

DIN 38413 – 8: Bestimmung der gelösten Komplexbildner Nitritotriessigsäure (NTA), Ethylendinitrilotetraessigsäure (EDTA) und Diethyltrinitrilopentaessigsäure (DTPA) mit der Flüssigchromatographie (LC)

Basisvalidierung genormter Verfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung

Validierungsdokument

Verzeichnis der Anlagen

- 1 Auftrag des DIN NAW IW1 zur Normung eines IC/LC-Verfahrens zur Bestimmung von DTPA, EDTA und NTA
- 2 Arbeitspapier IC 8/99 Mitarbeiter des DIN NAW IW1 AK 1.12 Ionenchromatographie
- 3 Arbeitspapier IC 5/97 Vergleichsmessung NTA, EDTA, DTPA
- 4 Arbeitspapier IC 9/99 Auswertung Ringversuch Komplexbildner mit LC
- 5 Arbeitspapier IC 6/95 Untersuchung zur LC Bestimmung von α -Aminopolycarbonsäuren. Vergleich von Vor- und Nachsäulenderivatisierung
- 6 Arbeitspapier IC 13/95 Bestimmung von NTA, EDTA, DTPA in Wasser, Abwasser
- 7 Arbeitspapier IC 13/96 Stabilität von NTA, EDTA, DTPA in Wasser, Abwasser
- 8 Versuchsvorschrift für den Ringversuch vom Mai 1999 (korrigierter EDIN 38413-P8)

Inhaltsverzeichnis

<u>0</u>	<u>Allgemeine Angaben:</u>	3
<u>1.</u>	<u>Anwendungsbereich:</u>	3
1.1	Von der Norm erfaßte Parameter	4
1.2	Arbeitsbereich	4
1.2.1	Geprüfte Matrices	4
1.2.2	Gepürfter und kalibrierter Arbeitsbereich	4
1.2.3	Selektivität des Verfahrens	4
1.2.4	Spezifität des Verfahrens	4
1.2.5	Mögliche Erweiterungen des Verfahrens	4
2.	Störungen	5
<u>3.</u>	<u>Chemikalien / Geräte:</u>	6
3.1	Chemikalien	6
3.1.1	Blindwerte / Blindwertschwankungen	6
3.1.2	Spezielle Reinigungsverfahren	6
3.1.3	Haltbarkeit der Chemikalien	6
3.1.4	Stabilität der Geräteparameter	6
3.1.4.1	Chromatograph	6
3.1.4.2	Mobile Phase	6
3.1.4.3	Stationäre Phase	6
3.1.4.4	Komplexierungstechnik	6
3.1.4.5	Bezugslösungen und Proben	7
3.1.4.6	Vermeidung von Kontaminationen	7
3.1.4.7	Getestete stationäre Phasen	7
	Säulen, Vorsäulen, Suppressoren	7
3.1.4.8	Referenzmaterialien	8
<u>4.</u>	<u>Proben / Probenaufbereitung:</u>	8
4.1	Hinweise zur Probenahme	8
4.2	Konservierung der Probe	8
4.3	Probenaufbereitung	8
<u>5.</u>	<u>Kalibrierung</u>	8
5.1	Verfahren der Kalibrierung	8
<u>6.</u>	<u>Untersuchungen zur Richtigkeit, Wiederfindung und Präzision:</u>	9
6.1	Eingesetzte Reagenzien	9

6.2	<i>Gepriüfte Matrices</i>	9
6.3	<i>Statistische Daten der Vergleichsmessung</i>	9
7.	<i>Probleme bei der Probenuntersuchung / Testdurchführung</i>	10
8.	<i>Verfahrenskenndaten zur Kontrolle der Richtigkeit, Präzision, Robustheit</i>	10
8.1	<i>Allgemeine Angaben zum Ringversuch</i>	10
8.2	<i>Untersuchte Parameter</i>	11
8.3	<i>Verwendete Referenzmaterialien und Chemikalien</i>	11
8.4	<i>Matrices</i>	11
8.5	<i>Bewertung der Ringversuchsergebnisse</i>	12
8.5.1	<i>Wiederfindungsrate</i>	12
8.5.2	<i>Vergleichsvariationskoeffizienten</i>	13
8.5.3	<i>Wiederholvariationskoeffizienten</i>	13
8.5.4	<i>Ausreißeranteil</i>	13
8.6	<i>Nachweis- und Bestimmungsgrenze (X_{NG} und X_{BG})</i>	14

0 Allgemeine Angaben:

Der Normungsauftrag wurde vom DIN NAW IW1 am 29.6.1994 (Anlage 1) an den AK1.12 "Ionenchromatographische Verfahren" (DIN NAW IW1 UA 1.12) vergeben und dort bearbeitet.

Die Vorlage zum Normentwurf wurde zur 81. Sitzung des NAW IW1 am 11./12.12.1998 vorgelegt und zum Normentwurf DIN 38413-8 verabschiedet.

Ein Ringversuch auf Basis des Normentwurfs DIN 38413-8 (Ausgabe November 1998) wurde im Mai 1999 mit 10 Teilnehmern durchgeführt.

