

Weitere Merkblätter in
Kapitel 13 Fachtexte !!



Landesumweltamt
Nordrhein-Westfalen

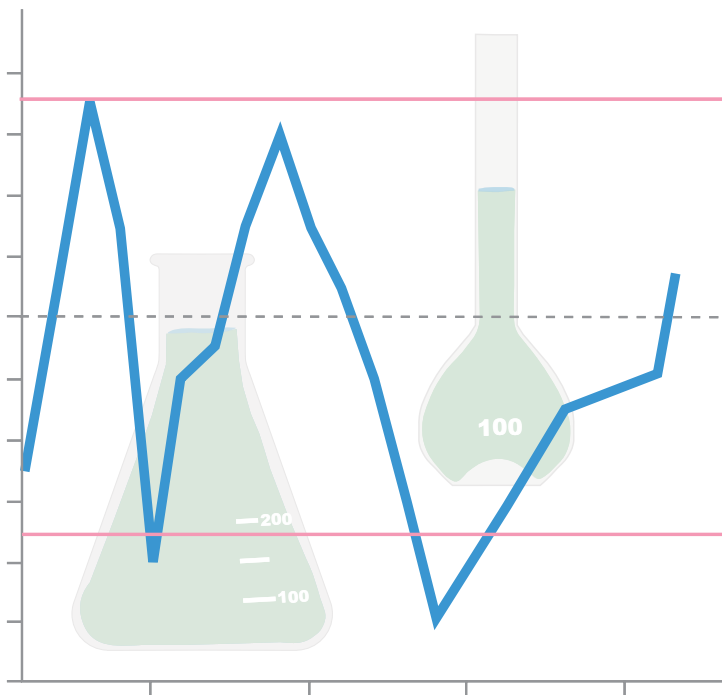
Luft

Merkblätter

Nr. 28

Analytische Qualitätssicherung (AQS) für die Wasseranalytik in NRW

Wasser



Boden

Abfall



Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen

Technik
Verfahren

Dieses Merkblatt wurde vom Landesumweltamt NRW in Zusammenarbeit mit Vertretern der Staatlichen Umweltämter in Aachen, Düsseldorf, Hagen, Herten, Köln (Außenstelle Bonn), Lippstadt, Minden und Münster erarbeitet.

IMPRESSUM

Herausgegeben: Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen (LUA NRW)
Postfach 10 23 63, 45023 Essen
Wallneyer Str. 6, 45133 Essen
Telefon (02 01) 79 95 - 0, Telefax (0201) 79 95 - 1448
e-mail: poststelle@lua.nrw.de

Redaktion: Reg.-Ang. Sabine Böckler
ORR Günter Grubert

ISSN: 0947-5788

Vertrieb: Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen
Postfach 102 363, 45023 Essen

Satz, Layout: Helga Friedrich

Druck:

Gedruckt auf 100 % Altpapier ohne Chlorbleiche

Informationsdienste: Umweltdaten aus NRW, Fachinformationen des LUA NRW:
Internet unter www.lua.nrw.de [gekürzt!]

Aktuelle Luftqualitätsdaten NRW:
WDR-Videotext (3. Fernsehprogramm),
Tafeln 177 bis 179
Telefonansagedienst unter (0201) 19 700

Bereitschaftsdienst: Nachrichtenbereitschaftszentrale des LUA NRW
(24-Std.-Dienst): Telefon (0201) 71 44 88

Vorwort

Analytische Qualitätssicherung wird seit vielen Jahren von nahezu allen Laboratorien mit unterschiedlicher Intension betrieben. Neben den „klassischen“ Maßnahmen der Qualitätssicherung wie z. B die Überprüfung mittels Standards, die Doppelbestimmung von Proben, die regelmäßige Überprüfung von Blindwerten und die Überprüfung der Messergebnisse auf Plausibilität beschreibt das vorliegende AQS-Merkblatt weitere praktikable Vorgehensweisen zur Steigerung der internen Laborqualität.

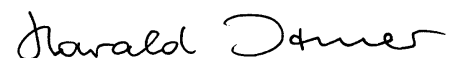
Dieses Merkblatt dient der Verbesserung und Vereinheitlichung von Maßnahmen zur analytischen Qualitätssicherung und -kontrolle bei den staatlichen Laboratorien, hier insbesondere bei der Überwachung von Abwassereinleitungen im Rahmen von § 120 LWG. Dies gilt auch für Laboratorien, die im Auftrag der staatlichen Wasserwirtschaftsverwaltung nicht nur im Sinne des § 120 LWG zukünftig in zunehmenden Maß tätig werden.

Weiterhin sollte das Merkblatt bei sämtlichen Untersuchungsstellen Anwendung finden, die nach §§ 50, 60 und 60a LWG als „geeignete Stellen“ ihr eigenes Roh- bzw. Abwasser untersuchen oder im Auftrag der Betreiber im Rahmen der Selbstüberwachung tätig werden.

