

VALIDIERUNGSDOKUMENT ZUR NORM DIN 38413-10

0. Mitglieder des Arbeitskreises

Dr. J. Alberti, Landesumweltamt NRW, Postfach 102363, 45023 Düsseldorf

Herr Egert, Institut Fresenius, Im Maisel 14, 65232 Taunusstein

Frau Enoch, Landesamt für Wasserwirtschaft, Am Zollhafen 9, 55118 Mainz

Herr Eschke, Ruhrverband, Kronprinzenstraße 37, 45128 Essen

Dr. Karrenbrock, GEW Köln, Postfach 101543, 50455 Köln

Dr. Kuballa (früher Dr. Ruge), CLUA Karlsruhe, Weißenburger Str. 3,
76187 Karlsruhe

Dr. Nitschke, Bay. Landesamt für Wasserwirtschaft, Lazarettstr. 67,
80636 München, Obmann

Dr. Sacher, TZW Karlsruhe, Karlsruher Str. 84, 76139 Karlsruhe

Dr. Soßdorf, Inst. f. Wasserforschung und Wassertechn., Stadtwerke Wiesbaden AG
Söhnleinstr. 158, 65201 Wiesbaden

Frau Dr. Wortberg (früher Dr. Weberruß), BASF AG, DUU/OU Geb. Z 570,
67056 Ludwigshafen

1. Anwendungsbereich

- Erfasste Parameter (ggf. Begründung für nichtfaßbare Parameter)

NTA, EDTA, DTPA, MGDA, β -ADA, 1,3-PDTA

*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 0,5 – 100 µg/l, EDTA 0,5 – 100 µg/l, DTPA 0,5 – 100 µg/l,
MGDA 0,5 – 100 µg/l, β-ADA 0,5 – 100 µg/l, 1,3-PDTA 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 Ca²⁺ Minderbefunde auf.

3. Chemikalien/Geräte

- Blindwerte, Blindwertschwankungen
Meßwert des Blindwertes darf bei Anwendung einer 50-ml-Probe nicht mehr als 50 % der Bestimmungsgrenze (DIN 32645) für die zu bestimmende Substanz sein

- Spezielle Reinigungsverfahren
Glasgeräte nur für dieses Verfahren verwenden oder alle Geräte vor Benutzung mit NaOH-Lösung (ca. 1 M) 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 bzw. Säulen*)
RTX-5MS, 30m x 0,25mm, 0,1µm
HAT-8 0,25mm
DB-1HT, 30m x 0,25mm, 0,1µm
DB-1, 15m x 0,25mm, 0,25µm
DB-5MS, 30m x 0,32mm, 0,15µm; 30m x 0,25mm, 0,25µm
XTi-5, 30m x 0,25mm, 0,25µm
HP-1, 12m x 0,2mm, 0,33µm
DB-XLB/TD, 30m x 0,25mm, 0,25µm
DB-5, 15m, 0,25µm
- Verfügbarkeit von Standardmaterialien mit Herstellernachweis
außer für β-ADA und MGDA gibt es verschiedene Laborchemikalienanbieter (Auskunft erteilt der Obmann des AK)

4. Proben/Probenaufbereitung

- Hinweise zur Probenahme (sofern erforderlich)
- Probenstabilität/Probenkonservierung
(z.B. geeignete/ungeeignete Techniken).
NTA und EDTA bei Konservierung mit Formaldehyd und Lagerung bei 4 °C in Wasserproben (auch Ablauf KA) ein Jahr stabil (andere Substanzen nicht getestet)

- 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.*

Beispiel für Vergleich beider Methoden mit gleichen Proben (Ergebnisse eines RV-Teilnehmers) Ionenaustauschermethode / Salzsäuremethode [$\mu\text{g/l}$]

