

Dokument: AOX-

Dr.G.Papke

Valid-speaox8.doc

22.11.1999

Endfassung des Papieres

”Basisvalidierung genormter Verfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung im Zusammenhang mit der Normung des Verfahrens”

DIN 38409-H22: Wasserbeschaffenheit - Bestimmung adsorbierbarer organisch gebundener Halogene in stark salzhaltigen Wässern nach Festphasenanreicherung (SPE-AOX)

In der Fassung der Beratung im NAW AA I 3 am 5.11.1999 in Berlin

1. Anwendungsbereich

1.1 Erfaßte Parameter: Das Verfahren SPE-AOX ist eine analytische Konvention. Diese beschreibt die Summe von organisch gebundenem Chlor, Brom und Iod (aber nicht Fluor), welche sowohl an Styrol-Divinylbenzol-copolymerisiertem Harz als auch an Aktivkohle unter spezifischen Bedingungen adsorbiert werden.

1.2 Abgrenzung gegen andere AOX-Verfahren: Von einer Gleichwertigkeit mit den Verfahren DIN 38409-H14 (Ausgabe 1985) und DIN EN 1485 (= DIN 38409-H14; Ausgabe 1996) kann nicht ausgegangen werden.

1.3 Arbeitsbereich:

- SPE-AOX-Konzentrationsbereich: 10 bis 250/300 µg/l (je nach Gerätesystem); höhere Konzentrationen sind zu verdünnen.
- geprüfte Matrices: Trinkwasser, Oberflächenwasser, Abwasser, Sickerwasser, Meerwasser, technische Salzsäure, mit Chloridgehalten bis 100 g/l und DOC-Werten bis 1000 mg/l.
- Selektivität/Spezifität: Substanzen, welche an SPE-Harz **und** an Aktivkohle adsorbiert werden
- Mögliche Erweiterung des Verfahrens (z.B. Änderungen der Konzentration, andere Matrices): Müßte noch genau geprüft werden. Für derartige Anwendungen gilt diese Basisvalidierung nicht.

2. Störungen

Störungen, welche die Selektivität/Richtigkeit/Präzision des Verfahrens beeinflussen:

- Siehe Abschnitt 5 der Norm.
- Bei polaren HKW sind wegen schlechter Adsorbierbarkeit am SPE-Harz (absolut und relativ gegenüber der Aktivkohleadsorption) Unterbefunde möglich.
- Bei leichtflüchtigen HKW sind – ebenso wie beim ”normalen” AOX-Verfahren DIN EN 1485 - Unterbefunde durch Ausgasen bei der Probenvor/aufbereitung möglich.
- Unterbefunde durch Carbonsäuren und/oder Alkohole (ab C4).

3. Chemikalien/Geräte

3.1 Blindwert/Schwankungen: Angaben über Blindproben, Blindwerte und deren Messung und Zielgrößen finden sich in den Norm-Abschnitten 8.1, 8.2, 10.6.2 und 10.7.

3.2 Spezielle Reinigungsverfahren: Zur Konditionierung des SPE-Harzes siehe Abschnitt 8.12 der Norm. Die Verbindungsrohre zwischen Ofen und Coulometer müssen wasserfrei sein. Dies geschieht z.B. durch Ausheizen.

3.3 Haltbarkeit von Chemikalien, Lösungen, Standards: Dies ist in den Norm-Abschnitten 8.10, 8.11 und 8.13 beschrieben. Für die Haltbarkeit der Nitrat-Stammlösung (8.7) und –Waschlösung (8.8) sowie der Natriumsulfit-Lösung wird empfohlen:

- Nitrat-Stammlösung (8.7) 3 Monate in Braunglasflasche haltbar.
- Nitrat–Waschlösung (8.8) 1 Monat haltbar
- Natriumsulfit-Lösung (8.9) 1 Monat bei Kühlschranktemperatur haltbar.

3.4 Stabilität der Geräteparameter: Siehe Abschnitt 10.5 der Norm.

3.5 Auftretende Komplikationen/Hinweise zur Vermeidung: Verunreinigung der Laborluft mit HKW / System abschotten, Filter nicht trocken saugen.

