

**Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und  
Schlammuntersuchung — Anionen (Gruppe D) — Teil 27:  
Bestimmung von Sulfid durch Gasextraktion (D 27)**

**DIN 38405-27, Ausgabe Oktober 2017**

**Basisvalidierung genormter Verfahren zur Wasser-, Abwasser- und  
Schlammuntersuchung**

**Validierungsdokument**

**20.02.2019**

**Nach DEV A0-2 Verfahrensentwicklung, Validierung und Qualitätssicherung in der  
Routine.**

**DEV – 59. Lieferung 2004**

## Inhalt

1	Allgemeine Angaben zur Erarbeitung des Verfahrens .....	5
1.1	Beginn und Ende der Bearbeitung.....	5
1.2	Obmann und stellvertretender Obmann.....	5
1.3	Liste der Arbeitskreismitglieder.....	5
2	Anwendungsbereich.....	6
2.1	Erfasste Parameter .....	6
2.2	Arbeitsbereich .....	7
2.2.1	Geprüfte Matrices.....	7
2.2.2	Geprüfter kalibrierter Konzentrationsbereich .....	8
2.2.3	Erweiterungsmöglichkeiten des Verfahrens.....	8
3	Grundlagen des Verfahrens .....	10
4	Störungen.....	11
4.1	Allgemeines.....	11
4.2	Photometrische Bestimmung.....	11
4.3	Elektrochemische Bestimmung .....	12
5	Reagenzien und Geräte .....	14
5.1	Blindwerte .....	14
5.2	Anforderungen an die Reinheit.....	16
5.3	Verfügbarkeit der Reagenzien .....	18
5.4	Haltbarkeiten .....	18
5.5	Testorganismen .....	19
5.6	Trennphasen für die Chromatographie.....	19
5.7	Geräte.....	19
5.7.1	Ausblasapparatur .....	19
5.7.2	Messgerät .....	20
5.8	Arbeitssicherheit und Umweltschutz.....	20
6	Probenahme und Probenvorbehandlung .....	20
6.1	Probenahme.....	20
6.2	Probenstabilität/Probenlagerung .....	23
6.3	Arbeitssicherheit und Umweltschutz .....	24
7	Durchführung .....	24
7.1	Probenvorbehandlung .....	24
7.2	Probenmessung.....	24
8	Ermittlung der Verfahrenskenndaten .....	26
8.1	Varianzhomogenität .....	26

8.2	Linearitätsprüfung .....	26
8.3	Art der Kalibrierung .....	27
8.4	Kalibriersubstanzen.....	28
8.4.1	Sulfid-Stammlösung aus Natriumsulfid.....	28
8.4.2	Sulfid-Standardlösung aus Natriumsulfid.....	28
8.4.3	Sulfid-Stammlösung aus Thioacetamid .....	29
8.4.4	Sulfid-Standardlösung aus Thioacetamid .....	29
8.5	Kalibrierdaten und –funktion.....	29
8.6	Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen.....	33
8.7	Rekalibrierung.....	34
9	Untersuchungen zur Richtigkeit.....	34
9.1	Referenzmaterialien .....	34
9.2	Aufstockungsverfahren.....	35
9.3	Wiederfindungsrate .....	37
9.4	Vergleich mit Ergebnissen anderer Analysenverfahren .....	38
10	Untersuchungen zur Präzision.....	41
10.1	Art der verwendeten Proben.....	41
10.2	Statistische Auswertung .....	41
11	Robustheit.....	43
12	Verfahrenskenndaten aus Ringversuchen.....	44
12.1	Rahmendaten.....	44
12.2	Analysierte Parameter.....	45
12.3	Verwendete Referenzmaterialien und Probenvorbereitung.....	45
12.3.1	Erster Ringversuch:.....	45
12.3.2	Zweiter Ringversuch.....	47
12.4	Untersuchte Matrices .....	49
12.5	Untersuchte Konzentrationsniveaus .....	50
12.6	Ergebnisse .....	50
12.6.1	Erster Ringversuch.....	50
12.6.2	Zweiter Ringversuch.....	54
12.7	Verfahrenskenndaten aus dem Ringversuch.....	55
12.7.1	Kommunales Abwasser.....	56
12.7.2	Trinkwasser.....	59
12.7.3	Industrielles Abwasser .....	61
12.8	Vergleich der Ergebnisse verschiedener Verfahrensvarianten .....	63
12.8.1	Vergleich der direkten photometrischen Bestimmung mit der Gasextraktion ...	63

12.8.2	Vergleich von Standards im Verfahren 1 (pH = 4) und Verfahren 2 (pH = 1) ...	64
12.8.3	Vergleich von Realproben im Verfahren 1 (pH = 4) und Verfahren 2 (pH = 1) .	64
12.8.4	Gleichwertigkeit der photometrischen und elektrochemischen Bestimmung ....	65
13	Messunsicherheit .....	71
13.1	Art der Ermittlung .....	71
13.2	Beispielsergebnisse .....	71
14	Auswertung .....	72
14.1	Identifikationskriterien.....	72
14.2	Berechnung und Angabe des Ergebnisses.....	72
14.2.1	Auswertung der elektrochemischen Bestimmung .....	72
14.2.2	Auswertung der photometrischen Bestimmung .....	73
14.3	Angabe des Ergebnisses.....	73
15	Literatur.....	74
Anhang 1:	Teilnehmer an den beiden Ringversuchen .....	75

## 1 Allgemeine Angaben zur Erarbeitung des Verfahrens

### 1.1 Beginn und Ende der Bearbeitung

Die Norm wurde im Auftrag des NA 119-01-03 AA „Wasseruntersuchung“ seit dem 27.10.2014 durch den NA 119-01-03-01-26 AK „Leicht freisetzbare Sulfid“ bearbeitet.

Der Arbeitskreis überarbeitete die Normen DIN 38405-27 (1992) und DIN 38405-26 (1989) und fasste sie in einer Norm zusammen.

Die endgültige Vorlage mit den Änderungen aus den Einsprüchen wurde zur Sitzung des NA 119-01-03 am 06./07.07.2017 zur weiteren Beschluss-Fassung eingereicht.

Im Oktober 2016 wurde ein Ringversuch mit 26 Teilnehmern durchgeführt. Ein zweiter Ringversuch wurde im April 2017 auf der Basis der Erfahrungen aus dem ersten Ringversuch mit 27 Teilnehmern durchgeführt.

### 1.2 Obmann und stellvertretender Obmann

#### Obfrau:

Dr. Dorit Wilke  
ECH Elektrochemie Halle GmbH  
Otto-Eißfeldt-Str. 8  
06120 Halle

#### Stellvertr. Obmann:

Dr. Klaus Krüger  
GMBU e. V.  
Erich-Neuß-Weg 5  
06120 Halle

### 1.3 Liste der Arbeitskreismitglieder

DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW) Burggrafenstr. 6 10787 Berlin	DIN-Bearbeiter
Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen Gartenstr. 27 45699 Herten	Mitarbeit
ECH Elektrochemie Halle GmbH Otto-Eißfeldt-Str. 8 06120 Halle	Mitarbeit
behr-Labor-Technik GmbH Spangerstr. 8 40599 Düsseldorf	Mitarbeit

Analysen-Service GmbH Landsteinerstraße 5 04103 Leipzig	Mitarbeit
Energie- und Umweltberatung Neuer Markt 14 38895 Blankenburg	Mitarbeit
Hallesche Wasser- und Stadtwirtschaft GmbH Zum Teich 6 06120 Halle	ständiger Gast
SGS INSTITUT FRESENIUS GmbH Am Technologiepark 10 45699 Herten	ständiger Gast
Umweltbundesamt (UBA) Schichauweg 58 12307 Berlin	Mitarbeit

## 2 Anwendungsbereich

### 2.1 Erfasste Parameter

Das Normverfahren beschreibt die Methode zur Bestimmung des sulfidischen Schwefels in Wasser und Abwasser. Dieser liegt je nach pH-Wert in den Formen  $H_2S$ ,  $HS^-$  und  $S^{2-}$  vor. Das Messprinzip beruht auf der Gasextraktion aller sulfidischen Formen nach Umwandlung in die gasförmige  $H_2S$ -Form. Einflüsse durch die Probenmatrix werden dadurch vermieden.

Das Normverfahren hat folgende Struktur:

Verfahren DIN 38405 D27-1	Verfahren DIN 38405 D27-2	Anhang B
Leicht freisetzbares Sulfid	Mit Säure freisetzbares Sulfid	Gelöstes Sulfid
		Filtration

Das Verfahren 1 legt ein Verfahren zur Bestimmung der bei pH-Wert 4 leicht freisetzbaren Sulfide in Wasser und Abwasser fest. Gelöstes Sulfid wird vollständig, ungelöste Sulfide werden je nach Löslichkeit und Alterungszustand ganz oder teilweise erfasst, wie z. B. die Sulfide des Zinks, Eisens, Mangans. Manche Sulfide werden praktisch nicht erfasst, wie z. B. Kupfer- und Quecksilbersulfid. Unter den Bedingungen des Verfahrens können schwefelorganische Verbindungen mehr oder weniger unter Bildung von Dihydrogensulfid zersetzt und so miterfasst werden. Leichtflüchtige Mercaptane werden in vernachlässigbarem Anteil (< 1 %), höhersiedende Mercaptane werden nicht erfasst.

Das Verfahren 2 legt ein Verfahren zur Bestimmung der mit starken Säuren freisetzbaren Sulfide in Wasser und Abwasser fest. Dieses Verfahren erfasst ungelöste Sulfide in höherem Maße als Verfahren 1, es ist deshalb für die Analyse schwermetallhaltiger Proben anzuwenden, wenn partikelgebundene Sulfide möglichst miterfasst werden sollen. Manche

Sulfide werden praktisch nicht erfasst, wie z. B. Quecksilbersulfid, andere abhängig vom Metall und Alterungszustand des Niederschlags.

Zu den sich zusätzlich lösenden und damit messbaren Metallsulfiden zählen CoS, NiS, MnS, FeS (< pH 2,8). Nicht erfasst werden können grundsätzlich: HgS, CuS, PbS, CdS, AgS, SnS, SnS<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

Sofern partikelgebundene Sulfide nicht miterfasst werden sollen, muss die Probe entsprechend der Hinweise im Anhang B (informativ): Bestimmung der gelösten Sulfide in Wasser und Abwasser filtriert werden.

Die Filtration, wie sie in der DIN 38405-26, Ausgabe April 1989 beschrieben ist, wurde im informativen Anhang, nicht im Hauptteil, aufgenommen, da sie nach Meinung des Arbeitskreises

1. Nur noch wenige praktische Anwender hat,
2. die Filtration der leicht oxidierbaren Sulfide vor Ort schwierig unter Luftabschluss durchzuführen ist (Spritzenvorsatzfilter, Druckfiltrationsgeräte mit Stickstoff)
3. in der Abwasserverordnung seit 2014 nicht mehr enthalten ist
4. der Ringversuch schwer durchzuführen ist (50 Liter vom Versender vor Ort filtrieren oder alle Teilnehmer reisen zur selben Quelle mit ihren eigenen Filtrationsgeräten).

So wurde 1989 wegen der Nichtrealisierbarkeit von allen 7 Ringversuchsteilnehmern eine aufbereitete Probe (partikelfrei) in einem einzigen Labor mit einer einzigen Bezugskurve gemessen (unrealistischer Vergleichsvariationskoeffizient von 1,8 %, da dieser nur an einem einzigen Standort und mit einem einzigen Photometer ermittelt wurde).

Der Vorschlag, die Filtration in den informativen Anhang zu verlegen, wurde im Vorfeld der Bund-Länder AG zur Bewertung vorgestellt. Es wurden keine negativen Meinungen geäußert.

## 2.2 Arbeitsbereich

Diese Normvorschrift legt drei Verfahren zur Bestimmung des Sulfid-Schwefels in Wasser und Abwasser ab Massenkonzentrationen von 0,04 mg/l fest. Bei Verwendung des photometrischen Verfahrens bei Sulfidgehalten von > 1,5 mg/l erfolgt eine Verdünnung der Probe.

Mit dem elektrochemischen Verfahren können weitaus höhere Konzentrationen ohne Verdünnung gemessen werden (bis 500 mg/l).

Durch Verringerung des Wasserprobenvolumens können mit beiden Bestimmungsmethoden höhere Massenkonzentrationen bestimmt werden.

### 2.2.1 Geprüfte Matrices

Die Verfahren sind anwendbar für:

- Kommunale Abwässer
- Grundwässer
- Trinkwasser
- Mineralbrunnen
- Deponiesickerwässer
- Industriebabwässer
- Fettabscheiderwasser

Im Rahmen der Verfahrensentwicklung wurde die Anwendung der Methode durch arbeitskreisinterne Vergleichsmessungen sowie durch Ringversuche für folgende Matrices geprüft:

- Oberflächenwasser
- Trinkwasser
- Abwässer, kommunaler Herkunft, verschiedener Städte
- Abwässer, industrieller Herkunft (Raffinerie, Entsorger, Lebensmittelbetrieb, Textilhersteller)

### 2.2.2 Geprüfter kalibrierter Konzentrationsbereich

Der photometrisch linear erfassbare Messbereich ist entsprechend dem Lambert-Beer'schen Gesetz stark eingeschränkt. Er liegt zwischen 0,04 mg/l bis 1,5 mg/l. In einer einzigen Kalibrierung lässt sich der Bereich von 0,02 mg/l bis 0,07 mg/l linear darstellen. Für höhere erwartete Konzentrationen werden eigene Kalibrierabschnitte notwendig. Dies ist in Interviews mit Laboren, die die 25 Jahre alte Norm D27 anwenden, ermittelt worden.

Proben mit Konzentrationen, welche oberhalb der Kalibrierung liegen, müssen verdünnt werden. Dieser Vorgang erhöht die Fehlerwahrscheinlichkeit und Verluste durch Oxidation.

Das elektrochemische Bestimmungsverfahren ist über einen weiten Messbereich linear (0,04 mg/l bis > 500 mg/l). Dadurch entfallen für die meisten Probenarten Verdünnungsschritte.

In vielen Bundesländern ist in den Vorschriften ein Grenzwert von 0,1 mg/l Sulfid für Indirekteinleiter festgeschrieben. Dieser Grenzwert kann mit allen Verfahrensvarianten dieser Norm sicher erfasst werden. Dies konnte auch im Validierungsringversuch an einer mit dieser Konzentration dotierten Abwasserprobe bestätigt werden.

### 2.2.3 Erweiterungsmöglichkeiten des Verfahrens

Das Verfahren ist durch die Abtrennung des Analyten von der Probenmatrix mittels Gasextraktion für eine Vielzahl von Proben anwendbar, die über den Bereich der Wasser- und Abwasseraufbereitung hinausgehen.

So können partikelhaltige Proben, wie Gülle oder Schlämme, die vorher extrahiert werden, ohne Filtration gemessen werden.

Die Anwendbarkeit auf Mineralwässer und Grundwässer ist gegeben.

Auch Oberflächenwässer (Teiche, Flüsse, Zisternen) sind ohne Einschränkung messbar.

Intensiv im Arbeitskreis geprüft und als sicher anwendbar ist das Verfahren für die Bestimmung von Deponiesickerwässern mit Gehalten bis 150 mg/l anzusehen. Allerdings sind die Bestimmungen nur mit dem elektrochemischen Bestimmungsverfahren durchführbar. Der hohe Carbonatanteil führt beim Ansäuern zu einer leichten Schaumbildung, die das elektrochemische Verfahren nicht behindert (Abbildung 1).

Die elektrochemische Bestimmungsmethode ist robust in Bezug auf die dosierte Sulfidmasse. Dies wurde ebenfalls anhand der Sickerwasserproben nachgewiesen (Abbildung 2).

<b>Analysen Service GmbH</b> Umwelt- und Öllabor Leipzig  Arno Nitzsche Str. 35 04277 Leipzig	<b>Messprotokoll</b>	
---	----------------------	--

**AK „Leicht freisetzbare Sulfid“**

**Untersuchung Sickerwasser**

- Einfluss der Ausblaslösung (Phosphorsäure/ Phthalatpufferlsg.)

Probe:

- Sickerwasser WEV (Probenahme v. 01.06.2016)  
stab. mit 50 ml Zinkacetat-Lösg. (20 g Zinkacetat-dihydrat/ 1l Wasser)
- die Probe wurde 1: 10 verdünnt und die verd. Lösung stab. mit 20 ml Zinkacetatlösung/l

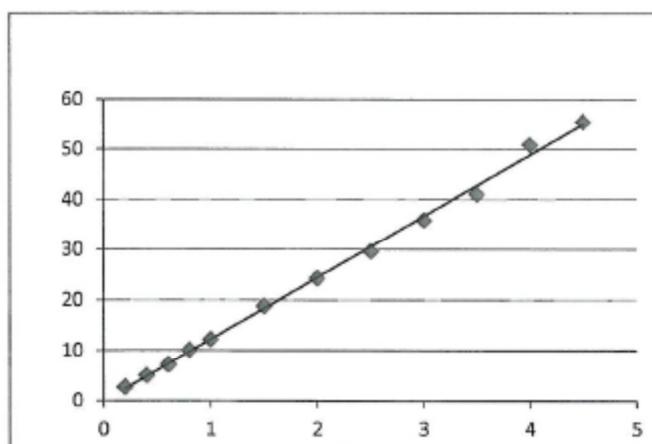
Messung:

- H<sub>2</sub>S-Analysator (ECH)
- Startdrift: 2,0 mV/min
- Heizung: aus
- Entleerzeit: 15 s
- Vorlage (Ausblaslösung):
  - 4%ige Phosphorsäure bzw.
  - Phthalat-Pufferlösung 5:1 Vol/Vol Phthalatlsg./EDTA-Lsg.  
hergestellt aus Phthalat-Pufferlösung (8 g Kaliumhydrogenphthalat/ 92 ml Wasser) und EDTA-Lösung 10 g Ethylendinitrietetraessigsäure/ 94 ml Wasser)

Ergebnisse:

Messung	Messtag	Ausblaslösung	Filtration	injiz. Probevol. [ml]	Ergebnis [µg]	Mittelwert [µg]
1	02.06.2016	H3PO4	unfiltriert	1	13,64	13,73
2	02.06.2016	H3PO4	unfiltriert	1	13,94	
3	02.06.2016	H3PO4	unfiltriert	1	13,6	
1	02.06.2016	Phthalatpuffer	unfiltriert	1	12,4	12,90
2	02.06.2016	Phthalatpuffer	unfiltriert	1	13,38	
3	02.06.2016	Phthalatpuffer	unfiltriert	1	12,92	

Abbildung 1: Beispiel für eine Bestimmung des leicht freisetzbaren Sulfids (Gehalt: 129 mg/l Sulfid) und des mit Säure freisetzbaren Sulfids (Gehalt: 137 mg/l Sulfid) in hochkonzentrierten Deponiesickerwässern (ASL Leipzig)



Einfluss des Probevolumens

injiziertes Probevolumen [ml]	Ergebnis [µg]
0,2	2,71
0,4	5,04
0,6	7,12
0,8	10,05
1	12,23
1,5	18,74
2	24,27
2,5	29,59
3	35,84
3,5	41,09
4	50,87
4,5	55,49

Abbildung 2: Untersuchung des Einflusses des Probenvolumens auf die Sulfidbestimmung in Deponiesickerwasser mittels elektrochemischer Bestimmungsmethode

Die photometrische Bestimmung wird durch den hohen Carbonatanteil in der Art gestört, dass in der basischen Absorptionslösung das  $\text{CO}_2$  wieder angereichert wird und zu Niederschlägen oder Trübungen führt (Abbildung 3).



Abbildung 3: Kristallbildung im Absorptionsgefäß zur photometrischen Bestimmung bei der Analyse von Deponiesickerwasserproben.

### 3 Grundlagen des Verfahrens

In der Wasserprobe enthaltene  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$  und  $\text{H}_2\text{S}$  werden während der Probenahme stabilisiert. Dazu wird die Wasserprobe mit Natronlauge basisch gestellt und die sulfidischen Komponenten als Zinksulfid ausgefällt.

Zur Analyse werden die sulfidischen Komponenten durch Ausblasen aus der Wasserprobe nach Ansäuern und Konvertierung in  $\text{H}_2\text{S}$  abgetrennt. Das  $\text{H}_2\text{S}$ -haltige Gas kann mit zwei Detektions-Verfahren erfasst werden. Dazu wird es entweder direkt in einen amperometrischen Detektor überführt, in welchem es elektrochemisch detektiert wird, oder in einer zinkhaltigen Lösung absorbiert, in die durch Zufügen einer sauren Dimethyl-p-phenylendiamin-Lösung Leukomethylenblau gebildet wird, das durch Zugabe von Eisen(III)-Ionen zu Methylenblau oxidiert und bei 665 nm photometrisch bestimmt wird.

Je nach gewünschter Aussage werden die Proben zum Ausblasen mit Phthalatpuffer auf  $\text{pH} = 4$  angesäuert – leicht freisetzbares Sulfid – oder mit Phosphorsäure auf  $\text{pH} = 1$  angesäuert – mit Säure freisetzbares Sulfid.

Soll nur das gelöste Sulfid bestimmt werden, muss die Probe statt mit Zink-Ionen mit Ascorbinsäure stabilisiert und unter Luftausschluss filtriert werden. Dieser Parameter ist aufgrund der geringen Bedeutung in der Analytik im informativen Anhang beschrieben.

## 4 Störungen

### 4.1 Allgemeines

Die möglichen Störungen hängen vom gewählten Detektionsprinzip ab.

Im Arbeitskreis wurde mit Hilfe der DIN-Geschäftsstelle nach Validierungsdokumenten für die bisherige DIN 38405-26 , Ausgabe 1989 und DIN 38405-27, Ausgabe 1992 gesucht.

Es war das Ziel, die Störkomponenten, die in den Normen für die photometrische Bestimmung aufgelistet sind, zu bewerten. Da keine Unterlagen zu dem Normungsprozess mehr zu finden sind, wurde entschieden, diese Komponenten auf jeden Fall zu übernehmen und gegebenenfalls durch weitere zu ergänzen.

Für die Bestimmung mittels elektrochemischer Detektion sind die Störkomponenten prinzipbedingt teilweise andere. Es wurden im Arbeitskreis entsprechende Untersuchungen durchgeführt, die im Folgenden beschrieben werden.

### 4.2 Photometrische Bestimmung

Folgende Inhaltsstoffe stören das Verfahren ab folgenden Massenkonzentrationen.

Nitrit	> 0,01 mg/l
Ethylmercaptan	> 1 mg/l
Cyanid	> 2 mg/l
Kohlenstoffdisulfid	> 10 mg/l
Iodid	> 20 mg/l
Sulfit	> 700 mg/l
Thiosulfat	> 900 mg/l
Thiocyanat	> 900 mg/l

Der Sulfidanteil von Polysulfiden wird nach diesem Verfahren teilweise erfasst. Organische Schwefelverbindungen können hydrolysieren.

Die aufgelisteten Komponenten sind aus der bisherigen DIN 38405-27 übernommen worden. Die Anmerkung, dass organische Verbindungen zum Teil hydrolysiert werden können, ist ebenfalls bereits in der Vorgänger-Version der Norm enthalten. Dieser Fakt spielt insbesondere bei stark eiweißhaltigen Proben eine Rolle, die im Basischen zur Zersetzung neigen können.

Neu aus den eigenen Untersuchungen im Arbeitskreis sind hinzugefügt worden: Carbonate in hohen Konzentrationen und Nitrit.

Die photometrische Bestimmung wird durch einen hohen Carbonatanteil, wie er in Deponiesickerwässern vorkommt, in der Art gestört, dass in der basischen Absorptionslösung das CO<sub>2</sub> wieder angereichert wird und zu Niederschlägen oder Trübungen führt, die die photometrische Bestimmung stören.

Nitrite kommen in den Abwasserproben selten vor. In den Analysen der großen Labore sind vereinzelt Störungen in der Bildung des Farbreagenzes (Gelbfärbung statt Blaufärbung während der Farbreaktion) beobachtet worden, die auf Nitrit zurückgeführt werden können.

In den Vorversuchen zum Ringversuch ist eine Abwasserprobe eines Entsorgers mit genau diesem Effekt aufgefallen. Die Gesamtanalyse ergab einen Nitritanteil von 5,5 mg/l.

In Abbildung 4 sind die Untersuchungen zum Nitrit-Einfluss dargestellt. In Gegenwart von Nitrit werden bereits ab 0,01 mg/l Nitrit-N Minderbefunde im Sulfidgehalt gemessen.

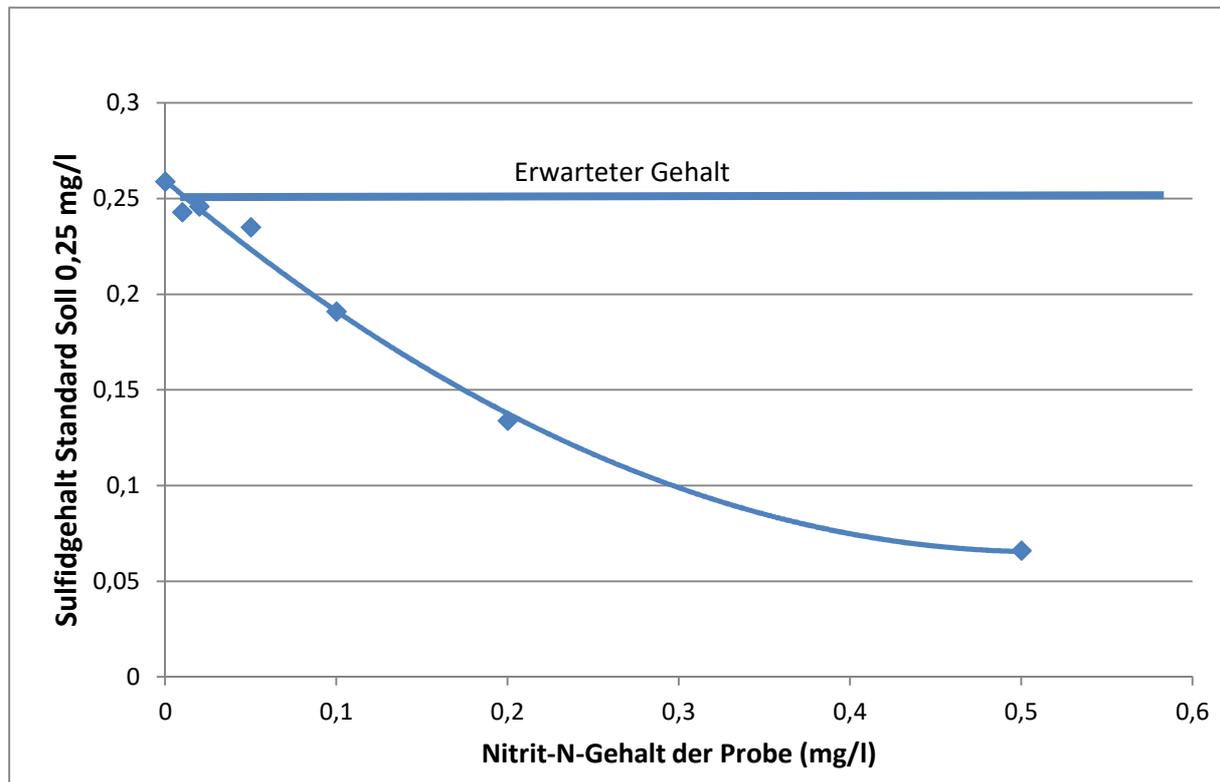


Abbildung 4: Photometrische Sulfidbestimmung nach Verfahren 1 bei Anwesenheit von Nitrit (Standard 0,25 mg/l Sulfid)

Beide Störungen lassen sich durch starkes Verdünnen (z. B. 1:10) minimieren, falls die Sulfidgehalte dies erlauben.

### 4.3 Elektrochemische Bestimmung

Folgende Inhaltsstoffe stören das Verfahren ab folgenden Massenkonzentrationen:

Ethylmercaptan	> 1 mg/l
Kohlenstoffdisulfid	> 10 mg/l
Sulfit	> 10 mg/l
Freies Chlor	> 100 mg/l
Stickoxide	> 100 mg/l
Methanol	> 1000 mg/l

Der Sulfidanteil von Polysulfiden wird nach diesem Verfahren nur unvollständig erfasst und organische Schwefelverbindungen können hydrolysieren.

Störungen ergeben sich aus dem elektrochemischen Messverfahren. Stoffe, die unter den angelegten Spannungen an den Elektroden reagieren, führen zu Überbefunden, Driften oder negativen Signalen.

Die Untersuchungen zum Störeinfluss wurden in mehreren Laboren der Arbeitskreismitglieder durchgeführt.

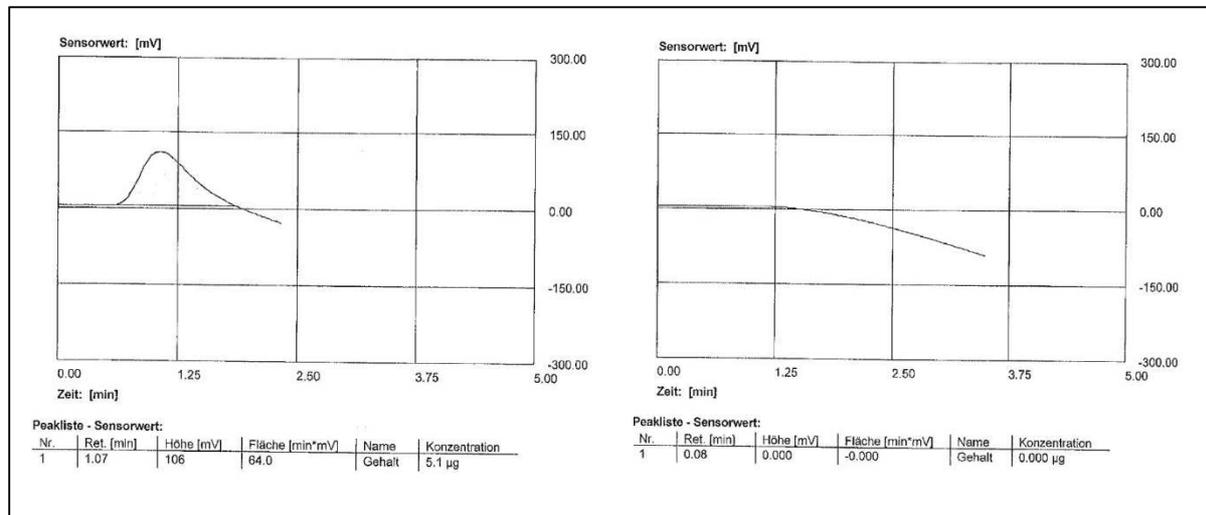
Ethylmercaptan, Kohlenstoffdisulfid und Sulfit führen zu erhöhten Messsignalen.

Nitrit stört die Bestimmung nicht.

Bei Ethylmercaptan werden Signalhöhen von 50 % des H<sub>2</sub>S-Signals bei Anwesenheit von entsprechenden Konzentrationen gemessen. Mercaptane mit höheren Molmassen stören die Bestimmung nicht.