Mitarbeiter des Arbeitskreises (Anschriften siehe Anlage 2):

H. Elling, Dortmund; H. Frohmuth, Kassel; Dr. Grote, Leverkusen;
Dr. Jensen, Idstein; Dr. Kemp, Hürth; Dr. Randt, Ludwigshafen; H. Röhrig, Taunusstein; H. Schäfer, Stuttgart; H. Schmitz, Wiesbaden.

Anschrift des Obmanns:

Franz Schmitz
Hessische Landesanstalt für Umwelt
Dezernat 3.3
Postfach 3209
D-65022 Wiesbaden

1. Anwendungsbereich

Die Anwendbarkeit des Verfahrens wurde im Rahmen der Verfahrensentwicklung exemplarisch für ausgewählte Oberflächenwässer und gereinigte Abwässer (kommunale und industrielle) geprüft (Anlage 3). Die Auswertung eines Ringversuchs aus Mai 1999 erbrachte den Nachweis, daß die Methode in verschiedenen Laboratorien zuverlässige Ergebnisse liefert und praktikabel ist (Anlage 4).

1.1 Von der Norm erfaßte Parameter

Das Verfahren gilt für die Bestimmung der Massenkonzentration der gelösten Komplexbildner Nitrilotriessigsäure (NTA), Ethylendinitrilotetraessigsäure (EDTA) und Diethyltrinitrilopentaessigsäure (DTPA) bzw. deren Salzen in Wasser und Abwasser.

1.2 Arbeitsbereich

1.2.1 Geprüfte Matrices

Im Rahmen der Verfahrensentwicklung wurde die Anwendung der Methode durch eine arbeitskreisinterne Vergleichsmessung (Anlage 3) sowie durch einen Ringversuch (Anlage 4) für folgende Matrices geprüft:

- synthetisch
- Oberflächenwasser
- Abwasser, industrieller Herkunft
- Abwasser, kommunaler Herkunft

1.2.2 Geprüfter und kalibrierter Arbeitsbereich

Das Verfahren ermöglicht die Bestimmung der in Abschnitt 1.1 dieses Dokumentes genannten Parameter in den folgenden Arbeitsbereichen:

- 0,1 bis 20 mg/l für Nitrilotriessigsäure (NTA),
- 0,1 bis 20mg/l für Ethylendinitrilotetraessigsäure (EDTA) und
- 0,2 bis 20 mg/l für Diethyltrinitrilopentaessigsäure (DTPA).

Bei entsprechender Verdünnung ist eine Erweiterung zu höheren Konzentrationen hin möglich.

Die Auswertung von Kalibrierungen, die im Rahmen des im Mai 1999 durchgeführten Ringversuches durchgeführt wurden, zeigen, daß die Auswertung mittels linearer Kalibrierfunktionen nach DIN 38402-A51 ausreichend ist (Anlage 4). Die Auswertung mittels quadratischer Kalibrierfunktion nach ISO 8466-2 zeigt für das Präzisionsmaß Verfahrensvariationskoeffizient V_{xo} überwiegend bessere Werte (siehe Tabelle 2). Es wird deshalb empfohlen, daß der Anwender der Norm beide Regressionsmodelle für seinen speziellen Anwendungsfall prüft und das geeignetere einsetzt.

1.2.3 Selektivität des Verfahrens

NTA, EDTA und DTPA bilden mit Eisen(III)-Komplexe hoher Stabilität (Anlage 5). Die Eisen(III)-Komplexe werden mittels Ionenpaarchromatographie getrennt und bei Wellenlängen ≥ 260 nm selektiv detektiert.

1.2.4 Spezifität des Verfahrens

Für die Detektion der Eisen(III)-Komplexe von NTA, EDTA und DTPA ist eine Meßwellenlänge von 260 nm optimal. Bei höheren Meßwellenlänge ist mit einer Abnahme der Empfindlichkeit zu rechnen (Anlage 5).

1.2.5 Mögliche Erweiterungen des Verfahrens

Im Einzelfall ist zu prüfen, ob bei einer Erhöhung des Injektionsvolumens (z.B. bis 150 μ l) der Anwendungsbereich zu geringeren Konzentrationen erweitert werden kann. Für diese Anwendung gilt die Basisvalidierung jedoch nicht.

2. Störungen

In Abwasser (Regressionsgerade errechnet aus Daten von Standardadditions-Kalibrierungen) wurde eine geringfügige Abnahme der Empfindlichkeit verglichen mit der Steigung der korrespondierenden Kalibrierfunktion beobachtet (Anlage 6).

Die mögliche Störung durch gelöste Probeninhaltsstoffe, die eine Eigenabsorption aufweisen, kann durch die Wahl einer höheren Meßwellenlänge (z.B. 295 nm bis 330 nm) ausgeschlossen werden. Im Einzelfall hat der Anwender dieser Verfahrensvariante zu prüfen, ob die damit verbundene Verringerung der Empfindlichkeit zu einer Einschränkung des Arbeitsbereiches führt (siehe auch Abschnitt 1.2.4 dieses Dokumentes).

Der Einfluß von Formaldehyd auf die Stabilität der Komplexbildner in der Probe wurde untersucht. Ein signifikanter Einfluß auf die Qualität der Analysenergebnisse bei Anwesenheit von ≤ 1 % Formaldehyd in der Probe konnte nicht nachgewiesen werden (Anlage 3).