Da das nordrhein-westfälische Landeswassergesetz derzeit keine Zulassung von Laboratorien beinhaltet, sind in diesem Rahmen keine Überprüfungen der Umsetzung der in diesem Merkblatt geforderten Maßnahmen durch die staatlichen Stellen vorgesehen. Sinngemäß sind die im Merkblatt beschriebenen Maßnahmen bei der Untersuchung anderer Medien ebenfalls anzuwenden. So fordern auch die Verwaltungsvorschriften zur Durchführung der Klärschlammverordnung, sowie die Ausführungsbestimmungen zur Zulassung von Stellen für Untersuchungen nach § 25 Landesabfallgesetz problemorientierte Qualitätssicherungsmaßnahmen auf Grundlage dieses Merkblattes, sowie der AQS-Merkblätter der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA).

Das vorliegende LUA-Merkblatt ist eine Fortschreibung des 1990 vom damaligen Landesamt für Wasser und Abfall, NRW herausgegebenen LWA-Merkblattes Nr.5 „Analytische Qualitätssicherung für die Wasseranalytik in NRW“, das 1992 durch eine überarbeitete und ergänzte Fassung als LWA-Merkblatt Nr.11 ersetzt wurde. Dieses Merkblatt wurde erneut wesentlich erweitert und darüber hinaus neu strukturiert. Hierdurch soll einerseits dem Anwender dieses Merkblattes das Auffinden der parameterspezifischen QS-Maßnahmen erleichtert werden, andererseits zukünftige Ergänzungen besser zu realisieren sein.

Ich hoffe, dass dieses Merkblatt den Untersuchungsstellen eine brauchbare Hilfe ist und wesentlich dazu beiträgt, einen hohen Qualitätsstandard in der nordrhein-westfälischen Wasseranalytik weiter zu verbreiten.



Dr. Ing. Harald Irmer
Präsident des
Landesumweltamtes NRW

Essen, im Januar 2001

Inhaltsverzeichnis

Grundlagen	7
Allgemeiner Teil – AT	
AT 1 Führen von Kontrollkarten	13
AT 2 Ringversuchsdurchführung	23
Probenahme – PN	
PN 1 AQS für die Probenahme von Abwasser	31
Metalle – ME	
ME 1 AQS für Elementbestimmungen mittels Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) nach DIN EN ISO 11885	41
ME 2 AQS für Elementbestimmungen mittels flammenloser Atomemissionsspektrometrie mit elektrothermischer Atomisierung nach: DIN 38405-23-1 (D 23) (Se), DIN 38406-6-2 (E 6) (Pb), DIN 38406-7-2 (E 7) (Cu), DIN EN 1233 (Cr), DIN 38406-11-2 (E 11) (Ni), DIN 38406-18 (E 18) (Ag), DIN EN ISO 5961 (Cd), DIN 38406-24-2 (E 24) (Co), DIN 38406-25-2 (E 25) (Al), DIN 38406-26 (E 26) (Ti), bzw. weitere Elemente analog DIN EN ISO 5961	49
ME 3 AQS für die Bestimmung von Quecksilber mittels Atomemissionsspektrometrie unter Anwendung der Kaltdampftechnik nach DIN EN 1483 (Messverfahren ohne Anreicherung) DIN EN 12338 (Messverfahren mit Anreicherung)	55
ME 4 AQS für die Bestimmung von Arsen und Antimon mittels Atomemissionsspektrometrie unter Anwendung der Hydridtechnik nach (bzw. analog) DIN EN ISO 11969	61
ME 5 AQS für Metallbestimmungen mittels Atomemissionsspektrometrie unter Anwendung der Flammentechnik nach: DIN 38406-3-1 (E 3) (Ca, Mg), DIN 38406-6-1 (E 6) (Pb), DIN 38406-7-1 (E 7) (Cu), DIN 38406-8-1 (E 8) (Zn), DIN EN 1233 (Cr), DIN 38406-11-1 (E 11) (Ni), DIN 38406-13 (E 13) (K), DIN 38406-14 (E 14) (Na), DIN EN ISO 5961 (Cd), DIN 38406-24-1 (E 24) (Co), DIN 38406-25-1 (E 25) (Al), DIN 38406-28 (E 28) (Ba, gelöst), bzw. weitere Metalle analog DIN EN ISO 5961	67
Nichtmetalle – NM	
NM 1 AQS für die Bestimmung von Ammonium-Stickstoff nach DIN 38406-5 (E 5)	73
NM 2 AQS für die Bestimmung von Nitrit nach DIN EN 26777 (D 10)	77
NM 3 AQS für die Bestimmung des leicht freisetzbaren Cyanids durch Abtrennung des Cyanwasserstoffes und nach folgender photometrischer Bestimmung mittels Barbitursäure-Pyridin nach DIN 38405-13-2-3 (D 13)	79
NM 4 AQS für die photometrische Bestimmung von Phosphorverbindungen mittels Ammoniummolybdat nach DIN EN 1189 (D 11)	83
NM 5.1 AQS für die photometrische Bestimmung von Nitrat mit Na-Salizylat nach DIN 38405-29 (D 29)	87
NM 5.2 AQS für die photometrische Bestimmung von Nitrat mittels 2,6-Dimethylphenol nach DIN 38405-9-2 (D 9-2)	91
NM 6 AQS für die Bestimmung von Sulfat, Chlorid und Nitrat, Nitrit, Bromid und Fluorid in Wasser mit der Ionenchromatographie nach / analog DIN EN ISO 10304-1 (D 10) und DIN EN ISO 10304-2 (D 20)	93