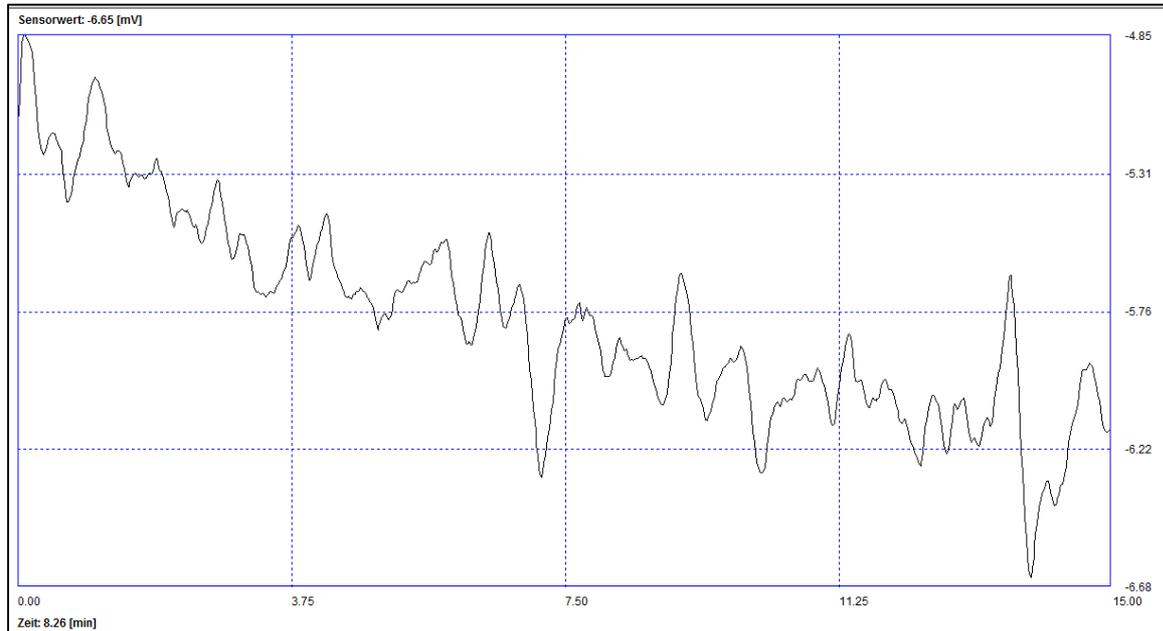
Chlor führt aufgrund der elektrochemischen Reaktion an der Elektrode zu negativen Signalen.

Cyanid stört nicht (Abbildung 5). Die leichte Basisliniendrift bei extremen Konzentrationen von 1000 mg/l Cyanid ist zu vernachlässigen.



**Abbildung 5: Cyanid-Einfluss bei der Sulfidbestimmung – Beispiel: 5 mg/l Sulfid in Anwesenheit von 1000 mg/l Cyanid und reine 1000 mg/l Cyanidlösung**

Methanol führt zu Störungen an der Referenzelektrode, welches zu Drifterscheinungen führt. Bis zu Gehalten von 1 % sind diese Einflüsse unerheblich (Abbildung 6).



**Abbildung 6: Basisliniendrift bei Anwesenheit von 1 % Methanol bei der elektrochemischen Detektion**

Sulfit gibt niedrigere Signale. Bei einer Massenkonzentration von 5 mg/l gibt Sulfit 1/50 des Signals von 5 mg/l Sulfid (Abbildung 7).

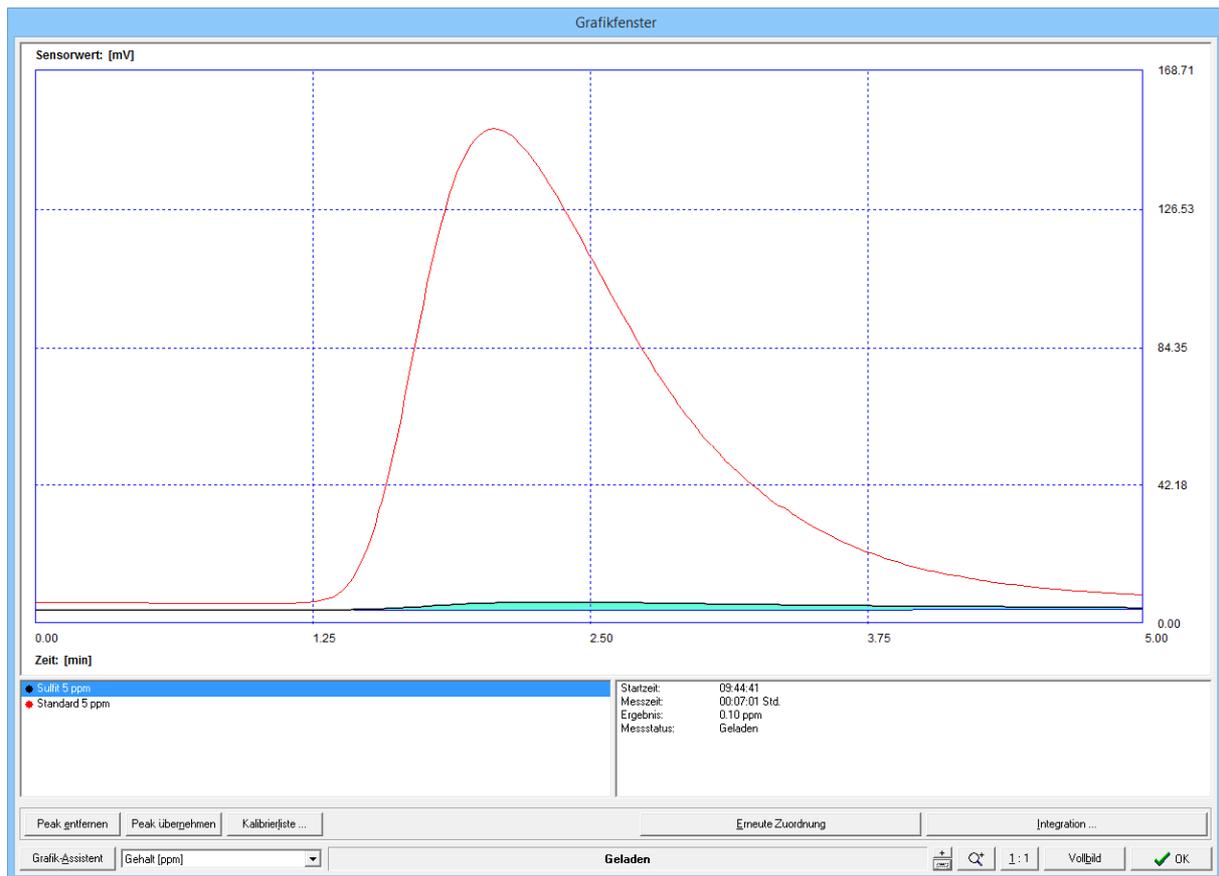
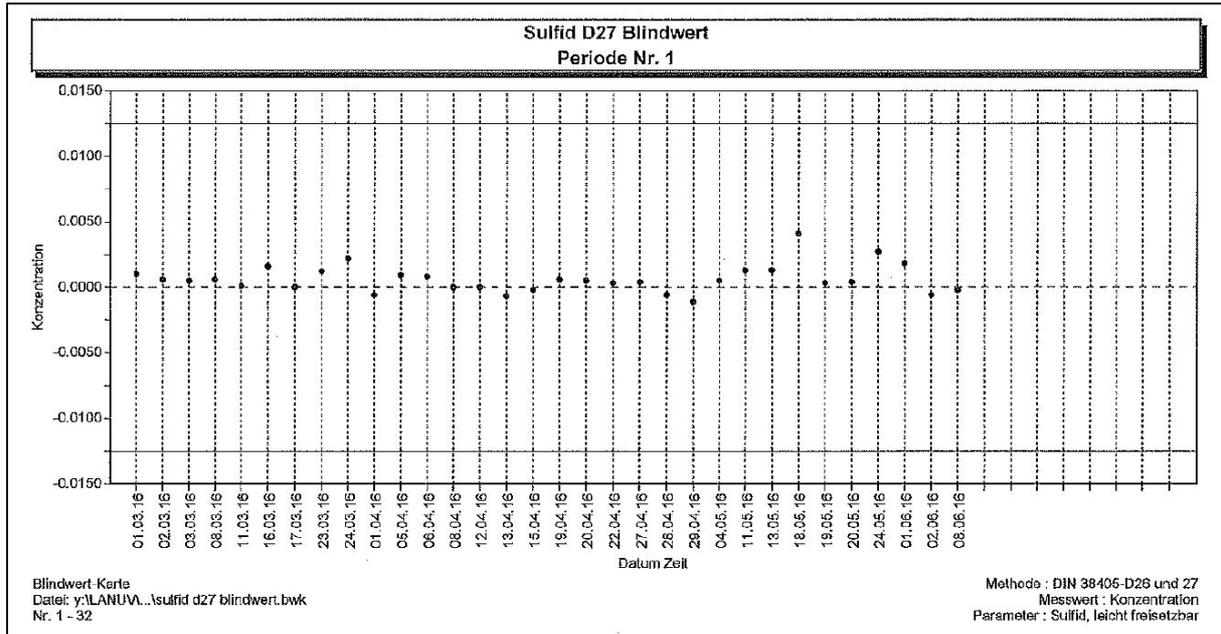


Abbildung 7: Beispielmesskurve für die Querempfindlichkeit auf Sulfid bei der elektrochemischen Detektion. (5 mg/l Sulfid – rote Kurve, 5 mg/l Sulfid – blaue Kurve)

## 5 Reagenzien und Geräte

### 5.1 Blindwerte

Bei beiden Detektionsverfahren - photometrische und elektrochemische Detektion – sind Blindwertmessungen parallel zu den Analysen durchzuführen, bei der anstelle der Wasserprobe das gleiche Volumen Wasser verwendet wird. Der gemessene Wert für die Blindprobe darf von dem berechneten Wert  $A_{S0}$  nicht signifikant abweichen. In Abbildung 8 ist ein Beispiel für eine geführte Blindwert-Karte mit photometrischer Detektion dargestellt.



**Abbildung 8: Beispiel einer Blindwertkarte bei der Bestimmung der Sulfide nach Verfahren 1 mit photometrischer Detektion.**

Die Blindwerte liegen bei max. 0,0050 mg/l.

Da bei dem elektrochemischen Verfahren weniger Chemikalien eingesetzt werden (nur die Ansäuerungslösung Phthalat/EDTA bzw. Phosphorsäure) (Abbildung 9), liegt der Blindwert bei Null.

**Ergebnisübersicht:**

Nr.	Dateiname	Probenbezeichnung	Probenmenge	Ergebnis
24	2016071207	Blindwert mit Phosphorsäure	4.000 ml	0.01 ppm
25	2016071208	Blindwert mit Phosphorsäure	4.000 ml	0.00 ppm
26	2016071209	Blindwert mit Phosphorsäure	4.000 ml	0.00 ppm
27	2016071210	Blindwert mit Phosphorsäure	4.000 ml	0.00 ppm
28	2016071211	Blindwert mit Phosphorsäure	4.000 ml	0.00 ppm
29	2016071212	Blindwert mit Phosphorsäure	4.000 ml	0.00 ppm
30	2016071213	Blindwert mit Phosphorsäure	4.000 ml	0.00 ppm
31	2016071214	Blindwert mit Phosphorsäure	4.000 ml	0.00 ppm
32	2016071215	Blindwert mit Phosphorsäure	4.000 ml	0.00 ppm
33	2016071216	Blindwert mit Phosphorsäure	4.000 ml	0.00 ppm
34	2016071217	Blindwert mit Phosphorsäure	4.000 ml	0.00 ppm

**Ergebnisübersicht:**

Nr.	Dateiname	Probenbezeichnung	Probenmenge	Ergebnis
97	2016071526	Blindwert mit EDTA	4.000 ml	0.00 ppm
98	2016071527	Blindwert mit EDTA	4.000 ml	0.01 ppm
99	2016071528	Blindwert mit EDTA	4.000 ml	0.00 ppm
100	2016071529	Blindwert mit EDTA	4.000 ml	0.00 ppm
101	2016071530	Blindwert mit EDTA	4.000 ml	0.00 ppm
102	2016071531	Blindwert mit EDTA	4.000 ml	0.00 ppm
103	2016071532	Blindwert mit EDTA	4.000 ml	0.00 ppm
104	2016071533	Blindwert mit EDTA	4.000 ml	0.00 ppm
105	2016071534	Blindwert mit EDTA	4.000 ml	0.00 ppm
106	2016071535	Blindwert mit EDTA	4.000 ml	0.01 ppm

**Ausdruck erstellt von:** ..... **Mittwoch, 28. September 2016**

**Abbildung 9: Messreihen für die Blindwertbestimmung mit der elektrochemischen Detektion**

## 5.2 Anforderungen an die Reinheit

Es ist wichtig, dass alle Reagenzien mit dem Reinheitsgrad „zur Analyse“ verwendet werden. Insbesondere die Standards und die Ansäuerungs-lösungen erfordern sehr gute Qualitäten.

In einigen Fällen zeigte die Gasextraktion nach Verfahren 2 mit photometrischer Detektion bei dem Einsatz der Phosphorsäure Minderbefunde. Die eindeutige Ursache konnte nicht ermittelt werden, allerdings wird die Herkunft der analytisch reinen Phosphorsäure bei einigen Anwendern als Ursache gesehen.

An die Reinheit der Thioacetamidlösung zur Standard-Herstellung werden besonders hohe Anforderungen gestellt (> 99 %). Hier ist es wichtig, den Reinheitsgrad der Charge durch ein Analysen-Zertifikat vom Hersteller dokumentiert zu bekommen (Abbildung 10, Abbildung 11) und in der Verwendung zu berücksichtigen.



### Analysenzertifikat

**Artikel 28603.137** Thioacetamid Analytical reagent  
**Charge 14J310015** **Haltbar bis 10/2019**

Parameter	Spezifikation	Resultat
Gehalt	Min. 99,0 %	99,6 %
Schmelzpunkt	110 -> 113 °C	111 °C
Schwermetalle (als Pb)	Max. 10 ppm	Max. 10 ppm
Glührückstand (SO <sub>4</sub> )	Max. 0,05 %	0,02 %
Fe (Eisen)	Max. 5 ppm	4 ppm

Wir bestätigen, dass diese Charge den benannten Spezifikationen entspricht.  
 BDL : Unterhalb der Detektionsgrenze

Wendy Mathues, Leiter laboratory - Haasrode  
 VWR international  
 Dokument gedruckt am 08/2015

Dieses Dokument wurde elektronisch erstellt und ist ohne Unterschrift gültig.

Abbildung 10: Beispiel I für Chargen-Zertifikate des Thioacetamids verschiedener Lieferanten.



### Analysenzertifikat

**1.08170.0050** Thioacetamid zur Analyse ACS, Reag. Ph Eur  
**Charge K46209170**

	Spezifikation	Chargenwerte
Gehalt (argentometrisch)	≥ 99,0 %	99,2 %
Identität (IR-Spektrum)	entspricht	entspricht
Schmelzpunkt	111 - 114 °C	113 °C
Schwermetalle (als Pb)	≤ 0,001 %	≤ 0,001 %
Fe (Eisen)	≤ 0,0005 %	≤ 0,0005 %
Sulfatsache	≤ 0,1 %	≤ 0,1 %

Freigabedatum (TT.MM.JJJJ) 20.11.2014  
 mindestens verwendbar bis (TT.MM.JJJJ) 31.10.2017

Axel Pilgar  
 Verantwortlicher Laborleiter Qualitätskontrolle

Dieses Dokument wurde maschinell erstellt und ist ohne Unterschrift gültig.

Abbildung 11: Beispiel II für Chargen-Zertifikate des Thioacetamids verschiedener Lieferanten.

Im Zuge der Einführung des stabilen Standards aus der Hydrolyse von Thioacetamid wurden in mehreren Labors der Arbeitskreismitglieder Analysen von Stammlösungen, hergestellt aus Thioacetamid verschiedener Lieferanten, durchgeführt (Tabelle 1). Diese bestätigen die Eignung aller bisher kaufbaren Substanzen.

**Tabelle 1: Messungen im Hause ECH zum Vergleich verschiedener Chargen H<sub>2</sub>S-Standards basierend auf Thioacetamid aus unterschiedlichen Laboren ab Februar 2015 (Verfahren 1 mit elektrochemischer Detektion)**

Datum	Konzentration	Bemerkung	Versender	Ergebnis (mg/l)
06.02.15	4,7 mg/l	Aus Stammlösung 04.02.15	LANUV	4,41 4,35 4,40
11.03.15	4,7 mg/l	Aus Stammlösung 04.02.15	LANUV	4,48 4,45 4,49
11.03.15	0,47 mg/l	Aus Stammlösung 04.02.15	LANUV	0,44 0,42 0,43
16.03.15	5,0 mg/l	Aus Stammlösung 27.01.15	ASL	4,77 4,82 4,80
16.03.15	0,50 mg/l	Aus Stammlösung 27.01.15	ASL	0,48 0,49 0,48
11.03.15	5,0 mg/l	Aus Stammlösung 12.02.15	ECH	5,06 5,00 5,03
11.03.15	0,50 mg/l	Aus Stammlösung 12.02.15	ECH	0,49 0,49 0,53
16.03.15	5,0 mg/l	Aus Stammlösung 12.02.15	ECH	4,97 5,01 5,03
16.03.15	0,50 mg/l	Aus Stammlösung 12.02.15	ECH	0,48 0,50 0,50

### 5.3 Verfügbarkeit der Reagenzien

Die Chemikalien dieses Normverfahrens sind bei allen gängigen Chemikalienlieferanten erhältlich.

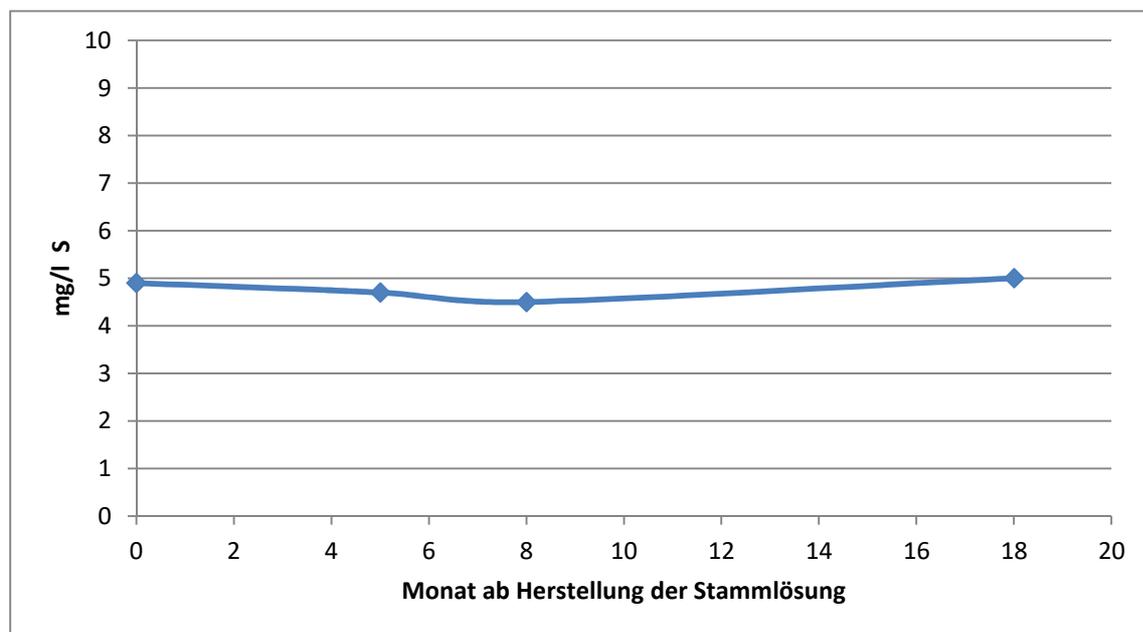
Zertifizierte Thioacetamid-Abfüllungen als Feststoff werden aber nicht von allen Lieferanten angeboten. Es ist ratsam, vorher zu klären, ob ein Zertifikat geliefert werden kann. Die Zertifikate lassen sich nach der Lieferung bei Eingabe der Chargennummer nachträglich online auf den Seiten der Lieferanten abrufen. Fertige stabilisierte Stamm-Lösungen sind in Deutschland nicht erhältlich. Im Ausland sind 4 %ige wässrige Lösungen erhältlich.

### 5.4 Haltbarkeiten

Die Haltbarkeit der Farbreagenzien, Ansäuerungslösungen und Säuren beträgt mindestens ein Jahr.

Die Sulfid-Stammlösung auf der Basis von Natriumsulfid in hochkonzentrierter Lösung mit Zinkfällung des Sulfids ist mindestens drei Tage haltbar.

Die Stammlösung des Sulfid-Standards aus Thioacetamid ist mindestens 6 Monate haltbar. In den Untersuchungen des Arbeitskreises wurden dazu langzeitliche Untersuchungen durchgeführt (Abbildung 12).



**Abbildung 12: Haltbarkeit einer Sulfid-Stammlösung auf der Basis von Thioacetamid über 18 Monate, gemessen mit elektrochemischer Detektion von 5 mg/l-Lösungen, die aus der Stammlösung jeweils frisch hergestellt wurden (Beginn: Juni 2013)**

Die verdünnten Standards, auf Natriumsulfid-Basis oder Thioacetamid-Basis sind immer frisch herzustellen und innerhalb weniger Stunden zu verwenden. Es wird empfohlen, sauerstoffarmes Wasser zu verwenden.

Die Haltbarkeit einer 5 mg/l-Sulfid-Standardlösung auf Thioacetamid-Basis ist in Abbildung 13 gezeigt. Es wurde eine Abnahme von 5 % in 5 Stunden festgestellt.

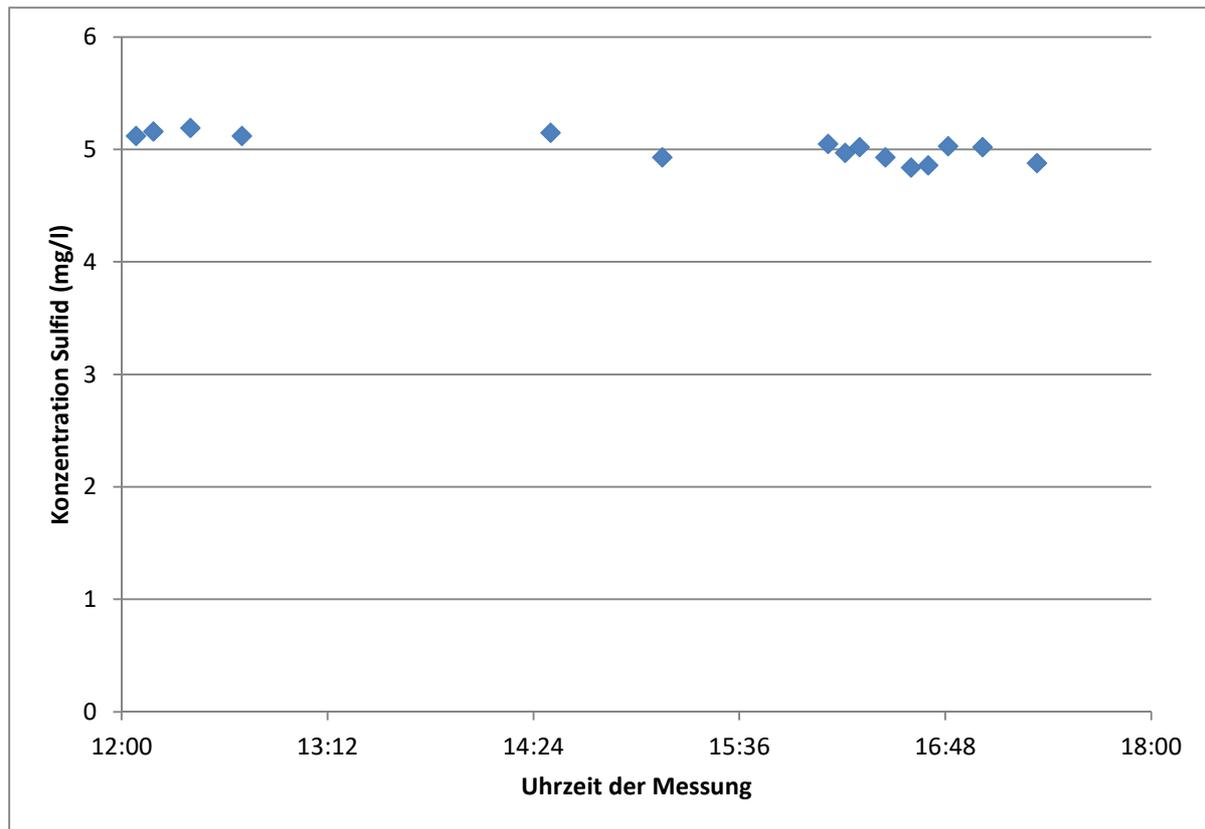


Abbildung 13: Haltbarkeit einer frisch hergestellten 1:100-Verdünnung einer Thioacetamid-Stammlösung (500 mg/l)

## 5.5 Testorganismen

Nicht zutreffend in diesem Verfahren.

## 5.6 Trennphasen für die Chromatographie

Nicht zutreffend in diesem Verfahren.

## 5.7 Geräte

### 5.7.1 Ausblasapparatur

Ausblasapparatur zur Sulfidabtrennung, bestehend aus Reaktionsgefäß mit bis zum Boden reichendem Gaseinleitungsrohr und Gastransfer. Mittels Pumpe wird das Messgas nach Gaswäsche/Gastrocknung in die amperometrische Sensorzelle geleitet, für die elektrochemische Bestimmung.

oder

Ausblasapparatur zur Sulfidabtrennung, bestehend aus Reaktionskolben, Nennvolumen 250 ml, mit seitlichem Schliffaufsatz für Tropftrichter, Nennvolumen 100 ml, und bis zum Kolbenboden reichendem Gaseinleitungsrohr, senkrecht aufgesetztem Kühler oder Steigrohr, und Absorptionsgefäß, für die photometrische Bestimmung.

Ausblasapparaturen für beide Methoden sind am Markt erhältlich, lassen sich aber auch mit eigenen Komponenten aufbauen.

### 5.7.2 Messgerät

- a) mit Sensorzelle (für die elektrochemische Bestimmung)

Messgerät mit Sensorzelle mit amperometrischem Messprinzip, mit dicht schließenden Anschlüssen für den Gastransport zum Sensor, Erfassung des Sensorsignals und Ausgabe des Messergebnisses.

- b) Spektral- oder Filterphotometer, geeignet für Messungen bei 665 nm (für die photometrische Bestimmung)

Messgeräte für beide Methoden sind am Markt erhältlich.

## 5.8 Arbeitssicherheit und Umweltschutz

Der in diesem Verfahren analysierte Stoff Schwefelwasserstoff ( $H_2S$ ) ist sehr giftig. Auch die ionische Form ist, wenn sie nicht in schwer säurelöslichen Fällungen vorliegt, sehr giftig.

Bei diesen Verfahren wird mit ätzenden Lösungen (Säuren und Basen) im Labor. umgegangen. Es werden Glasgefäße und - für das photometrische Verfahren - unter Druck stehende Gase eingesetzt.

Die einschlägigen Unfallverhütungsvorschriften der Berufsgenossenschaften sind zu beachten.

Grundsätzlich sind die sicherheitsrelevanten Gefahren bei Einsatz des elektrochemischen Detektionsverfahrens in den zur Zeit am Markt erhältlichen Analysatoren geringer als bei den Apparaturen zur Gasextraktion, wie sie beim photometrischen Verfahren Anwendung finden (kein Stickstoff-Druckgas, Glasgeräte fest verbaut, wenig Kontakt zu Chemikalien).

Das elektrochemische Detektions-Verfahren verwendet außer geringen Mengen Ansäuerungslösung (Phthalat/EDTA, Phosphorsäure) keine weiteren Chemikalien, so dass im Sinne des Umweltschutzes dieses Verfahren ebenfalls vorteilhaft ist.

## 6 Probenahme und Probenvorbereitung

### 6.1 Probenahme

Zur Probenahme saubere Behälter aus Glas oder Polyethylen einsetzen.

Da die Eignung von Polyethylen-Flaschen im Vergleich zu Glasflaschen zur Probenahme und Versendung in einem internen Ringversuch nachgewiesen wurde (Tabelle 2), wurde die Möglichkeit der Verwendung von Materialien aus PE zur Probenahme im neuen Normverfahren zugelassen.

Bemerkenswert ist bei diesem internen Ringversuch die hohe Übereinstimmung trotz der sehr niedrigen Konzentrationen der Proben.

**Tabelle 2: Interner Ringversuch zur Vergleichbarkeit der Messwerte von versendeten Proben, in PE- bzw. Glasflaschen – photometrisches Bestimmungsverfahren (rot unterlegte Zeilen) und elektrochemisches Bestimmungsverfahren (gelb unterlegte Zeilen) (Juni 2015). –hellgelb unterlegte Zahlen wurden als Ausreißer nicht in die Berechnung einbezogen.**

	Messdatum	Standard 0,2 mg/l Sulfid	Standard 0,2 mg/l Sulfid	Abwasser- probe mg/l Sulfid	Abwasser- probe mg/l Sulfid	Abwasser- probe dotiert mit Standard 0,1 mg/l Sulfid	Abwasser- probe dotiert mit Standard 0,1 mg/l Sulfid
		PE-Flasche	Glas-Flasche	PE-Flasche	Glas-Flasche	PE-Flasche	Glas-Flasche
LANUV Herten	19.06.2015	0,185	0,181	0,17	0,169	0,221	0,226
LANUV Bonn	17.06.2015	0,200	0,206	0,141	0,206	0,195	0,187
SGS Herten	16.06.2015	0,250	0,190	0,174	0,176	0,200	0,230
HWS Halle	29.06.2015	0,180	0,190	0,170	0,210	0,220	0,130
ASL Leipzig	17.06.2015	0,175	0,170	0,155	0,145	0,200	0,198
ECH Halle	24.06.2015	0,101	0,105	0,163	0,184	0,192	0,195
Ausreißerbereinigter <b>Mittelwert</b>		<b>0,198</b>	<b>0,187</b>	<b>0,162</b>	<b>0,176</b>	<b>0,205</b>	<b>0,207</b>
Standardabweichung		0,031	0,013	0,012	0,022	0,013	0,019
rel. Std. abw. %		15,42	7,08	7,62	12,62	6,18	9,39

Die Probenahme und Probenkonservierung wurde gegenüber der DIN 38405-27 (1992) überarbeitet, da die dort beschriebene Handhabung umständlich ist.

In internen Versuchen der Arbeitskreismitglieder wurde die Methode der Konservierung geprüft und so geändert, dass durch die vorgelegten Stabilisierungsreagenzien Zinkacetat und Natronlauge keine deutliche Volumenerhöhung/Verdünnung der Probe erfolgt (0,6%). Dadurch entfällt der Korrekturfaktor der alten Norm. Zudem wurde die Konzentration so erhöht, dass in nahezu allen Proben sicher ein pH-Wert von 9 erreicht wird, so dass eine Kontrolle und Nachkorrektur vor Ort nicht mehr nötig ist.

Vorgehen:

Die Proben müssen unmittelbar bei der Probenahme konserviert werden.

In eine Probenflasche (von z. B. 500 ml) entsprechend 2 ml Zinkacetat-Lösung pipettieren. Bei anderen Probenflaschenvolumen entsprechend angepasste Volumen an Zinkacetat-Lösung verwenden.

— 1 ml 5-molare Natriumhydroxid-Lösung zugeben. Bei anderen Probenflaschenvolumen entsprechend angepasste Volumina an Natriumhydroxid-Lösung verwenden.

— Flasche mit der zu untersuchenden Wasserprobe blasenfrei auffüllen.

— Die nach vorstehendem Verfahren konservierte Probe nach der Entnahme gekühlt bei höchstens 10 °C ins Labor transportieren und möglichst bald, spätestens nach 72 h, untersuchen.

— Probe bis zur Untersuchung im Kühlschrank bei  $(3 \pm 2)$  °C lagern.

Zur Untersuchung der Haltbarkeit von Abwasserproben nach Änderung der Stabilisierungsvorschrift wurden in mehreren Laboren der Arbeitskreismitarbeiter verfügbare Abwasserproben nach einer vereinbarten Vorgehensweise genommen und analysiert. Beispielhaft sind die Ergebnisse des Labors ECH vorgestellt:

Eine kommunale Abwasserprobe ohne Behandlungsmaßnahmen wurde im Kanalsystem der HWS Halle genommen. Unmittelbar nach der Probenahme wurde das Abwasser homogenisiert und dann abgefüllt. Dabei wurden zwei verschiedene Ansätze vorgenommen.