3. Chemikalien / Geräte

3.1 Chemikalien

3.1.1 Blindwerte / Blindwertschwankungen

Bei Einsatz der im Abschnitt 7 der Norm genannten Chemikalien-Spezifikationen werden keine reagenzien- oder verfahrensbedingte Blindwerte beobachtet.

3.1.2 Spezielle Reinigungsverfahren

Sämtliche mit der Probe in Kontakt kommende Behältnisse, (Dosier-)Gerätschaften usw. müssen blindwertfrei sein. Kontaminationen drohen insbesondere durch Spülmittel.

3.1.3 Haltbarkeit der Chemikalien

Die Haltbarkeit der in Abschnitt 7 der Norm beschriebenen Chemikalien wurde geprüft.

- Die Komplexierungslösung ist, bei Raumtemperatur gelagert, mehrere Wochen haltbar.
- Komplexbildner Stammlösungen sind, bei 2 °C bis 6 °C im Dunkeln gelagert, 3 Monate haltbar. Demgegenüber sind Komplexbildner-Standard-Lösungen und –Bezugslösungen vor Gebrauch neu anzusetzen

3.1.4 Stabilität der Geräteparameter

3.1.4.1 Chromatograph

Bei vorschriftsgemäßen Betrieb (z.B. nach Angaben des Herstellers) ist nicht mit Störungen zu rechnen.

3.1.4.2 Mobile Phase

Bei Einsatz des Beispiel-Eluenten nach Abschnitt 7.11 der Norm und dessen Verwendung innerhalb von 3 Tagen nach Herstellung ist nicht mit Störungen zu rechnen.

3.1.4.3 Stationäre Phase

Die Anwesenheit und die Konzentration gelöster organischer Verbindungen in der Probe hat Einfluß auf die Kapazität und die Standzeit der eingesetzten stationären Phase. Derartige Kontaminationen führen in der Regel zu einer Einschränkung des Anwendungsbereichs. Die Säulen sind deshalb gemäß Abschnitt 9.3 der Norm regelmäßig zu regenerieren. Einheitliche Regenerationsintervalle können nicht genannt werden, diese werden durch die Art der untersuchten Probenmaterialien bestimmt. Dem Anwender der Norm wird empfohlen, dies im Rahmen des Qualitätssicherungskonzeptes seines Hauses mit Standardlösungen zu bewerten (z.B. im Rahmen der Prüfung der Gültigkeit der Bezugsfunktion, siehe Abschnitt 5.1 dieses Dokumentes). Indikatoren für die Bewertung: wesentliche Veränderung(en) der Retentionszeit(en), chromatographische Auflösung $R < 1,3$.

3.1.4.4 Komplexierungstechnik

Die Technik der Vorsäulenderivatisierung mit Eisen(III) (20 Minuten bei 60 °C ± 10 °C) ist das Verfahren der Wahl. Die Technik der on-Line Nachsäulenderivatisierung wurde im Arbeitskreis experimentell geprüft; für die Bestimmung von DTPA ist diese Variante jedoch weniger geeignet (Anlage 5).

3.1.4.5 Bezugslösungen und Proben

Die Temperatur der Bezugslösungen zum Zeitpunkt der chromatographischen Messung hat Einfluß auf die Empfindlichkeit der Kalibrierfunktion. Bezugslösungen und Proben sind deshalb unter identischen Bedingungen zu analysieren (siehe auch Abschnitt 7 diese Dokumentes).

3.1.4.6 Vermeidung von Kontaminationen

Abschnitt 3.1.2 dieses Dokumentes beachten. Nur neue Probenflaschen verwenden. Die angewandten Reinigungsmittel für Laborgeschirr müssen frei von den zu untersuchenden Komplexbildnern sein. Die regelmäßige Untersuchung von Blindwertproben (Stichproben der gereinigten Behältnisse) ist zu empfehlen.

3.1.4.7 Getestete stationäre Phasen

Es wurden verschiedene, handelsübliche stationäre Phasen auf ihre Anwendbarkeit hin geprüft:

- Im Falle der Ionenaustauschchromatographie kann nur bei Einsatz von sogenannten "endcapped"-Materialien erfolgreich gearbeitet werden (Anlage 3). Im Ringversuch (Anlage 4) wurden die in Tabelle 1 genannten Materialien eingesetzt.

Tabelle 1: Im Ringversuch "Komplexbildner 5/99" eingesetzte stationäre Phasen, Reaktionsbedingungen und chromatographische Bedingungen