3.6 Verfügbarkeit von Standardreferenzmaterialien: Nicht erforderlich.

4. Proben/Probenaufbereitung

4.1 Hinweise zur Probenahme. Siehe Abschnitt 9 der Norm.

4.2 Probenstabilität/konservierung/lagerung: Siehe Abschnitt 9 der Norm.

4.3 Clean-up: Die zu untersuchenden Substanzen werden – gemeinsam mit weiteren organischen Substanzen - an SPE-Harz (Norm-Abschnitte 7.1, 8.12, 8.14 und 10.2) **und** anschließend an Aktivkohle (Norm-Abschnitte 7.2, 8.2, 10.3 und Anhang A) adsorbiert, angereichert und dabei von störenden Anteilen der Matrix gereinigt.

5. Kalibrierung

5.1 Art der Kalibrierung: Die hier beschriebene Kalibrierung dient nicht zur Auswertung der Analysergebnisse (dies wäre eine tertiäre Validierungsmaßnahme) sondern als AQS-Maßnahme zur Einführung des Verfahrens in die Routine ("Einführungsprüfung", siehe Abschnitt 10.6.22 der Norm). Es handelt sich dabei somit um eine **sekundäre Validierungsmaßnahme** (vergl. ENV 13530).

5.2 Kontrollsubstanz: 4-Chlorphenol.

Die in EN 1485 genannte Alternative 2-Chlorbenzoesäure ist hier nicht zugelassen.

5.3 Konzentrationsbereich: 10 bis 250 µg/l (Abschnitt 8.13 der Norm).

6. Richtigkeitstests/Untersuchungen zur Wiederfindung

6.1 Grundsätzliches Die Auswahl an Modellsubstanzen bestimmt den Grad der Repräsentativität von Richtigkeitsaussagen. Die Richtigkeitsaussagen beziehen sich nur auf die jeweils getesteten Modellsubstanzen.

6.2 Als Referenzmaterialien (Modellsubstanzen) wurden getestet: 4-Chlorphenol, 2-Chlorbenzoesäure, Trichlorethen, Trichlormethan, 1,4-Dichlorbenzol, 3-Chlorpropionsäure.

6.3 Eingesetzte Matrices: Trinkwasser, Oberflächenwasser, Abwasser, Sickerwasser, Meerwasser, entionisiertes Wasser mit Chloridgehalten bis max. 100 g/l und DOC-Werten bis max. 1000 mg/l.

6.4 Blindwerte: Siehe Abschnitt 14 der Norm sowie Tabellen der "Verfahrenskennndaten des Ringversuches zur Validierung des Entwurfes DIN 38409-H22" in Abschnitt 8 dieses Validierungspapieres.

6.5 Höhe und Schwankung der WFR: Hierzu wurden eine Reihe von Modellsubstanzen in wäßrigen Lösungen mit unterschiedlichen Chloridgehalten und DOC-Werten untersucht. Bei den Untersuchungen wurde auch die bisherige AOX-Methode EN 1485 einbezogen.

6.5.1 Einfluß von Chlorid und DOC auf die WFR:

- Schon wenig oberhalb von 1 g/l Chlorid steigen bei **EN 1485** die WFR signifikant an, so daß diese Methode dann nicht mehr einsetzbar ist. Der Einfluß des DOC ist sehr differenziert und hängt von der **Art** der eingesetzten organischen Verbindungen und der untersuchten AOX-Modellsubstanz ab. Ein aus **Carbonsäuren** (Modellsubstanz: Propionsäure) und/oder **Alkoholen** (Modellsubstanz: n-Butanol) resultierender DOC stört z.B. bereits oberhalb von 10 mg/l die Bestimmung von 3-Chlorpropionsäure. Andere organische Verbindungen stören erst ab 50 - 100 mg/l.
- Bei **H22** bleibt die Spanne der beobachteten WFR (wenn die sonstigen Rahmenbedingungen unverändert sind) bis 100 g/l Chlorid gleich. Der Einfluß von **Carbonsäuren** und **Alkoholen** macht sich hier noch stärker bemerkbar als bei EN 1485 (s.o.). Substanzen wie KHP werden bis zu einem DOC von 1000 mg/l störungsfrei "vertragen"