Im ersten Ansatz wurde 10 ml Zinkacetat-Lösung vorgelegt und dann 485 ml homogenisiertes Abwasser dazugegeben. Zum Schluss wurde das Abwasser mit 5 ml 2 molarer Natronlauge versetzt (dies entspricht der D27 von 1992).

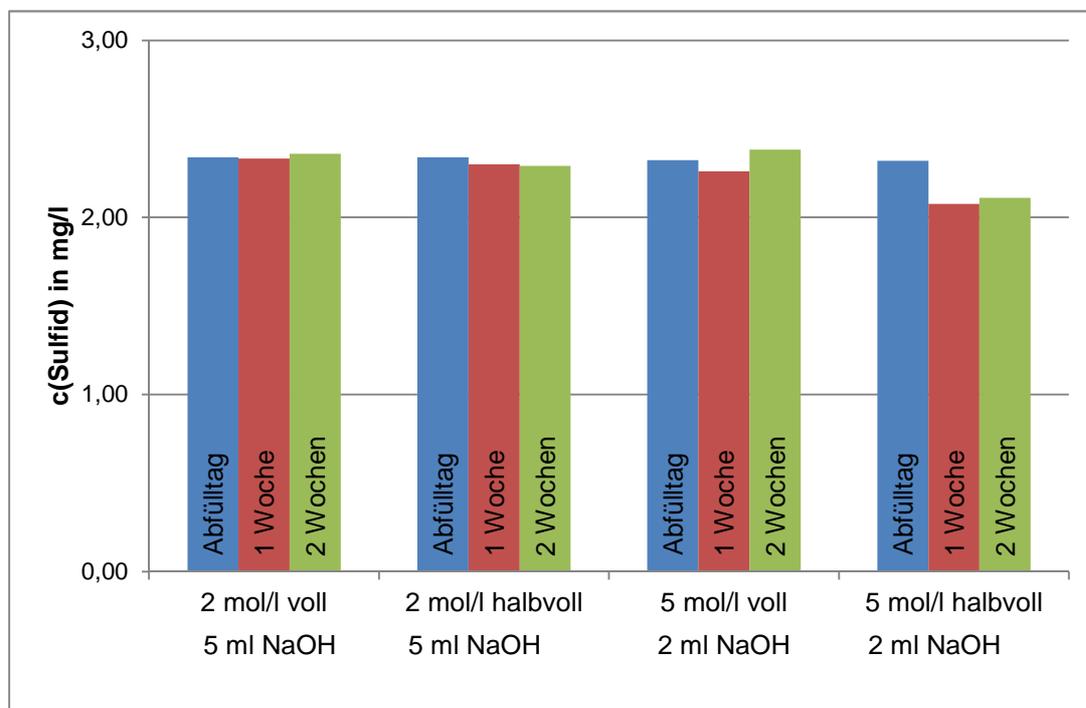
Für den zweiten Ansatz wurden 1 ml Zinkacetat-Lösung und 2 ml 5-molare Natronlauge vorgelegt. Das Abwasser wurde bis zum Flaschenrand (500-ml-Schott-Flasche) gefüllt.

Die Ansätze wurden durch Rühren homogenisiert. Es wurden von jedem Ansatz je 5 Flaschen á 50 ml abgefüllt. Dabei wurden 3 Flaschen bis zum Rand vollgefüllt. Jeweils eine Flasche wurde am Tag des Ansatzes, nach einer Woche und nach 2 Wochen vermessen. Flasche 4 und 5 wurden halbgefüllt und nach einer bzw. zwei Wochen gemessen.

Die ersten Messungen fanden am Tag der Abfüllung statt.

Alle Messergebnisse sind in Abbildung 14 zusammengefasst.

Es ist zu erkennen, dass bei einer Verwendung von 5 ml 2-molarer Natronlauge die Messwerte über die 2 Wochen stabil geblieben sind. Dabei macht es keinen Unterschied, ob die Flasche bis zum Rand gefüllt ist oder nicht. Verwendet man 2 ml 5-molare Natronlauge, sind die Messwerte der vollgefüllten Flaschen ebenfalls stabil geblieben. Wird die Flasche nur halbgefüllt, sind sowohl die Werte nach 1 Woche als auch die Werte nach 2 Wochen um ca. 8 % kleiner als alle anderen Werte.



**Abbildung 14: Untersuchungen zur optimalen Probenstabilisierung mit randvoll und halbvoll gefüllten Probenflaschen über zwei Wochen.**

Zusätzlich wurde untersucht, wie sich die Proben verhalten, wenn sie nicht mehr gekühlt werden.

Anhand der Messergebnisse war zu erkennen, dass bei der Verwendung der 2-molaren Natronlauge zwischen den gekühlten und den nicht gekühlten Proben kein Unterschied besteht. Dabei ist es nicht von Bedeutung, welchen Füllstand die Probe in der Flasche hat. Bei der mit 2 ml 5-molarer Natronlauge stabilisierten Proben zeigten die halbvoll gefüllten Proben Minderbefunde im ungekühlten Zustand nach einer Woche Lagerung bei Raumtemperatur.

Alle teilnehmenden Labore an dieser Versuchsreihe fanden ähnliche Ergebnisse mit den jeweils gerade vor Ort verfügbaren unterschiedlichen Abwasserprobenarten.

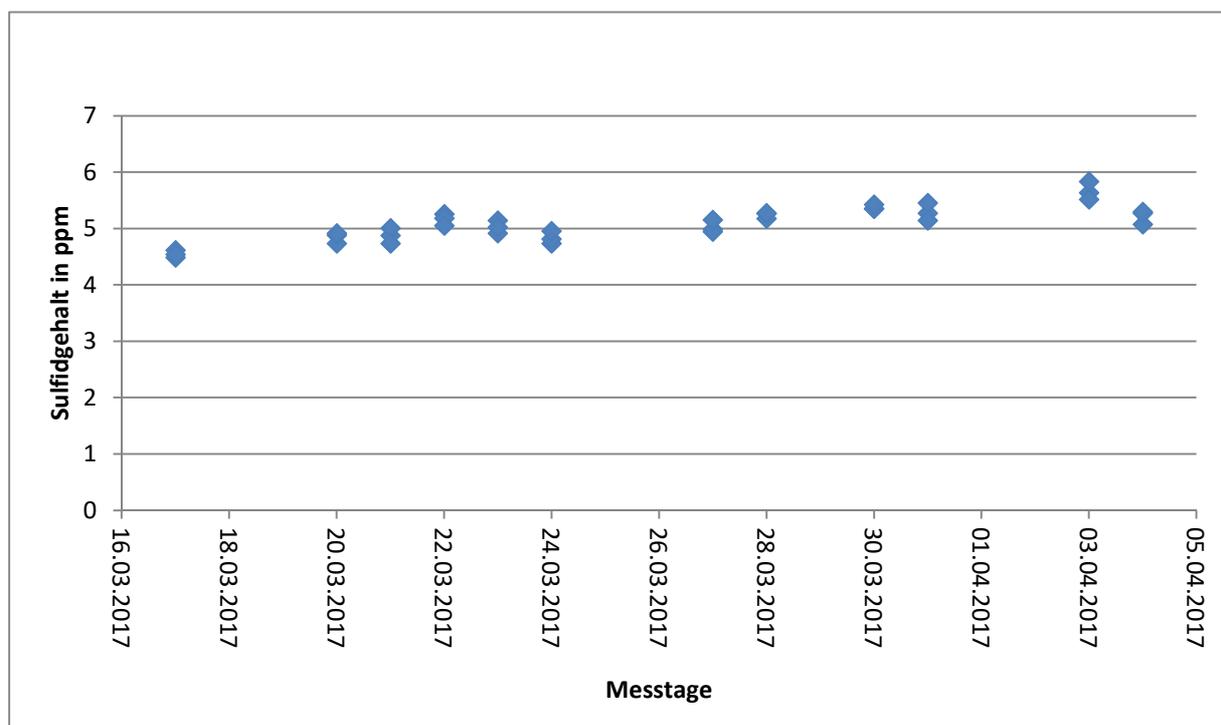
## 6.2 Probenstabilität/Probenlagerung

Die Probenstabilisierung wurde in zahlreichen weiteren Versuchen ausführlich auch für die unter den Bedingungen des Ringversuches stabilisierten Proben durchgeführt. In Tabelle 3 sind die Sulfidgehalte der bereits geöffneten Probenflaschen des Ringversuchs zum kommunalen Abwasser über 9 Tage dargestellt.

**Tabelle 3: Stabilität konservierter und im Kühlschrank gelagerter Proben von kommunalem Abwasser nach Öffnen der Probenflasche am ersten Messtag (alle Ergebnisse in mg/l)**

25.10.16 10 Uhr	25.10.16 10:30 Uhr	26.10.16 10:30 Uhr	26.10.16 11:00 Uhr	27.10.16 11:30 Uhr	28.10.16 13:00 Uhr	02.11.16 9:30 Uhr
pH = 1	pH = 4	pH = 1	pH = 4	pH = 4	pH = 4	pH = 4
0,10	0,08	0,10	0,11	0,12	0,11	0,11
0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11
0,11	0,11	0,11	0,13	0,10	0,11	0,11

In Abbildung 15 wird die Stabilität einer Industrieabwasserprobe dargestellt, die in Vorbereitung des Ringversuches konserviert wurde.



**Abbildung 15: Messreihe zur Stabilität einer konservierten Industrieabwasserprobe über drei Wochen (Dreifachbestimmungen) – Abwasser abgefüllt am 14.03.17**

Die Stabilität der konservierten Realproben erwies sich als sehr gut. Im Kühlschrank können sogar bereits geöffnete Flaschen bis zu drei Wochen gelagert werden, ohne dass wesentliche Veränderungen feststellbar waren.

Es muss allerdings davon ausgegangen werden, dass nicht alle Probenmatrices dieses Verhalten zeigen (z. B. bei stark eiweißhaltigen Proben bzw. Proben mit hohen Sulfatfrachten).

Deshalb enthält die Norm folgende Festlegung:

„Die nach vorstehendem Verfahren konservierte Probe nach der Entnahme gekühlt bei höchstens 10 °C ins Labor transportieren und möglichst bald, spätestens innerhalb von 72 h, untersuchen. Probe bis zur Untersuchung im Kühlschrank bei  $(3 \pm 2)$  °C lagern.“

### **6.3 Arbeitssicherheit und Umweltschutz**

Bei der Probenahme und –lagerung sind die allgemeinen Richtlinien im Umgang mit unbekanntem Proben (Infektionsgefahr bei Abwasser) und dem Umgang mit ätzenden Stoffen (pH > 9) zu beachten.

## **7 Durchführung**

### **7.1 Probenvorbehandlung**

Die Wasserproben müssen bei der gleichen Temperatur analysiert werden, bei der auch die Kalibration erfolgte, d. h. gekühlt gelagerte Proben müssen zunächst auf Raumtemperatur gebracht werden.

Anschließend wird der pH-Wert kontrolliert, dieser sollte zwischen 8,5 und 9,0 liegen.

### **7.2 Probenmessung**

Bei der Analyse der konservierten Proben ist die grundsätzliche Inhomogenität aller Proben zu berücksichtigen. Durch den Zusatz von Zinkacetat zur Bindung des Sulfids entsteht in jeder Probe anteilig ein unlöslicher Niederschlag, der aus Zinkhydroxid und bei Anwesenheit von Sulfid zusätzlich aus Zinksulfid besteht.

Deshalb ist für eine repräsentative Messung die Homogenisierung der Proben zur Messung der entscheidende Schritt.

Der Arbeitskreis hat diesem Punkt viel Zeit und Aufmerksamkeit gewidmet.

Die Möglichkeiten der Homogenisierung durch Schütteln, Rühren und die Nutzung des Ultraschallbades wurden getestet (Tabelle 4).

**Tabelle 4: Überprüfung der Reproduzierbarkeit mittels realer Probe - Messung am 02.08.2016 über den elektrochemischen H<sub>2</sub>S-Analysator**

Messung	Homogenisierung: Rührplatte	Homogenisierung: Ultraschallbad und Rührplatte
1	2,32	2,39
2	2,43	2,36
3	2,59	2,37
4	2,64	2,21
5	2,31	2,51
6	2,49	2,23
7	2,53	2,41
8	2,44	2,28
9	2,36	2,45
10	2,42	2,44
	mg/l	mg/l
<b>Mittelwert</b>	<b>2,453 mg/l Sulfid</b>	<b>2,365 mg/l Sulfid</b>
<b>Standardabweichung</b>	<b>0,1047 mg/l Sulfid</b>	<b>0,0928 mg/l Sulfid</b>
<b>rel. Std. abw.</b>	<b>4,27%</b>	<b>3,92%</b>

In dem Versuch wurde die reale Probe in zwei gleiche Teile geteilt. Es wurde jeweils nur ein Teil für eine Homogenisierungsart verwendet.

Die Abfüllung der Proben erfolgte in 250-ml-Braunglasflaschen mit Glasschliffstopfen. Zur Homogenisierung wurde ein übliches Labor-Ultraschallbad für 2 Minuten angewendet, dabei wurde ein Temperaturunterschied von 2°C gemessen.

Diese und weitere Versuche in den anderen Laboren bestätigten den sehr ähnlichen Homogenisierungserfolg bei Rühren oder Ultraschallbehandlung mit anschließendem Rühren.

Da in einigen Laboren die Nutzung von Ultraschallbädern für große Probenflaschen Schwierigkeiten bereitete, zudem die Gefahr der Erwärmung bei unsachgemäß langer Anwendung gegeben ist, wurde die Ultraschallanwendung in der Norm nicht vorgeschrieben, sondern nur empfohlen.

Die einzige Festlegung zur unbedingten Homogenisierung mittels Ultraschall besteht bei der Herstellung der verdünnten Standards aus der Stammlösung auf Thioacetamidbasis, da hier größere Konglomerate bei der Hydrolyse entstehen können.

## 8 Ermittlung der Verfahrenskenndaten

### 8.1 Varianzhomogenität

Die in den Laboren des Arbeitskreises untersuchten Varianzhomogenitäten sind zum Teil als homogen, teils als inhomogen ermittelt worden. Es wurden z. B. PW-Werte (F-Test) von 96-107 gefunden.

### 8.2 Linearitätsprüfung

Verschiedene Mitglieder des Arbeitskreises führten Analysen zur Linearität der Methoden und Verfahren durch.

Für die elektrochemische Bestimmung ergab der Prüftest nach Mandel in den meisten Fällen eine bessere Übereinstimmung der Kalibrierfunktion bei linearer Anpassung (Abbildung 16) als bei quadratischer Anpassung.

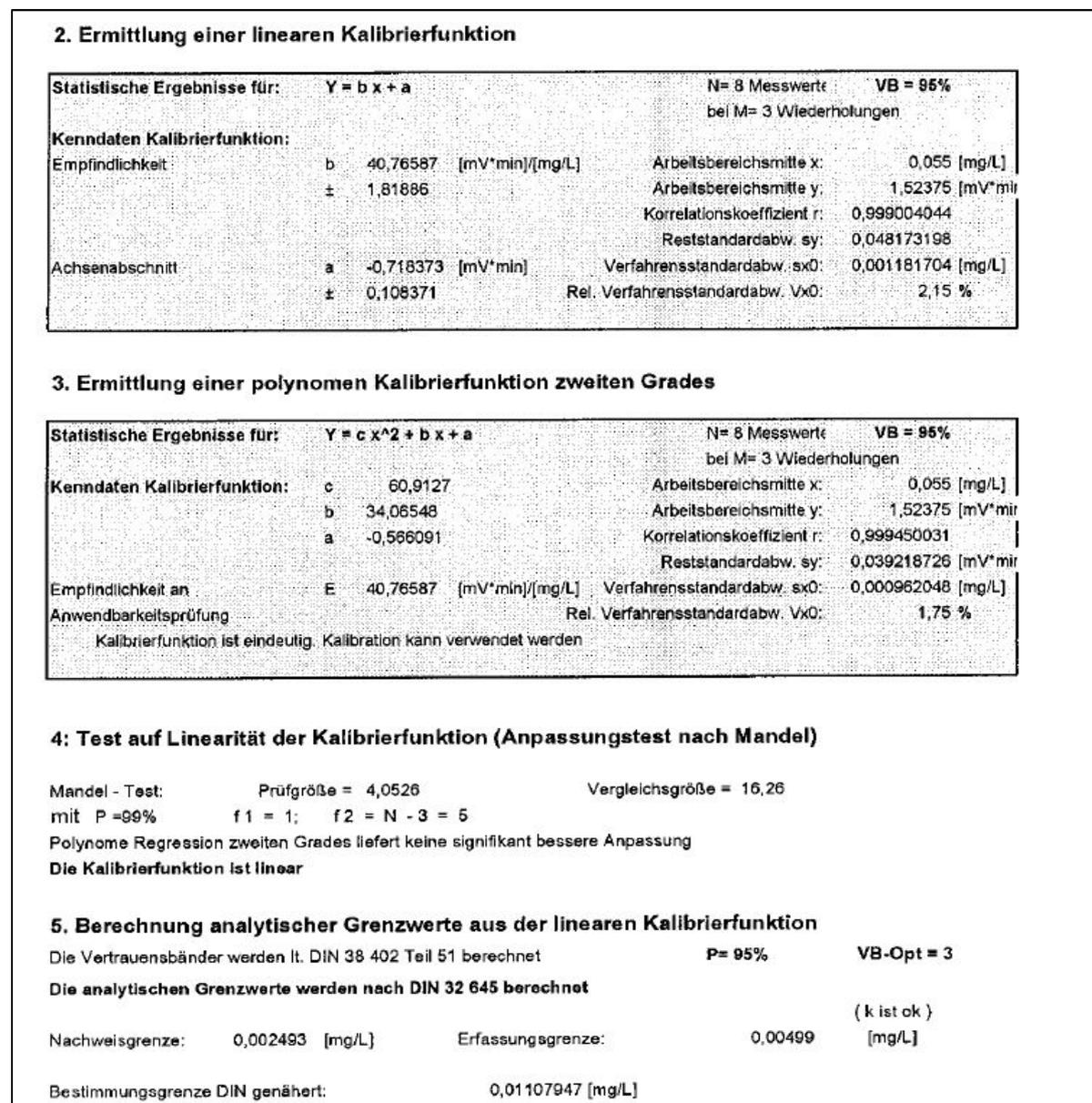


Abbildung 16: Beispiel der Bewertung einer Kalibrierung der elektrochemischen Bestimmungsmethode nach Mandel

Für die photometrische Bestimmung ergab der Prüftest nach Mandel in einigen Fällen eine leicht bessere Übereinstimmung der Kalibrierfunktion bei quadratischer Anpassung (Abbildung 17).

Sulfidkalibrierung 22.02.2016		Kalibrierung
Kalibrierfunktionen/Anpassungstest		Datel: y:\...\sulfidkalibrierung 22.02.2016.kib
Methode : DIN 38405-D26 und 27		
Parameter (x) : Sulfid [mg/l]		
Messwert (y) : Extinktion		
<b>LINEARE KALIBRIERUNG :</b>		
Achsenabschnitt (a): 0.001181 [ ]	N: 11	(y=a + b*x)
Steigung (b): 1.09519 [ ]/[mg/l]	xm: 0.23446 [mg/l]	
Reststandardabw. (sy): 0.0016982 [ ]	ym: 0.25796 [ ]	
Verfahrens-Stdabw. (sxo): 0.0015506 [mg/l]		
rel. Verf.-Stdabw. (Vxo): 0.66 %		
lin. Korrelationskoeff. :1.000		
Untere Arbeitsbereichsgr.: xp: 0.006563 [mg/l] ; yp: 0.004775 [ ] (p=95%) Nur vorläufige Werte, da xp<xmin/2 !		
Nachweis- und Erfassungsgrenze aus Kalibrierfunktion (p=95%, m=1):		
Kritischer Wert yk: 0.004775 [ ]		
Nachweisgrenze xNG: 0.003282 [mg/l]		
Erfassungsgrenze xEG: 0.006563 [mg/l]		
Bestimmungsgrenze (Fehler <= 25%, k=4): 0.016149 [mg/l]		
<b>KALIBRIERFUNKTION 2. GRADES :</b>		
a: -0.001535 [ ]	N: 11	(y=a + b*x + c*x <sup>2</sup> )
b: 1.13089 [ ]/[mg/l]	xm: 0.23446 [mg/l]	
c: -0.074747 [ ]/[mg/l] <sup>2</sup>	ym: 0.25796 [ ]	
Reststandardabw. (sy): 0.00093462 [ ]		
Verfahrens-Stdabw. (sxo): 0.00085288 [mg/l]		
rel. Verf.-Stdabw. (Vxo): 0.36 %		
Untere Arbeitsbereichsgr.: xp: 0.004033 [mg/l] ; yp: 0.000745 [ ] (p=95%) Nur vorläufige Werte, da xp<xmin/2 !		
Nachweis- und Erfassungsgrenze aus Kalibrierfunktion (p=95%, m=1):		
Kritischer Wert yk: 0.000745 [ ]		
Nachweisgrenze xNG: 0.002016 [mg/l]		
Erfassungsgrenze xEG: 0.004033 [mg/l]		
Bestimmungsgrenze (Fehler <= 25%, k=4): 0.010097 [mg/l]		
<b>MANDEL-ANPASSUNGSTEST :</b>		
Prüfwert PW = 21.7 (p=99.84%)	(Prüfwert > Vergleichs-Wert : Kalibrierung 2. Grades ist besser!)	
Vergleichswert F(1,8,99%) = 11.3		

Abbildung 17: Beispiel der Bewertung einer Kalibrierung der photometrischen Bestimmungsmethode nach Mandel

### 8.3 Art der Kalibrierung

Zur Kalibrierung werden Sulfid-Standardlösungen eingesetzt.

Die Kalibrierung des photometrischen Verfahrens unterscheidet sich sehr von den in der analytischen Praxis geforderten Methoden. Das photometrische Verfahren wird nicht über das Gesamtverfahren (inklusive der Gasextraktion) kalibriert, sondern es wird nur die Kalibrierfunktion des Photometers, bezogen auf Sulfid, bestimmt.

Diese Abweichung ist in diesem Falle bereits seit 25 Jahren im Normverfahren verankert, da es sich um eine sehr zeitaufwendige Methode handelt (1,2 h/Analyse). Im Arbeitskreis wurde deshalb diese Vereinfachung zugelassen, unter der Voraussetzung, dass täglich die Wiederfindung einer Sulfid-Standardlösung über das Gesamtverfahren durchgeführt wird, so dass Verfahrensfehler bei der Gasextraktion erkennbar werden (Abweichungen max. 15 %).

Für das elektrochemische Verfahren erfolgt die Kalibrierung über das Gesamtverfahren. Die Prüfung des täglichen Standards wurde trotzdem auf die enge Toleranz von 15 % festgelegt. Die Methode weist an sich eine sehr hohe Präzision auf. Es können nur wenig Fehler in der Handhabung und der Dichtheit des Systems gemacht werden, da das System im Gegensatz zur photometrischen Bestimmung nicht nach jeder Analyse komplett zerlegt werden muss.

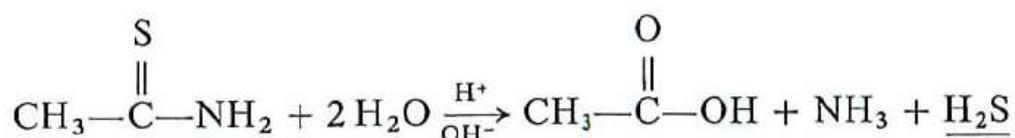
Bisher wurde für die Sulfidbestimmung der nur kurze Zeit haltbare Standard aus Natriumsulfid verwendet. Aufgrund der Hygroskopie des Feststoffes, unterschiedlicher Anzahl von Kristallwassermolekülen und der leichten Oxidation in wässriger Lösung muss der genaue Gehalt mit iodometrischer Titration bestimmt werden. Die verdünnten Standardlösungen sind nur wenige Stunden haltbar.

Für das überarbeitete Normverfahren DIN 38405-27 wird ein neuer stabiler Sulfid-Standard eingeführt. Dieser wird aus der Ursubstanz Thioacetamid hergestellt [1], [2]. Er ist mehr als 6 Monate haltbar.

Die iodometrische Titration zur genauen Gehaltsbestimmung entfällt für diesen Standard.

Der Standard wird bei der Herstellung zur Hydrolyse gebracht und setzt Schwefelwasserstoff stöchiometrisch frei. Das entstehende freie Sulfid wird sofort an Zinkacetat gebunden. Die Anwesenheit von Zink-Ionen beschleunigt die Hydrolyse um ein Vielfaches.

Reaktionsgleichung:



In der Norm wird eine Reaktionszeit von einem Tag angegeben, um die vollständige Hydrolyse bei jeglichen Labortemperaturen sicher zu gewährleisten. In internen Untersuchungen war festgestellt worden, dass die Hydrolyse bereits nach ca. 2 h fast vollständig abgelaufen ist.

## 8.4 Kalibriersubstanzen

- Thioacetamid,  $\text{CH}_3(\text{CS})\text{NH}_2$ , mit bekannter Reinheit, mindestens 99,0 %
- Natriumsulfid-nonahydrat,  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$

### 8.4.1 Sulfid-Stammlösung aus Natriumsulfid

3,75 g Natriumsulfid-nonahydrat ( $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ ), entsprechend etwa 0,53 g Schwefelwasserstoff bzw. 0,5 g Sulfid-Schwefel, und 4,0 g Zinkacetat-dihydrat in einem 1000-ml-Messkolben in sauerstoffarmem Wasser lösen und mit sauerstoffarmem Wasser bis zur Marke auffüllen.

Die genaue Konzentration iodometrisch mit Messlösungen geeigneter Konzentration (z. B. 0,01 mol/l) bestimmen (volumetrische Titration).

Die Lösung ist bis zu drei Tage haltbar.

### 8.4.2 Sulfid-Standardlösung aus Natriumsulfid

Sulfid-Stammlösung aus Natriumsulfid homogenisieren, z. B. mittels Ultraschallbad.

10 ml homogenisierte Sulfid-Stammlösung aus Natriumsulfid unter Rühren in einen 1 000-ml-Messkolben pipettieren und mit sauerstoffarmem Wasser (unter weitgehendem Sauerstoffausschluss) bis zur Marke auffüllen.

1 ml dieser Lösung enthält etwa 5,3 µg Schwefelwasserstoff bzw. 5 µg Sulfid. Die genaue Konzentration der Sulfid-Standardlösung aus der iodometrischen Titration der Sulfid-Stammlösung berechnen.

Die Lösung vor Gebrauch frisch herstellen. Sie ist höchstens 4 h haltbar.

#### **8.4.3 Sulfid-Stammlösung aus Thioacetamid**

Thioacetamid-Lösung als haltbare Stammlösung herstellen:

117,5 mg Thioacetamid in einem 100-ml-Messkolben in 0,1 M Natriumhydroxidlösung lösen.

500 mg Zinkacetat-dihydrat zugeben.

Unter Rühren und Erhitzen (etwa 60 °C) 1 h hydrolysieren oder 24 h in dicht verschlossenem Gefäß bei Raumtemperatur rühren.

Die Lösung ist ohne Kühlung etwa sechs Monate haltbar.

#### **8.4.4 Sulfid-Standardlösung aus Thioacetamid**

Sulfid-Stammlösung aus Thioacetamid mittels Ultraschallbad mindestens 2 min homogenisieren.

10 ml homogenisierte Sulfid-Stammlösung aus Thioacetamid unter Rühren in einen 1000-ml-Messkolben pipettieren und mit Wasser bis zur Marke auffüllen.

1 ml dieser Lösung enthält 5,3 µg Schwefelwasserstoff bzw. 5,0 µg Sulfid.

Die Lösung arbeitstäglich herstellen.

### **8.5 Kalibrierdaten und –funktion**

Im Folgenden sind Beispiele für Kalibrierfunktionen einiger Labore zusammengestellt (Abbildung 18, Abbildung 19, Abbildung 21). Diese wurden zum Teil mit Standards aus Natriumsulfid, teils mit Standards aus Thioacetamid durchgeführt.

Es wurde sowohl für das elektrochemische als auch für das photometrische Verfahren festgestellt, dass es sinnvoll ist, für die Messbereiche mit verschiedenen Kalibrierkurven zu arbeiten.

Bewährt haben sich bei der photometrischen Bestimmung Kalibrierabschnitte über 0,5 mg/l (z. B. 0,2 mg/l bis 0,7 mg/l und 0,7 mg/l bis 1,2 mg/l).

Beim elektrochemischen Verfahren sind diese Bereiche größer (z. B. 0,04 bis 0,4 und 0,5 bis 5 mg/l und 2,5 bis 25 mg/l).

Verdünnungen der Proben sollten möglichst vermieden werden. Um andere Messbereiche bedienen zu können, kann eine Verdünnung notwendig werden. Verdünnungen führen jedoch leichter zu Oxidationsverlusten in der Sulfidanalytik. Diese können etwas verringert werden, indem die Proben mit 0,1 M Natronlauge, anstatt mit Wasser verdünnt werden.