Nr.	Säulen, Vorsäulen, Suppressoren	Komplex- temperatur und -zeit [C/min]	Injektions- volumen [µL]	Durchflußrate [mL/min]
1	ET 250/4 NUCLEOSIL 100-5 C18, Fa. Macherey-Nagel Bemerkung: Standzeit der eingesetzten Säule gering.	60/20	20	1,0
2	250x4, NUCLEOSIL 100-5, Fa. Macherey-Nagel	70/40	50	1,2
3	Inertsil ODS-3, 5 µm, 250x4, Fa. Schambeck SFD GmbH // Vorsäule: Inertsil ODS-3, 5µm, 20x4	60/20	50	1,0
5	LUNA (RP 18), 5 µm, 150 x 4,6 mm ID, Fa. Phenomenex	60/20	20	1,0
6	PRONTOSIL 120-5 ODSAQ 5,0 µm (250x4,0 mm), Fa. Bischoff // Metrohm Suppressor Modul	60/20	100	1,0
7	PRONTOSIL 120-5 ODSAQ 5,0 µm (250x4,0 mm), Fa. Bischoff	60/20	100	1
8	Inertsil ODS-3, 5 µm, 250x4, Fa. Schambeck SFD GmbH		20	1
9	CC 250-4 NUCLEOSIL 100-5, C18-HD, Fa. Macherey-Nagel // Vorsäule Lichrospher 100 RP-18e (5µm), Fa. Merck Suppressor Dionex AMMS-1	70/20	20	1,0
10	LUNA 5 C18 (2) 250x4,5mm, Fa. Phenomenex	60/20	50	1
11	250x4, NUCLEOSIL 100-5, Fa. Macherey-Nagel // Suppressor: ASRS-II, Fa. Dionex	70/40	50	1,2

Meßwellenlänge bei allen Teilnehmern: 260 nm

- Das Verfahren der Ionenaustauschchromatographie wurde im Rahmen der Normung geprüft. Das Verfahren ist für die analytische Fragestellung grundsätzlich geeignet, wie die Ergebnisse aus einer in 1997 durchgeführten Vergleichsmessung zeigten (siehe Anlage 3). Bei dem in 1999 durchgeführten Ringversuch setzte jedoch keiner der Teilnehmer diese Variante ein. Der Arbeitskreis Ionenchromatographie beschloß daraufhin auf seiner Sitzung am 23.06.1999 diese Variante nicht zu normen.

3.1.4.8 Referenzmaterialien

Auf Standardreferenzmaterialien konnte zum Zeitpunkt der Entwicklung der Norm nicht zurückgegriffen werden.

4. Proben / Probenaufbereitung

4.1 Hinweise zur Probenahme

Bezüglich der Probenahme wird auf Abschnitt 3.1.4.6 dieses Dokumentes bzw. auf Abschnitt 8 der Norm hingewiesen.

Formaldehyd kann der Probe zugesetzt werden, wenn die Probe für eine weitere Untersuchung z.B. nach DIN 38413-P3 bzw. EDIN 38413-P 10 (zum Zeitpunkt der Fertigstellung dieses Dokumentes Normentwurf) verwendet werden soll.

4.2 Konservierung der Probe

Gekühlt (2 °C bis 7 °C) und dunkel gelagerte Proben sind bis zu sieben Tage stabil (Anlage 7). Der Zusatz von Formaldehyd zur Stabilisierung der Probe ist nicht erforderlich (Anlage 3). Wäßrige Eisen(III)-Lösungen sind bis zu 12 Tage stabil (Anlage 7).

Mit Eisen(III)-nitrat versetzte schwefelsaure (pH 2) NTA-, EDTA- und DTPA-haltige Abwasserproben sind bis zu 7 Tage stabil (Anlage 7).

4.3 Probenaufbereitung

Besondere Maßnahmen zur Vorbereitung der Proben (z.B. clean-up) sind nicht erforderlich.

5. Kalibrierung

Für die Kalibrierungen sind Bezugslösungen aus den in den Abschnitten 7.7. bis 7.9 der Norm genannten Reagenzien des Reinheitsgrades "zur Analyse" und gemäß den Vorgaben der Abschnitte 7.13 bis 7.15 der Norm herzustellen.

5.1 Verfahren der Kalibrierung

Die Kalibrierung erfolgt nach Abschnitt 9.2 der Norm gemäß DIN 38402-A51 oder ISO 8466-2 mit mindestens fünf unterschiedlich konzentrierten Bezugslösungen in einer, vom Anwender festzulegenden Konzentrationsdekade über das Gesamtverfahren. Die Gültigkeit der derart erarbeiteten Kalibrierfunktion erfolgt nach Abschnitt 9.4 der Norm; es wird empfohlen, diese Prüfung nach der Inbetriebnahme des Chromatographen sowie nach jeder 15. Injektion vorzunehmen (siehe auch Abschnitt 3.1.4.3 dieses Dokumentes). Einzelregelungen können in der Norm nicht beschrieben werden, die geeignete Vorgehensweise erfolgt im Einzelfalle auf der Grundlage einer vom Anwender zu erstellenden laborinternen Prüfstrategie.

Über die Durchführung / das Erfordernis von Standardadditionsexperimenten zur Erhöhung der Meßwertsicherheit entscheidet im Einzelfall der Anwender der Norm. Bei der Untersuchung von Abwasserproben wird -aufgrund der in Abschnitt 2 dieses Dokumentes genannten Beobachtungen- das Verfahren der Standardaddition nach DIN 32633 empfohlen.

Tabelle 1 faßt die Ergebnisse dieser Untersuchungen für die Verfahrenskenngröße "Verfahrensvariationskoeffizient" V_{xo} nach DIN 38402-A51 (lineare Funktion, v_{xo_lin}) und ISO 8466-2 (quadratische Funktion, v_{xo_quad}), die im Rahmen eines Ringversuchs im Mai 1999 von 80 % aller Teilnehmer ermittelt wurden (Anlage 4). Die Spalte Max. zeigt das jeweils schlechteste Ergebnis.