Organische Einzelsubstanzen – OE

OE 1	AQS für die Bestimmung von Trichlormethan, 1,1,1- Trichlorethan, Tri- und Tetrachlorethen nach DIN EN ISO 10301	97
OE 2	AQS für die Bestimmung von Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylol nach DIN 38407-9 (F 9) (Head-Space-Methode)	107
OE 3	AQS für die Bestimmung von Trichlormethan, 1,1,1- Trichlorethan, Tri- und Tetrachlorethen nach DIN EN ISO 10301 (Head-Space-Methode)	115
OE 4	AQS für die Bestimmung von Ethylendinitrilotetraessigsäure (EDTA) und Nitrilotrieessigsäure (NTA) mittels Gaschromatographie nach DIN 38413-3 (P 3)	123

Summenparameter – SP

SP 1	AQS für die Bestimmung von adsorbierbaren organisch gebundenen Halogenen nach DIN EN 1485-14 (H 14) Abschn. 8.2.2 (Säulenverfahren)	129
SP 2	AQS für die Bestimmung des Chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) im Bereich über 15 mg/l nach DIN 38409-41 (H 41) in Verbindung mit DIN 38402-30 (A 30)	133
SP 3	AQS für die Bestimmung des gesamten Stickstoffs nach DIN EN 12260 (H 34) in Verbindung mit DIN 38402-30 (A 30)	137
SP 4	AQS für die Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs nach DIN EN 1484 (H 3) in Verbindung mit DIN 38402-30 (A 30)	143
SP 5	AQS für die Bestimmung nicht-ionischer Tenside mittels Dragendorff-Reagenz (bismutaktive Substanz BiAS) nach DIN 38409-23-2 (H 23-2)	151

Biotests – BT

BT 1	AQS für die Bestimmung der nicht akut giftigen Wirkung von Abwasser gegenüber Fischen über Verdünnungsstufen nach DIN 38412-31 (L 31)	157
BT 2	AQS für die Bestimmung der nicht akut giftigen Wirkung von Abwasser gegenüber Daphnien über Verdünnungsstufen nach DIN 38412-30 (L 30)	163
BT 3	AQS für die Bestimmung der nicht akut giftigen Wirkung von Abwasser gegenüber Grünalgen (Scenedesmus-Chlorophyll-Floureszenztest) über Verdünnungsstufen nach DIN 38412-33 (L 33)	173
BT 4	AQS für die Bestimmung der Hemmwirkung von Abwasser auf die Lichtemission von Photobacterium phosphoreum – Leuchtbakterien-Abwassertest- nach – Erweiterung des Verfahrens DIN 38412-341 (L 341); DIN 38412-34 (L 34)	181

Grundlagen

1 Einleitung

Maßnahmen zur analytischen Qualitätssicherung dienen grundsätzlich der Absicherung von Analysenergebnissen. Damit Messergebnisse, die mittels eines analytischen Verfahrens gewonnen werden, nicht unzulässig breit streuen oder Fehler aufweisen, ist je nach Verwendung der Resultate eine unterschiedliche Forderung an die Präzision und Richtigkeit zu stellen. Entscheidend für die Interpretation der angegebenen Messwerte ist, dass Präzision und Richtigkeit bekannt sind. Dies ist z. B. von besonderer Bedeutung beim Vergleich von Ergebnissen verschiedener Laboratorien, bei der Überwachung von Grenzwerten oder bei einem Gerichtsverfahren.

Um Ergebnisse mit definierter Präzision und Richtigkeit zu erzielen, sind umfangreiche Kenntnisse und Arbeiten notwendig. Die analytische Qualitätssicherung beginnt bei der Probenahme und endet bei der Dokumentation und Beurteilung der Messergebnisse und umfasst insbesondere die Schritte:

- Probenahme incl. Behandlung „vor Ort“,
- Probentransport,
- Probeneingang ins Labor,
- Probenvorbehandlung,
- Messung,
- Auswertung und Dokumentation der Messergebnisse,
- Plausibilitätskontrolle,
- Beurteilung.

Hierbei spielt die Strategie wie z.B.