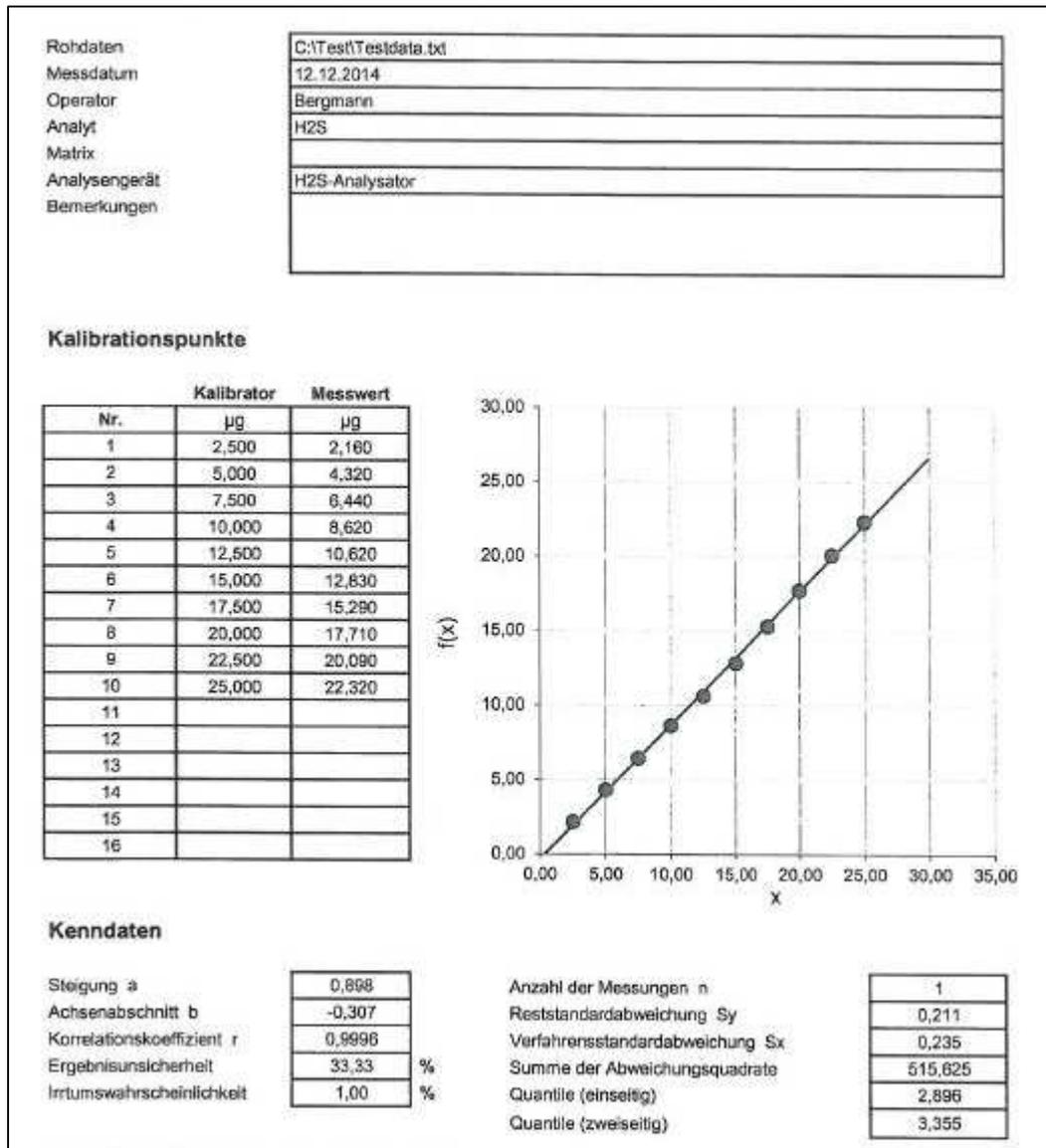


Abbildung 18: Kalibrierung der Sulfidbestimmung mittels elektrochemischer Bestimmungsmethode nach DIN 38402-51 mit statistischer Bewertung (Messebereich 0,5 bis 25 mg/l) (Labor 1)

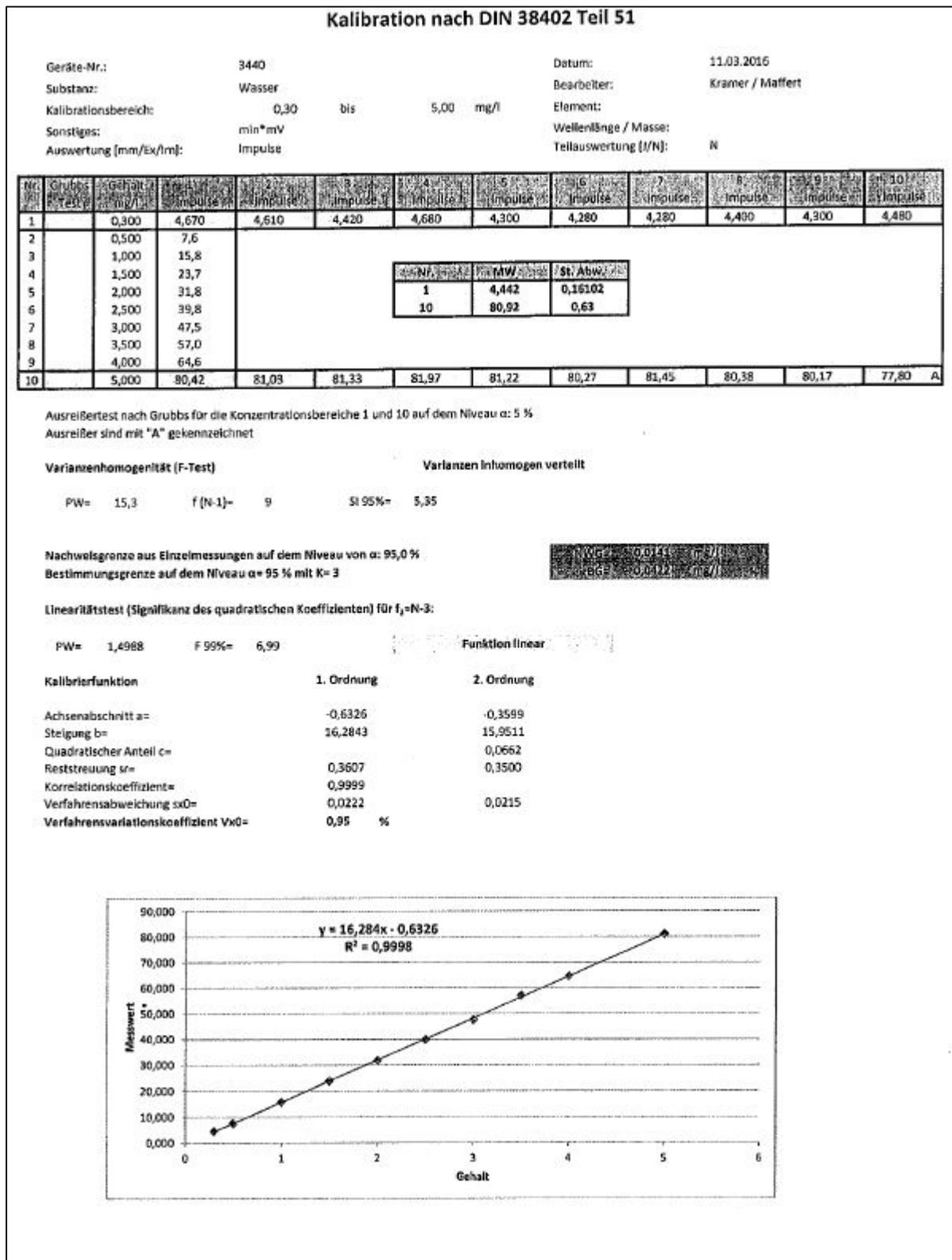


Abbildung 19: Kalibrierung der Sulfidbestimmung mittels elektrochemischer Bestimmungsmethode nach DIN 38402-51 mit statistischer Bewertung (Messebereich 0,5 bis 5 mg/l)- Labor 2

Selbst über einen Messbereich von 4 Zehnerpotenzen ist das elektrochemische Verfahren noch als linear anzusehen (Abbildung 20). Das Probenvolumen lässt sich entsprechend anpassen. Durch den Einsatz von 4 ml Probe für sehr geringe Konzentrationen (0,04 mg/l bis 1 mg/l) und den Einsatz von nur 100 µl im Bereich von 250 mg/l bis 500 mg/l werden im Analysator immer absolute Sulfidmengen von 0,2 bis 25 µg analysiert, egal wie hoch die Konzentration ist. Eine Verdünnung entfällt damit in den meisten Fällen.

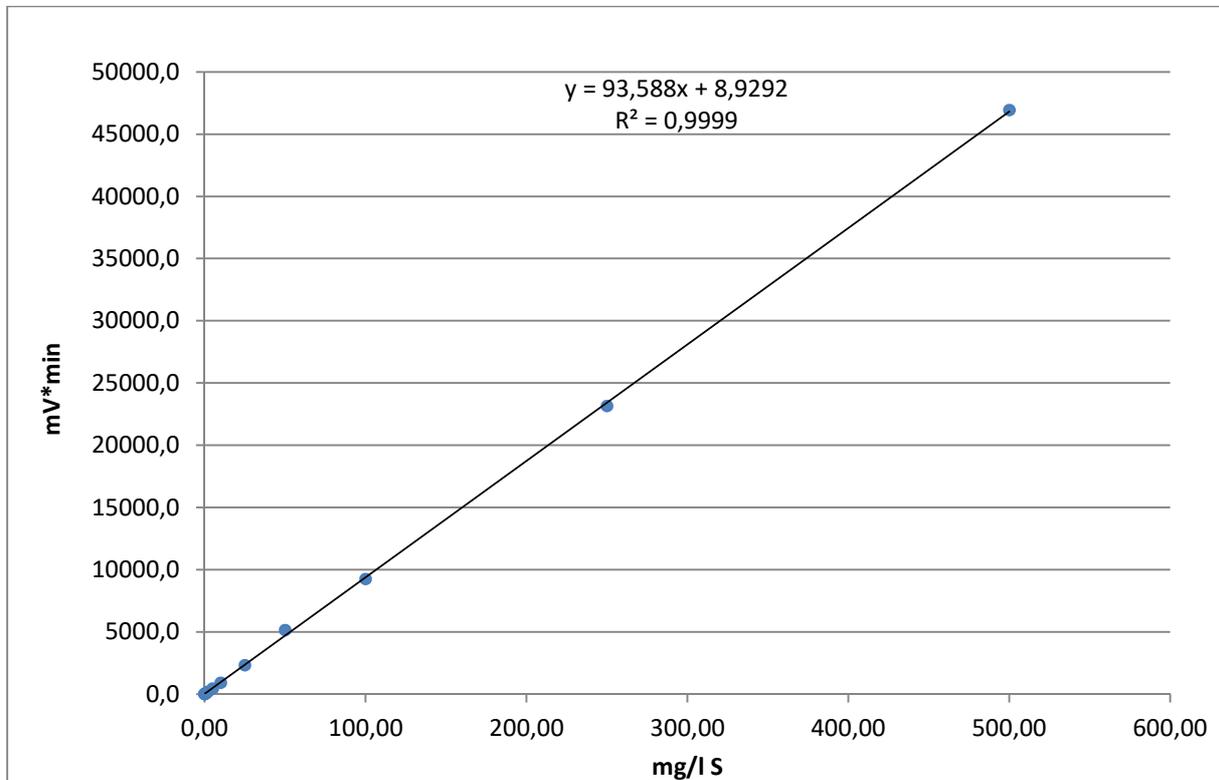
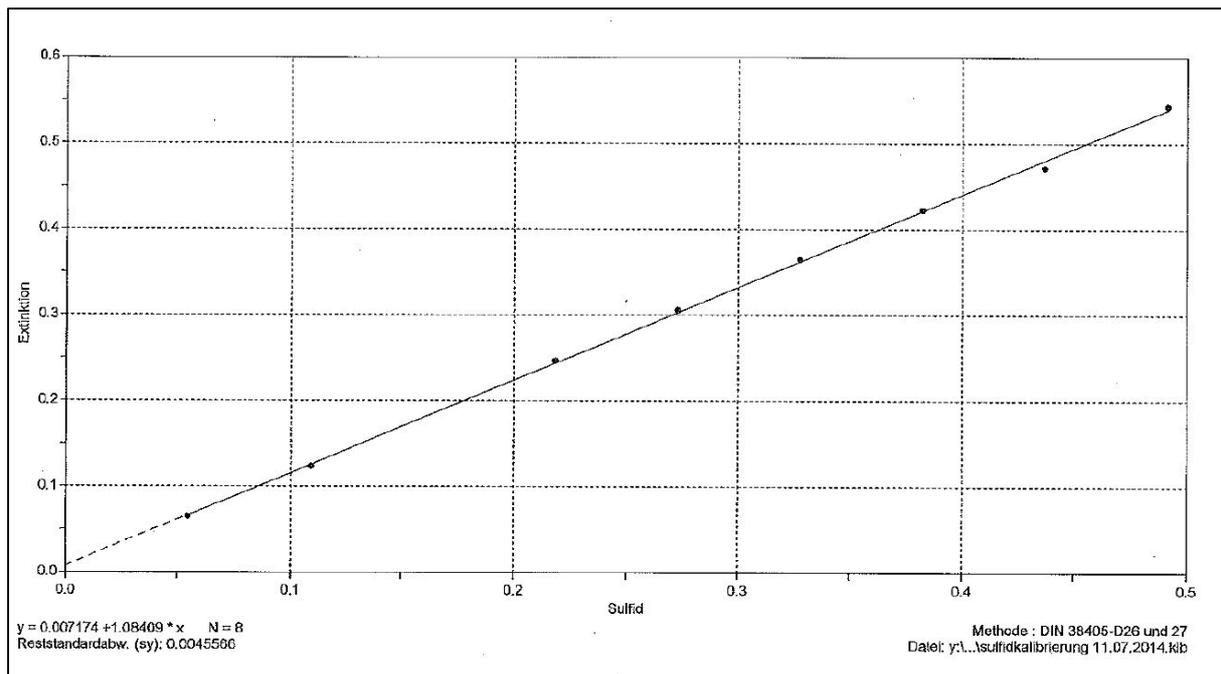


Abbildung 20: Kalibrierung des Gesamtsystems mit elektrochemischer Detektion über einen sehr großen Messbereich (0,2 mg/l bis 500 mg/l) – Labor 3



Sulfidkalibrierung 22.02.2016		Kalibrierung
Kalibrierfunktionen/Anpassungstest		Datei: y:\...\sulfidkalibrierung 22.02.2016.kib
Methode : DIN 38405-D26 und 27		
Parameter (x) : Sulfid [mg/l]		
Messwert (y) : Extinktion		
LINEARE KALIBRIERUNG :		
Achsenabschnitt (a): 0,001181 [ ]	N: 11	(y=a + b*x)
Steigung (b): 1,09519 [ ]/[mg/l]	xm: 0,23446 [mg/l]	
Reststandardabw. (sy): 0,0016982 [ ]	ym: 0,25796 [ ]	
Verfahrens-Stdabw. (sxo): 0,0015506 [mg/l]		
rel. Verf.-Stdabw. (Vxo): 0,66 %		
lin. Korrelationskoeff. :1,000		
Untere Arbeitsbereichsgr.: xp: 0,006563 [mg/l] ; yp: 0,004775 [ ] (p=95%) Nur vorläufige Werte, da xp<xmin/2 !		
Nachweis- und Erfassungsgrenze aus Kalibrierfunktion (p=95%, m=1):		
Kritischer Wert yk: 0,004775 [ ]		
Nachweisgrenze xNG: 0,003282 [mg/l]		
Erfassungsgrenze xEG: 0,006563 [mg/l]		
Bestimmungsgrenze (Fehler <= 25%, k=4): 0,016149 [mg/l]		

Abbildung 21: Kalibrierung der Sulfidbestimmung mittels photometrischer Bestimmungsmethode nach DIN 38402-51 mit statistischer Bewertung (Messebereich 0,05 bis 0,5 mg/l)

## 8.6 Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen

Beispielhaft werden in Tabelle 5 ermittelte Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen für die beiden Bestimmungsverfahren dargestellt, die von verschiedenen Laboren im Laufe des Jahres 2016 ermittelt wurden.

**Tabelle 5: Beispiele für ermittelte Nachweis-, Erfassungsgrenzen und Bestimmungsgrenzen in mg/l verschiedener Labore für die Sulfidbestimmung (2016)**

Bestimmung	Nachweisgrenze	Erfassungsgrenze	Bestimmungsgrenze
Elektrochemisch			
Labor 1	0,00249	0,00499	0,01108
Labor 2	0,01350	0,02700	0,04530
Labor 3	0,00400	0,00810	0,01250
photometrisch			
Labor 4	0,00382	0,00656	0,01615
Labor 5	0,00652	0,01303	0,02365
Labor 6	0,01110	0,02230	0,04080

## 8.7 Rekalibrierung

Es ist täglich ein unabhängiger Standard über das Gesamtverfahren zu bestimmen. Die Abweichung vom Sollwert darf max. 15 % betragen.

Liegt das Ergebnis der Standardmessung außerhalb des Toleranzbereiches, sind eine Fehleranalyse und gegebenenfalls eine Neukalibrierung des Geräts notwendig.

Erfahrungsgemäß ist die Neukalibrierung einmal im Jahr durchzuführen.

## 9 Untersuchungen zur Richtigkeit

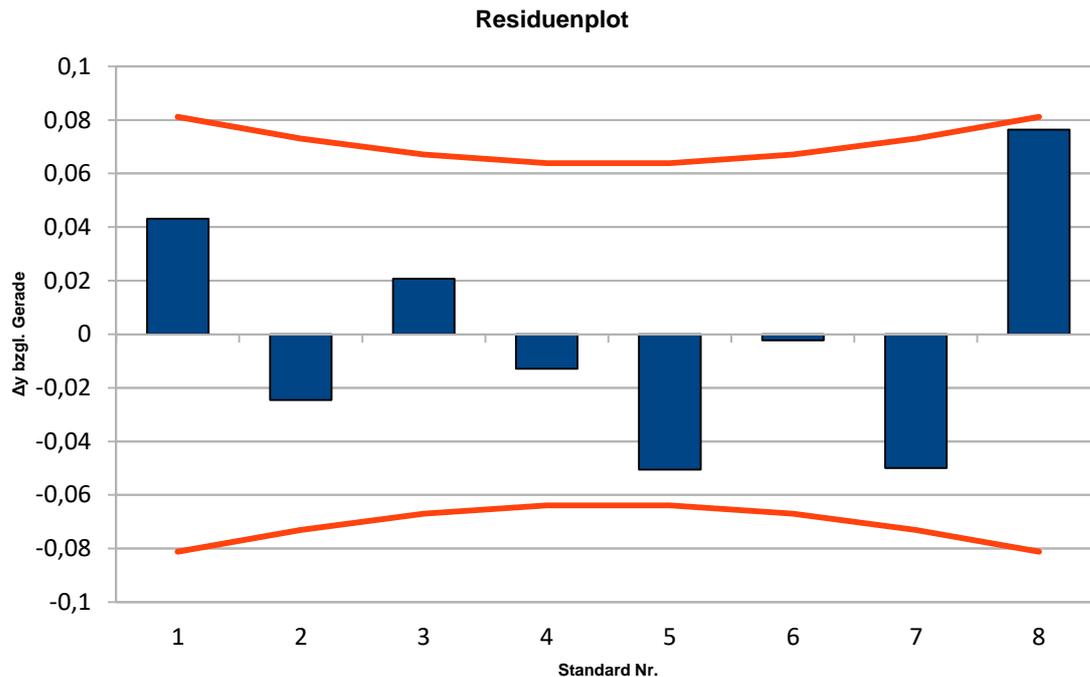
Zertifizierte Referenzmaterialien sind zum Zeitpunkt der Entwicklung der Methode nicht verfügbar. Die Untersuchungen mit laborintern angesetzten Standardlösungen wurden über das Gesamtverfahren durchgeführt.

### 9.1 Referenzmaterialien

Die Untersuchungen wurden in verschiedenen Laboren mit Standardlösungen auf Thioacetamid-Basis durchgeführt. Ein Beispiel ist in Tabelle 6 dargestellt.

**Tabelle 6: Ergebnisse zur Richtigkeit aus der Methodenentwicklung der elektrochemischen Bestimmung**

Standard Nr.	c Kal.std. mg/l	Signalwert mV*min
1	0,020	0,140
2	0,030	0,480
3	0,040	0,933
4	0,050	1,307
5	0,060	1,677
6	0,070	2,133
7	0,080	2,493
8	0,090	3,027



**Abbildung 22: Residuenplot der Abweichungen von der Kalibriergeraden für die elektrochemische Bestimmung**

Die Spannweitendarstellung der Messungen zeigt Abweichungen zwischen 0,5 bis 3 %.

In ähnlicher Weise zeigen sich auch die Untersuchungen des photometrischen Bestimmungsverfahrens.

## 9.2 Aufstockungsverfahren

Aufgrund des hohen zeitlichen Aufwandes der photometrischen Bestimmungsmethode wurden die Aufstockversuche mit dem elektrochemischen Bestimmungsverfahren durchgeführt.

In einer Versuchsreihe für das neue elektrochemische Verfahren wurden die Einflüsse der Probenmatrix anhand von Abwasserproben zweier Städte geprüft. Dazu wurden die Proben mit einem bekannten Standard aufgestockt:

### Labor 1 in Halle:

Ansatz Aufstockung: Zugabe von Thioacetamid-Standard  $c = 5 \text{ mg/l}$

(10 ml Standard in 100 ml mit Vorprobe aufgefüllt) - Tabelle 7:

**Tabelle 7: Ergebnisse der Aufstockung eines Abwassers mit Standard (Verfahren 2 – elektrochemische Bestimmung – Hallesches kommunales Abwasser)**

Messung Nr.	c in mg/l Sulfid	
1	0,03	Vorprobe
2	0,02	Vorprobe
3	0,48	Vorprobe + Aufstockung
4	0,51	Vorprobe + Aufstockung

In gleicher Weise ging das Labor in Leipzig vor (Labor 2):

**Tabelle 8: Ergebnisse der Aufstockung eines Abwassers mit Standard (Verfahren 2 – elektrochemische Bestimmung – Leipziger kommunales Abwasser)**

Messung Nr.	c [mg/l]	
1	n.n.	Vorprobe - 1
2	n.n.	Vorprobe -2
3	0,46	Vorprobe + Aufstockung (Ansatz v. 07.10.16)
4	0,46	Vorprobe + Aufstockung (Ansatz v. 07.10.16)
5	0,51	Vorprobe + Aufstockung (Ansatz v. 07.10.16)
6	0,49	Vorprobe + Aufstockung (Ansatz v. 10.10.16)

In einer weiteren Versuchsreihe wurden drei verschiedene Abwässer aus dem kommunalen Abwassernetz der Stadt Halle mit drei Aufstocklösungen versetzt und die Wiederfindung der Messwerte ohne Aufstockung geprüft (Tabelle 9).

**Tabelle 9: Aufstockversuche an drei kommunalen Abwasserproben mittels Verfahren 2 mit elektrochemischer Bestimmung**

Standard zur Aufstockung in mg/l Sulfid	Gehalt der aufgestockten Probe in mg/l Sulfid	Probennummer
0	1,73	20160808
0,18	2,02	
0,79	2,55	
1,54	3,36	
0	3,11	20160809
0,18	3,15	
0,79	3,39	
1,54	4,11	
0	4,43	20160928
0,09	4,54	
0,4	4,73	
0,71	5,1	

In Abbildung 23 sind die daraus entstandenen linearen Funktionen und ermittelten Achsenabschnitte im Vergleich zu den direkt ermittelten Sulfidgehalten dargestellt.

Es ist zu sehen, dass der Einfluss der Matrix auf die Sulfidbestimmung mit der Gasextraktion und elektrochemischen Detektion gering ist (Abweichungen zwischen 0,03 und 5,3 %).

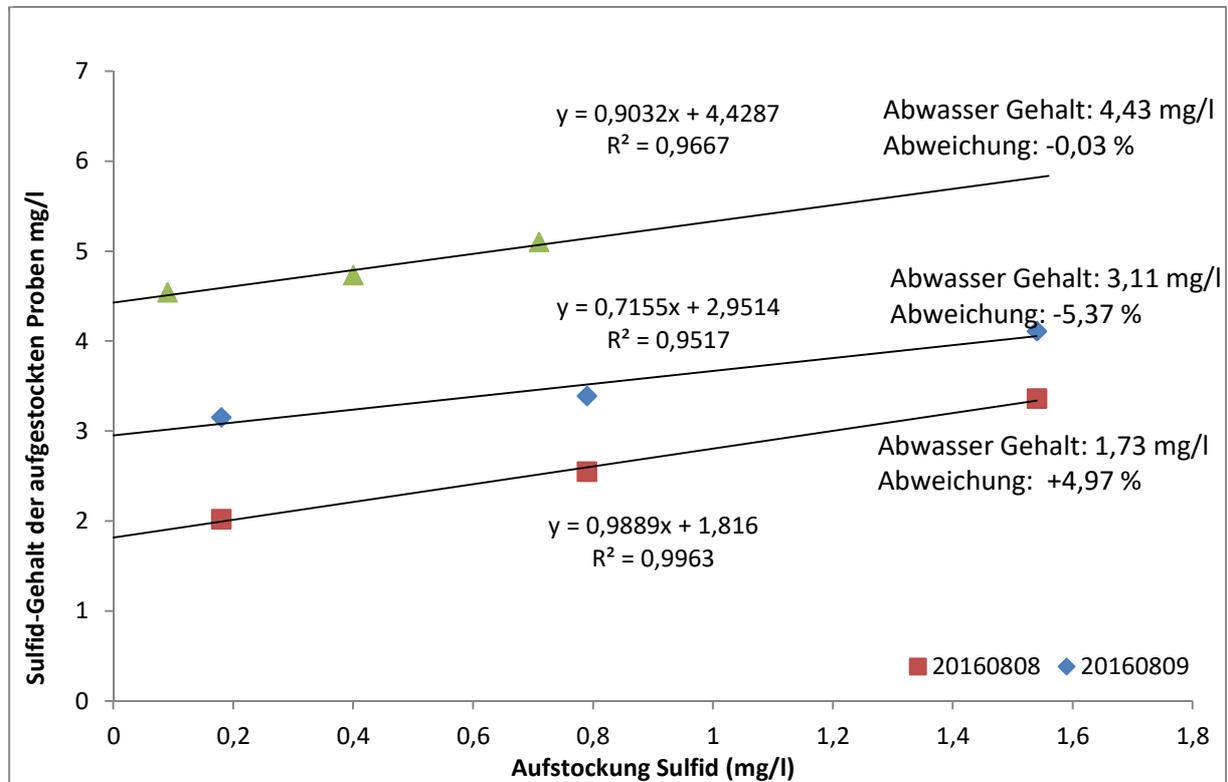


Abbildung 23: Ermittlung der Abweichungen zwischen den Messwerten aus der Aufstockung und den direkten Analysen von Abwasserproben 08/2016

### 9.3 Wiederfindungsrate

In den verschiedenen Laboren wurden Kontrollkarten über die täglichen Tests der Messverfahren mit einem unabhängigen Standard geführt. Diese Analysen wurden sowohl mit dem elektrochemischen Bestimmungsverfahren als auch mit dem photometrischen durchgeführt.

In Abbildung 24 und Abbildung 25 sind Beispiele für Kontrollkarten zur Wiederfindung eines Standards mit Verfahren 1 der Norm mit elektrochemischer und photometrischer Bestimmung über mehrere Monate dargestellt. An keinem der Tage wurden die festgelegten zugelassenen Abweichungen von 15 % überschritten.

Mit den Ergebnissen des Ringversuchs sind ebenfalls die hohen Wiederfindungsraten bestätigt worden. Es wurden im kommunalen Abwasser Wiederfindungsraten für das elektrochemische Bestimmungsverfahren von 103 % (Verfahren 1) und 106 % (Verfahren 2) bei 19 Teilnehmern ermittelt. Die Wiederfindungsrate bei der photometrischen Bestimmung lag bei 99 % (Verfahren 1) und 90 % (Verfahren 2) bei 13 bzw. 11 Teilnehmern. Bei der Bewertung dieser Zahlen muss in Betracht gezogen werden, dass die aufgestockte Standardlösung im Ringversuch sehr nahe an der Bestimmungsgrenze lag (0,1 mg/l).

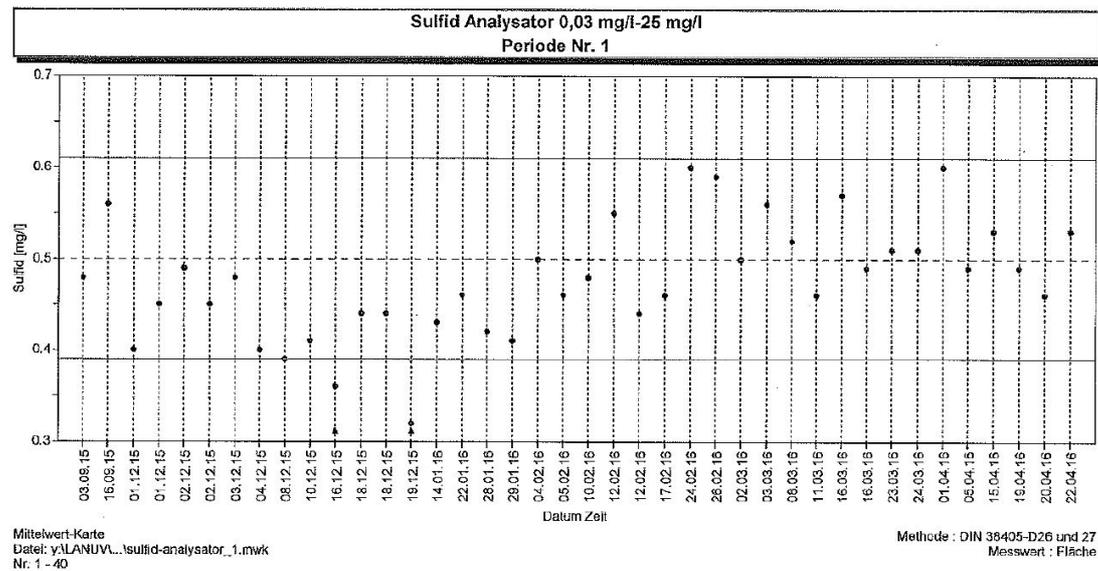


Abbildung 24: Kontrollkarte der Bestimmung leicht freisetzbarer Sulfide mit elektrochemischer Detektion

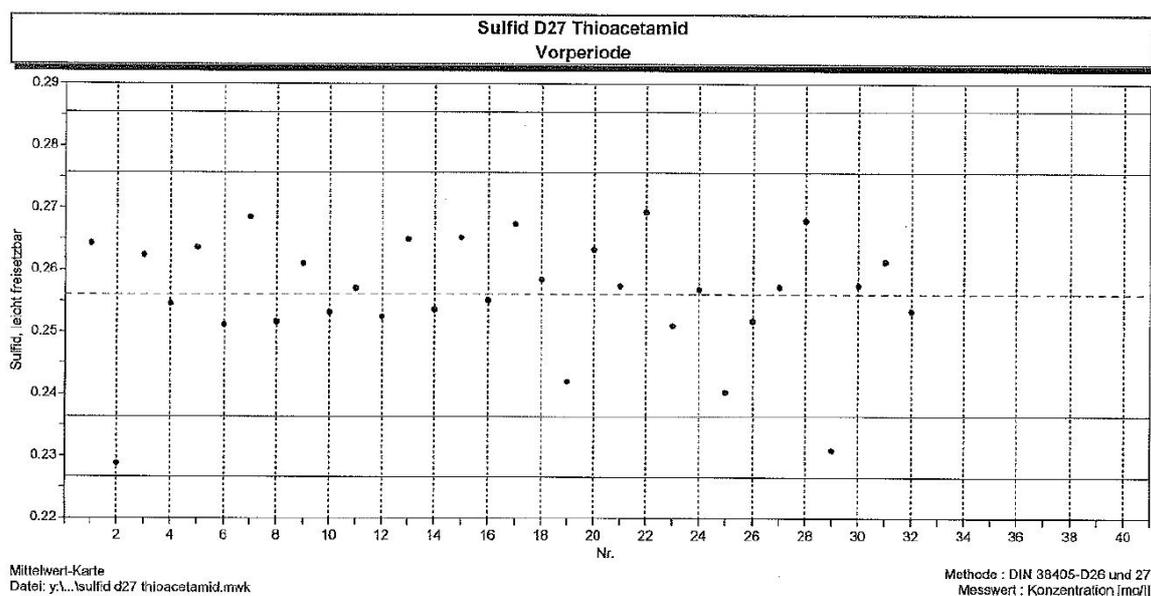


Abbildung 25: Kontrollkarte der Bestimmung leicht freisetzbarer Sulfide mit photometrischer Detektion

## 9.4 Vergleich mit Ergebnissen anderer Analysenverfahren

Im Rahmen der Validierung der Verfahren wurden Untersuchungen mit anderen Methoden als den im Normverfahren beschriebenen durchgeführt. Diese Untersuchungen fanden bei einigen Ringversuchsteilnehmern statt.

Untersucht wurde die Vergleichbarkeit mit der argentometrischen Titration, der potentiometrischen Bestimmung mittels ionenselektiver Elektrode und der polarographischen Bestimmungsmethode.

Bei allen drei Vergleichsverfahren spielte die Probenkonservierung eine entscheidende Rolle. Werden die Proben mit der Zinkacetatlösung stabilisiert, können mit den alternativen

Methoden keine vergleichbaren Resultate erzielt werden, da diese direkt in der Probe messen und nicht mit Gasextraktion nach Ansäuern arbeiten. Die im Niederschlag komplett gebundenen Sulfide werden nicht freigesetzt.

Die Proben können aber mit der im Anhang B beschriebenen Stabilisierung mit Natronlauge und Ascorbinsäure sehr gut analysiert werden.

Ein Labor nahm mit der polarographischen Methode nach entsprechender beauftragter „Sonderbehandlung“ zur Probenkonservierung sogar am Ringversuch teil. Es wurden hier für die Industrieabwasserprobe und das Trinkwasser vergleichbare Ergebnisse erzielt (Tabelle 10).

