Die Stammlösung wurde mit 0,4 g Ligninsulfonsäure in 200 ml Deionat hergestellt.

### 12.4 Untersuchte Matrices

- |                                   |         |                             |
|-----------------------------------|---------|-----------------------------|
| • Qualifizierungsstandard         | Probe 1 | (Deionat)                   |
| • Standardlösung (Kontrolllösung) | Probe 2 | (Deionat)                   |
| • Trinkwasser                     | Probe 3 | (Trinkwasser Stadt München) |
| • Oberflächenwasser               | Probe 4 | (Teichanlage LfW)           |

### 12.5 Untersuchte Konzentrationsniveaus

Die im Ringversuch untersuchten Konzentrationsniveaus sind der nachfolgenden Aufstellung zu entnehmen.

Probe	Matrix	Mittelwert [ $\text{m}^{-1}$ ]
1	Qualifizierungsstandard	2,60
2	Standard (Kontrolllösung)	1,16
3	Trinkwasser	0,68
4	Oberflächenwasser	15,65

### 12.6 Ausreißerquote

Vor der statistischen Auswertung wurden besondere Ausschlussgrenzen angewandt. Die Ausschlusskriterien für die Mindest-Richtigkeit wurde auf +/- 15% vom Gesamt-Mittelwert gesetzt. Zusätzlich wurde eine Mindestpräzision von 20% (1s) gefordert. (siehe Anlage "**Ringversuch zu DIN 38404-C3 Spektraler Absorptionskoeffizient**").

### 12.7 Wiederholvariationskoeffizient

Siehe Anlage "**Ringversuch zu DIN 38404-C3 Spektraler Absorptionskoeffizient**".

### 12.8 Vergleichsvariationskoeffizient

Siehe Anlage "**Ringversuch zu DIN 38404-C3 Spektraler Absorptionskoeffizient**".

## 13. Auswertung

### 13.1 Identifizierungskriterium

Im Falle dieser Norm ist das Identifizierungskriterium die Wellenlänge 254 nm

### 13.2 Berechnung und Angabe des Ergebnisses

Die Auswertung erfolgt gemäß Norm (Abschnitt 11.1)

### Ringversuch zu DIN 38404-C3 Spektraler Absorptionskoeffizient, Verfahrenskenndaten ohne Eliminierung von Ausreißern Typ 3

(Messergebnisse in 1/m)

Probe	Matrix	$l$	$n$	$n_{AP}$ in %	$\bar{x}$	$x_{soll}$	$\eta$	$s_R$	$CV_R$ in %	$s_r$	$CV_r$ in %
1	Standardlösung	24	96	0,0	2,60	(2,44)	(106,6)	0,218	8,4	0,092	3,5
2	Standardlösung	24	96	0,0	1,16	(0,88)	(131,6)	0,307	26,5	0,103	8,9
3	Grundwasser	24	95	0,0	0,68	-	-	0,145	21,5	0,036	5,4
4	Oberflächenwasser	24	96	0,0	15,65	-	-	0,475	3,0	0,180	1,2

- $l$  Anzahl der Laboratorien nach Ausreißereliminierung
- $n$  Anzahl der Analyseergebnisse nach Ausreißereliminierung
- $n_{AP}$  Ausreißeranteil in Prozent
- $\bar{x}$  Sollwert
- $X$  Gesamtmittelwert aller ausreißerfreien Analysenwerte im Ringversuch
- $\eta$  Wiederfindungsrate in %
- $s_R$  Vergleichsstandardabweichung
- $CV_R$  Vergleichsvariationskoeffizient in %
- $s_r$  Wiederholstandardabweichung
- $CV_r$  Wiederholvariationskoeffizient in %

### Ringversuch zu DIN 38404-C3 Spektraler Absorptionskoeffizient, Verfahrenskenndaten mit Eliminierung von Ausreißern Typ 3

(Messergebnisse in 1/m)

Probe	Matrix	$l$	$n$	$n_{AP}$ in %	$\bar{x}$	$x_{soll}$	$\eta$	$s_R$	$CV_R$ in %	$s_r$	$CV_r$ in %
1	Standardlösung	17	68	29,2 <sup>1</sup>	2,56	(2,44)	(105,0)	0,184	7,2	0,015	0,6
2	Standardlösung	19	79	20,8 <sup>2</sup>	1,13	(0,88)	(128,4)	0,264	23,4	0,019	1,7
3	Grundwasser	24	95	0,0	0,68	-	-	0,145	21,5	0,036	5,4
4	Oberflächenwasser	21	84	12,5 <sup>3</sup>	15,66	-	-	0,433	2,8	0,088	0,56

- $l$  Anzahl der Laboratorien nach Ausreißereliminierung
- $n$  Anzahl der Analyseergebnisse nach Ausreißereliminierung
- $n_{AP}$  Ausreißeranteil in Prozent
- $x_{soll}$  Sollwert
- $\bar{x}$  Gesamtmittelwert aller ausreißerfreien Analysenwerte im Ringversuch
- $\eta$  Wiederfindungsrate in %
- $s_R$  Vergleichsstandardabweichung
- $CV_R$  Vergleichskoeffizient in %
- $s_r$  Wiederholstandardabweichung
- $CV_r$  Wiederholvariationskoeffizient in %

<sup>1</sup> Ausreißer Typ 3: Labors 5, 8, 9, 11, 18, 21 und 27

<sup>2</sup> Ausreißer Typ 3: Labors 5, 8, 9, 11 und 27

<sup>3</sup> Ausreißer Typ 3: Labors 9, 27 und 29