Tabelle 2: Verfahrenskenngröße Vxo

Kenndatum	DTPA			EDTA			NTA		
	Von	Bis	Max.	Von	Bis	Max.	Von	bis	Max.
vx0-lin (%)	0,91	3,11	6,32	0,65	1,39	5,4	0,82	2,92	5,4
vx0_quad (%)	0,49	2,70	7,17	0,13	2,56	10,2	0,62	2,55	4,3
Arbeitsbereich	0,05 bis 2,3 mg/l			0,04 bis 1,73 mg/l			0,04 bis 23 mg/l		

Weitere Daten zu den Kalibrierungen können der Anlage 4 entnommen werden.

6. Untersuchungen zur Richtigkeit, Wiederfindung und Präzision

Untersuchungen zur Richtigkeit konnten im Rahmen der Methodenentwicklung nicht durchgeführt werden, weil zum Zeitpunkt der Entwicklung der Methode zertifizierte Referenzmaterialien nicht verfügbar waren. Untersuchungen zur Wiederfindung und Präzision wurden im Rahmen einer arbeitskreisinternen Vergleichsmessung durchgeführt (Tabellen 2 bis 5 und Anlage 3). Die Ergebnisse bestätigten die grundsätzliche Eignung der Ionenpaar- und der Ionenaustausch-Chromatographie. Die Wiederfindungsraten der untersuchten Komplexbildner betragen zwischen 95 % und 110 % (Ausnahme DTPA in Abwasser 80%), die beobachteten Variationskoeffizienten lagen zwischen 7 % und 26 %.

6.1 Eingesetzte Reagenzien

- Nitritotriessigsäure (NTA), $C_6H_9NO_6$, CAS-Nr: [139-13-9];
Hersteller: Merck; Bestellnummer: 8416; Charge: 626L413316
- Ethylendinitrilotetraessigsäure (EDTA), $C_{10}H_{16}N_2O_8$, CAS-Nr: [60-00-4]
Hersteller: Merck; Bestellnummer: Bestellnr. 8417; Charge: 442K405318
- Diethyltrinitrilopentaessigsäure (DTPA), $C_{14}H_{23}N_3O_{10}$, CAS-Nr: [67-43-6]
Hersteller: BASF-AG, Abt. APP/HT; Nr. 77876.

6.2 Geprüfte Matrices

Im Rahmen der Vergleichsmessung wurden folgende Proben untersucht:

- Probe 1: Wasser, entionisiert mit je 0,8 mg/l NTA, EDTA, DTPA
- Probe 2: Oberflächenwasser (Rhein, km 428) mit je 0,4 mg/l NTA, EDTA, DTPA
- Probe 3: kommunales Abwasser (Hemshof, Stadt Ludwigshafen) mit je 0,8 mg/l NTA, EDTA, DTPA

6.3 Statistische Daten der Vergleichsmessung

Siehe Tabellen 3 bis 5.

Tabelle 3 Statistische Daten für NTA

Matrix	N	Xref (mg/l)	\bar{x} (mg/l)	WRF (%)	S _R (%)
Probe 1	7	0,80	0,77	96,3	15,6
Probe 2	6	0,40	0,38	95,0	21,6
Probe 3	6	0,80	0,79	98,8	23,2

Mit:
 N: Anzahl Teilnehmer \bar{x} : Gesamtmittelwert S_R: Vergleichsvariationskoeffizient
 Xref: Referenzkonzentration WRF: Wiederfindungsrate

Tabelle 4 Statistische Daten für EDTA

Matrix	N	Xref	\bar{x} (mg/l)	WRF	S _R
--------	---	------	------------------	-----	----------------

		(mg/l)		(%)	(%)
Probe 1	7	0,80	0,80	100	6,6
Probe 2	6	0,40	0,42	105	8,3
Probe 3	6	0,80	0,87	109	7,9

Zur Erläuterung der Symbole siehe Tabelle 4

Tabelle 5 Statistische Daten für DTPA

Matrix	N	Xref (mg/l)	\bar{x} (mg/l)	WRF (%)	S _R (%)
Probe 1	7	0,80	0,81	101	8,0
Probe 2	6	0,40	0,44	110	23,4
Probe 3	6	0,80	0,64	80	25,8

Zur Erläuterung der Symbole siehe Tabelle 4

7. Probleme bei der Probenuntersuchung / Testdurchführung

Siehe Abschnitt 2 dieses Dokumentes. Für die Durchführung der Komplexierungsreaktion sind die folgenden Informationen wichtig:

- Ein Unterschreiten der vorgegebenen Temperatur für die Komplexierungsreaktion (60 °C ± 10 °C) führt zu Minderbefunden bis zu 30 % (z.B. 20 °C Reaktionstemperatur) (Anlage 6).
- Die Verlängerung der Zeit für die Komplexierungsreaktion über 20 Minuten hinaus hat keinen Einfluß auf das Meßergebnis. (Anlage 6).
- Für die Komplexierungsreaktion erwies sich ein molarer Fe(III)-Überschuß von 30 bis 50 als ausreichend (Anlage 6).
- Die Proben und die Standardlösungen müssen vor der Injektion auf Raumtemperatur abgekühlt sein (siehe auch Abschnitt 3.1.4.5 dieses Dokumentes).