Ein weiteres Labor nahm am Ringversuch mit einer modifizierten Bestimmungsmethode mit potentiometrischer Bestimmung nach angekoppelter Eigenbau-Gasextraktion teil. Dabei wurde das freigesetzte H<sub>2</sub>S in genau definiertem Volumen Natronlauge aufgefangen und in dieser Absorberlösung bei basischem pH-Wert direkt gemessen (als Sulfid) (Tabelle 11).

**Tabelle 10: Ergebnisse des Ringversuchsteilnehmers mit der elektrochemischen Bestimmungsmethode nach Normverfahren 1 und Normverfahren 2 im Vergleich zur hauseigenen polarographischen Bestimmungsmethode (06.04.2017)**

<b>Trinkwasser (mg/l Sulfid)</b>			
<b>Verfahren 1 (pH = 4 - Phthalatpuffer)</b>	1,53	1,53	1,45
<b>Verfahren 2 (pH = 1 - Phosphorsäure)</b>	1,59	1,56	1,53
<b>Polarographie (pH = 4 - Phthalatpuffer)</b>	1,55	1,52	1,49
<b>Industrielles Abwasser (mg/l Sulfid)</b>			
<b>Verfahren 1 (pH = 4 - Phthalatpuffer)</b>	4,28	4,40	4,35
<b>Verfahren 2 (pH = 1 - Phosphorsäure)</b>	4,64	4,59	4,56
<b>Polarographie (pH = 4 - Phthalatpuffer)</b>	4,98	4,91	4,91

**Tabelle 11: Ergebnisse des Ringversuchsteilnehmers mit der elektrochemischen Bestimmungsmethode nach Normverfahren 1 und Normverfahren 2 im Vergleich zur hauseigenen ionenselektiven Bestimmungsmethode gekoppelt mit einer Eigenbau-Gasextraktion (11.04.2017)**

<b>Trinkwasser (mg/l Sulfid)</b>			
<b>Verfahren 1 (pH = 4 - Phthalatpuffer)</b>	1,47	1,44	1,50
<b>Verfahren 2 (pH = 1 - Phosphorsäure)</b>	1,43	1,47	1,50
<b>ISE (pH = 4 - Phthalatpuffer)</b>	1,46	1,49	1,53
<b>Industrielles Abwasser (mg/l Sulfid)</b>			
<b>Verfahren 1 (pH = 4 - Phthalatpuffer)</b>	4,28	4,34	4,50
<b>Verfahren 2 (pH = 1 - Phosphorsäure)</b>	5,01	4,71	4,93
<b>ISE (pH = 4 - Phthalatpuffer)</b>	5,06	4,75	4,76

Aus diesen Untersuchungen ist zu schlussfolgern, dass die verschiedenen Bestimmungsverfahren vergleichbare Analysenergebnisse liefern, wenn die Probenkonservierung an die Methoden angepasst wird. Der Matrixeinfluss der Proben ist jedoch bei direkten Bestimmungsverfahren größer als bei Methoden mit vorangestellter Gasextraktion.

## 10 Untersuchungen zur Präzision

### 10.1 Art der verwendeten Proben

Sowohl Standardlösungen als auch Abwässer wurden für die Ermittlung der Präzision herangezogen. Die Abwasserproben stammen aus kommunalen Quellen und Industriegebieten.

### 10.2 Statistische Auswertung

Für das Verfahren mit elektrochemischer Detektion sind Beispielmessungen der Arbeitskreismitarbeiter in Tabelle 12 und Tabelle 13 aufgelistet. Die Proben wurden im Ultraschallbad homogenisiert und während der Probenentnahme gerührt.

**Tabelle 12: Ergebnisse der Sulfidbestimmung (Gesamtverfahren mit Gasextraktion und elektrochemischer Bestimmung – Verfahren 2) für einen Sulfid-Standard auf Thioacetamidbasis**

<b>Ergebnisübersicht:</b>				
Nr.	Probenbezeichnung	Probenmenge	Ergebnis	Startzeit
18	Standard H <sub>2</sub> S	1.000 ml	5.15 mg/l	12:48:08
19	Standard H <sub>2</sub> S	1.000 ml	5.17 mg/l	13:44:26
20	Standard H <sub>2</sub> S	1.000 ml	5.08 mg/l	14:10:16
21	Standard H <sub>2</sub> S	1.000 ml	5.08 mg/l	14:26:47
22	Standard H <sub>2</sub> S	1.000 ml	5.09 mg/l	14:33:50
23	Standard H <sub>2</sub> S	1.000 ml	5.12 mg/l	14:40:41
24	Standard H <sub>2</sub> S	1.000 ml	5.14 mg/l	14:46:40
25	Standard H <sub>2</sub> S	1.000 ml	5.08 mg/l	14:53:19
26	Standard H <sub>2</sub> S	1.000 ml	5.15 mg/l	15:11:33
27	Standard H <sub>2</sub> S	1.000 ml	5.14 mg/l	15:34:27
28	Standard H <sub>2</sub> S	1.000 ml	5.15 mg/l	15:48:18

**Statistik:**

- Mittelwert: 5.12 mg/l
- Standardabweichung: 0.04 mg/l
- rel.: Standardabweichung: 0.68 %

**Tabelle 13: Übersicht über die 10-fach-Bestimmungen von Sulfid in Abwässern mittels Verfahren 2 und elektrochemischer Bestimmung (08.08.2016)**

Bezeichnung	MW in mg/l	rel. Standardabw. %
Abwasser20160714	1,26	2,37
Abwasser20160803	8,49	1,87
Abwasser20160808	1,73	1,36
Abwasser20160809	3,15	1,91
Abwasser20160811	3,33	1,65

Weiterhin wurde für die Bestimmung der Richtigkeit (Wiederholbarkeit) und Präzision (systematische Abweichung) ein 5 ppm Standard von drei verschiedenen Mitarbeitern eines Labors jeweils 10-mal mit dem Gesamtverfahren 1 bestimmt. Die Messungen erfolgten an

zwei aufeinanderfolgenden Tagen. Jede Messreihe wurde aufeinanderfolgend bestimmt. Von jeder Messreihe wurden der Mittelwert, die absolute und relative Standardabweichung sowie die Varianz bestimmt.

**Tabelle 14: Bestimmung der Präzision der elektrochemischen Bestimmung nach Verfahren 1 mit einem Standard auf Thioacetamidbasis**

	<b>Messreihe 1</b>	<b>Messreihe 2</b>	<b>Messreihe 3</b>
	4,95	5,01	5,09
	5,03	5,10	4,89
	5,11	5,08	5,01
	4,96	4,85	4,80
	5,00	5,15	5,01
	5,14	5,06	4,94
	5,06	4,96	4,86
	5,12	5,07	4,90
	4,93	4,87	5,11
	5,15	5,10	5,00
Mittelwert	5,05 mg/l	5,03 mg/l	4,96 mg/l
Standardabweichung	0,0829 mg/l	0,1012 mg/l	0,1003 mg/l
Varianz	0,0069 mg/l	0,0103 mg/l	0,0101 mg/l
Anzahl	10	10	10
rel. Standardabweichung	1,64 %	2,01 %	2,02 %

Die Richtigkeit der einzelnen Messreihen sieht wie folgt aus:

Messreihe 1: 5,05 mg/l  $\pm$  0,0829 mg/l, rel. Standardabweichung: 1,64 %

Messreihe 2: 5,03 mg/l  $\pm$  0,1012 mg/l, rel. Standardabweichung: 2,01 %

Messreihe 3: 4,96 mg/l  $\pm$  0,1005 mg/l, rel. Standardabweichung: 2,02 %

Um die Präzision zu ermitteln, wurde der Gesamtmittelwert sowie absolute und relative Wiederholstandardabweichung bestimmt.

Formeln für die Bestimmung:

Gesamtmittelwert: 
$$\bar{\bar{x}} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^p n_i \bar{x}_i$$

Wiederholstandardabweichung: 
$$s_r = \sqrt{\frac{1}{N-p} \sum_{i=1}^p (n_i - 1) s_i^2}$$

N – Gesamtzahl der Messergebnisse

p – Anzahl der Messreihen

$n_i$  – Anzahl der Messergebnisse pro Messreihe

$\bar{x}_i$  – Mittelwert der Messreihe

$s_i$  – Standardabweichung der Messreihe

Die Auswertung ergab eine Präzision von  $5,01 \text{ ppm} \pm 0,0952 \text{ ppm}$  mit einer relativen Standardabweichung von 1,90 %.

Diese Messungen zeigen die hohe Präzision des Gesamtverfahrens. Das schließt die Homogenität der Probe zur wiederholten Probenahme, die Stabilität der Probe nach der Konservierung trotz mehrmaligem Luftkontakt und die Reproduzierbarkeit der Gasextraktion mit ein.

## 11 Robustheit

Verschiedene Versuche und Interviews mit den Anwendern haben gezeigt, dass das Verfahren mit der photometrischen Bestimmung, wie es seit 25 Jahren entsprechend der DIN 38405-27 durchgeführt wird, abhängig ist von der Erfahrung des Anwenders und von folgenden Punkten enorm beeinflusst wird:

- dem Grundaufbau und der Dichtheit der Glasapparatur (runder Boden, flacher Boden)
- der Anzahl der Umfüllschritte nach der Gasextraktion
- dem eingestellten Luftdurchfluss während der Austreibung
- dem pH-Wert während des Austreibschrittes
- dem eingestellten pH-Wert während der Konservierung
- der Matrix der Probe und damit möglichen Störungen des Verfahrens

Bei dem elektrochemischen Detektionsverfahren ist der Prozess des Austreibens direkt kontrollierbar, da die Messung am elektrochemischen Sensor unmittelbar während des Austreibens erfolgt (peakförmiges Signal). Dadurch lassen sich fehlerhafte Prozesse bereits zu Beginn einer Analyse erkennen.

Undichtheiten im Gasweg sind einfach erkennbar, indem der Ausgang des Gassensors in ein mit Flüssigkeit gefülltes Gefäß geführt wird, so dass die Blasenbildung verfolgt werden kann.

Während der Abfüllung der Ringversuchsproben wurde nach jeder 5. Abfüllung jeweils eine Probe als Prüfprobe zur Seite genommen und noch unmittelbar im Abfülllabor untersucht (Tabelle 15).

Dank der kurzen Analysenzeiten bei der elektrochemischen Bestimmung gelang es, die Homogenität der Abfüllung sofort zu kontrollieren, so dass die Ringversuchsproben zur Versendung als gleichbleibend von der 1. bis zur 30. Flasche angesehen werden konnten.

**Tabelle 15: Messungen der Homogenitätstestproben bei der Ringversuchs-Abfüllung mit dem H<sub>2</sub>S-Analysator, Angaben in mg/l Sulfid**

		05.04.2017	06.04.2017	07.04.2017
<b>Trinkwasserprobe</b>		pH = 4	pH = 4	pH = 4
Messung	1	1,38	1,38	1,33
	2	1,37	1,27	1,34
	3	1,32	1,37	1,35
	4	1,37	1,28	1,28
	5	1,36	1,37	1,36
	<b>Mittelwert</b>	<b>1,36</b>	<b>1,33</b>	<b>1,33</b>

<b>Industrielles Abwasser</b>		pH = 4	pH = 4	pH = 4
Messung	1	4,1	4,5	4,5
	2	4,1	3,7	4,1
	3	4,3	3,7	4,3
	4	4,3	4,2	4,3
	5	4,3	4,5	4,1
	<b>Mittelwert</b>	<b>4,22</b>	<b>4,12</b>	<b>4,26</b>

## 12 Verfahrenskenndaten aus Ringversuchen

### 12.1 Rahmendaten

Es wurden zwei Ringversuche durchgeführt, der erste im Oktober 2016, der zweite im April 2017. Im ersten Ringversuch wurden Verfahren 1 und Verfahren 2 erfolgreich für die Matrix kommunales Abwasser validiert.

Am Ringversuch nahmen 26 bzw. 27 Labore teil (Anhang).

Diese Labore verwendeten z. T. beide Detektionsprinzipien (photometrisch und elektrochemisch) oder nur eines der beiden.

Einige Labore führten Messungen mit beiden Normverfahren (pH = 4 und pH = 1) durch, andere nur mit einem der beiden Verfahren.

Die Messungen wurden innerhalb einer Woche an verschiedenen Tagen durchgeführt. Einige Labore führten die Messungen an aufeinanderfolgenden Tagen mehrfach durch. Aufgrund der großen Dauer einer photometrischen Analyse (1,2 h) dauerten z. T. die gewünschten Dreifachbestimmungen zwei Tage!

Die Auswertung der Datensätze und Ermittlung der Verfahrenskenndaten erfolgte entsprechend der DIN ISO 5725-2. Die Ergebnisse der statistischen Auswertung sind zusammen mit den Verfahrenskenndaten (z. B.: Soll- und Istwerte, Wiederfindungsraten, Vergleichs- und Wiederholvariationskoeffizient, Ausreißereliminierung etc.) in Kapitel 12.7 wiedergegeben.

## 12.2 Analytierte Parameter

Der Ringversuch wurde für die Bestimmung des Sulfid-Schwefels in Wasser und Abwasser in Massenkonzentrationen  $> 0,04$  mg/l für alle vier Verfahrensvarianten durchgeführt.

Das Verfahren DIN 38405-27-1 beschreibt das Verfahren zur Bestimmung der bei  $\text{pH} = 4$  leicht freisetzbaren Sulfide in Wasser und Abwasser. Das Verfahren DIN 38405-27-2 beschreibt das Verfahren zur Bestimmung der mit starken Säuren ( $\text{pH} = 1$ ) freisetzbaren Sulfide in Wasser und Abwasser.

Das durch die saure Gasextraktion freigesetzte  $\text{H}_2\text{S}$  wurde nach dem gewählten Detektionsprinzip entweder

- a) in Zinkacetatlösung absorbiert und dann photometrisch mittels Methylenblau-Methode analysiert oder
- b) nach geeigneter Gastrocknung an einen amperometrischen Detektor geführt und elektrochemisch detektiert.

Einige Labore konnten beide Detektionsverfahren anwenden, andere nur die photometrische oder die elektrochemische Bestimmung.

## 12.3 Verwendete Referenzmaterialien und Probenvorbereitung

### 12.3.1 Erster Ringversuch:

Ausgewählt wurden folgende Proben:

- a) Gesamtablauf der KA Düsseldorf: Räumliche Nähe zum LANUV Standort Düsseldorf. Probenahme am 21.10.2016  
Es wurden 60 l in Gärballons abgefüllt und im Kühlraum an LANUV Standort Düsseldorf bis zum 24.10.17 bei  $4^\circ\text{C}$  gekühlt.

Die Ergebnisse der Gesamtprobenahme sind im Prüfbericht 16-21575-01 des LANUV NRW zusammengestellt.

- b) Industrieprobe Fa. Lobbe Iserlohn Lettmate am 21.10.2016: Die Probe wurde vom Gesamtablauf der Fa. Lobbe, am 20.10.16 genommen. Die Probe (60 l in Kunststoffbehälter) wurde am 21.10.17 abgeholt und zum LANUV Standort Düsseldorf gebracht. Die Probe wurde dann im Kühlraum an LANUV Standort Düsseldorf bis zum 24.10.17 bei  $4^\circ\text{C}$  gekühlt.

Die Ergebnisse der Gesamtprobenahme sind im Prüfbericht 16-21576-01 des LANUV NRW zusammengestellt.

- c) Trinkwasser aus dem Wasserhahn des Ringversuchslabores LANUV Düsseldorf, Auf dem Draap. Dieses Trinkwasser wurde vor dem Ringversuch leider nicht auf Eignung getestet.

Vorbereitung der Proben für den Ringversuch:

Die gekühlten Proben wurden in Homogenisier-Gefäße (50 l Fassungsvermögen) durch Einschütten der Kanister gefüllt.

Die Proben wurden mit folgender Thioacetamid Lösung dotiert:

Ansatzdatum: 19.10.2016

- Einwaage an Thioacetamid: 292,6 mg
- Gelöst in 250 ml NaOH (0,1 mol/l)
- 1250 mg Zinkacetat-dihydrat hinzugegeben
- 24 Stunden in dicht verschlossenem Gefäß gerührt bei 4-8 °C
- Ausgehend von 500 mg/l Sulfid
- Für den 0,1 mg/l Ansatz in einem 50000 ml Gefäß  
= 10 ml Abnahme für die Probe der KA Düsseldorf
- Für den 0,2 mg/l Ansatz in einem 50000 ml Gefäß  
= 20 ml Abnahme für die Trinkwasserprobe aus dem Wasserhahn  
Ringversuchslabor LANUV
- Für den 0,5 mg/l Ansatz in einem 50000 ml Gefäß  
= 50 ml Abnahme für das Industrieabwasser Fa. Lobbe.

Von der Industrieabwasserprobe der Fa. Lobbe wurde im Labor Herten am 24.10.17, noch am frühen Morgen, eine photometrische Sulfid-Bestimmung nach D 27-1 durchgeführt. Dabei wurde eine störende Gelbfärbung nach Zugabe des Färbereagens im Industrieabwasser festgestellt (Die bei allen Vorversuchen nicht auftrat). Die Probe wurde im Labor Herten in einer 1:4 Verdünnung mit dem photometrischen Verfahren wiederholt gemessen. Die Probe zeigte dann eine leicht blaue Färbung des Farbkomplexes und keine störende Gelbfärbung mehr.

So wurde beschlossen, die Ringversuchsprobe auch 1:4 mit Trinkwasser aus dem Wasserhahn des Ringversuchslabors des LANUV zu verdünnen.

Alle Proben wurden mit dem Standard versetzt (siehe oben), 10 min homogenisiert und zügig in vorbereitete vorkonservierte 1 Liter Braunglasflaschen abgefüllt, verpackt und versendet.

Um die Kühlkette zu prüfen, wurden 2 Pakete mit Datenloggern versehen. Diese wurden per Zusteller an die LANUV-Standorte Bonn und Herten versendet.

Jede 5. Probe wurde als Homogenitätsprobe sofort mit den H<sub>2</sub>S-Analysatoren vom LANUV und von der Firma ECH auf Sulfid gemessen.

Dabei wurde eine verminderte, aber stabile Wiederfindung in der Trinkwasserprobe und in der Industrieabwasserprobe festgestellt. Es wurde beschlossen, die Ringversuchsproben so zu versenden.

**Tabelle 16: Ergebnis (in mg/l Sulfid) der Homogenitätsproben vom 24.10.2016 mit dem H<sub>2</sub>S Analysator der LANUV.**

24.10.2016		
Trinkwasserprobe		pH 4
Messung	1	0,14
	2	0,16
	3	0,14
	4	0,15
	5	0,14
	Mittelwert	0,15
Kommunales Abwasser		pH 4
Messung	1	0,11
	2	0,10
	3	0,11
	4	0,12
	5	0,10
	Mittelwert	0,11

Inustrielles Abwasser		pH 4
Messung	1	0,37
	2	0,38
	3	0,38
	4	0,38
	5	0,38
	Mittelwert	0,38

### 12.3.2 Zweiter Ringversuch

Ausgewählt wurden folgende Proben:

- a) Grundwasser aus der Üfter Mark (bei Schermbeck), bezogen vom Trinkwasserwerk Gelsenwasser aus Haltern:  
Gewählt wurde diese Probe nach umfangreichen Vorproben (LANUV) und Beratung durch das Trinkwasserwerk.  
Probenahme am 31.3.2017. Es wurden 60 l in 10-l-Kunststoffkanistern abgefüllt und im Kühlraum am LANUV Standort Herten bis zum 03.04.17 bei 4 °C gekühlt.  
Am 3.4.17 wurde die Probe zum Standort Düsseldorf transportiert und dort im Kühlraum bis zum 04.04.17 bei 4°C gekühlt

Weitere Ergebnisse der Analytik der Trinkwasserprobe:

Chlorid : 15 mg/l  
 Ammonium-N : < 0,05 mg/l  
 Sulfat : 7,9 mg/l  
 Nitrat : 2,98 mg/l  
 Nitrit : < 0,02 mg/l  
 Phosphat-P : 83 µg/l

Alle anderen Metalle (Al; As; Cd; Co; Cr; Cu; Fe; Ni; P; Pb; Zn) waren unterhalb der BG.

## b) Industrieabwasserprobe

Probenahme am 31.3.2017. Es wurden 50 l in einem Kunststoffkanister abgefüllt.

Am 03.04.17 wurde die Probe zum Standort Düsseldorf transportiert und dort im Kühlraum bis zum 04.04.17 bei 4°C gekühlt

Weitere Ergebnisse der Analytik der Industrieabwasserprobe:

Chlorid	: 96	mg/l
Ammonium-N	: 14	mg/l
Sulfat	: 41	mg/l
Nitrat-N	: 0,74	mg/l
Nitrit-N	: 0,09	mg/l
Stickstoff-N ges	: 23	mg/l
TOC	: 77	mg/l
Al	: 430	µg/l
Cu	: 12	µg/l
Pges	: 12000	µg/l

Alle anderen Metalle (As; Cd; Co; Cr; Fe; Ni; Pb; Zn) waren unterhalb der BG.

Vorbereitung der Proben für den Ringversuch:

Die gekühlten Proben wurden in Homogenisier-Gefäße (50 l Fassungsvermögen) durch Gießen umgefüllt.

Die Proben wurden mit folgender Thioacetamid-Lösung dotiert:

Ansatzdatum: 29.03.2017

- Einwaage an Thioacetamid: 303,7 mg
- Gelöst in 250 ml NaOH (0,1 mol/l)
- 1250 mg Zinkacetat-dihydrat hinzugegeben
- 24 Stunden in dicht verschlossenem Gefäß gerührt bei 4-8 °C
- Ausgehend von 500 mg/l Sulfid
- Für den 1,5 mg/l Sulfid Ansatz in einem ca. 10000 ml Gefäß  
= 30 ml Abnahme Stammlösung für die Trinkwasserprobe von Gelsenwasser
- 30 ml der Thioacetamid Stammlösung und 20 ml NaOH (5 mol/l) wurden am 31.3.2017 in jeden der sechs 10l-Kanister mit Trinkwasser dotiert.

Da die Kanister unterschiedlich gefüllt waren, kann keine genaue Konzentration an Sulfid je Kanister berechnet werden. Die errechnete Konzentration sollte um 1,5 mg/l Sulfid liegen.

Die Industrieabwasserprobe wurde ebenfalls dotiert.

100 ml der Thioacetamid Stammlösung und 20 ml NaOH (5 mol/l) wurden am 23.3.2017 in jeden der sechs 10-l-Kanister mit Grundwasser dotiert. Im 50-l-Kanister Industrieabwasser wurden die Zusätze entsprechend vorgenommen.

Da die Kanister unterschiedlich gefüllt waren, kann keine genaue Konzentration an Sulfid je Kanister berechnet werden. Die errechnete Konzentration sollte um 5 mg/l Sulfid liegen.

Beide Proben (Industrieabwasser und Trinkwasser) wurden 10 min homogenisiert und zügig in vorbereitete vorkonservierte 250-ml-Braunglasflaschen (2 Flaschen pro Probe) abgefüllt, verpackt und versendet.

Um die Kühlkette zu prüfen, wurden 2 Pakete mit Datenloggern versehen. Diese wurden per Zusteller an die LANUV-Standorte Bonn und Herten versendet.

Jede 5. Probe wurde als Homogenitätsprobe sofort mit den H<sub>2</sub>S-Analysatoren vom LANUV und von der Firma ECH auf Sulfid gemessen.

Dabei wurde eine stabile Wiederfindung in der Trinkwasserprobe und in der Industrieabwasserprobe festgestellt.

**Tabelle 17: Ergebnis (in mg/l Sulfid) der Homogenitätsproben ab dem 04.04.2017 mit dem H<sub>2</sub>S-Analysator des LANUV.**

Messungen der <b>Homogenitätsproben</b> über den H <sub>2</sub> S Analysator Angaben in mg/l		04.04.2017	05.04.2017	06.04.2017	07.04.2017
Trinkwasserprobe		pH4	pH 4	pH 4	pH 4
Messung	1	1,36	1,38	1,38	1,33
	2	1,37	1,37	1,27	1,34
	3	1,36	1,32	1,37	1,35
	4	1,35	1,37	1,28	1,28
	5	1,35	1,36	1,37	1,36
	Mittelwert	1,36	1,36	1,33	1,33
Inustrielles Abwasser		pH4	pH 4	pH 4	pH 4
Messung	1	4,2	4,1	4,5	4,5
	2	4,2	4,1	3,7	4,1
	3	4,1	4,3	3,7	4,3
	4	4,3	4,3	4,2	4,3
	5	4,1	4,3	4,5	4,1
	Mittelwert	4,18	4,22	4,12	4,26

## 12.4 Untersuchte Matrices

Für den Ringversuch wurden drei Proben vorbereitet: Eine Trinkwasserprobe mit Standardzusatz, eine Probe von behandeltem kommunalem Abwasser mit Standardzusatz und eine Industrieabwasserprobe eines Entsorgungsunternehmens wurden als repräsentative Matrix gewählt. Die Proben wurden vor der Versendung entsprechend dem Normentwurf stabilisiert. Die Abfüllung erfolgte im akkreditierten Homogenisierungslabor des LANUV Düsseldorf.

## 12.5 Untersuchte Konzentrationsniveaus

Die Gehalte der Proben sollten möglichst gleichmäßig im Messbereich der Verfahren liegen. Da die photometrische Bestimmung nur sehr kleine Messbereiche linear kalibrieren kann, ist als Beispiel in der Norm der Bereich bis 0,7 mg/l beschrieben. Für die Bewertung des Verfahrens wurde deshalb bei der Herstellung der Proben der Gehalt so eingestellt, dass er ohne zusätzliche Schritte einer Verdünnung (Fehlerquelle) diesen Messbereich treffen kann.

## 12.6 Ergebnisse

### 12.6.1 Erster Ringversuch

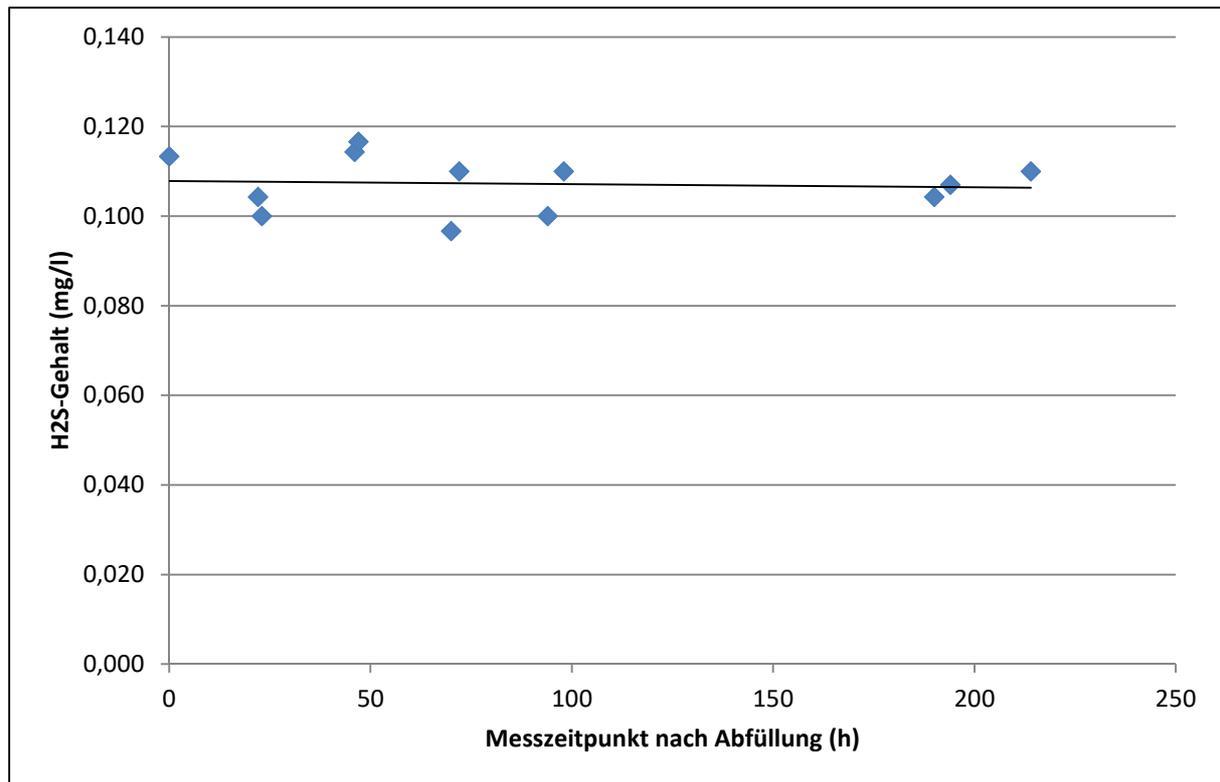
In langwierigen Voruntersuchungen im Arbeitskreis wurden diese Arten von Proben auf ihre Langzeitstabilität untersucht. Insbesondere Proben des Entsorgers waren über lange Zeit untersucht worden, letztmalig eine Woche vor der Abfüllung (sie war stets mit Sulfid belastet).

Aus den positiven Verläufen hatte sich die Wahl dieser Probenarten ergeben.

#### 1. Behandeltes kommunales Abwasser

Das behandelte kommunale Abwasser enthält gewöhnlich kein Sulfid und wurde am Abfülltag mit Sulfid-Standard auf 0,1 mg/l aufgestockt. Dieser Gehalt entspricht dem einzuhaltenden Grenzwert für die Einleitung in den Vorfluter.

Anhand der Ergebnisse der Ringversuchsteilnehmer zeigte sich die erwartete Stabilität der Probe über 7 Tage. Auch die Wiederfindung des Standards war erwartungsgemäß hoch. (Abbildung 26).



**Abbildung 26:** Stabilität der Probe von behandeltem kommunalen Abwasser mit Zusatz von 0,1 mg/l Sulfid über 10 Tage (24.10.-02.11.2016); Mittelwerte der Bestimmungen von vier verschiedenen Laboren an den verschiedenen Tagen – elektrochemische Detektion nach Gasextraktion pH = 4

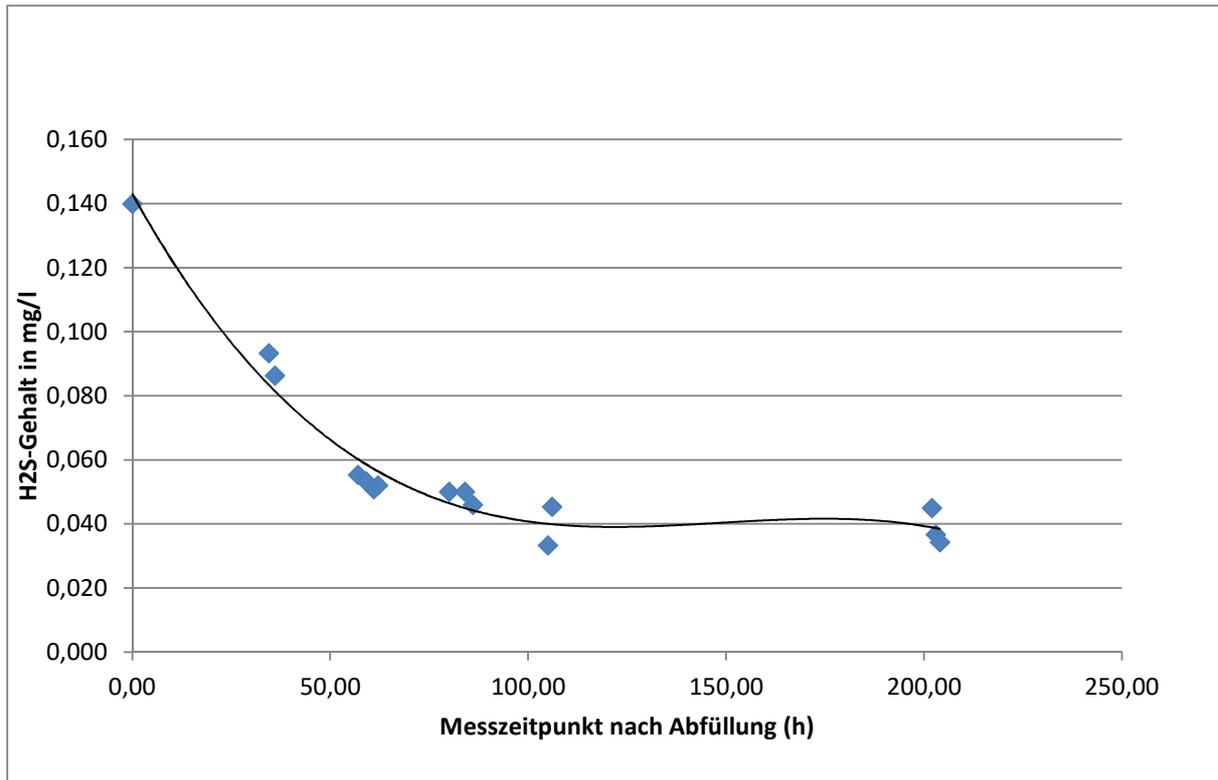
In der Abbildung 26 sind von vier Laboren die Ergebnisse der Dreifachbestimmungen als Mittelwerte aufgetragen, die diese an unterschiedlichen Tagen gewonnen hatten. Am LANUV Herten wurden die Proben als Stabilitätskontrolle an 5 Tagen immer wieder gemessen – aus bereits geöffneten Flaschen!