- Auswahl der Probenahmestelle,
- Auswahl des Entnahmezeitpunktes,
- Auswahl der Entnahmedauer,
- Auswahl der Probenahmetechnik und
- Auswahl des Analysenverfahrens

eine wichtige Rolle.

Darüber hinaus sind die personellen und apparativen Voraussetzungen innerhalb des Labors, die auch die Probenahme mit einschließen, von grundlegender Bedeutung.

Laborleitung und Auftraggeber sollten sich durchaus bewusst sein, dass für eine ausreichende analytische Qualitätssicherung je nach Untersuchungsmethode und geforderten Bestimmungsgrenzen bis zu 30 Prozent der Gesamtarbeitszeit des Laboratoriums aufgewendet werden muss. Dieses sollte auch bei der Auftragsannahme entsprechend berücksichtigt werden.

Dieses Merkblatt stellt für die vorgenannten Schritte Maßnahmen zur Qualitätssicherung dar. Es wird ein Rahmen beschrieben, der im Anhang weiter präzisiert wird. Der Anhang enthält Vorschriften und Arbeitsanweisungen für die Durchführung der unterschiedlichen Maßnahmen sowie Mindestanforderungen an die durchzuführenden Qualitätssicherungsmaßnahmen für die einzelnen Untersuchungsparameter bzw. Parametergruppen.

Der Anhang gliedert sich in folgende Teile:

- AT Allgemeiner Teil
- PN Probenahme
- ME Metalle
- NM Nichtmetalle
- OE Organische Einzelsubstanzen
- SP Summenparameter
- BT Biotests

Um dem jeweiligen Stand der Analytik gerecht zu werden, wird dieses Merkblatt nach Vorliegen neuer Erkenntnisse aktualisiert und vervollständigt. Alte Merkblätter werden durch die jeweils aktualisierte Neuauflage ersetzt. Dieses Merkblatt ersetzt die Merkblätter Nr. 5 und Nr. 11, die damit ihre Gültigkeit verlieren.

2 Anforderung an die Untersuchungsstelle

Die Untersuchungsstelle und ihr Personal müssen frei von jeglichen kommerziellen, finanziellen und anderen Einflüssen sein, die ihr fachliches Urteil beeinflussen können. Darüber hinaus dürfen sie sich nicht mit Tätigkeiten befassen, die die Unabhängigkeit der Beurteilung und die Integrität in Frage stellen.

2.1 Personelle Anforderung

Ein Untersuchungslabor muss von einer fachlich qualifizierten Person geleitet werden. Es sollte in der Regel eine Diplom-Chemikerin / ein Diplom-Chemiker, ggf. eine Lebensmittelchemikerin / ein Lebensmittelchemiker, eine Diplom-Physikerin / ein Diplom-Physiker, eine Diplom-Biologin / ein Diplom-Biologe oder eine besonders qualifizierte Diplom-Ingenieurin FH / ein besonders qualifizierter Diplom-Ingenieur FH der Fachrichtung Chemie sein. Darüber hinaus ist eine mindestens dreijährige Praxis auf dem Gebiet der entsprechenden Analytik Voraussetzung für die Leitungsfunktion eines Labors.

Zur Durchführung der Probenahme und Analytik ist genügend Personal der Fachrichtungen Chemie, Physik, Biologie, Lebensmittelchemie und Umwelttechnik einzusetzen, das entsprechend qualifiziert sein muss.

Das Laborpersonal ist von der Laborleitung in seine Pflichten und Aufgaben, besonders auch in Bezug auf die durchzuführenden Qualitätssicherungsmaßnahmen, einzuweisen. In größeren Labo-

ratorien sollte eine entsprechend qualifizierte Person zur Überwachung der Laborqualitätssicherung ganz oder teilweise freigestellt werden. Diese Arbeiten können ggf. auch von einer Gruppe von Fachleuten (Probenahme, Analytik, Statistik) durchgeführt werden.

Eine regelmäßige ausreichende Fortbildung muss sowohl für die Laborleitung als auch für das Laborpersonal gewährleistet sein. Die jeweils erfolgte Teilnahme ist zu dokumentieren.

Der/die Leiter/in der Untersuchungsstelle oder deren/dessen Stellvertretung müssen ganztätig und hauptberuflich beschäftigt sein.

2.2 Apparative Anforderung und Infrastruktur

Das Labor muss über eine apparative Ausstattung verfügen, die dem Untersuchungsumfang und den zu untersuchenden Parametern qualitativ und quantitativ entspricht. Alle Einrichtungen sind ordnungsgemäß zu warten. Genaue Bedienungs- und Wartungsanleitungen müssen zur Verfügung stehen. Über die durchgeführten Wartungsarbeiten ist ein Wartungsbuch zu führen.