8. Verfahrenskenndaten zur Kontrolle der Richtigkeit, Präzision, Robustheit

8.1 Allgemeine Angaben zum Ringversuch

10 Teilnehmer beteiligten sich an diesen Untersuchungen. Sämtliche Teilnehmer setzten dabei die Technik der Ionenpaarchromatographie ein. 3 Teilnehmer setzten dabei die Suppressortechnik ein (siehe Tabelle 1). Die Technik der Ionenaustauschchromatographie wurde von keinem Teilnehmer eingesetzt. Die Teilnehmer erhielten die Proben mit der Post.

An die Teilnehmer am Ringversuch wurde eine, in folgenden Abschnitten korrigierte Fassung (Anlage 8) der EDIN 38413-8, Ausgabe 11/98, Durchführungsvorschrift ausgegeben:

- Abschnitt 7.10: 1 mol/l Natriumhydroxid-Lösung
- Abschnitt 7.12.1: die Derivatisierungslösung zur Ionenpaarchromatographie enthält lediglich 1,5 g Eisennitrat statt 1500 g in 100 ml Volumen.
- Abschnitt 7.12.2: geänderte Rezeptur für die Derivatisierungslösung zur Ionenaustauschchromatographie

Auf der Basis des von Druckfehlern bereinigten Normentwurfes DIN 38413-8 (Anlage 8) wurde im Mai 1999 ein Ringversuch nach DIN 38402-41 unter der Leitung von Herrn Wilhelm Elling, Institut für Umweltforschung an der Universität Dortmund durchgeführt. Die

statistische Auswertung des Ringversuchs wurde von Herrn Dr. Wolfgang Leger, Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft, München nach DIN 38402-42 vorgenommen.

Zusätzlich sollten die Teilnehmer die Rohdaten aus Verfahrenskalibrierungen in den Arbeitsbereichen

- DTPA: 0,2 bis 2,0 mg/l
- EDTA: 0,1 bis 1,0 mg/l
- NTA: 0,1 bis 1,0 mg/l

berichten. Die statistische Auswertung dieser Daten zur Berechnung der Verfahrenskenngrößen wurde von Herrn Franz Schmitz, Hessische Landesanstalt für Umwelt nach DIN 38402-A51 (lineare Kalibrierung) und DIN 32645 (Nachweis- und Bestimmungsgrenze) sowie ISO 8466-2 (Kalibrierung mit Funktion 2. Ordnung) vorgenommen.

8.2 Untersuchte Parameter

DTPA, EDTA und NTA waren im Ringversuch zu bestimmen.

8.3 Verwendete Referenzmaterialien und Chemikalien

Für die Konditionierung der in Tabelle 5 beschriebenen Ringversuchsproben wurden die folgenden Reagenzien eingesetzt:

- Nitritotriessigsäure (NTA), $C_6H_9NO_6$, CAS-Nr: [139-13-9];
Hersteller: Merck, Bestellnummer: 108416; Charge: L307316 822
- Ethylendinitrilotetraessigsäure (EDTA), $C_{10}H_{16}N_2O_8$, CAS-Nr: [60-00-4]
Hersteller: Merck, Bestellnummer: 108417; Charge: K25542417 832
- Diethyltrinitrilopentaessigsäure (DTPA), $C_{14}H_{23}N_3O_{10}$, CAS-Nr: [67-43-6]
Hersteller: Merck, Bestellnummer: 108426; Charge: L276726 814
- Schwefelsäure, H_2SO_4 $\rho = 1,84 \text{ g/cm}^3$
Hersteller: Riedel deHaën, Bestellnummer: 30743; Charge: 71500
- Natriumhydroxid, NaOH (> 98 %)
Hersteller: Riedel deHaën, Bestellnummer: 30620; Charge: 2058A

8.4 Matrices

Fünf Proben wurden ausgegeben, die gemäß Tabelle 6 vorbehandelt wurden. DTPA- und EDTA-Gehalte in den Proben 1 bis 4 wurden vom Organisator gemäß Tabelle 6 vor dem Versand aufgestockt. Proben 3 und 5 enthielten originäres EDTA, Probe 5 zusätzlich DTPA, in Konzentrationen, die jeweils unterhalb des jeweiligen Anwendungsbereiches der Methode lagen. Ein NTA-Konzentrat ($c(\text{NTA}) = 45 \text{ mg/l}$) wurde an die Teilnehmer ausgegeben mit der Anweisung dieses nach Vorgaben des Ringversuchsleiters der Probe vor der Komplezierungsreaktion zuzusetzen. Für die Prüfung des unteren Arbeitsbereiches wurde darauf geachtet, daß mindestens eine Umweltprobe derart konditioniert wurde, daß für jeden untersuchten Parameter der untere Arbeitsbereich des Verfahrens (siehe Abschnitt 1.2.1 dieses Dokumentes) geprüft werden konnte.