## 2. Trinkwasser mit Sulfid-Standard

Trinkwasser enthält kein Sulfid und ist deshalb für die Herstellung von Standardlösungen für die Kalibrierung der Geräte vielfach im Routine-Einsatz. Deshalb wurde der Standard in diesem Ringversuch in dieser Matrix angesetzt. Das Trinkwasser wurde direkt im Homogenisierungslabor des LANUV Düsseldorf aus der Wasserleitung entnommen.

Nach dem Abfüllen dieser Probe zeigte sich allerdings ein schneller Abfall des Gehaltes über die Zeit (Abbildung 27). Dieses überraschende Verhalten auch bei ungeöffneten Flaschen erschwerte die Bewertung des Verfahrens sehr.

In die statistischen Auswertungen der Ringversuchsergebnisse wurden deshalb nur die Messwerte, die ab dem 2. Tag nach der Abfüllung (50 h) erhalten wurden, genommen, da erst dann die Konzentration relativ stabil blieb. Allerdings lag der Gehalt nun im Bereich der Bestimmungsgrenze des Verfahrens (0,04 mg/l). Dadurch entstanden besonders große Schwankungen bei den Bestimmungen mit photometrischer Detektion.



**Abbildung 27: Stabilität der Trinkwasserprobe mit Zusatz von 0,2 mg/l Sulfid über 9 Tage (24.10.-01.11.2016); Mittelwerte der Bestimmungen von sechs verschiedenen Laboren an den verschiedenen Tagen – elektrochemische Detektion nach Gasextraktion pH = 4**

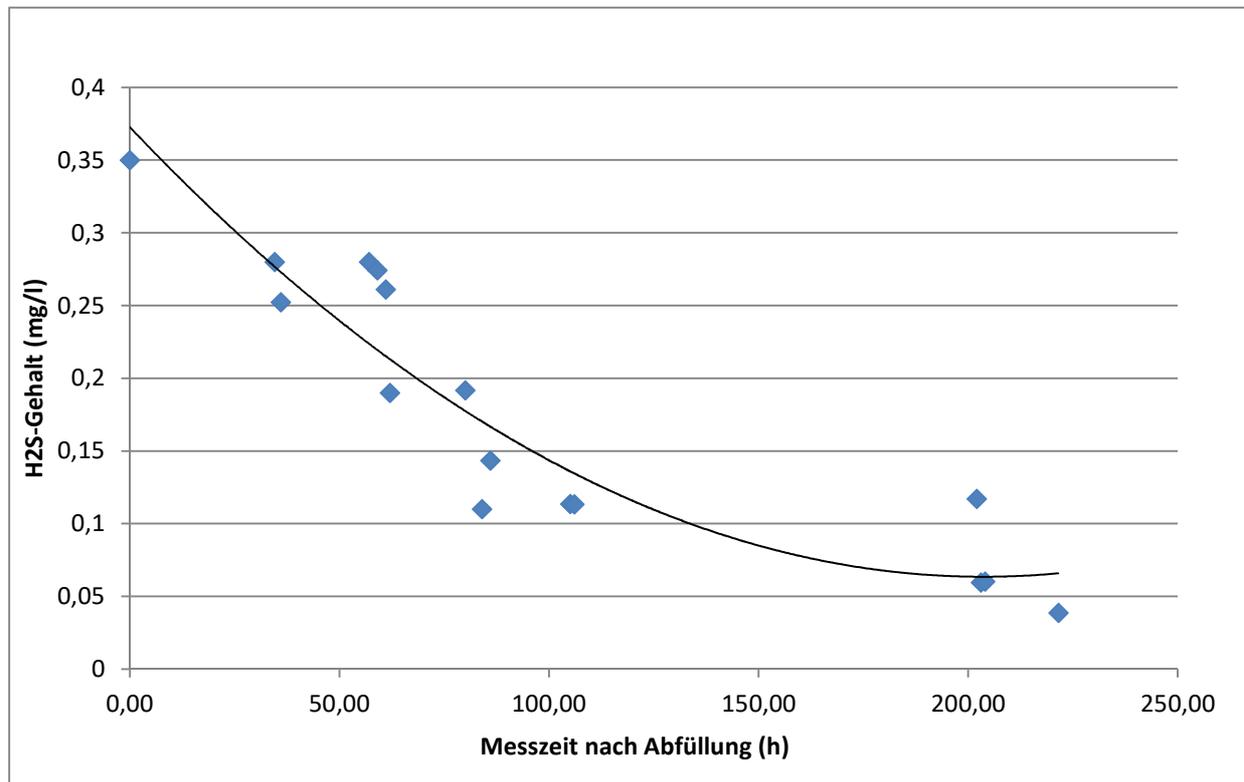
Zu den Ursachen für dieses ungewöhnliche Verhalten wurden intensive Untersuchungen gemacht. Die Analyse der Trinkwasserprobe ergab einen erhöhten Kupfergehalt von 145 µg/l (irreversible Ausfällung des Sulfids).

Die Stadtwerke Düsseldorf erklärten daraufhin auf Anfrage, dass das Düsseldorfer Trinkwasser anders als andere Trinkwässer mit Ozon behandelt und über Aktivkohle nachbehandelt wird. Aufgrund einer bis heute noch ungeklärten „Reaktivität“ des Trinkwassers wird seitens der Stadtwerke Düsseldorf für Neubauten in Düsseldorf empfohlen, keine Kupferleitungen mehr zur Hausinstallation zu verwenden. Ältere Gebäude enthalten diese jedoch. Im Labor der Stadtwerke Düsseldorf konnte in Handversuchen eine Beeinflussung der Sulfid-Standardlösung durch das aus dem Zapfhahn entnommene Wasser im Nachhinein sogar bestätigt werden.

### 3. Industrieabwasser

Bei der Abfüllung der Industrieabwasserprobe des Entsorgers stellte sich heraus, dass die Industrieabwasserprobe an diesem Tag ausnahmsweise kein eigenes Sulfid enthielt, grünlich gefärbt war und stark schäumte. Es wurde entschieden, diese Probe mit Trinkwasser zu verdünnen und mit Sulfid zu dotieren.

Die versendeten Proben wurden bei den Teilnehmern an den verschiedenen Tagen mit sehr unterschiedlichen Ergebnissen analysiert (Abbildung 28).



**Abbildung 28: Stabilität der Industrieabwasserprobe mit Zusatz von 0,5 mg/l Sulfid über 10 Tage (24.10.-02.11.2016); Mittelwerte der Bestimmungen von sechs verschiedenen Laboren an den verschiedenen Tagen – elektrochemische Detektion nach Gasextraktion pH = 4**

Für die statistische Auswertung kamen hier nur die Daten ab 26.10.16 in Frage. Dadurch verringerten sich allerdings die verwertbaren Labordaten stark (Tabelle 18).

Bei den Messungen dieser Probe mit der photometrischen Bestimmung traten sehr große Unterschiede auf. Zudem wurde z. T. von einer leichten Störfärbung nach der Gasextraktion berichtet.

Die nachfolgende Komplettanalyse der Zusammensetzung der Probe ergab sehr hohe Metallgehalte (Kupfer, Eisen, Mangan, Nickel, Kobalt – z. T. irreversible Ausfällung des Sulfids) und hohe Nitrit-Gehalte. Nitrit kann für die Störreaktionen der photometrischen Bestimmung verantwortlich sein.

Die Verdünnung mit dem „reaktiven“ Trinkwasser hat mit hoher Wahrscheinlichkeit zu der Destabilisierung der Probe beigetragen.

Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse bezüglich der photometrischen und elektrochemischen Detektion ist für diese Probe sehr schlecht. Dies kann mit den Störungen der photometrischen Analyse durch das Nitrit zusammenhängen.

Die Unterschiede zwischen den Messungen bei den beiden Verfahren pH = 4 und pH = 1 sind erwartungsgemäß bei dieser Probe als einziges offensichtlich und aufgrund des hohen Anteils von schwerer löslichen Metallsulfiden zu erwarten.

**Tabelle 18: Ergebnisse der instabilen und deshalb nicht für die Validierung herangezogenen Proben**

Probe	Messgröße	<i>l</i>	<i>n</i>	<i>o</i> %	$\bar{x}$ mg/l	$s_R$ mg/l	$C_{V,R}$ %	$s_r$ mg/l	$C_{V,r}$ %
Trinkwasser 24.10.16	Sulfid pH = 4 elektrochemisch	16	48	0,0	0,049	0,013	26,5	0,005	10,2
	Sulfid pH = 1 elektrochemisch	16	48	0,0	0,051	0,012	23,5	0,004	7,8
	Sulfid pH = 4 photometrisch	11	27	3,6	0,058	0,027	46,6	0,007	12,1
	Sulfid pH = 1 photometrisch	9	24	11,1	0,026	0,016	61,5	0,006	23,1
industrielles Abwasser 24.10.16	Sulfid pH = 4 elektrochemisch	15	45	6,3	0,181	0,079	43,6	0,009	5,0
	Sulfid pH = 1 elektrochemisch	16	48	0,0	0,205	0,076	37,1	0,013	6,3
	Sulfid pH = 4 photometrisch	12	27	6,9	0,117	0,072	61,5	0,005	4,3
	Sulfid pH = 1 photometrisch	8	22	0,0	0,077	0,020	26,0	0,009	11,7

### Bewertung

Die Auswertung des ersten Ringversuchs ergab für die kommunale Abwasserprobe sehr gute Ergebnisse.

Die Ergebnisse für die Proben mit der zeitlichen Instabilität (Trinkwasser, Industrieabwasserprobe des Entsorgers) waren nicht zufriedenstellend.

Es zeigten sich insbesondere für die photometrische Bestimmung eine hohe Stöempfindlichkeit und in einigen Laboren abweichende Messwerte bei der Verwendung der Phosphorsäure (Verfahren 2).

Das Verfahren aufgrund dieser zwei Proben in seinem Anwendungsbereich einzuschränken, macht keinen Sinn. Aus den Erfahrungen der Routinelabors ist das Verfahren für den Großteil der Wässer anwendbar.

Deshalb wiederholte der Arbeitskreis den Ringversuch unter den folgenden Gesichtspunkten teilweise:

1. Die Trinkwasserprobe sollte aus anderer Quelle gewonnen werden und mit höheren Gehalten an Sulfid dotiert werden, um den Messbereich repräsentativ zu validieren.
2. Das Industrieabwasser sollte aus anderer Quelle entnommen werden und durfte nicht unmittelbar vor der Versendung in seinem Sulfid-Gleichgewicht gestört werden.
3. Die Ursachen für die Abweichungen bei einigen Laboren bei Anwendung der Phosphorsäure in der Photometrie sollten dabei aufgedeckt werden.

### 12.6.2 Zweiter Ringversuch

Die Versendung der Proben wurde wieder sehr gründlich vorbereitet. Nach Erhalt der Proben hatten die Teilnehmer 7 Tage Zeit, diese zu analysieren. Die Proben wurden in 250-ml-Flaschen verschickt. Es gab wie auch im ersten Ringversuch keine Schäden auf dem Transport. Die Stabilität war hervorragend über die Messkampagne.

Einzelne Teilnehmer konnten erst nach ca. 5 Tagen mit den Messungen beginnen. Trotzdem wurden vergleichbare Ergebnisse gefunden. Die Teilnehmer mussten durch die Dreifachbestimmungen bei zwei Verfahrensvarianten 12 Analysen durchführen. Teilnehmer mit photometrischer Bestimmung waren dadurch zeitlich stark gefordert. Deshalb wurden nicht von allen Teilnehmern Dreifachbestimmungen durchgeführt.

## 12.7 Verfahrenskenndaten aus dem Ringversuch

Tabelle 19: Verfahrenskenndaten aus dem Ringversuch

Probe	Messgröße	$l$	$n$	$o$ %	$X$ mg/l	$\bar{x}$ mg/l	$\eta$ %	$s_R$ mg/l	$C_{V,R}$ %	$s_r$ mg/l	$C_{V,r}$ %
kommunales Abwasser 24.10.16	Sulfid pH = 4 elektrochemisch	19	56	1,8	0,100	0,103	103,0	0,008	7,8	0,005	4,9
	Sulfid pH = 1 elektrochemisch	19	57	0,0	0,100	0,106	106,0	0,010	9,4	0,004	3,8
	Sulfid pH = 4 photometrisch	13	29	0,0	0,100	0,099	99,0	0,012	12,1	0,009	9,1
	Sulfid pH = 1 photometrisch	11	26	16,1	0,100	0,090	90,0	0,019	21,1	0,005	5,6
Trinkwasser 04.04.17	Sulfid pH = 4 elektrochemisch	20	60	4,8		1,406		0,052	3,7	0,027	1,9
	Sulfid pH = 1 elektrochemisch	20	60	4,8		1,434		0,070	4,9	0,026	1,8
	Sulfid pH = 4 photometrisch	13	37	0,0		1,410		0,094	6,7	0,048	3,4
	Sulfid pH = 1 photometrisch	12	34	0,0		1,429		0,103	7,2	0,05	3,5
industrielles Abwasser 04.04.17	Sulfid pH = 4 elektrochemisch	20	60	4,8		4,143		0,161	3,9	0,089	2,1
	Sulfid pH = 1 elektrochemisch	20	60	4,8		4,462		0,179	4,0	0,083	1,9
	Sulfid pH = 4 photometrisch	12	36	5,3		4,375		0,333	7,6	0,105	2,4
	Sulfid pH = 1 photometrisch	11	33	5,7		4,433		0,280	6,3	0,156	3,5

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

### Graphische Darstellung der Ringversuchsergebnisse zu DIN 38405-27

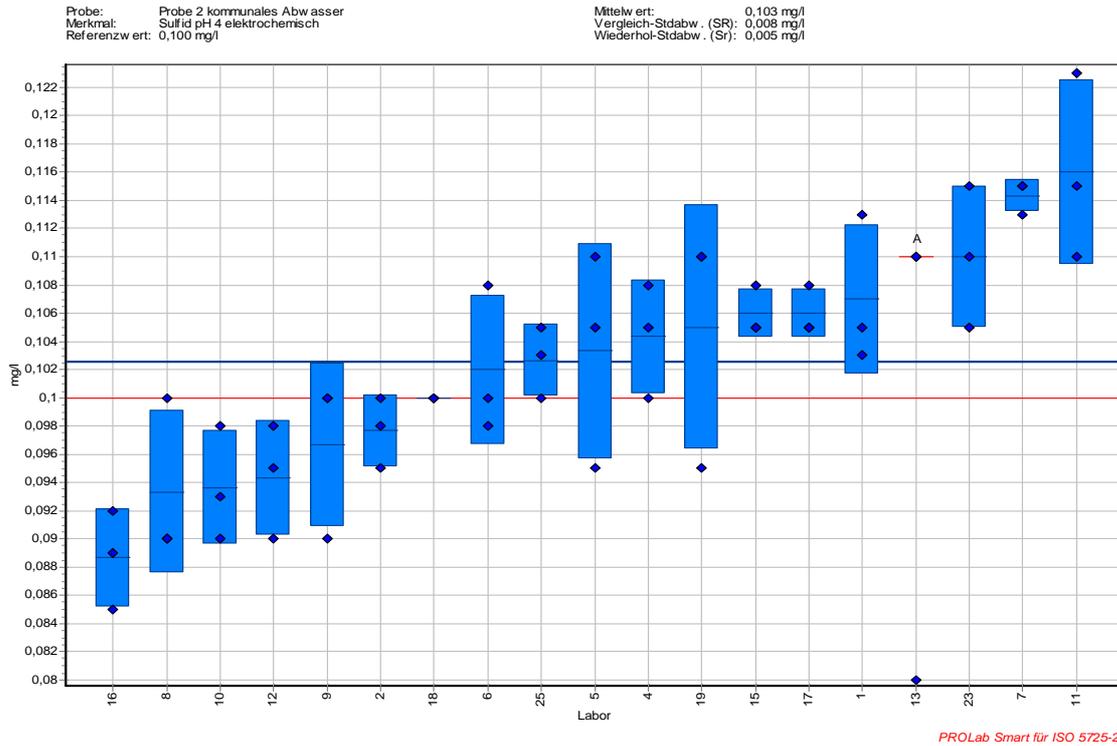
**Legende:**

— Gesamtmittelwert

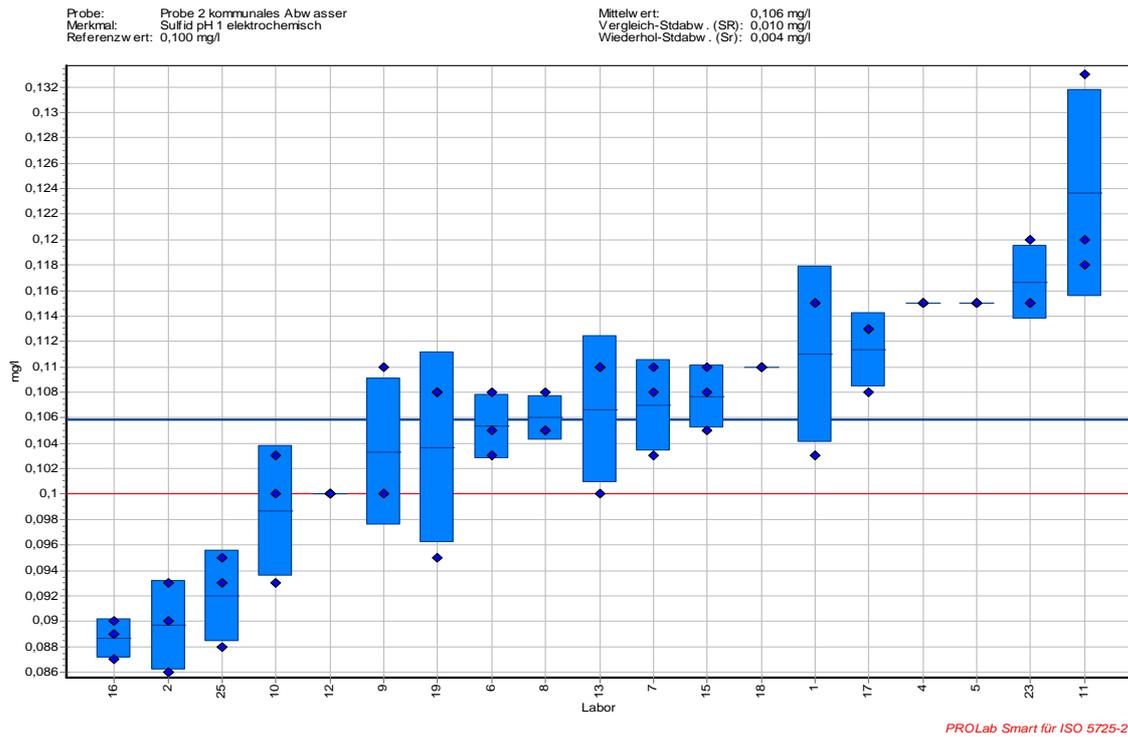
Ausreißer (rote Box bzw. roter Strich, mit Buchstaben gekennzeichnet)

A: einzelnes Analyseergebnis eines Labors  
 B: signifikant abweichender Labormittelwert  
 C: signifikant abweichende Labor-Standardabweichung

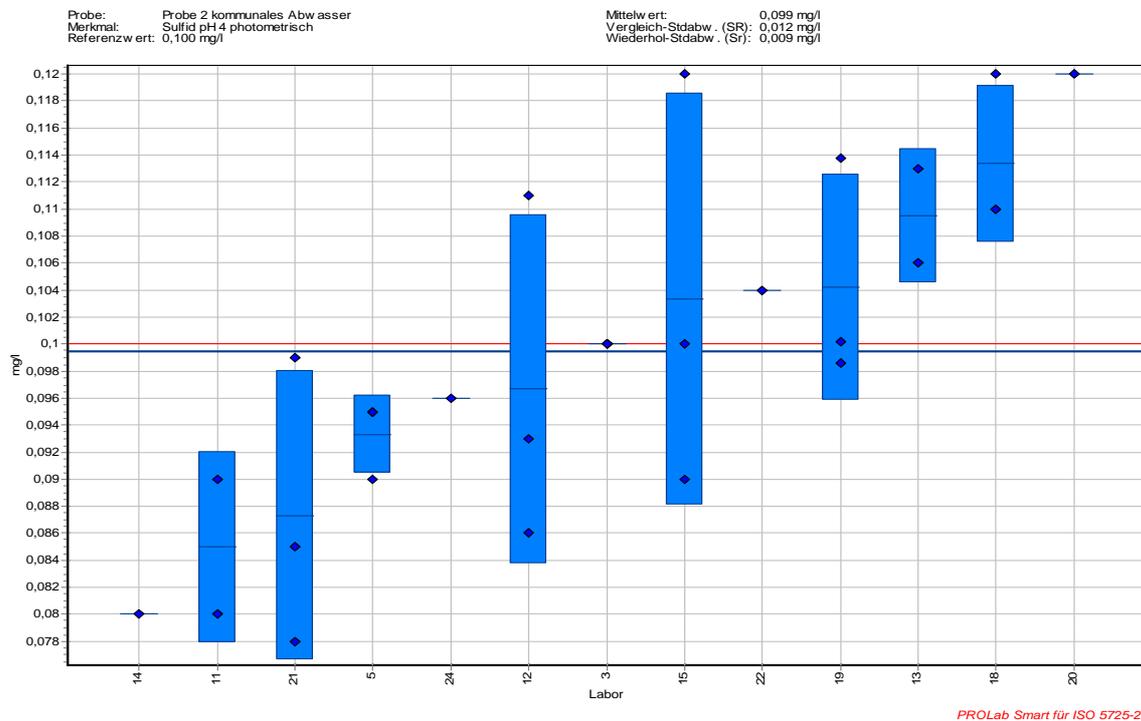
#### 12.7.1 Kommunales Abwasser



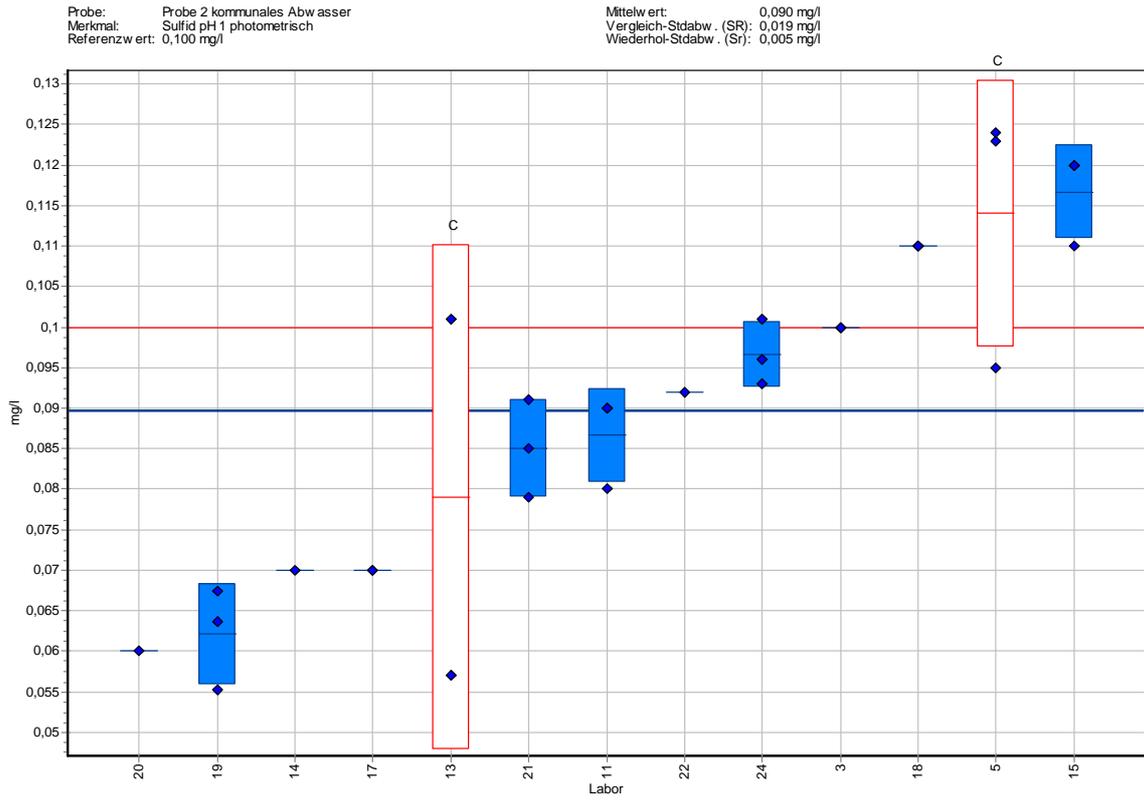
**Abbildung 29: Darstellung der Versuchsergebnisse und deren Varianzen der Teilnehmerlabore sortiert nach dem Gehalt – Verfahren 1 – leicht freisetzbare Sulfid – elektrochemische Bestimmung**



**Abbildung 30: Darstellung der Versuchsergebnisse und deren Varianzen der Teilnehmerlabore sortiert nach dem Gehalt – Verfahren 2 – mit Säure freisetzbare Sulfid – elektrochemische Bestimmung**



**Abbildung 31: Darstellung der Versuchsergebnisse und deren Varianzen der Teilnehmerlabore sortiert nach dem Gehalt – Verfahren 1 – leicht freisetzbare Sulfid – photometrische Bestimmung**



**Abbildung 32: Darstellung der Versuchsergebnisse und deren Varianzen der Teilnehmerlabore sortiert nach dem Gehalt – Verfahren 2 – mit Säure freisetzbare Sulfid – photometrische Bestimmung**

### 12.7.2 Trinkwasser

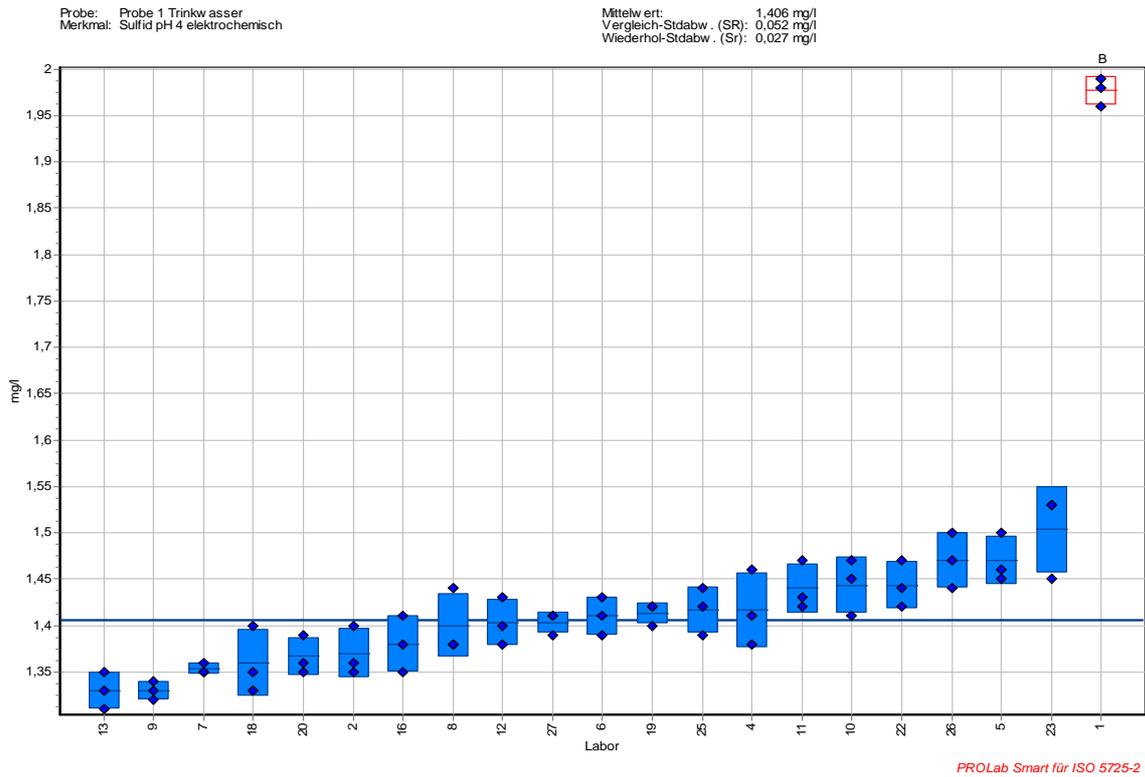


Abbildung 33: Darstellung der Versuchsergebnisse und deren Varianzen der Teilnehmerlabore sortiert nach dem Gehalt – Verfahren 1 – leicht freisetzbare Sulfid – elektrochemische Bestimmung