Darüber hinaus muss das Untersuchungslabor bezüglich seiner örtlichen Lage, seiner baulichen und räumlichen Voraussetzungen und seiner haustechnischen und labormäßigen Ausstattung, eine gesicherte, störungsfreie Analytik auf einem hohen qualitativen Niveau gewährleisten. Eine ordnungsgemäße Entsorgung der festen und flüssigen Abfälle, der Laborabwässer sowie der gasförmigen Abgänge muss gesichert sein.

2.3 Qualitätssicherungssystem

Die Untersuchungsstelle hat ein Qualitätssicherungssystem gemäß DIN EN 45001 bzw. ISO/IEC 17025 zu installieren. Dieses ist in einem Qualitätssicherungshandbuch zu beschreiben und sollte zumindest enthalten:

- Aussage zur Qualitätspolitik,
- Aufbau der Untersuchungsstelle (Organigramm),
- Personelle Verteilung der Aufgaben und Kompetenzen zur Qualitätssicherung,
- allgemeine Abläufe zur Qualitätssicherung,
- spezielle, an die einzelnen Untersuchungen angepasste Qualitätssicherungsabläufe,
- Verwendung von Referenzmaterialien, Eignungsprüfungen,
- Abläufe für korrigierende Maßnahmen,
- Verfahren bei Beanstandungen.

Das Qualitätssicherungssystem ist regelmäßig und systematisch zu überprüfen und zu aktualisieren.

2.4 Unteraufträge

Werden im Ausnahmefall (z.B. Ausfall eines Messplatzes) Teilaufträge vergeben, so muss sichergestellt sein, dass der Unterauftragnehmer über eine Qualifikation verfügt, die der vergebenden Untersuchungsstelle entspricht. Die Vergabe von Unteraufträgen muss im Analysenbericht dokumentiert werden.

3 Durchführung der analytischen Qualitätssicherung

Die analytische Qualitätssicherung gliedert sich in die Vorbereitungsphase, Routinephase, Auswertung und Dokumentation.

3.1 Vorbereitungsphase

Die Vorbereitungsphase dient dazu, die Voraussetzungen für die Durchführung einer qualifizierten Probenahme und Analytik zu schaffen. Folgende Teilschritte sind hierbei zu berücksichtigen:

- Benennung der verantwortlichen Personen,
- Festlegung der Qualitätsziele,
- Auswahl und Beschreibung geeigneter Untersuchungsverfahren,
- Bestimmung der Verfahrenskenndaten, insbesondere Präzision und Richtigkeit.

3.1.1 Benennung der verantwortlichen Personen

Die Laborleitung benennt die für die Durchführung der Untersuchung jeweils verantwortlichen Personen. Zu ihren Aufgaben zählen die Auswahl, die Erprobung und die Durchführung des Untersuchungsverfahrens und der anzuwendenden Qualitätssicherungsmaßnahmen.

3.1.2 Festlegung der Qualitätsziele

Qualität ist die realisierte Beschaffenheit eines Produktes, gemessen an der geforderten Beschaffenheit. Folglich lässt sich Qualität nur bestimmen, wenn zuvor messbare Anforderungen (Qualitätsziele) formuliert wurden. Zur Qualitätsbewertung eines Analysenverfahrens eignen sich z. B. folgende Kenngrößen:

- Arbeitsbereich,
- Bestimmungsgrenze,
- Empfindlichkeit,
- Linearität,
- Präzision,
- Richtigkeit,
- Wiederfindungsrate.

Für einige Bereiche existieren Gesetze oder Verwaltungsvorschriften, die konkrete Vorgaben machen, hinsichtlich Bestimmungsgrenze, Präzision und Richtigkeit. Dies gilt z.B. für Trinkwasseruntersuchungen im Rahmen des Vorschlags für eine Richtlinie des Rates über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (95/C131/03); Amtsblatt der EG v. 30.5.1995 und der Richtlinie über Messmethoden sowie Häufigkeit der Probenahme und der Analysen des Oberflächenwassers für die Trinkwassergewinnung in den Mitgliedstaaten; Mbl NW 71 v. 10.8.1981. Die dort formulierten Qualitätsziele lassen sich ansatzweise auch zur Festlegung für andere Bereiche der Wasseranalytik heranziehen.

Angemessene Anforderungen ergeben sich überdies aus den bei DIN-Ringversuchen ermittelten Verfahrenskenndaten. Die Wiederholstandardabweichung als mittlere erreichte Präzision der teil-

genommenen Labors sollte zumindest erreicht werden. Gleiches gilt für die Wiederfindungsrate. Ansonsten besteht die Möglichkeit, sich als Orientierungshilfe die Verfahrenskenndaten anderer Labors zu beschaffen.

3.1.3 Auswahl des Untersuchungsverfahrens

Voraussetzung für die Auswahl eines geeigneten Untersuchungsverfahrens ist die Festlegung des maximal tolerierbaren Gesamtfehlers unter Berücksichtigung der Matrix und des Anwendungsbereiches. Der Gesamtfehler setzt sich zusammen aus der Präzision des Verfahrens, die den zufälligen Fehler beschreibt, und der Richtigkeit des Verfahrens, als Maß für den systematischen Fehler.