Probe	EDTA	NTA	DTPA	MGDA	β -ADA	1,3-PDTA
Trinkwasser	1,4 / 1,4	2,0 / 2,0	2,0 / 2,4	3,4 / 3,1	2,2 / 1,8	4,3 / 1,6
Donauw.	4,0 / 3,9	1,2 / 1,0	0,8 / 0,8	<0,5 / <0,5	<0,5 / <0,5	1,5 / 0,5
Isarwasser	3,7 / 3,8	3,8 / 3,7	1,7 / 2,4	6,4 / 6,0	3,4 / 3,8	7,5 / 3,0
Abl. KA	9,5 / 9,0	5,6 / 4,0	(<2,5) / 3,6	<2,5 / <2,5	5,8 / 5,2	<2,5 / <2,5

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);
Die Quantifizierung von NTA, β -ADA und MGDA erfolgt nur mit dem Kontrollstandard für die GC. NPA wurde als interner Standard getestet, erwies sich jedoch als ungeeignet (schwankende Meßwerte, Ursache nicht bekannt).
Veresterung und Extraktion verläuft für die drei Substanzen nahezu quantitativ, so daß nach dem beschriebenen Verfahren die Bestimmung erfolgen kann.*
- verwendete Referenz/Kontroll-Kalibriersubstanzen
im Laborhandel erhältliche Substanzen, mindestens 98% Reinheit

für β -ADA und MGDA ist keine generelle Reinheitsangabe möglich, im RV wurde Substanzen jeweils der gleichen Charge verwendet

- 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
Meßwert des Blindwertes darf bei Anwendung einer 50-ml-Probe nicht mehr als 50 % der Bestimmungsgrenze (DIN 32645) für die zu bestimmende Substanz sein
- Abweichung vom Sollwert bei unterschiedlichen Konzentrationen
k.A.

7. Untersuchungen zur Wiederfindung

- eingesetzte Matrices
(bei Additions- und Aufstockungsverfahren)
Trinkwasser, Oberflächenwasser, Kläranlagenablauf
- Höhe und Schwankung der Wiederfindung
WFR in %

Trinkwasser (dotiert)

<i>Substanz</i>	<i>Aufstockung [$\mu\text{g/l}$]</i>	<i>Wiederfindungsrate [%]</i>
<i>EDTA</i>	<i>1,2</i>	<i>106,9</i>
<i>NTA</i>	<i>1,8</i>	<i>99,6</i>
<i>DTPA</i>	<i>2,5</i>	<i>72,7</i>
<i>MGDA</i>	<i>2,1</i>	<i>107,4</i>

β -ADA	1,9	106,2
1,3-PDTA	2,0	76,2

Oberflächenwasser (Isar, dotiert),

Echte Wiederfindungsraten können bei dieser Probe nicht angegeben werden, da die Konzentrationen in der nicht aufgestockte Probe unbekannt sind.

Substanz	Aufstockung	Wiederfindungsrate [%]
	[μg/l]	unter der Annahme, daß undotierte Probe keine Komplexbildner enthält
EDTA	2,0	182,0
NTA	3,8	94,6
DPTA	2,5	81,7
MGDA	4,7	90,1
β -ADA	3,9	87,7
1,3-PDTA	4,0	88,1

Kläranlagenablauf

Echte Wiederfindungsraten können bei dieser Probe nicht angegeben werden, da die Konzentrationen in der nicht aufgestockte Probe unbekannt sind.

Substanz	Aufstockung	Wiederfindungsrate [%]
	[μg/l]	unter der Annahme, daß undotierte Probe keine Komplexbildner enthält
DPTA	5,3	59,8
β -ADA	4,9	113,5

8. Probleme bei der Probenuntersuchung/Testdurchführung

- Störungen

(z.B. „Memory-Effekte, Peaküberlappungen)

Vor allem bei stickstoffsensitiver Detektion ist bei der Auswahl der Trennsäulen ist darauf zu achten, daß die Ester von EDTA und DPTA sowie von NTA und MGDA ausreichend getrennt werden. Nicht alle unter Punkt 3 genannten Trennphasen sind geeignet.

DB-17HT eignet sich für die Trennung der Ester von NTA und MGDA..