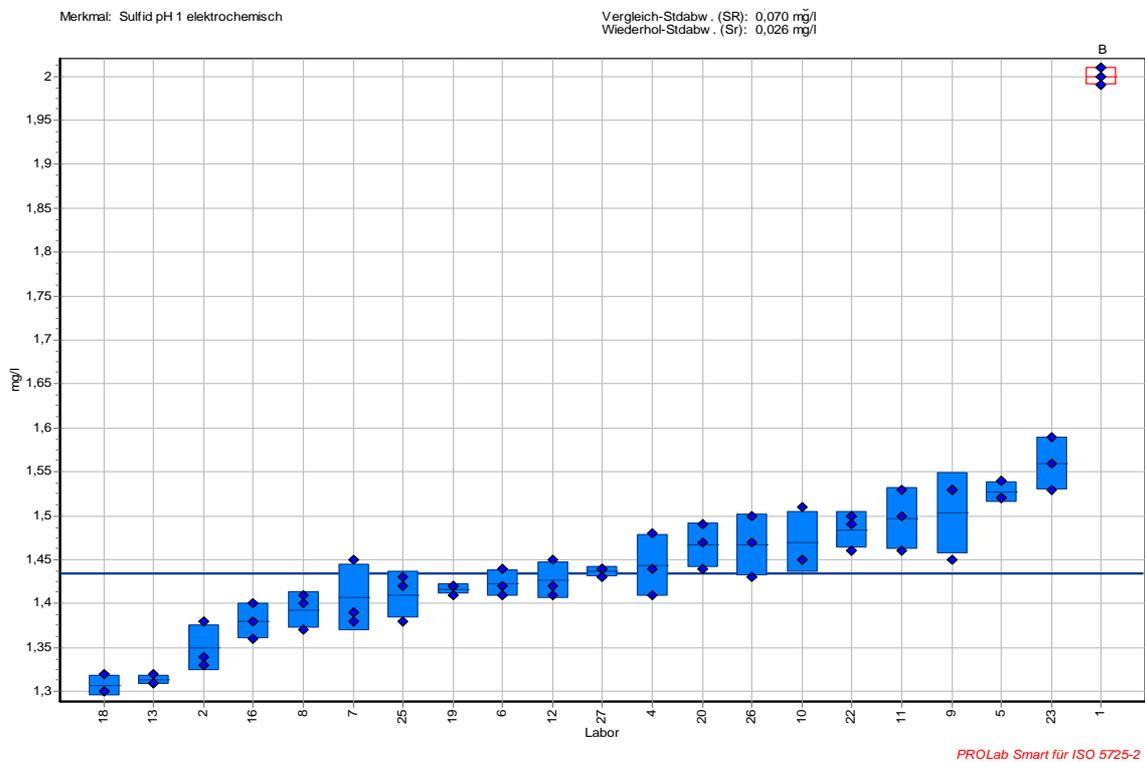
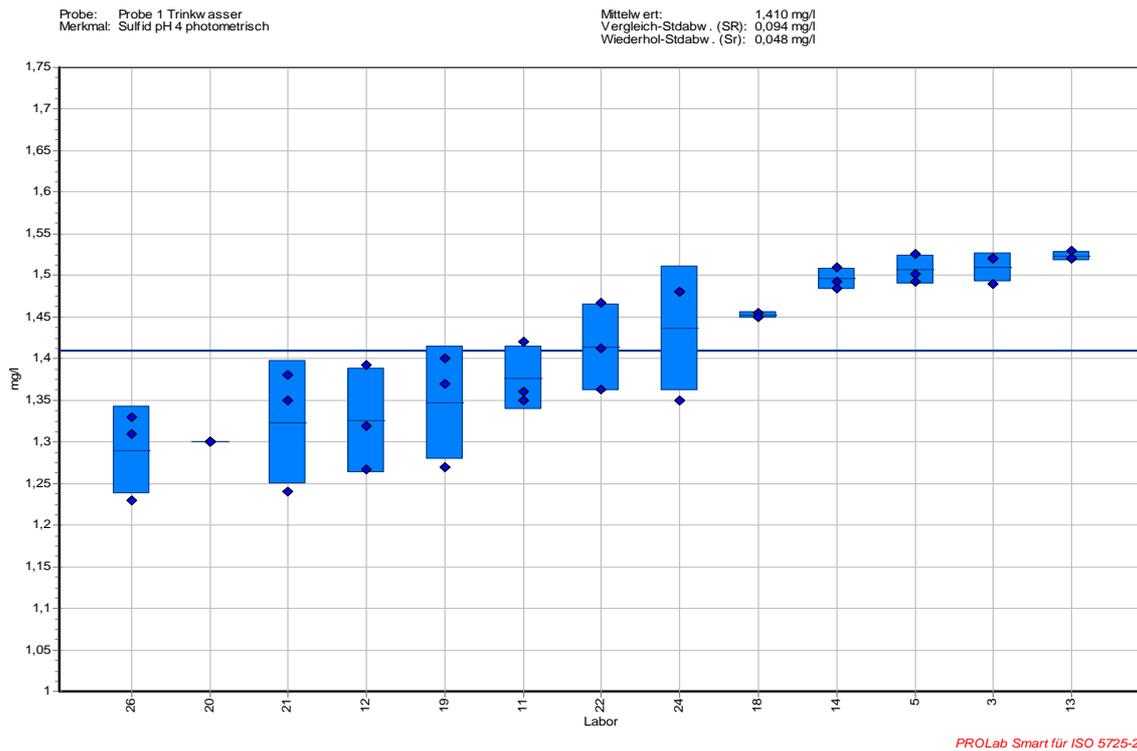
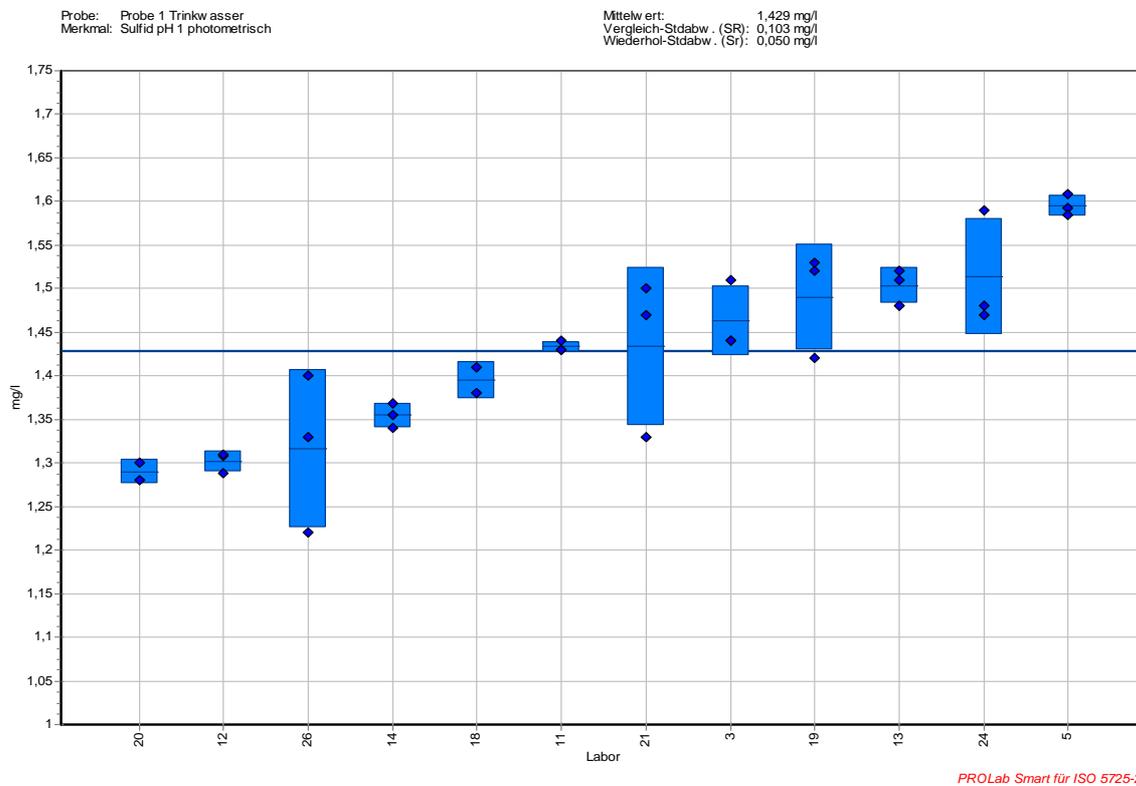


Abbildung 34: Darstellung der Versuchsergebnisse und deren Varianzen der Teilnehmerlabore sortiert nach dem Gehalt – Verfahren 2 – mit Säure freisetzbare Sulfid – elektrochemische Bestimmung

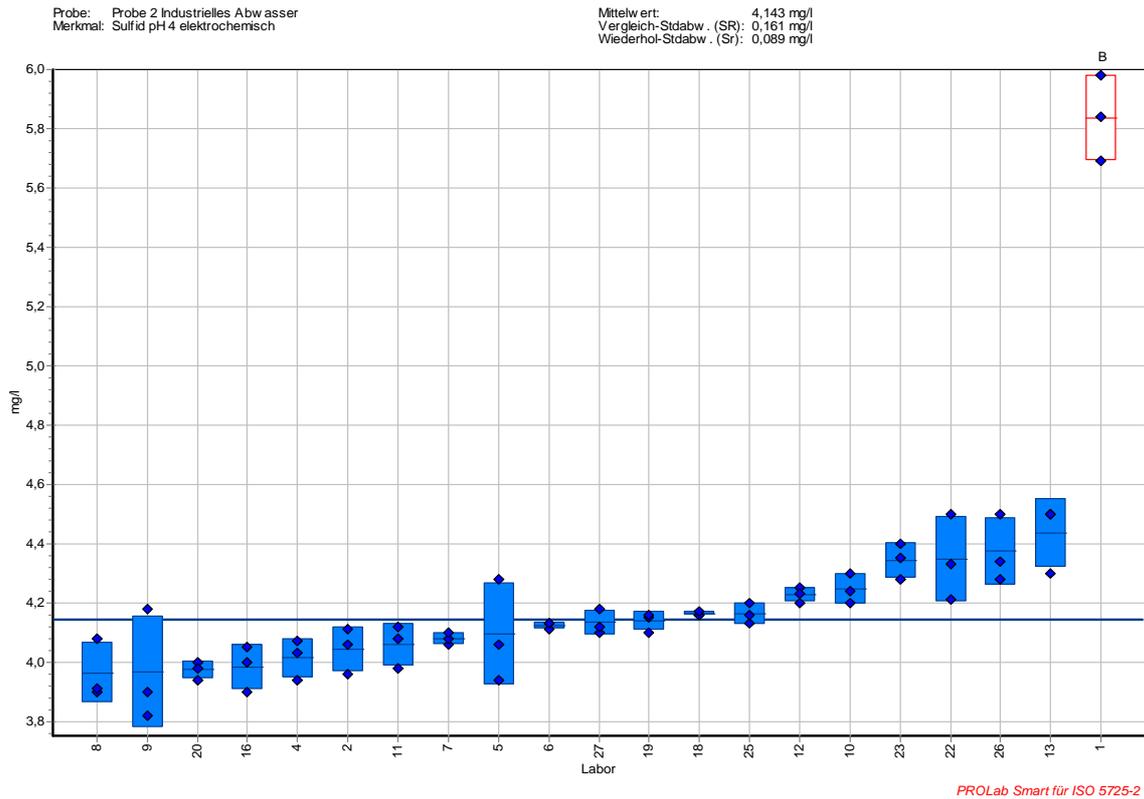


**Abbildung 35: Darstellung der Versuchsergebnisse und deren Varianzen der Teilnehmerlabore sortiert nach dem Gehalt – Verfahren 1 – leicht freisetzbare Sulfid – photometrische Bestimmung**

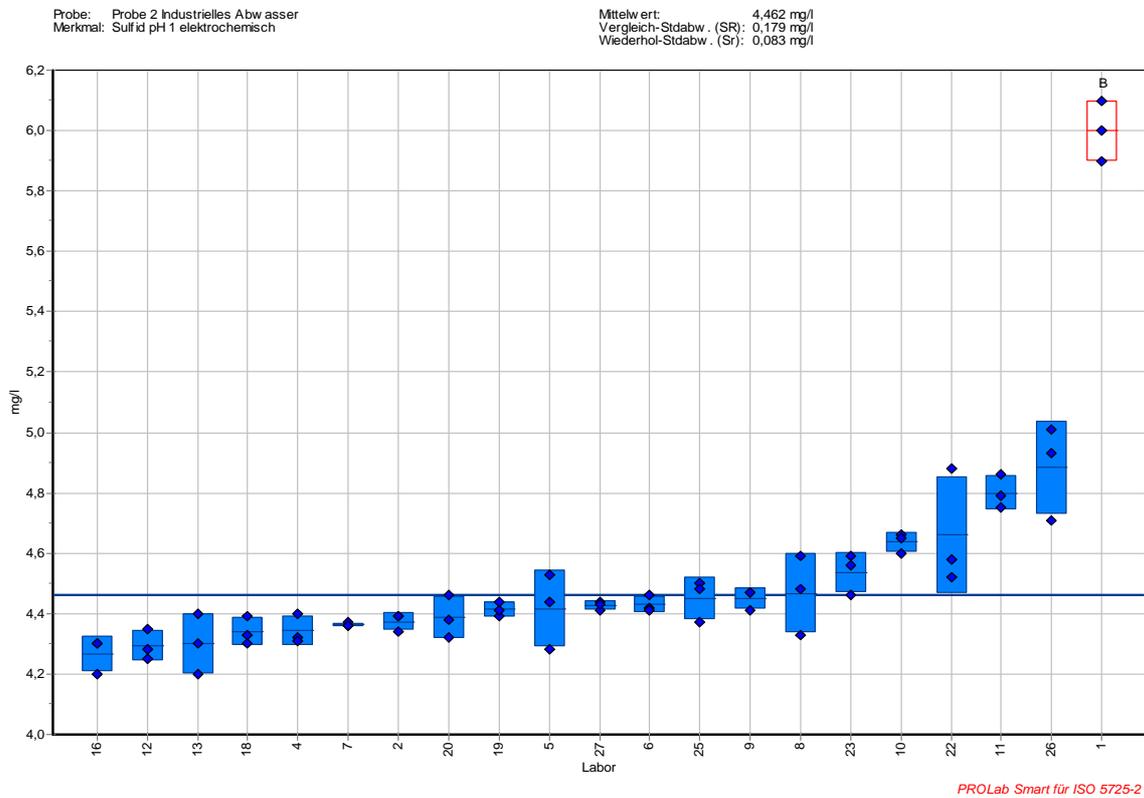


**Abbildung 36: Darstellung der Versuchsergebnisse und deren Varianzen der Teilnehmerlabore sortiert nach dem Gehalt – Verfahren 2 – mit Säure freisetzbare Sulfid – photometrische Bestimmung**

### 12.7.3 Industrielles Abwasser



**Abbildung 37:** Darstellung der Versuchsergebnisse und deren Varianzen der Teilnehmerlabore sortiert nach dem Gehalt – Verfahren 1 – leicht freisetzbare Sulfid – elektrochemische Bestimmung



**Abbildung 38:** Darstellung der Versuchsergebnisse und deren Varianzen der Teilnehmerlabore sortiert nach dem Gehalt – Verfahren 2 – mit Säure freisetzbare Sulfid – elektrochemische Bestimmung

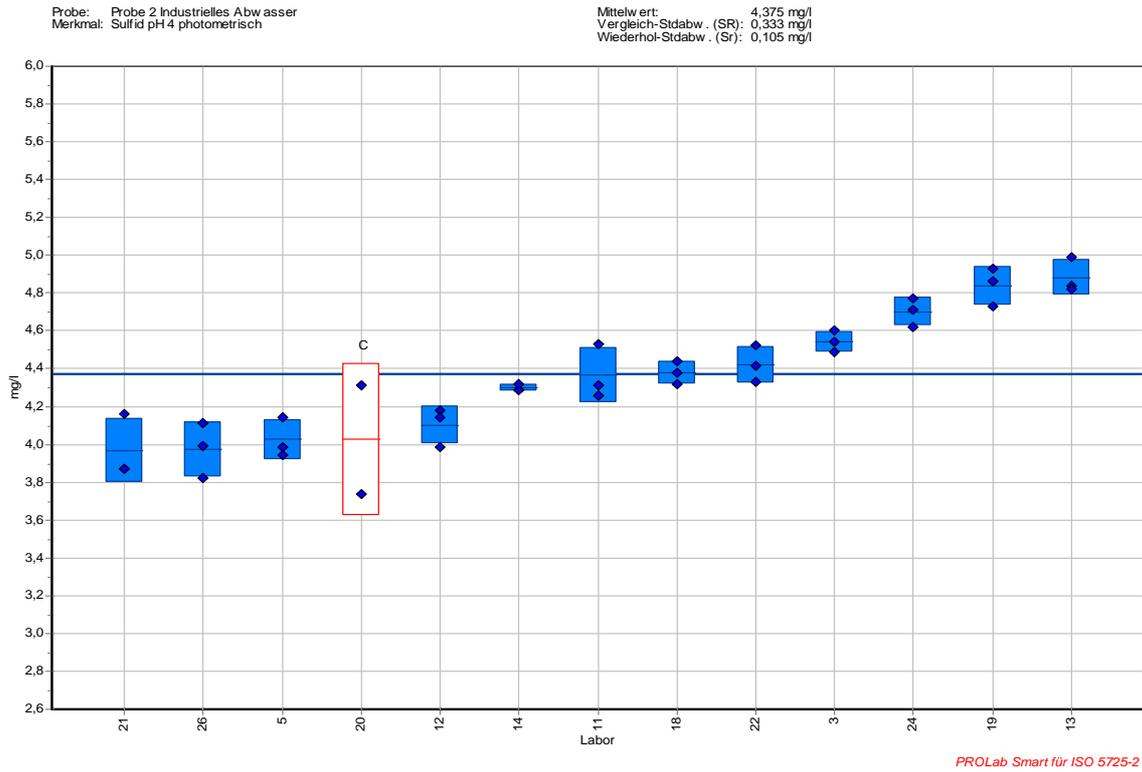


Abbildung 39: Darstellung der Versuchsergebnisse und deren Varianzen der Teilnehmerlabore sortiert nach dem Gehalt – Verfahren 1 – leicht freisetzbare Sulfid – photometrische Bestimmung

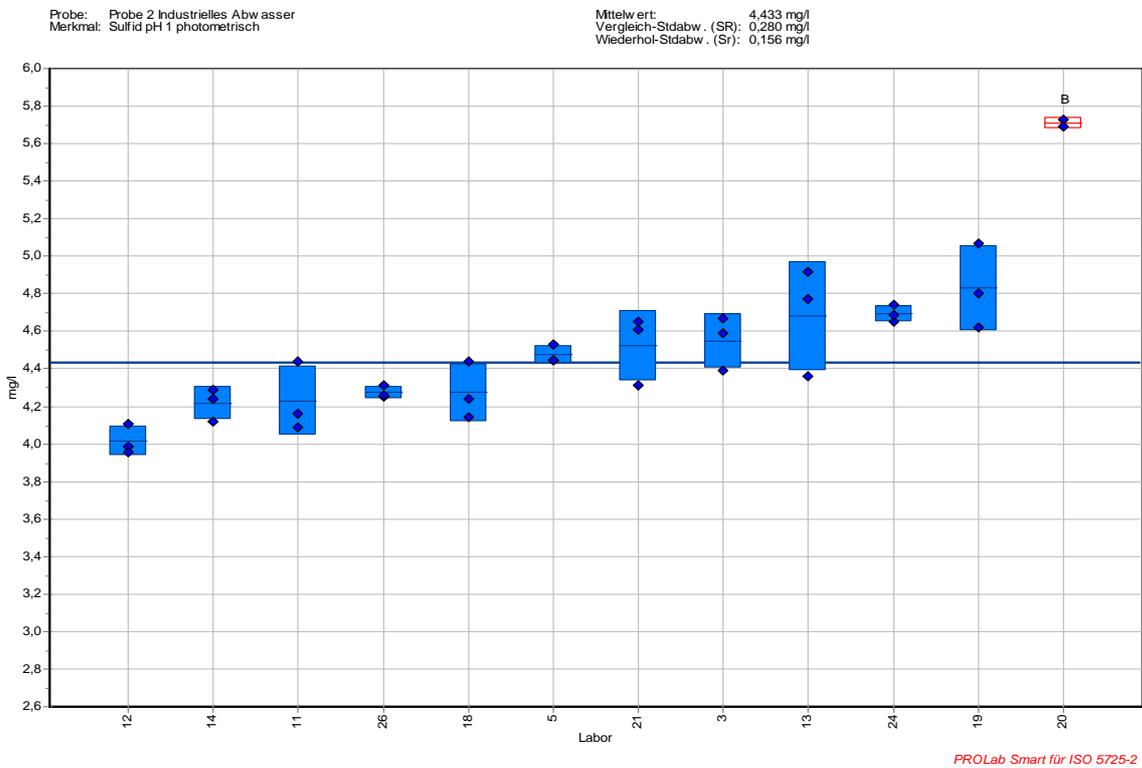


Abbildung 40: Darstellung der Versuchsergebnisse und deren Varianzen der Teilnehmerlabore sortiert nach dem Gehalt – Verfahren 2 – mit Säure freisetzbare Sulfid – photometrische Bestimmung

## 12.8 Vergleich der Ergebnisse verschiedener Verfahrensvarianten

Im Rahmen der Entwicklung der Norm wurden verschiedene Vergleiche der Analysenverfahren durchgeführt:

1. Vergleich der direkten photometrischen Bestimmung mit der Gasextraktionstechnik (elektrochemisch bzw. photometrisch) nach Verfahren 1
2. Vergleich der Messergebnisse von Standards bei Anwendung von Verfahren 1 (pH = 4) und Verfahren 2 (pH = 1)
3. Vergleich der Ergebnisse der Sulfidbestimmung von Realproben nach Verfahren 1 und Verfahren 2
4. Vergleich der Gleichwertigkeit der photometrischen und elektrochemischen Bestimmung
- 5.

### 12.8.1 Vergleich der direkten photometrischen Bestimmung mit der Gasextraktion

Im Arbeitskreis wurden verschiedene Stammlösungen auf der Basis von Thioacetamid verschickt. Diese waren von mehreren Laboren als hochkonzentrierte Stammlösungen hergestellt worden.

Sie wurden vor Ort 1:100 verdünnt und mit der jeweils vorhandenen Messtechnik (photometrisch oder elektrochemisch) untersucht. Es war das Ziel, durch direkte Bestimmung im Photometer Nebeneinflüsse zu eliminieren und zunächst einen gesicherten Gehalt zu ermitteln. Dieser wurde dann mit der Kombination mit der Gasextraktion verglichen. In Tabelle 20 sind die Ergebnisse von einem der vier versendeten Standards exemplarisch dargestellt.

**Tabelle 20: Messergebnisse verschiedener Labore für die direkte photometrische Bestimmung eines Sulfid-Standards im Vergleich zu denen mittels Gesamtverfahren**

Sollkonz 0,47 mg/l Sulfid			
Teilnehmer:	Messdatum	Ergebnis direkt	Ergebnis ausgetrieben
ECH	11.03.2015		0,440
ECH	11.03.2015		0,420
ECH	11.03.2015		0,430
SGS	10.02.2015	0,518	0,440
SGS	10.02.2015	0,507	0,440
LANUV Herten	05.02.2015	0,440	
LANUV Herten	20.02.2015	0,430	0,400
LANUV Herten	01.04.2015	0,480	
LANUV Bonn	20.02.2015	0,440	0,402
LANUV Bonn	23.02.2015	0,462	0,458
LANUV Bonn	25.02.2015	0,484	0,473
LANUV Bonn	06.03.2015	0,452	0,444
LANUV Bonn	13.03.2015	0,456	0,435
LANUV Bonn	18.03.2015	0,488	0,442
LANUV Bonn	20.03.2015	0,492	0,474
LANUV Bonn	25.03.2015	0,498	0,456
LANUV Bonn	30.03.2015	0,492	0,434
LANUV Bonn	02.04.2015	0,480	0,475
ASL	13.04.2015		0,450

Mittelwert	0,467	0,442
Standardabw.	0,033	0,022
Rel. Std.%	7,057	4,967
<b>Abweichung zum Soll</b>	<b>-0,6%</b>	<b>-8,1%</b>

Die Ergebnisse waren in diesem Vergleich sehr zufriedenstellend. Es wurde in allen vier Mess-Serien beobachtet, dass die Gasextraktion nur zwischen -8 bis + 2 % abweichende Messwerte generiert.

### 12.8.2 Vergleich von Standards im Verfahren 1 (pH = 4) und Verfahren 2 (pH = 1)

Wie zu erwarten war, sind Standards mit den verschiedenen pH-Werten in gleicher Weise bestimmbar (Tabelle 21). Da es sich um Zinksulfid handelt, ist dieses ab pH = 4 zersetzbar, so dass das H<sub>2</sub>S als Gas extrahiert werden kann.

In zahlreichen Untersuchungen der Mitglieder wurde ermittelt, dass die Kalibrierfunktion für beide Verfahren Gültigkeit hat. Bei der photometrischen Bestimmung erfolgt die Kalibrierung nur am Photometer.

Bei der elektrochemischen Bestimmung kann der Gasextraktionsvorgang bei der Analyse direkt visuell verfolgt werden. Hier sind geringfügige Unterschiede in der Peakform der Messkurven zu sehen, da sich die Entgasungsgeschwindigkeit unterscheidet.

**Tabelle 21: Messungen von Standardlösungen mit dem elektrochemischen Bestimmungsverfahren nach Verfahren 1 und Verfahren 2**

	gemessen mit 4% Phosphorsäure (pH = 1)			gemessen mit Phthalat/EDTA (pH = 4)			
			Mittelwert (mg/l)			Mittelwert (mg/l)	Abw (M <sub>1</sub> -M <sub>2</sub> )/M <sub>1</sub>
Standard Glasflasche kleiner Ringversuch Nr. 2: 25.06.15	0,106	0,106	<b>0,106</b>	0,096	0,096	<b>0,096</b>	9 %
Standard ECH 30.04.2015 5 mg/l	4,980	4,980	<b>4,980</b>	5,000	5,040	<b>5,020</b>	-1 %
Standard ECH 30.04.2015 0,05 mg/l	0,046	0,046	<b>0,046</b>	0,046	0,040	<b>0,043</b>	6 %

### 12.8.3 Vergleich von Realproben im Verfahren 1 (pH = 4) und Verfahren 2 (pH = 1)

Aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeit von Metallsulfiden in Abhängigkeit vom pH-Wert, werden mit Verfahren 1 (pH = 4) und Verfahren 2 (pH = 1) verschiedene Analyseergebnisse erhalten, wenn die Proben z. B. Eisensulfid neben Alkali- und Erdalkalisulfiden enthalten. Bei den meisten kommunalen Abwässern treten diese Unterschiede nur auf, wenn die Abwässer im Kanalnetz mit Eisenlösungen behandelt werden. Industrieabwasserproben und Deponiesickerwässer zeigen häufiger erhöhte Gehalte bei den Analysen nach Verfahren 2. In Tabelle 22 sind als Beispiel Abwasserproben eines industriellen Entsorgers dargestellt.

Im Validierungsringversuch wurden nur für die Industrieabwasserprobe Unterschiede von 7 % zwischen beiden Verfahren ermittelt. Die Unterschiede zwischen den Messungen bei den beiden Verfahren pH = 4 und pH = 1 sind erwartungsgemäß bei dieser Probe als einzige offensichtlich und aufgrund des möglichen Anteils von schwerer löslichen Metallsulfiden zu erwarten.

Es bleibt bei der Bestimmung nach Verfahren 1 ein Restrisiko, dass der Anwender den pH-Wert der Phthalat/EDTA-Lösung zu hoch hält oder die Probe zu stark basisch ist, so dass keine vollständige Zersetzung des an das Zink gebundenen Sulfides erfolgt. Dieses Risiko ist bei der Anwendung von Phosphorsäure nach Verfahren 2 deutlich verringert.

In Untersuchungen mit Deponiesickerwasserproben, die einen sehr starken basischen Puffer (Carbonat/Hydrogencarbonat) darstellen, konnte allerdings ermittelt werden, dass die Volumen- und Konzentrationsverhältnisse bei der Anwendung der Phthalatlösung ausreichend sind, selbst unverdünnte Sickerwasserproben auf einen pH-Wert von 4 zu bringen.

**Tabelle 22: Messungen von Realproben mit dem elektrochemischen Bestimmungsverfahren nach Verfahren 1 und Verfahren 2 (Angaben in mg/l Sulfid)**

	gemessen mit 4% Phosphorsäure (pH = 1)			gemessen mit Phthalat/EDTA (pH = 4)			Abw (M <sub>1</sub> -M <sub>2</sub> )/M <sub>1</sub>
			Mittelwert (mg/l)			Mittelwert (mg/l)	
Originalprobe Industrieabwasser Glasflasche kleiner Ringversuch Nr. 5 25.06.15	0,172	0,178	<b>0,175</b>	0,132	0,130	<b>0,131</b>	25 %
Originalprobe Industrieabwasser mit Aufstockung Glasflasche kleiner Ringversuch Nr. 6 25.06.15	0,196	0,194	<b>0,195</b>	0,162	0,170	<b>0,166</b>	15 %

#### 12.8.4 Gleichwertigkeit der photometrischen und elektrochemischen Bestimmung

Der Arbeitskreis hat seit Beginn der Arbeit kontinuierlich Untersuchungen zur Gleichwertigkeit der beiden Bestimmungsmethoden durchgeführt.

Es wurden in der Routine beide Verfahren parallel getestet, mit Realproben und Standards.

In Abbildung 41 sind Ergebnisse der Vergleichbarkeit, die in einem Labor in der Zeit von 01.09.16 bis 13.03.17 erfasst wurden, zusammengestellt.

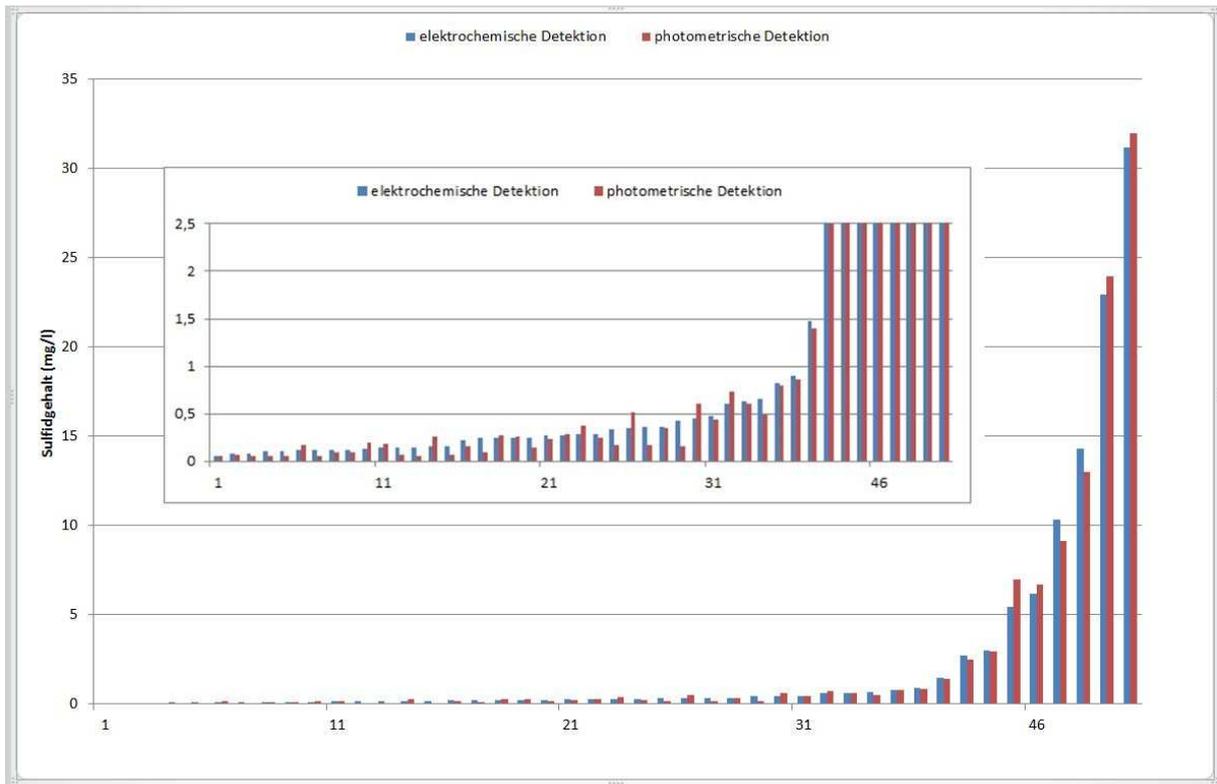
Bei der Bewertung dieser Datensätze ist zu berücksichtigen, dass alle Analysen nur als Einzelmessungen durchgeführt wurden. Es fanden keine Wiederholungsmessungen bei Abweichungen statt. Dadurch lassen sich leider Ausreißer kaum feststellen.

Von den 291 Messpaaren war in 240 Fällen kein Sulfid in den Proben messbar, das bedeutet, dass 82 % der Vergleichsanalysen mit beiden Bestimmungsverfahren 0 mg/l Sulfid aufwiesen. Diese Ergebnisse sind in der Routineanalytik sicher begrüßenswert, da das Abwasser also nur geringe Belastungen aufwies. Für die Bewertung der Analysenverfahren sind die niedrigen Werte jedoch nur bedingt aussagefähig.