6.5.2 Polare HKW (Modellsubstanzen 3-Chlorpropionsäure und 2-Chlorbenzoesäure):

- Hier zeigt die **EN 1485** WFR von ca. 100 %, die **H22** aber – tw. erheblich - weniger. Die (geringen) WFR der H22 werden durch steigende Chlorid- und DOC-Gehalte weiter gesenkt, insbesondere wenn der DOC aus polaren Substanzen resultiert (Carbonsäuren und Alkohole; siehe oben unter 6.5.1). Allgemein stören polare Substanzen die Adsorption am XAD-Harz mehr als an Aktivkohle.
- Die in der **EN 1485** als gleichwertige Standardsubstanz zugelassene 2-Chlorbenzoesäure ist bei **H22** nicht gleichwertig mit 4-Chlorphenol, da sie – ähnlich wie 3-Chlorpropionsäure – empfindlicher als 4-Chlorphenol auf polare Begleitsubstanzen reagiert. Aus diesem Grunde wurde 2-Chlorbenzoesäure – im Gegensatz zu EN 1485 - in der H22 nicht als Standardsubstanz zugelassen.

6.5.3 Unpolare HKW (Modellsubstanz 1,4-Dichlorbenzol):

- **EN 1485** und **H22** zeigen vergleichbare WFR (≤ 90 %), welche im Falle der H22 bis 100 g/l Chlorid und 1000 mg/l DOC wenig verändert wird (*Aussalzungseffekt konkurriert mit Chloridfehler?*).

6.5.4 LHKW (Modellsubstanz Trichlorethen):

- **EN 1485** und **H22** zeigen vergleichbare WFR (ca. 50 %). WFR (der H22) nimmt mit steigendem Chlorid- und DOC-Gehalt ab.

6.5.5 "Ideale" HKW (Modellsubstanz 4-Chlorphenol):

- **EN 1485** und **H22** zeigen vergleichbare WFR von ca. 100 %, welche sich im Falle von **H22** kaum verändern, wenn Chlorid bis 100 g/l und der DOC (unpolare DOC-Spender!!) bis 1000 mg/l ansteigt.

6.5.6 Partikelhaltige Proben (Modellsubstanzen Aktivkohle, Al₂O₃, Cellulose, Quarzsand):

- Alle o.g. Modellsubstanzen halten zu stark anorganisches Chlorid fest. Selbst mit mehreren hundert ml Nitrat-Waschlösung läßt sich anorganisches Chlorid nicht genügend entfernen. Deshalb wurde die Norm **H22** auf **gelöste Proben** beschränkt.

Anmerkung: Bei den obigen Vergleichen zwischen **EN 1485** und **H22** wurde die Norm EN 1485 für Proben mit Chloridgehalten > 1 g/l natürlich nicht verwendet.

7. Probleme bei der Probenuntersuchung:

7.1 Memoryeffekte: Durch verunreinigte Verbrennungsrohre und Schiffchen (Abhilfe: rechtzeitig austauschen) und Wasser im Verbindungsrohr zwischen Ofen und Coulometer (Abhilfe: Ausheizen). Durch häufigere Blindwertbestimmungen innerhalb von Untersuchungsserien können Memoryeffekte festgestellt werden.

7.2 Besondere Durchführungsschwierigkeiten: Ordnungsgemäßes Funktionieren des Schwefelsäure-Absorbers durch Temperatur- und Druckkonstanz sicherstellen (Abschnitt 10.5.)

8. Verfahrenskenndaten zur Richtigkeit, Präzision, Robustheit (aus Ringversuch):

8.1 Analysierter Parameter: SPE-AOX

8.2 Verwendete Verfahren: Neben den von den Normen EN 1485 (Ausgabe 1996) und H14 (Ausgabe 1985) her bekannten Schüttelverfahren und Säulenverfahren wurde im Ringversuch für die zweite Anreicherungsstufe – die Aktivkohleadsorption – als Variante des Schüttelverfahrens auch eine **Rührmethode** erprobt, bei der die Aktivkohlepartikel an ein AOX-inertes Vlies gebunden sind. Bei dieser Methode wird auf den Filtrationsschritt verzichtet.