Tabelle 6: Art und Konditionierung der im Ringversuch verteilten Proben

Matrix	Parameter	Konditionierung der Probe
Probe 1: synthetisch	DTPA	aufgestockt mit 1,176 mg/l DTPA
	EDTA	aufgestockt mit 1,029 mg/l EDTA
	NTA	aufgestockt mit 0,882 NTA
Probe 2: Oberflächenwasser (Ems, unterhalb Wersemündung)	DTPA	filtriert, aufgestockt mit 0,644 mg/l DTPA
	EDTA	filtriert, aufgestockt mit 0,545 mg/l EDTA
	NTA	filtriert, aufgestockt mit 0,446 mg/l NTA
Probe 3: Ablauf Kläranlage, kommunal (Münster)	DTPA	filtriert, aufgestockt mit 0,962 mg/l DTPA
	EDTA	filtriert, aufgestockt mit 1,346 mg/l EDTA
	NTA	filtriert, aufgestockt mit 1,731 mg/l NTA
Probe 4 Ablauf Mischwasser- Kläranlage (Emscher)	DTPA	filtriert, aufgestockt mit 1,456 mg/l DTPA
	EDTA	filtriert, EDTA-Gehalt $\leq 0,1$ mg/l (unterer Anwendungsbereich der Norm)
	NTA	filtriert, aufgestockt mit 1,311 mg/l NTA
Probe 5: Zulauf Kläranlage, kommunal (Münster)	DTPA	Stabilisiert mit H_2SO_4 , filtriert, aufgestockt mit 0,5 mg/l EDTA
	EDTA	Stabilisiert mit H_2SO_4 , filtriert, aufgestockt mit 0,4 mg/l EDTA
	NTA	Stabilisiert mit H_2SO_4

8.5 Bewertung der Ringversuchsergebnisse

Die formalen Voraussetzungen an Ringversuche, die gemäß DIN 38402-A41/A42 durchgeführt und ausgewertet werden (Anzahl Teilnehmer ≥ 8 , Anzahl Proben ≥ 3 , Anzahl ausreißerfreie Einzelwerte ≥ 24 , Ausreißeranteil ≤ 25 %), wurden erfüllt.

Bei dem Ringversuch wurden, aus fachlicher Sicht, insgesamt gute Ergebnisse erzielt. So wurden Vergleichsvariationskoeffizienten von < 15 % (höchster Wert 14,1 %, Zulauf kommunale Kläranlage, siehe Abschnitt 8.5.2 dieses Dokumentes) beobachtet. Diese Größenordnung liegt weit unterhalb eines als kritisch einzustufenden Wertes für $VR \geq 25$ %.

Für die Prüfung des unteren Arbeitsbereiches wurde Probe 5 (Zulauf kommunale Kläranlage) ausgewählt:

- DTPA, unterer Anwendungsbereich: 0,2 mg/l. Ergebnis für Probe 5: Gesamtmittelwert: 0,54 mg/l, VR: 12,9 %.
- EDTA, unterer Anwendungsbereich: 0,1 mg/l. Ergebnis für Probe 5: Gesamtmittelwert: 0,47 mg/l, VR: 8,8 %.
- NTA, unterer Anwendungsbereich: 0,1 mg/l. Ergebnis für Probe 5: Gesamtmittelwert: 0,25 mg/l, VR: 14,1 %.

8.5.1 Wiederfindungsrate

Die Wiederfindungsraten konnten nur für die Probe 1 (synthetisch) ermittelt werden. Die Wiederfindungsraten betragen für

- DTPA: 97,4 %
- EDTA: 99,7 % und
- NTA: 97,7 %

Für die Proben 2 bis 5 (Umweltproben) waren die Referenzwerte unbekannt. Eine Prüfung der Richtigkeit durch einen Soll- / Ist-Wert Vergleich konnte somit nicht durchgeführt werden.

Zum Abschätzen möglicher Matrixeinflüsse auf die Qualität der Analysenergebnisse können hilfsweise die von der Ringversuchsleitung durch Aufstockung (Xadd) eingestellten Konzentrationsniveaus mit den jeweiligen Gesamtmittelwerten (\bar{x}) aus dem Ringversuch verglichen und daraus eine relative Abweichung der Gesamtmittelwerte von der jeweils aufgestockten Konzentration berechnet werden (siehe Tabelle 7).

Tabelle 7 Vergleich der durch Aufstockung eingestellten Konzentrationen mit dem Gesamtmittelwert aus dem Ringversuch

Nr	Probe	Parameter	Xadd (mg/l)	\bar{x} aus Ringversuch (mg/l)	Relative Abweichung Xadd : \bar{x} (%)
1	2	DTPA	0,644	0,615	95,5 %
2	3	DTPA	0,962	0,91	94,6 %
3	4	DTPA	1,456	1,336	91,8 %
4	5	DTPA	0,500	0,538	107,6 %
5	2	EDTA	0,545	0,549	100,7 %
6	3	EDTA	1,346	1,409	104,7 %
7	4	EDTA	Keine	< 0,1	-----
8	5	EDTA	0,400	0,468	117,0 %
9	2	NTA	0,446	0,44	98,7 %
10	3	NTA	1,731	1,662	96,0 %
11	4	NTA	1,311	1,256	95,8 %
12	5	NTA	Keine	0,245	-----

Die relativ hohen Abweichungen ("Überbefunde") in den Proben 3 und 5, siehe Zeilen 4, 6 und 8, sind auf originäres DTPA und EDTA in den Ringversuchsproben zurück zu führen.