Vorrangig sind Untersuchungsverfahren zu wählen, die als DEV, DIN-, EN- oder ISO-Normen veröffentlicht sind. Im Einzelfall sind gesetzliche oder behördliche Vorschriften zu beachten. Sämtliche Verfahrensschritte und die dabei durchzuführenden Qualitätssicherungsmaßnahmen müssen in jedem Fall eindeutig beschrieben sein. Normen und Verfahrensbeschreibungen müssen aktuell und jederzeit leicht verfügbar sein.

Das ausgewählte Analysenverfahren ggf. einschließlich Kalibrierung und Blindwertbestimmung muss im durchführenden Labor ausreichend erprobt sein (Erprobungsphase).

3.1.4 Ermittlung der Verfahrenskenngrößen

Nach der Erprobungsphase werden auf Grundlage der DIN 38402-51 die Verfahrenskenndaten ermittelt, soweit das Analysenverfahren es zulässt. Nach der Norm erfolgt dieses unter idealen Bedingungen (matrixfreie Probe). Bei Arbeiten mit realen Proben erzielt man in der Regel ungünstigere Verfahrenskenngrößen. Darum kann es erforderlich sein, einzelne Verfahrenskenngrößen auch matrixabhängig zu bestimmen.

3.2 Routinephase

Jedes Labor hat regelmäßig die Qualität der von ihm ermittelten Analysenwerte abzusichern. Hierbei sind sowohl interne als auch externe Qualitätssicherungsmaßnahmen durchzuführen.

3.2.1 Interne Qualitätssicherung

Die Kalibrierung nach DIN 38402-51 (siehe Abschnitt 3.1.4) muss mindestens 1x jährlich, darüber hinaus bei Anwendung neuer Verfahrensschritte, gravierenden Änderungen des Messplatzes oder Einsatz von neuem Personal erfolgen.

Täglich oder serienbezogen sind Maßnahmen durchzuführen, die der Erkennung, Beseitigung und Verhinderung von Fehlern dienen.

Hierzu werden nach Möglichkeit Kontrollkarten eingesetzt, die problemorientiert zu verwenden sind, wie z. B.:

- Mittelwertkontrollkarten,
- Wiederfindungskontrollkarten,

- Spannweitenkontrollkarten,
- Differenzenkarten.

Soweit nicht schon durch die Art der Kontrollkarte vorgegeben, sind zusätzlich Mehrfachbestimmungen, Wiederholmessungen und Kontrollen mit eigenen oder zertifizierten Standards regelmäßig durchzuführen. Der Blindwert muss einer ständigen Kontrolle unterliegen (ggf. Blindwertkontrollkarte).

3.2.2 Auswertung und Dokumentation

Die Auswertung und Dokumentation der Messergebnisse und Maßnahmen der Qualitätssicherung sind von der Untersuchungsstelle für die Dauer von mindestens 5 Jahren aufzubewahren. Sämtliche Dokumente sind vom Bearbeiter mit Angabe des Datums zu unterzeichnen.

Die bei der Untersuchung anfallenden analytisch verwertbaren Rohdaten (z. B. Extinktionen) sind nach einer festgelegten Verfahrensvorschrift auszuwerten. Die Angabe der Ergebnisse muss vollständig sein und folgende zusätzliche Informationen beinhalten:

- durchgeführtes Analysenverfahren,
- ggf. Abweichungen von Analysenverfahren,
- ggf. Störungen,
- Angaben zu Präzision und statistischer Sicherheit.

Darüber hinaus sind die dazugehörigen Chromatogramme, Messkurven und Messprotokolle mit den Messwerten aufzubewahren.

Die AQS-Maßnahmen sind regelmäßig auszuwerten, zu überprüfen, zu dokumentieren und mit den Analysendaten aufzubewahren.

3.2.3 Externe Qualitätssicherung

Als wichtigste Kontrollmaßnahme der externen Qualitätssicherung ist regelmäßig ein Vergleich von Analyseergebnissen mit anderen Laboratorien durchzuführen. Hierbei empfiehlt sich die Teilnahme an Ringversuchen mit einem größeren Teilnehmerkreis zur Absicherung der Richtigkeit der Analyseergebnisse.

Ringversuche können mit

- synthetischen Standardlösungen,
- problemorientiertem Untersuchungsmaterial,
- realen Proben und
- aufgestockten realen Proben

durchgeführt werden.

Die Verwendung von Standards bietet den Vorteil, dass ein bekannter Sollwert vorhanden ist. Bei der Verwendung von realen Proben liegt der Vorteil darin, dass die Proben matrixbehaftet und realitätsbezogen sind.