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

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

- analysierte Parameter
EDTA, NTA, DTPA, MGDA, β -ADA, 1,3-PDTA
- verwendete Referenzmaterialien (z.B. Herkunft, Reinheit)
k.A.
- untersuchte Matrices (ggf. Aufstockung)
Trinkwasser, Ablauf Kläranlagen, zwei Oberflächenwässer
- untersuchte Konzentrationsniveaus (incl. Soll-Wert und mittlerer Ist-Wert)

dot. Trinkwasser, Sollwerte alle in der Nähe der unteren Grenze des Anwendungsbereiches (Ergebnisse des Ringversuches)

Substanz	Soll [$\mu\text{g/l}$]	Ist [$\mu\text{g/l}$]
EDTA	1,2	1,3
NTA	1,8	1,8
DTPA	2,5	1,8
MGDA	2,1	2,3
β -ADA	1,9	2,0
1,3-PDTA	2,0	1,5

dot. Oberflächenwasser, Sollwerte alle in der Nähe der unteren Grenze des Anwendungsbereiches (Ergebnisse des Ringversuches)

Substanz	Soll [$\mu\text{g/l}$]	Ist [$\mu\text{g/l}$]
EDTA	2,0	3,6*
NTA	3,8	3,6
DTPA	2,5	2,0
MGDA	4,7	4,2

β-ADA	3,9	3,4
1,3-PDTA	4,0	3,5

*) hohe Ist-Wert aufgrund der Gewässerbelastung mit EDTA, siehe Punkt 7.

mit zwei Substanzen dot. Ablauf Kläranlage, Sollwerte alle in der Nähe der unteren Grenze des Anwendungsbereiches (Ergebnisse des Ringversuches)

Substanz	Soll [µg/l]	Ist [µg/l]
DTPA	5,3	3,2
β-ADA	4,9	5,6

- Zahl der teilnehmenden Labors

Proben an 17 Laboratorien verschickt

Ergebnisse von 13 Laboratorien zurückgesandt

Stickstoffsensitive Detektion neben MSD von 5 Laboratorien durchgeführt

- Ausreißerquote (Angaben in %)

Substanz	dot. TW	Oberflächenw.	dot. Oberfl.-w.	Ablauf KA
EDTA	18	0	8	16
NTA	0	10	17	9
DTPA	12	21	0	3
MGDA	19	-	19	0
β-ADA	5	-	0	20
1,3-PDTA	35	18	10	-

- Wiederholvarationskoeffizient (Angaben in %)

Substanz	dot. TW	Oberflächenw.	dot. Oberfl.-w.	Ablauf KA
EDTA	12,3	9,5	8,6	8,0
NTA	9,6	8,5	5,5	9,4
DTPA	27,1	13,9	12,8	9,2
MGDA	10,6	-	6,6	15,6
β-ADA	11,3	-	9,1	6,9
1,3-PDTA	19,6	9,3	9,6	-

- Vergleichsvariationskoeffizient (Angaben in %)

Substanz	dot. TW	Oberflächenw.	dot. Oberfl.-w.	Ablauf KA
EDTA	19,1	30,4	30,5	47,5
NTA	30,6	36,8	24,7	30,4
DTPA	54,9	21,3	29,8	62,5
MGDA	23,3	-	40,5	37,9
β-ADA	54,2	-	39,9	53,4
1,3-PDTA	22,7	22,7	37,9	-

- Nachweis- und Bestimmungsgrenze (z.B. nach DIN 32645)

ggf. Vergleich mit Ergebnissen anderer Verfahren

Muß in jedem Labor bestimmt werden.

- Robustheit

Wie in dem Arbeiten zur Norm DIN 38413-3 bereits für EDTA und NTA nachgewiesen werden konnte, führen Veresterung mit n-Propanol, iso-Propanol oder n-Butanol sowie die MS- oder stickstoffsensitive Detektion zu vergleichbaren Ergebnissen.

Unter den unter Punkt 4. genannten Bedingungen führen Salzsäure- und Ionenaustauschermethode in der Probenvorbereitung ebenfalls zu vergleichbaren Ergebnissen.