8.5.2 Vergleichsvariationskoeffizienten

Die Vergleichsvariationskoeffizienten VR lagen für

- DTPA zwischen 4 % (synthetisch) und 12,9 % (Zulauf kommunale Kläranlage)
- EDTA zwischen 1,4 % (synthetisch) und 8,8 % (Zulauf kommunale Kläranlage)
- NTA zwischen 3,3 % (synthetisch) und 14,1 % (Zulauf kommunale Kläranlage)

Der Vergleichsvariationskoeffizient wird in der Norm zugleich für die Beschreibung der Meßwertunschärfe des Verfahrens verwendet.

8.5.3 Wiederholvariationskoeffizienten

Die Wiederholvariationskoeffizienten VI lagen für

- DTPA zwischen 2,1 % (Oberflächenwasser) und 5,7 % (Zulauf kommunale Kläranlage)
- EDTA zwischen 1,2 % (synthetisch, Ablauf kommunale Kläranlage) und 2,8 % (Zulauf kommunale Kläranlage)
- NTA zwischen 1,6 % (Ablauf kommunale Kläranlage, Ablauf Mischwasser-Kläranlage) und 6,6 % (Zulauf kommunale Kläranlage)

8.5.4 Ausreißeranteil

Ausreißer wurden eliminiert für die Bestimmung von

- DTPA in den Proben 1 bis 4 (siehe Tabelle 5). Der höchste Ausreißeranteil wurde in Probe 4 (Ablauf einer Mischwasser-Kläranlage, Emscher) mit NAP = 20 % beobachtet.
- EDTA in den Proben 1 (synthetisch) und 5 (Zulauf kommunale Kläranlage). Der höchste Ausreißeranteil wurde in Probe 5 mit NAP = 14 % beobachtet.

- NTA in den Proben 1 (synthetisch) und 2 (Oberflächenwasser). Der höchste Ausreißeranteil wurde in Probe 1 mit NAP = 11 % beobachtet.

Weitere Erläuterungen zum Ringversuch können der Anlage 4 entnommen werden.

8.6 Nachweis- und Bestimmungsgrenze (X_{NG} und X_{BG})

Nachweis- und Bestimmungsgrenze (X_{NG} , und X_{BG}) wurden gemäß DIN 32645 nach der Kalibriermethode (gemäß DIN 38402-A51, wichtigstes Kenndatum "Präzisionsmaß Verfahrensstandardabweichung S_{XO} "). berechnet. Alternativ können X_{NG} , und X_{BG} vereinfacht wie folgt abgeschätzt werden:

$$X_{NG} = 4 * S_{XO} \quad \text{und} \quad X_{BG} = 11 * S_{XO} \quad (\text{Schnellschätzung})$$

Die Verfahrenskenngröße S_{XO} ist (neben den labor- und bearbeiterspezifischen Bedingungen) ein vom kalibrierten Arbeitsbereich abhängiges Kenndatum. Dadurch sind auch die Kenngrößen X_{NG} und X_{BG} arbeitsbereichsabhängige Größen. Für den Fall, daß die berechneten Kenngrößen X_{NG} und X_{BG} unterhalb des kalibrierten Arbeitsbereichs liegen, sollte das Kalibrierexperiment in einem neuen, kleineren Arbeitsbereich solange wiederholt werden, bis die "tatsächliche" Bestimmungsgrenze des Verfahrens ermittelt werden kann.

Für X_{NG} , und X_{BG} gelten die folgenden Randbedingungen

- Lineare Bezugfunktion. Erfüllt wenn der Linearitätstest nach DIN 38402-A51 erfüllt ist
- Homogene Varianzen. Erfüllt, wenn $10 * X_{NG} \geq$ Konzentration des höchsten Kalibrierstandards

Tabelle 9 erhält die Auswertung von Kalibrierexperimenten nach DIN 38402-A51 und DIN 32645, die im Rahmen des Ringversuchs im Mai 1999 erhalten wurden. Die Spalten "DTPA, EDTA und NTA" enthalten die Spannweiten der aus den Kalibrierdaten berechneten Nachweis- und Bestimmungsgrenzen nach der Berechnungsmethode. Die ermittelten Daten sind repräsentativ für etwa 80 % der am Ringversuch teilnehmenden Laboratorien. Die relative Ergebnisunsicherheit wurde dabei auf 33 % (k -Wert = 3) festgesetzt.

Tabelle 9: Nachweisgrenze (X_{NG}) und Bestimmungsgrenze (X_{BG}) nach DIN 32465 in mg/l

Kenndatum	DTPA		EDTA		NTA	
	Von	Bis	Von	Bis	Von	bis
X_{NG}	0,035	0,13	0,01	0,09	0,02	0,13
X_{BG}	0,12	0,44	0,04	0,3	0,07	0,37
Arbeitsbereich	0,05	2,3	0,04	1,7	0,04	2

Die Ergebnisse laut Tabelle 9 repräsentieren die laborspezifisch (am Ringversuch beteiligten sich Mitglieder des DIN AK IC sowie externe Teilnehmer) erarbeiteten Kenngrößen zum Zeitpunkt der Durchführung des Ringversuches.

Für den Fall, daß das über die Kalibrierfunktion berechnete Analysenergebnis zu einem kleineren Wert als die berechnete Bestimmungsgrenze des Verfahrens führt, darf kein quantitatives Ergebnis im Report angegeben werden.