8.3 Referenzmaterialien: reale Proben:

- Probe 1 = industrielles Abwasser aus der chemischen Industrie, unverändert
- Probe 2 = industrielles Abwasser, AOX und DOC unverändert, mit Chlorid aufgesalzen
- Probe 3 = industrielles Abwasser, AOX und DOC unverändert, mit Chlorid aufgesalzen
- Probe 4 = Sickerwasser, wegen hohem Original-AOX und –DOC verdünnt und anschließend mit Chlorid aufgesalzen
- Probe 5 = Meerwasserprobe, unverändert
- Probe 6 = technische Abfallsalzsäure

Die Originalproben wurden tw. bis zum gewünschten SPE-AOX-Gehalt verdünnt und anschließend mit NaCl aufgesalzen. TOC-Spender oder AOX-Spender wurden nicht hinzugefügt. Demnach stammen sämtliche AOX-Komponenten und sonstigen organischen Begleitstoffe aus den Originalproben.

8.4 Verwendete Konzentrationsniveaus: Siehe nachstehende Tabellen der *”Verfahrenskenndaten des Ringversuches zur Validierung des Entwurfes DIN 38409-H22”*, hier: Spalten *”x”*..

8.5 Teilnehmende Labors: Beim Ringversuch beteiligten sich

- mit der Schüttelmethode 7 Laboratorien
- mit der Rührmethode 10 Laboratorien
- mit der Säulenmethode 18 Laboratorien

8.6 Ausreißerquote: Siehe nachstehende Tabellen der *”Verfahrenskenndaten des Ringversuches zur Validierung des Entwurfes DIN 38409-H22”*, hier : Spalten *”NAP”*.

8.7 Wiederholvariationskoeffizienten: Siehe nachstehende Tabellen der *”Verfahrenskenndaten des Ringversuches zur Validierung des Entwurfes DIN 38409-H22”*, hier : Spalten *”V_I”*.

8.8 Vergleichsvariationskoeffizienten: Siehe nachstehende Tabellen der *”Verfahrenskenndaten des Ringversuches zur Validierung des Entwurfes DIN 38409-H22”*, hier : Spalten *”V_R”*.

Verfahrenskenndaten des Ringversuches zur Validierung des Entwurfes DIN 38409-H22 Auswertung nach DIN 38402-A42

Tabelle 1 Statistische Daten für die Bestimmung des SPE-AOX nach dem Säulenverfahren (siehe 10.3.4)

Probe Nr.	Matrixtyp	L	N	NAP (%)	X (µg/l)	s _I (µg/l)	V _I (%)	s _R (µg/l)	V _R (%)
1	Ind. Abwasser	18	69	1,4	83,9	11,7	14,0	19,5	23,3
2	Ind. Abwasser	14	55	6,8	321	33,8	10,6	64,1	20,0
3	Ind. Abwasser	15	59	11,9	95,8	11,5	12,0	15,5	16,2
4	Sickerwasser	16	61	9,0	108	8,4	7,8	40,7	37,6
5	Meerwasser	16	62	13,9	72,8	11,6	15,9	16,5	22,7
6	Techn. HCl	16	62	12,7	54,5	5,9	10,8	9,8	17,9
7	Blindwert	12	66	10,8	5,2	1,0	19,3	3,9	74,2

Tabelle 2 Statistische Daten für die gemeinsame Auswertung der nach dem Schüttelverfahren (siehe 10.3.2) und Rührverfahren (siehe 10.3.2) erhaltenen Ergebnisse:

Probe Nr.	Matrixtyp	L	N	NAP (%)	X (µg/l)	s _I (µg/l)	V _I (%)	s _R (µg/l)	V _R (%)
1	Ind. Abwasser	17	63	4,6	64,7	7,66	11,8	17,8	27,6
2	Ind. Abwasser	15	57	1,7	286	18,1	6,3	44,8	15,7
3	Ind. Abwasser	17	64	0	88,2	16,4	18,6	30,1	34,1
4	Sickerwasser	16	62	6,1	104	15,1	14,5	32,9	31,7
5	Meerwasser	14	53	8,6	62,8	9,08	14,5	12,4	19,7
6	Techn. HCl	17	65	0	47,6	7,19	15,1	15,3	32,2
7	Blindwert	10	63	11,3	7,13	1,08	15,2	4,95	69,5