AT 1 Analytische Qualitätssicherungsmaßnahmen (AQS) Führen von Kontrollkarten

1 Allgemeines zur Konstruktion von Kontrollkarten

Die Präzision und Richtigkeit von Analyseergebnissen kann mittels Kontrollkarten (z. T. auch als Qualitätsregelkarten bezeichnet) bestimmt bzw. überprüft werden [1].

Es existieren verschiedene Arten von Kontrollkarten für unterschiedliche Anwendungen. Für die Routine sollte mindestens der Kontrollkartentyp angewendet werden, der das empfindlichste Kriterium eines Verfahrens überwacht. Um den empfindlichsten Typ herauszufinden, sollten über einen begrenzten Zeitraum verschiedene Karten (Mittelwert-, Wiederfindungsraten-, Spannweiten- und ev. Blindwertkontrollkarte) geführt werden.

Dafür werden Kontrollproben (synthetische und/oder reale Proben) unter Routinebedingungen analysiert. Aus den Ergebnissen werden für jeden Kontrollkartentyp entsprechende Kontrollwerte ermittelt und in die Kontrollkarte eingetragen. Kontrollproben und Kalibrierlösungen dürfen nicht aus der gleichen Stammlösung hergestellt werden. Die Kontrollprobe sollte wie die Analysenprobe behandelt werden und damit das Gesamtverfahren durchlaufen.

Grundsätzlich gliedert sich das Führen von Kontrollkarten in eine Vorperiode und eine Kontrollperiode:

Vorperiode:

Es werden zunächst mindestens 12 Kontrollproben analysiert, verteilt auf wenigstens 6 Tage. Aus den Kontrollwerten werden Mittelwert (\bar{x}) und Standardabweichung (s) berechnet. Liegen dabei Kontrollwerte außerhalb von $\bar{x} \pm 3s$, sind diese zu eliminieren. Zur Berechnung von Warn- und Kontrollgrenzen müssen jedoch mindestens 12 Werte vorliegen.

Für die Erstellung einer Kontrollkarte wird ein Koordinatensystem konstruiert, bei dem die y-Achse in Einheiten der Kontrollwerte unterteilt ist und die x-Achse die Analysenzeitpunkte wie Datum oder Seriennummer enthält. Der in der Vorperiode bestimmte Mittelwert (\bar{x}) wird auf der y-Achse markiert und bildet eine Parallele zur x-Achse.

Oberhalb und unterhalb des Mittelwertes werden die Warn- und Kontrollgrenzen als weitere Parallelen zur x-Achse eingetragen:

$$\text{untere Warngrenze} = \text{UWG} = \bar{x} - 2 \cdot s$$

$$\text{obere Warngrenze} = \text{OWG} = \bar{x} + 2 \cdot s$$

$$\text{untere Kontrollgrenze} = \text{UKG} = \bar{x} - 3 \cdot s$$

$$\text{obere Kontrollgrenze} = \text{OKG} = \bar{x} + 3 \cdot s$$

Anstelle der o. g. Grenzen können auch Ausschlussgrenzen festgelegt werden, die sich nach den festgelegten Qualitätszielen richten.

Kontrollperiode:

In diese Kontrollkarte werden nun die arbeitstäglich oder serienbezogen ermittelten Kontrollwerte eingetragen. Aufgrund der in der Vorperiode ermittelten Grenzen kann beurteilt werden, ob das Verfahren „in Kontrolle“ ist. Nach Ablauf einer Kontrollperiode von ca. 30 – 50 Kontrollwerten wird mit dem Mittelwert-t-Test und dem Varianzhomogenitätstest (F-Test) geprüft [4], ob sich Mittelwerte und Standardabweichungen der aufeinanderfolgenden Perioden unterscheiden. Im Einzelfall wird entschieden, ob die Kontroll- und Warngrenzen für die nächste Periode beibehalten werden oder ob die abgelaufene Kontrollperiode als Vorperiode für die nachfolgende dient. Im letzten Fall ist darauf zu achten, dass im Laufe der Zeit nicht eine Verschlechterung der Analysenqualität eintritt.

Mögliche Außer-Kontroll-Situationen werden in den folgenden Kapiteln bei den einzelnen Kontrollkarten beschrieben. Wird eine Außer-Kontroll-Situation festgestellt, so dürfen bis zur Klärung der Ursache keine Analysenwerte, die mit diesen Verfahren produziert wurden, vom Labor herausgegeben werden. Außerdem ist zu prüfen, ob bereits freigegebene Werte zurückgezogen werden müssen.

2 Mittelwertkontrollkarte

Die Mittelwertkontrollkarte [2] dient hauptsächlich zur Überprüfung der Präzision des Verfahrens. Werden Standards (matrixfrei) als Kontrollprobe eingesetzt, kann zusätzlich eingeschränkt die Richtigkeit ermittelt werden.

