

# VALIDIERUNGSDOKUMENT ZUR NORM DIN 38413-3

## 1. Anwendungsbereich

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

## 2. Störungen

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

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

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

### **3. Chemikalien/Geräte**

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

#### 4. Proben/Probenaufbereitung

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

#### 5. Kalibrierung

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

## 6. Untersuchungen zur Richtigkeit

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

## 7. Untersuchungen zur Wiederfindung

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

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

*Schwankung der WFR (AK-RV Trinkwasser)*

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

## 8. Probleme bei der Probenuntersuchung/Testdurchführung

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

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

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

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

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

- Zahl der teilnehmenden Labors

|                          | <b>NTA</b> | <b>EDTA</b> |
|--------------------------|------------|-------------|
| <b>dot. Trinkwasser</b>  | 11         | 10          |
| <b>Oberflächenwasser</b> | 5          | 12          |
| <b>Ablauf Kläranlage</b> | 11         | 12          |

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

- Ausreißerquote (Angaben in %)

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

- Wiederholvariationskoeffizient (Angaben in %)

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

- Vergleichsvariationskoeffizient (Angaben in %)

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

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

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

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

zu erhalten.