In den Tabellen bedeuten:

- L Anzahl der Labor-Datensets, welche nicht als Ausreißer der Typen 2 oder 3 eliminiert wurden;
 N Anzahl der ausreißerfreien individuellen Analysenwerte;
 NAP Ausreißeranteil, in Prozent;
 x Gesamtmittelwert, in Mikrogramm je Liter;
 s_I Wiederholstandardabweichung, in Mikrogramm je Liter;
 V_I Wiederholvariationskoeffizient, in Prozent;
 s_R Vergleichsstandardabweichung, in Mikrogramm je Liter;
 V_R Vergleichsvariationskoeffizient, in Prozent.

Die Daten in Tabelle 2 wurden aus den in den nachstehenden Tabellen 3 und 4 aufgeführten Kenngrößen für das Rühr- und Schüttelverfahren errechnet. Dabei ist zu beachten, daß wegen der geringen Teilnehmerzahl des Schüttelverfahrens eine exakte Auswertung gemäß DIN 38402-A42 nicht möglich war. Nach DIN 38402-A41 sollen mindestens 8 Labors je Niveau teilnehmen und mindestens 24 ausreißerfreie Einzelwerte je Niveau resultieren. Da die erste Forderung in keinem Falle und die zweite Forderung nur in 4 von 7 Fällen erfüllt wird, haben die Daten der Tabelle 3 nur dokumentarischen Wert.

Tabelle 3 Statistische Daten für die Bestimmung des SPE-AOX nach dem Schüttelverfahren (siehe 10.3.2).

Probe Nr.	Matrixtyp	L	N	NAP (%)	x (µg/l)	s _I (µg/l)	V _I (%)	s _R (µg/l)	V _R (%)
1	Ind. Abwasser	7	26	3,7	74,8	6,3	8,4	20,3	27,2
2	Ind. Abwasser	6	23	17,9	275,3	¹⁾	¹⁾	35,0	12,7
3	Ind. Abwasser	7	26	0	104,4	22,3	21,4	38,3	36,7
4	Sickerwasser	7	27	0	123,9	26,4	21,3	56,9	46,0
5	Meerwasser	4	13	48,2	68,9	4,1	5,9	8,2	11,9
6	Techn. HCl	7	27	0	46,6	6,1	13,2	16,0	34,4
7	Blindwert	6	23	23,3	6,5	¹⁾	¹⁾	2,6	40

Tabelle 4 Statistische Daten für die Bestimmung des SPE-AOX nach dem Rührverfahren (siehe 10.3.3)

Probe Nr.	Matrixtyp	L	N	NAP (%)	x (µg/l)	s _I (µg/l)	V _I (%)	s _R (µg/l)	V _R (%)
1	Ind. Abwasser	10	37	5,1	57,6	8,5	14,8	11,6	20,2
2	Ind. Abwasser	9	34	2,9	293,5	19,7	6,7	49,5	16,9
3	Ind. Abwasser	10	38	0	77,0	10,6	13,7	15,3	19,8
4	Sickerwasser	10	38	2,6	99,2	9,0	9,1	22,5	22,7
5	Meerwasser	8	30	3,2	58,6	10,1	17,1	13,1	22,3
6	Techn. HCl	10	38	0	48,3	7,8	16,3	15,0	31,0
7	Blindwert	8	41	0	11,8 ²⁾	2,2	19,0	10,3	87,4

- 1) Werte nach DIN 38402-A42 nicht berechenbar.
 2) Die gegenüber der Säulen- und Schüttelverfahren höheren Blindwerte können durch im Ringversuch verwendete unterschiedliche Probenvolumina verursacht sein.