In den Analysen mit signifikanten Sulfidgehalten (> 0,04 mg/l) zeigten 88 % der Messungen Abweichungen von unter 30 %. Einzelne Werte waren stärker unterschiedlich. Meist wurden mit dem elektrochemischen Bestimmungsverfahren geringfügig höhere Werte gemessen. Dies bestätigte sich auch in anderen Vergleichsreihen.

Als Gründe können die höhere Zuverlässigkeit der Dichtheit der Apparaturen bei der elektrochemischen Bestimmung und die kürzere Analysenzeit und damit Verlustminimierung gesehen werden. Außerdem führen die in der photometrischen Bestimmung oft notwendigen Verdünnschritte zu Verlusten, die durch die leichte Oxidierbarkeit des Sulfides begründet sind.

Aussagen zu Störkomponenten wurden nicht erhalten, müssen aber in Betracht gezogen werden, insbesondere bei Messwerten der photometrischen Bestimmung nahe Null (Nitritstörung), wie es in einigen Einzelfällen der Fall war.



**Abbildung 41: Darstellung der Sulfidgehalte der elektrochemischen und photometrischen Methode bei 53 Realproben-Analysen (Verfahren 1) im Routinebetrieb (Einfach-Bestimmung) – Im Innenteil: vergrößerter Ausschnitt der kleinen Gehalte.**

In weiteren Untersuchungsreihen eines Labors wurden für die Vergleichbarkeitsuntersuchungen von Realproben jeweils Dreifachbestimmungen der photometrischen als auch der elektrochemischen Bestimmung durchgeführt (Tabelle 23). Aus dem Probenanfall konnten nur wenige Proben für diese Versuche ausgewählt werden, da alle übrigen kein Sulfid enthielten.

**Tabelle 23: Statistische Bewertung der Vergleichbarkeit von Realproben von Indirekteinleitern (ein Labor)**

Probe	Messgröße	n	MW	S <sub>r</sub>	Vertrauensintervall mg/l	MW Gesamt mg/l	t-Test	Abweichung	% Abweichung Mittelwert
			mg/l	mg/l					
9658	Sulfid pH = 4 elektrochemisch	3	0,781	0,03988	± 0,099	0,781	t(3) = 0,051; p < 0,05	nicht signifikant	0,1
	Sulfid pH = 4 photometrisch	3	0,780	0,01155	± 0,0286				
15136	Sulfid pH = 4 elektrochemisch	3	0,144	0,00351	± 0,0087	0,122	t(3) = 8,739; p < 0,05	signifikant	17,9
	Sulfid pH = 4 photometrisch	3	0,100	0,01000	± 0,0248				
12287	Sulfid pH = 4 elektrochemisch	3	0,093	0,00643	± 0,0159	0,096	t(3) = 0,389; p < 0,05	nicht signifikant	3,8
	Sulfid pH = 4 photometrisch	3	0,100	0,02082	± 0,0517				
16001	Sulfid pH = 4 elektrochemisch	3	0,478	0,00058	± 0,0014	0,464	t(3) = 2,425; p < 0,05	nicht signifikant	3,0
	Sulfid pH = 4 photometrisch	3	0,450	0,02000	± 0,0496				

Es konnte festgestellt werden, dass die Vergleichbarkeit bei drei der vier Proben gegeben ist. Eine Ursache für die größeren Abweichungen der Ergebnisse für die eine Probe könnte ein

ermittelter Nitritgehalt (0,02 mg/l) sein, welcher bei der photometrischen Bestimmung zu Minderbefunden durch Farbveränderung in der photochemischen Reaktionslösung führt.

Um hier die Vergleichbarkeit der Messwerte nach den verschiedenen Detektionsverfahren zu manifestieren, wurden 2018 nach Abschluss der Arbeit des Arbeitskreises dankenswerterweise weitere Vergleiche in zwei Laboren durchgeführt, die über beide Verfahrensprinzipien verfügen (Tabelle 25). Dabei wurde besonderes Augenmerk auf die Analyse der Matrix gelegt, so dass in diesen Versuchsreihen zumindest teilweise Gesamtanalysen mit entsprechenden Störkomponenten vorlagen.

Bei der Bewertung dieser Datensätze ist zu berücksichtigen, dass alle Analysen nur als Einzelmessungen durchgeführt wurden. Es fanden keine Wiederholungsmessungen bei Abweichungen statt. Dadurch lassen sich leider Ausreißer kaum feststellen.

**Tabelle 24: Messergebnisse der Sulfidbestimmung (Einfachbestimmungen) von realen Industrieabwässern von Indirekteinleitern (2018) – farblich markiert sind Messungen mit > 30 % Abweichungen in den Verfahren**

PN	Datum	Sulfid in mg/l		Bemerkungen
		elektrochemisch	photometrisch	
		pH4	pH4	
1460	31.01.2018	0,41	0,14	Störung Nitrit Photometrie
1515	24.01.2018	10,80	10,58	
1787	26.01.2018	0,25	0,22	
2507	01.02.2018	0,33	<0,05	Störung Nitrit Photometrie
2508	01.02.2018	0,26	0,17	Störung Nitrit Photometrie
2498	01.02.2018	3,20	4,08	
1795	07.02.2018	0,15	0,15	
4649	07.03.2018	1,65	1,88	
3133	08.02.2018	<0,05	0,17	NWG
3173	08.02.2018	1,36	1,72	
3346	15.02.2018	0,16	<0,05	Störung Nitrit Photometrie
4436	28.02.2018	0,10	<0,05	schäumende Probe, Cyanid: 0,17mg/L Photometrie
4096	28.02.2018	0,08	0,08	
3042	02.03.2018	0,24	0,26	
4905	07.03.2018	0,77	1,08	Gelbfärbung der Probe, viel Eisen und TOC
5117	07.03.2018	0,13	0,13	
5171	08.03.2018	11,20	13,26	
5176	08.03.2018	0,05	0,06	
5172	08.03.2018	0,12	0,20	
5151	08.03.2018	0,12	0,41	Braunfärbung der Probe, viel Eisen und TOC
5150	09.03.2018	0,83	0,82	
2709	09.03.2018	0,10	0,10	
2699	09.03.2018	1,05	<0,05	Störung Nitrit Photometrie
5513	13.03.2018	0,08	0,07	
2162	15.03.2018	0,17	<0,05	Gelbstörung Photometrie
5626	16.03.2018	1,24	1,50	
6459	22.03.2018	0,50	0,59	
6361	22.03.2018	0,30	0,41	
8109	19.04.2018	0,57	<0,05	schäumende Probe, Cyanid >0,1mg/L Photometrie
7765	19.04.2018	0,05	0,06	
8208	24.04.2018	7,00	7,30	

8426	27.04.2018	0,05	0,29	keine Erklärung
8421	27.04.2018	0,27	0,45	starke Trübung der Probe, extrem viel Eisen, viel TOC
8722	27.04.2018	0,05	0,06	
9148	09.05.2018	0,25	0,35	
10207	18.05.2018	0,29	0,36	
10745	24.05.2018	0,28	<0,05	schäumende Probe Photometrie
10937	25.05.2018	0,06	0,06	
12165	12.06.2018	2,20	2,41	
10840	12.06.2018	0,24	0,26	
12618	20.06.2018	13,10	16,10	
12992	22.06.2018	0,19	0,16	
13743	05.07.2018	1,32	1,65	
13752	05.07.2018	0,09	<0,05	NWG
12968	12.07.2018	0,09	<0,05	NWG
14056	17.07.2018	11,36	12,37	
15230	18.07.2018	0,64	0,91	
12971	19.07.2018	0,29	0,49	Gelbfärbung der Probe, viel TOC und Bor
16101	01.08.2018	0,64	0,77	
12969	10.08.2018	1,31	1,09	
16789	16.08.2018	0,32	0,39	
16467	17.08.2018	0,28	0,25	
16384	24.08.2018	0,60	1,11	keine Erklärung (viel Eisen)
17116	24.08.2018	0,13	0,06	NWG

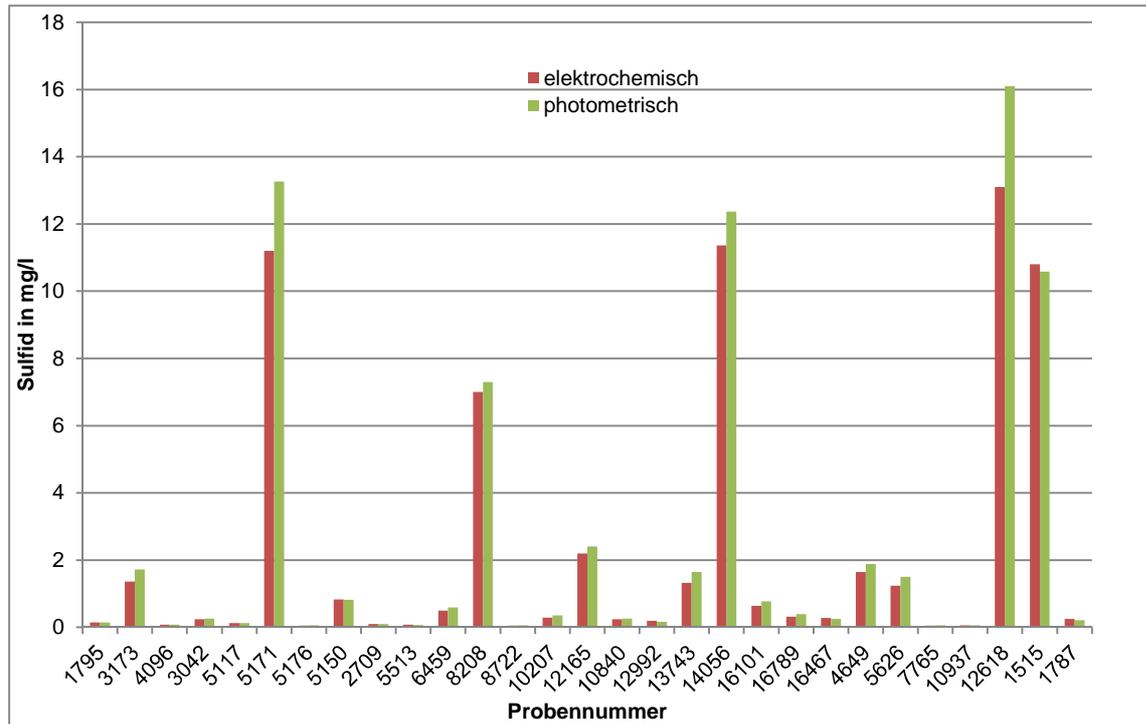
Von den 149 Proben wiesen 95 Proben Gehalte unterhalb der Bestimmungsgrenze auf (65%). Von den 54 Proben mit messbaren Sulfidgehalten wiesen 37 Proben (69 %) eine gute Übereinstimmung auf.

Von den 17 Proben, deren Messwerte mehr als 30 % voneinander abwichen, konnten bei 12 (70 %) der Befunde eindeutige Matrixeinflüsse belegt werden. Diese betrafen fast ausschließlich die photometrische Bestimmung (Störung durch Nitrit, Störungen durch Cyanid, Gelbfärbung, Schäumen, Kristallausfällungen).

Ein weiterer Punkt sind sehr hohe Eisengehalte. Diese binden das Sulfid. Bei der Ausblasmethode mit dem Puffer pH 4 (leicht freisetzbar) sollen diese nicht miterfasst werden. Durch den sehr viel längeren Extraktionsprozess bei der Photometrie scheinen die Eisensulfide jedoch langsam aufgeschlossen zu werden. Dies zeigt sich bei einigen Proben, die sehr hohe Eisenfrachten führten. Diese Proben zeigten daher höhere Werte bei der photometrischen Bestimmung.

Der Einfluss von Bor wurde aufgrund der neueren Messungen noch separat untersucht, es konnte keine Beeinflussung durch Borsalze bei beiden Methoden festgestellt werden.

In Abbildung 42 sind die Messungen ohne Störeinflüsse selektiert und vergleichend dargestellt. Es wird eine mittlere Abweichung untereinander von -7 % bezogen auf die elektrochemische Bestimmung ermittelt. Das bedeutet, dass mit der photometrischen Bestimmung überwiegend leicht niedrigere Messwerte ermittelt werden (17 Analysen). 4 Analysen zeigten leicht höhere Messwerte. 8 stimmten im Rahmen der Genauigkeit exakt überein.



**Abbildung 42: Darstellung der Sulfidgehalte der elektrochemischen und photometrischen Methode bei 29 Realproben-Analysen (Verfahren 1) im Routinebetrieb (Einfach-Bestimmung)**

Anhand des Validierungsringversuches konnte abschließend gezeigt werden, dass die verschiedenen Bestimmungsmethoden gleichwertige Ergebnisse liefern (siehe 12.7).

Die statistischen Werte unterscheiden sich nicht zwischen den Verfahren 1 (pH = 4) und Verfahren 2 (pH = 1).

Die Vertrauensintervalle der Analysen mit photometrischer Bestimmung sind jedoch grundsätzlich größer als die der Analysen mit elektrochemischer Bestimmung.

Die Auswertungen sind in Tabelle 25 zusammengefasst.

**Tabelle 25: Statistische Bewertung der Vergleichbarkeit des Ringversuches**

Probe	Messgröße	Bestimmungsart	MW mg/l	MW Gesamt mg/l	Vertrauensintervall mg/l	t-Test	Abweichung	% Abweichung Mittelwert
Kommunales Abwasser 24.10.16	Sulfid pH = 4	photometrisch elektrochemisch	0,099 0,103	0,101	± 0,0036 ± 0,0014	t(83) = 1,833; p < 0,05	nicht signifikant	2,0
	Sulfid pH = 1	photometrisch elektrochemisch	0,090 0,106	0,098	± 0,0022 ± 0,0011	t(83) = 5,032; p < 0,05	signifikant	8,2
Trinkwasser 04.04.17	Sulfid pH = 4	photometrisch elektrochemisch	1,410 1,406	1,408	± 0,0172 ± 0,0072	t(95) = 0,927; p < 0,05	nicht signifikant	0,1
	Sulfid pH = 1	photometrisch elektrochemisch	1,429 1,434	1,431	± 0,0188 ± 0,0070	t(92) = 0,279; p < 0,05	nicht signifikant	0,2
Industrielles Abwasser 04.04.17	Sulfid pH = 4	photometrisch elektrochemisch	4,375 4,143	4,259	± 0,0385 ± 0,0240	t(94) = 1,640; p < 0,05	nicht signifikant	2,7
	Sulfid pH = 1	photometrisch elektrochemisch	4,433 4,462	4,447	± 0,0605 ± 0,0224	t(91) = 0,609; p < 0,05	nicht signifikant	0,3

Bei der Analyse von kommunalem Abwasser traten deutlichere Unterschiede zwischen der photometrischen und der elektrochemischen Bestimmung auf. Hier wichen die Mittelwerte

8 % voneinander ab. Die Vertrauensintervalle überlappten nicht. Hier muss allerdings auch die analytische Aussagekraft dieser Abweichungen realistisch eingeschätzt werden. Abweichungen bis 10 % sind unseres Erachtens im kommunalen Abwasser bei diesen komplexen Messverfahren (im photometrischen Bestimmungsverfahren gekoppelt mit viel Handarbeit) und der hohen Bedeutung der Homogenität zuzulassen.

Bei Industrieabwasserproben können die Matrixeinflüsse durch hohe Konzentrationen an Begleitstoffen stärker sein, so dass Abweichungen von 30 % noch als akzeptabel einzuschätzen sind. Insbesondere die Photometrie hat hier mit stärkeren Matrixeinflüssen zu kämpfen.

In der Betrachtung der Einzellabore, die in der Lage waren, beide Methoden gleichzeitig zum Ringversuch durchzuführen, stellen sich die Ergebnisse ähnlich dar. Beispiel soll hier die kommunale Abwasserprobe sein (Tabelle 26).

**Tabelle 26: Statistische Bewertung der Vergleichbarkeit in Laboren, die beide Bestimmungsverfahren anwenden konnten (Angaben in mg/l Sulfid)**

Labor-Nr.	Bestimmungsart	MW mg/l	s, mg/l	t-Test	Abweichung
5	photometrisch	0,095	0,002886751	t(4) = 2,840; p < 0,05	nicht signifikant
	elektrochemisch	0,108	0,007637626		
12	photometrisch	0,097	0,012897028	t(4) = 0,366; p < 0,05	nicht signifikant
	elektrochemisch	0,090	0,004041452		
15	photometrisch	0,103	0,015275252	t(4) = 0,345; p < 0,05	nicht signifikant
	elektrochemisch	0,110	0,001443376		
18	photometrisch	0,113	0,005773503	t(4) = 4,898; p < 0,05	signifikant
	elektrochemisch	0,100	0,00000000		
19	photometrisch	0,105	0,008660254	t(4) = 0,765; p < 0,05	nicht signifikant
	elektrochemisch	0,110	0,008660254		

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Vergleichbarkeit der photometrischen und elektrochemischen Bestimmungsmethode gegeben ist. Stärkere Abweichungen treten bei komplexen Realproben auf. Bei industriellen Einleitern sind deshalb Gesamtanalysen unabdingbar, um mögliche Störkomponenten zu identifizieren. Systematische Abweichungen wurden nicht festgestellt, obwohl bei der photometrischen Bestimmung keine Kalibrierung über das Gesamtverfahren durchgeführt wird.

Das Risiko für zufällige Abweichungen ist sehr hoch, da z. B. die Handhabung (insbesondere bei der photometrischen Bestimmung) zu Fehlern beim Verdünnen, dem ständigen Auseinandernehmen und Zusammensetzen der Glasapparatur und Abweichungen bei der Einwirkzeit der Farbreagenzien führen kann. Doppelbestimmungen, wie sie bei der elektrochemischen Bestimmung routinemäßig durchgeführt werden, sind durch den hohen Zeit- und Personalaufwand bei der photometrischen Bestimmung selten möglich.

Aufgrund der benannten Risiken und der leichten Oxidierbarkeit des Sulfides erscheinen uns Abweichungen von bis zu 10 % bei kommunalen Abwässern und bis zu 30 % bei Industrieabwässern als nicht signifikant im Sinne der analytischen Aussage. Bei sehr kleinen

Gehalten nahe der Bestimmungsgrenze können die Abweichungen auch größer zugelassen werden.

### 13 Messunsicherheit

#### 13.1 Art der Ermittlung

Die Messunsicherheit der Norm-Verfahren wurden entsprechend der DEV A0-4 durchgeführt. Es wurde das vom DIN zugelassene Excel-Tool von Dr. Michael Koch, Institut für Siedlungswasserbau, Universität Stuttgart, verwendet [3].

Dieses Excel-Tool ist als Arbeitshilfe zu DEV A0-4 "Leitfaden zur Abschätzung der Messunsicherheit aus Validierungsdaten" gedacht. Mit ihrer Hilfe kann die Messunsicherheit von Analyseergebnissen auf einfache Art und Weise bestimmt werden.

Es wurden Daten aus den Kontrollkarten von einigen Laboren und die Daten aus dem Validierungsringversuch verwendet, um die entsprechenden Parameter zu bestimmen.

#### 13.2 Beispielergebnisse

Die Ergebnisse der Abschätzung der Messunsicherheit der Verfahren ist in Tabelle 27 zusammengestellt. In Abbildung 43 sind zwei Beispiele der Excel-Tool-Auswertung zu sehen.

**Tabelle 27: Ermittelte Messunsicherheiten für die zwei Verfahren der neuen DIN 38405-27 in den Varianten der elektrochemischen und photometrischen Bestimmung**

Norm-Verfahren	Reproduzierbarkeit innerhalb des Labors $U_{Rw}$	Methoden- und Laborabweichung $U_{bias}$	Kombinierte Standardunsicherheit $u$	Erweiterte Unsicherheit $U (k = 2)$
Verfahren 1 Leicht freisetzbares Sulfid elektrochemisch	Standard 0,5 mg/l Sulfid vom 23.09.16-13.12.16	Validierungsringversuch Sulfid Abwasserprobe	8,19 %	<b>16,39%</b>
	7,29 %	3,47 %		
Verfahren 1 Leicht freisetzbares Sulfid photometrisch	Standard 0,25 mg/l Sulfid vom 15.11.16-16.02.17	Validierungsringversuch Sulfid Abwasserprobe	6,52 %	<b>13,05 %</b>
	4,88 %	4,33 %		
Verfahren 2 Mit Säure freisetzbares Sulfid elektrochemisch	Standard 0,5 mg/l Sulfid vom 09.11.16-22.05.17	Validierungsringversuch Sulfid Abwasserprobe	6,82 %	<b>13,64 %</b>
	1,80 %	6,52 %		
Verfahren 2 Mit Säure freisetzbares Sulfid photometrisch		Validierungsringversuch Sulfid Abwasserprobe	12,78 %	<b>25,56 %</b>
		12,78 %		

Messunsicherheitsabschätzung			
zur Bestimmung von Sulfid leicht freisetzbar – elektrochemisch			
in kommunalem Abwasser			
mittels Sulfid D27 Verfahren 1 – elektrochemisch			
für den Konzentrationsbereich: 0,02-2 mg/l			
auf der Basis des DEV-Leitfadens zur Abschätzung der Messunsicherheit aus Validierungsdaten			
Bearbeitung: Berger LANUV			
Datum: 17.02.17		Unterschrift:	
<b>Reproduzierbarkeit innerhalb des Labors <math>u_{RW}</math></b>			
lfd. Nr.	Beitrag	rel. Standardunsicherheit	Kombination
1	Standard 0,5mg/l Sulfid vom 23.09.16-13.12.16	7,29%	7,29%
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			
<b>Kombinierte Unsicherheitskomponente <math>u_{RW}</math></b>		<b>7,29%</b>	
<b>Methoden- und Laborabweichung <math>u_{bias}</math></b>			
lfd. Nr.	Beitrag	Standardunsicherheit	Kombination
1	Validierungsringversuch – kommunales Abwasser (25.10.16)	3,74%	3,74%
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			
<b>Kombinierte Unsicherheitskomponente <math>u_{bias}</math></b>		<b>3,74%</b>	
<b>Gesamte kombinierte Standardunsicherheit <math>u</math></b>		<b>8,19%</b>	
<b>Erweiterte Unsicherheit <math>U</math></b>		<b>16,39%</b>	
© Dr. M. Koch, Institut für Siedlungswasserbau, Universität Stuttgart Die Verwendung dieses EXCEL-Sheets ist frei, solange der Copyright-Vermerk nicht entfernt wird.			

Messunsicherheitsabschätzung			
zur Bestimmung von Sulfid leicht freisetzbar – photometrisch			
in kommunalem Abwasser			
mittels Sulfid D27 Verfahren 1 – photometrisch			
für den Konzentrationsbereich: 0,02-0,4 mg/l			
auf der Basis des DEV-Leitfadens zur Abschätzung der Messunsicherheit aus Validierungsdaten			
Bearbeitung: Berger LANUV			
Datum: 17.02.17		Unterschrift:	
<b>Reproduzierbarkeit innerhalb des Labors <math>u_{RW}</math></b>			
lfd. Nr.	Beitrag	rel. Standardunsicherheit	Kombination
1	Standard 0,25mg/l Sulfid vom 15.11.16-16.02.17	4,88%	4,88%
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			
<b>Kombinierte Unsicherheitskomponente <math>u_{RW}</math></b>		<b>4,88%</b>	
<b>Methoden- und Laborabweichung <math>u_{bias}</math></b>			
lfd. Nr.	Beitrag	Standardunsicherheit	Kombination
1	Validierungsringversuch – kommunales Abwasser (25.10.16)	4,33%	4,33%
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			
<b>Kombinierte Unsicherheitskomponente <math>u_{bias}</math></b>		<b>4,33%</b>	
<b>Gesamte kombinierte Standardunsicherheit <math>u</math></b>		<b>6,52%</b>	
<b>Erweiterte Unsicherheit <math>U</math></b>		<b>13,05%</b>	
© Dr. M. Koch, Institut für Siedlungswasserbau, Universität Stuttgart Die Verwendung dieses EXCEL-Sheets ist frei, solange der Copyright-Vermerk nicht entfernt wird.			

Abbildung 43: Beispiele der Auswertungen zur Messunsicherheit mit dem Excel-Tool für die elektrochemische und die photometrische Bestimmungsmethode nach Verfahren 1

## 14 Auswertung

### 14.1 Identifikationskriterien

Der Analysenbericht muss mindestens die folgenden Angaben enthalten:

Angabe des angewandten Analysenverfahrens mit einer Verweisung auf das jeweils eingesetzte Verfahren (z. B. DIN 38405-27-2); Identifizierung der Probe; Angabe der Ergebnisse, alle Abweichungen von diesem Verfahren, Angabe aller Umstände, die gegebenenfalls die Ergebnisse beeinflusst haben könnten.

Wichtig ist darauf zu achten, dass das Verfahren und dementsprechend der verwendete pH-Wert eindeutig angegeben wird. Auch die Angabe, ob das elektrochemische oder das photometrische Verfahren angewendet wurde, darf nicht fehlen.

Durch diese Angaben wird es dem Anwender einfacher, einschätzen zu können, welche Störungen eventuell das Ergebnis beeinflusst haben könnten.

### 14.2 Berechnung und Angabe des Ergebnisses

#### 14.2.1 Auswertung der elektrochemischen Bestimmung

Die Massenkonzentration an leicht freisetzbarem Sulfid in der Wasserprobe wird nach Gleichung (1) berechnet:

$$\beta = \frac{(A_S - A_{S0})}{b V} \tag{1}$$

Dabei ist

- $\beta$  Massenkonzentration der Probe an Sulfid, in Milligramm je Liter (mg/l);
- $A_S$  Flächenintegral des Sensorsignals der Probe an Sulfid, in Millivolt mal Minute (mV · min);

$A_{S0}$	berechnetes Flächenintegral des Sensorsignals der Blindprobe an Sulfid, in Millivolt mal Minute (mV · min);
$b$	Maß für die Empfindlichkeit des Sensors, ermittelt nach 5.6.1, in Millivolt mal Minute je Mikrogramm (mV · min/µg);
$V$	Volumen der untersuchten Teilprobe, in Milliliter (ml);

Etwasige Verdünnungsschritte sind in der Berechnung zu berücksichtigen.

In der elektrochemischen Bestimmung wird ein peakförmiges Signal erhalten. Das H<sub>2</sub>S-haltige Gas strömt am elektrochemischen Detektor vorbei. Wenn der Vorgang der Gasextraktion beginnt, steigt das Signal an, zum Ende des Ausblasprozesses nähert es sich wieder der Basislinie an. Dieses Signal wird über ein Flächenintegral ausgewertet. Die Einheit ist mV · min.

#### 14.2.2 Auswertung der photometrischen Bestimmung

Die Massenkonzentration an leicht freisetzbarem Sulfid in der Wasserprobe wird nach Gleichung (2) berechnet:

$$\beta = \frac{(A_S - A_{S0}) V_E}{b V} \quad (2)$$

Dabei ist

$\beta$	Massenkonzentration der Probe an Sulfid, in Milligramm je Liter (mg/l);
$A_S$	Extinktion der Probe;
$A_{S0}$	berechnete Extinktion der Blindprobe;
$b$	Maß für die Empfindlichkeit, ermittelt nach 5.6.2, in Liter je Milligramm (l/mg);
$V_E$	Volumen für die Extinktionsmessung, hier: $V_E = 100$ ml;
$V$	Volumen der untersuchten Teilprobe, in Milliliter (ml);

Etwasige Verdünnungsschritte sind in der Berechnung zu berücksichtigen.

In dieser Norm wurde die Konservierung geändert, so dass durch die vorgelegten Stabilisierungsreagenzien Zinkacetat und Natronlauge keine deutliche Volumenerhöhung und damit Verdünnung der Probe erfolgt (0,6 %). Dadurch entfällt der Korrekturfaktor, der in der Vorgänger-Norm enthalten war. Dort betrug die Volumenverdünnung der Probe durch die Stabilisierungsreagenzien mindestens 2 %.

#### 14.3 Angabe des Ergebnisses

Die bei der Anwendung dieser Norm erhaltenen Analysenergebnisse sind mit einer Messunsicherheit behaftet, die bei der Interpretation der Ergebnisse zu berücksichtigen ist.

Die Massenkonzentration an leicht freisetzbarem Sulfid in der Probe wird in Milligramm je Liter auf zwei signifikante Stellen angegeben.

BEISPIELE	leicht freisetzbares Sulfid	0,55 mg/l
	leicht freisetzbares Sulfid	23 mg/l

Es wird für jedes der in der Norm angegebenen Verfahren ein anderes Ergebnis angegeben:

Verfahren 1: leicht freisetzbares Sulfid

Verfahren 2: mit Säure freisetzbares Sulfid

Anhang B: gelöstes Sulfid.

## 15 Literatur

- [1] Frank, H.; Müller H.: „Untersuchungen zur Schwefelwasserstoffbestimmung in Luftproben nach der Methylenblau-Methode“; Wiss. Z. Karl-Marx-Univ. Leipzig, Math-Naturwiss. R. 33 (1984) 2, 118-122
- [2] „Ausgewählte Methoden der Wasseruntersuchung“ Band 1, Chemische und physikalische Methoden, Gustav-Fischer-Verlag Jena 1971-76
- [3] <http://www.wasserchemische-gesellschaft.de/dev/validierungsdokumente?download=9:abschaetzung-der-messunsicherheit&lang=de>

**Anhang 1: Teilnehmer an den beiden Ringversuchen**

1	AKS Aqua-Kommunal-Service GmbH 15230 Frankfurt (Oder)
2	Analysen Service GmbH Umwelt- und Öllabor Leipzig 04103 Leipzig
3	BEGATEC Berliner Gasanlagen-Messtechnik 10829 Berlin
4	ECH Elektrochemie Halle GmbH 06120 Halle
5	Eurofins Umwelt Ost GmbH Niederlassung Freiberg 09627 Bobritzsch-Hilbersdorf
6	GMBU Gesellschaft zur Förderung von Medizin-, Bio- und Umwelttechnologien e. V. 06120 Halle
7	GMBU Gesellschaft zur Förderung von Medizin-, Bio- und Umwelttechnologien e. V. 07745 Jena
8	GNS Gesellschaft für Nachhaltige Stoffnutzung mbH 06120 Halle
9	Hallesche Wasser-und Stadtwirtschaft GmbH Zentrallabor 06120 Halle
10	Hochschule Merseburg Fachbereich Ingenieur- und Naturwissenschaften AG Kommunale Entsorgungstechnik 06217 Merseburg
11	Kommunale Wasserwerke Leipzig GmbH Team Labor Abwasser 04105 Leipzig
12	LANUV -NRW Fachbereich 63 53175 Bonn
13	LANUV-NRW Labor Herten 45699 Herten

14	Lobbe Entsorgung West GmbH 58642 Iserlohn
15	SGS Institut Fresenius GmbH 45699 Herten
16	Staatliche Betriebsgesellschaft für Umwelt und Landwirtschaft Gewässergütelabor Bad Dübén 04849 Bad Dübén
17	Stadtentwässerungsbetrieb Düsseldorf Chemisch-biologische Laboratorien 40221 Düsseldorf
18	Thyssenkrupp Steel Europe AG 47166 Duisburg
19	Wessling GmbH 48341 Altenberge
20	Wessling GmbH Umweltanalytik 06188 Landsberg/OT Oppin
21	Wessling GmbH 30625 Hannover
22	Stadt Frankfurt am Main Umweltamt/Labor 60528 Frankfurt
23	VKTA - Strahlenschutz, Analytik & Entsorgung Rossendorf e. V. 01328 Dresden
24	Landesamt für Umwelt Bayern 86179 Augsburg
25	CLU GmbH Chemisches Labor für Umweltanalytik Halle 06116 Halle (Saale)
26	Umweltlabor ACB GmbH 48147 Münster
27	Stadtentwässerung Dresden GmbH Betriebslabor 01078 Dresden