8.9 Bewertung des Ringversuches zur Validierung des Entwurfes DIN 38409-H22

Nach den **Regeln von DIN 38402-A41, A42** ist folgendes zu bemerken:

- Die **Schüttelmethode** ist nicht einwandfrei validiert. Bei allen Niveaus ist die Mindestzahl (L) von 8 Labors pro Niveau bzw. bei 3 Niveaus die Mindestzahl von 24 ausreißerfreien Einzelwerten (NA) pro Niveau nicht erreicht worden. Bis auf zwei Niveaus liegt der **V_R-Wert** oberhalb von 25 %.
- Bei der **Rührmethode** sind hinsichtlich der Mindestzahlen für L und NA alle formalen Bedingungen erfüllt. Lediglich in 2 Fällen (Niveaus 6 und 7) sind die **V_R-Werte** zu hoch ausgefallen. Bzgl. der Blindwerte (Niveau 7) siehe Nr. 3) in der Legende zu den Tabellen 1 bis 3.
- Im Hinblick auf die vorgenannten Bedingungen (L, NA, VR, Höhe der Blindwerte) zeigt die **Säulenmethode** das beste Ergebnis.
- Auffällig ist, daß die **Rührmethode** bei den Niveaus 1 bis 6 kleinere **Gesamtmittelwerte** zeigt als die **Säulenmethode**, beim Blindwert (Niveau 7) ist es umgekehrt. In 4 von 7 Fällen zeigt die **Rührmethode** auch gegenüber der **Schüttelmethode** (tw. geringfügig) kleinere **Gesamtmittelwerte**. Auch beim Vergleich **Säulenmethode / Schüttelmethode** zeigt erstere bei den Niveaus 1 bis 6 in den meisten Fällen (wenn auch geringfügig) höhere **Gesamtmittelwerte**.
- **Zusammenfassend betrachtet scheint die Säulenmethode den höchsten Erfassungsgrad bei gleichzeitig sehr niedrigen Blindwerten aufzuweisen. Die Werte der Schüttelmethode liegen im Durchschnitt zwischen denjenigen der Säulen- und Rührmethode.**

- **Gleichwertigkeitstests (gemäß DIN 38402-A71):**

Mit Hilfe des Mittelwert-t-Testes und des F-Testes wurden die 3 o.g. Verfahren untereinander auf Gleichwertigkeit geprüft. In den Spalten 2, 4 und 6 der Tabelle 4 ist angegeben, ob die jeweils verglichenen Ergebnissets gleichwertig (+/+; +/(+)) oder nicht gleichwertig (-/-; +/-; -/+) sind. Danach zeigt sich **Gleichwertigkeit** zwischen den Kollektiven nur bei jeweils 1 bis 2 Proben. Die "Ungleichwertigkeit" kann im Einzelfall auch durch die restriktiven Bedingungen der Norm A71 verursacht werden, z.B. wenn sich die Präzisionswerte der betrachteten Kollektive zu stark voneinander unterscheiden.

Tabelle 4: Gleichwertigkeitstests zwischen den Varianten Säulenmethode, Schüttelmethode und Rührmethode.

Pro- be	Vergleich Schütteln/Säule MW-t-Test (TW) ¹⁾ F-Test (TW) ¹⁾		Tests Erfüllt? 2)	Vergleich Säule/Rührmethode MW-t-Test (TW) ¹⁾ F-Test (TW) ¹⁾		Tests Erfüllt? 2)	Vergleich Rührmetho- de/Schütteln MW-t-Test (TW) ¹⁾ F-Test (TW) ¹⁾		Tests Erfüllt? 2)
	1	2		3	4		5	6	
0									
1	1,98 (2,0)	1,08 (1,82)	+/+	7,43 (2,0)	2,826 (1,69)	-/-	4,22 (2,0)	3,06 (1,84)	-/-
2	3,17 (2,0)	3,356 (1,82)	-/-	2,098 (2,0)	1,677 (1,69)	+/+	1,506 (2,0)	2,00 (1,84)	+/(+)
3	1,38 (2,0)	6,11 (1,82)	+/-	5,61 (2,0)	1,026 (1,69)	-/+	3,923 (2,0)	6,266 (1,84)	-/-
4	1,404 (2,0)	1,954 (1,82)	+/(+)	1,248 (2,0)	3,272 (1,69)	+/-	2,359 (2,0)	6,395 (1,84)	-/-
5	0,64 (2,0)	4,049 (1,82)	+/-	4,065 (2,0)	1,59 (1,69)	-/+	2,536 (2,0)	2,551 (1,84)	-/-
6	2,53 (2,0)	2,666 (1,82)	-/-	2,42 (2,0)	2,343 (1,69)	-/-	0,258 (2,0)	1,137 (1,84)	+/+
7	1,142 (2,0)	2,25 (1,82)	+/-	4,274 (2,0)	6,975 (1,69)	-/-	2,280 (2,0)	15,7 (1,84)	-/-

¹⁾ TW: Tabellenwert. Werte in Klammern wurden den entspr. statistischen Tabellen entnommen.

²⁾ +: eindeutig erfüllt, (+): annähernd erfüllt, -: nicht erfüllt

8.10 Sonstige Verfahrenskenngrößen (im Ringversuch bestimmt)

8.10.1 Nachweis- und Bestimmungsgrenzen (Schnellschätzung gem. DIN 32645):

Aus den s_i -Werten der **Blindwerte** errechnen sich

- als mittlere **Nachweisgrenzen** für die **Schüttelmethode**: nicht berechenbar
- als mittlere **Nachweisgrenzen** für die **Säulenmethode**: 3 µg/l
- als mittlere **Nachweisgrenzen** für die **Rührmethode**: ca. 7 µg/l. Siehe hierzu Nr. 3) in der Legende zu den Tabellen 1 bis 3

Aus den s_I -Werten der **Blindwerte** errechnen sich

- als mittlere **Bestimmungsgrenzen** für die **Schüttelmethode**: nicht berechenbar
- als mittlere **Bestimmungsgrenzen** für die **Säulenmethode**: 11 µg/l
- als mittlere **Bestimmungsgrenzen** für die **Rührmethode**: ca. 22 µg/l. Siehe hierzu Nr. 3) in der Legende zu den Tabellen 1 bis 3

8.10.2 Einführungsprüfung nach 10.6.22 der Norm:

R²: Werte liegen zwischen **0,984** und **0,9999**

Steigung der Bezugsfunktion: Werte liegen zwischen 0,87 und 1,104: **MW ± s = 0,988 ± 0,048**

8.11 Vergleich mit Ergebnissen anderer Verfahren: Die Ringversuchsergebnisse der AOX-Norm DIN EN 1485 sind dieser Norm zu entnehmen.

Folgende **Unterschiede/Gemeinsamkeiten** zwischen EN 1485 und H22 zeigen sich bei der **Schüttel- und der Säulenmethode**, unabhängig von den jeweils verwendeten unterschiedlichen Proben:

- Die **Blindwerte** liegen in der gleichen Größenordnung 1 bis 10 (µg/l):
Schüttelmethode: EN 1485: MW = 8,0 (µg/l) ; $V_R = 69\%$ - **H22:** MW = 6,5 (µg/l); $V_R = 40\%$
Säulenmethode: EN 1485: MW = 8,7 (µg/l) ; $V_R = 89\%$ - **H22:** MW = 6,5 (µg/l); $V_R = 74\%$
- Die **Unpräzisionswerte** (ohne Blindwerte) der SPE-AOX-Norm nach H22 sind etwas höher als die entsprechenden Werte der EN 1485. Angesichts der gegenüber dem EN 1485-Ringversuch ungleich **schwierigeren Matrices** des H22-Ringversuches (Sickerwasser, Meerwasser usw) sind die Unterschiede allerdings akzeptabel:
Schüttelmethode: EN 1485: V_I im Bereich 4 bis 11 % - **H22:** V_I im Bereich 6 bis 21 %
EN 1485: V_R im Bereich 10 bis 32 % - **H22:** V_R im Bereich 12 bis 46 %
Säulenmethode: EN 1485: V_I im Bereich 5 bis 9 % - **H22:** V_I im Bereich 8 bis 16 %
EN 1485: V_R im Bereich 9 bis 21 % - **H22:** V_R im Bereich 16 bis 37 %