Wenn die Präzisionskontrolle mit realen Proben durchgeführt wird, muss die Probe stabil und in ausreichender Menge vorhanden sein. Darüber hinaus muss sie eine ähnliche Matrix besitzen wie die Analysenproben und die Konzentration der Kontrollprobe sollte in der Mitte des Arbeitsbereiches liegen. Das Analysenergebnis dieser Probe wird als Kontrollwert in die Karte eingetragen.

Wird eine Kontrollprobe in einer Serie mehrfach analysiert, wird der Mittelwert daraus als Kontrollwert eingetragen. Dem Kontrollwert für eine Kontrollkarte muss jedoch stets die gleiche Anzahl Messungen zugrunde liegen.

Außer-Kontroll-Situationen können sein:

- 1 Wert liegt außerhalb einer Kontroll- oder Ausschlussgrenze,
- 7 aufeinanderfolgende Werte liegen oberhalb \bar{x} ,
- 7 aufeinanderfolgende Werte liegen unterhalb \bar{x} ,
- 7 aufeinanderfolgende Werte zeigen abfallende Tendenz,
- 7 aufeinanderfolgende Werte zeigen ansteigende Tendenz,
- 2 von 3 aufeinanderfolgenden Werten liegen außerhalb einer Warngrenze.

Beispiel für eine Mittelwertkontrollkarte

Bestimmung von Cadmium mittels Graphitrohr-AAS

Arbeitstäglich wurde ein Standard (Sollwert 2,00 µg/l) einmal gemessen.

Vorperiode: Anzahl Kontrollwerte: 12
 Mittelwert: 1,999 µg/l
 Standardabweichung: 0,1064
 OWG = 2 s - Grenze: 2,2118 µg/l
 UWG = 2 s - Grenze: 1,7862 µg/l
 OKG = 3 s - Grenze: 2,3182 µg/l
 UKG = 3 s - Grenze: 1,6798 µg/l

Der Mittelwert, sowie die Warn- und Kontrollgrenzen wurden in der Kontrollkarte markiert.

Routine-Phase: Anzahl Kontrollwerte: 28
 Mittelwert der Kontrollperiode: $\bar{x} = 1,967$ µg/l
 Standardabweichung: $s = 0,1022$

Zur Prüfung des statistischen Unterschiedes zwischen dem Mittelwert der Vorperiode und dem Mittelwert der Kontrollperiode wird die Prüfgröße für den **Mittelwert-t-Test** berechnet. Die Formel hierzu lautet:

$$PG = \left| \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{s_d} \right| \cdot \sqrt{\frac{N_1 \cdot N_2}{N_1 + N_2}} \quad \text{wobei}$$

$$s_d = \sqrt{\frac{(N_1 - 1) \cdot s_1^2 + (N_2 - 1) \cdot s_2^2}{N_1 + N_2 - 2}}$$

\bar{x}_1 = Mittelwert Vorperiode

\bar{x}_2 = Mittelwert Kontrollperiode

N_1 = Anzahl Kontrollwerte Vorperiode

N_2 = Anzahl Kontrollwerte Kontrollperiode

s_1 = Standardabweichung Vorperiode

s_2 = Standardabweichung Kontrollperiode

s_d = gewichtete Standardabweichung

In diesem Fall errechnet sich folgende Prüfgröße: **PG = 0,898**

Um zu beurteilen, ob es sich um einen zufälligen oder einen signifikanten Unterschied zwischen den Perioden handelt, wird dieser Wert mit einem Tabellenwert aus der t-Tabelle (99%) verglichen [4]. Zum Ablesen des Tabellenwertes wird der Freiheitsgrad der Funktion benötigt, der sich wie folgt errechnet:

$$f = N_1 + N_2 - 2 = 38$$

Der Tabellenwert beträgt **2,708**.

Da die Prüfgröße (PG) kleiner als der Tabellenwert ist, handelt es sich hier um einen **zufälligen Unterschied**.

Mit dem **F-Test** wird der Unterschied zwischen den Varianzen von Vor- und Kontrollperiode geprüft, d. h. es wird kontrolliert, ob sich die Streuung der beiden Perioden unterscheidet. Hierbei wird ebenfalls eine Prüfgröße berechnet, die mit einem Tabellenwert verglichen wird.

Die Formel zur Berechnung der Prüfgröße (PG) lautet:

$$PG = \frac{s_a^2}{s_b^2} \quad \text{wobei } s_a > s_b, \text{ sein muss,}$$

s_a = größere Standardabweichung s_b = kleinere Standardabweichung

d. h. $s_a = 0,1064$; $s_b = 0,1022$, daraus ergibt sich **PG = 1,083**.

Zum Ablesen des Tabellenwertes aus der F-Tabelle werden die Freiheitsgrade aus den beiden Perioden benötigt:

$$f_a = 12 - 1 = 11$$

$$f_b = 28 - 1 = 27$$

Der entsprechende Tabellenwert für eine Wahrscheinlichkeit von 99% lautet: **2,988**.

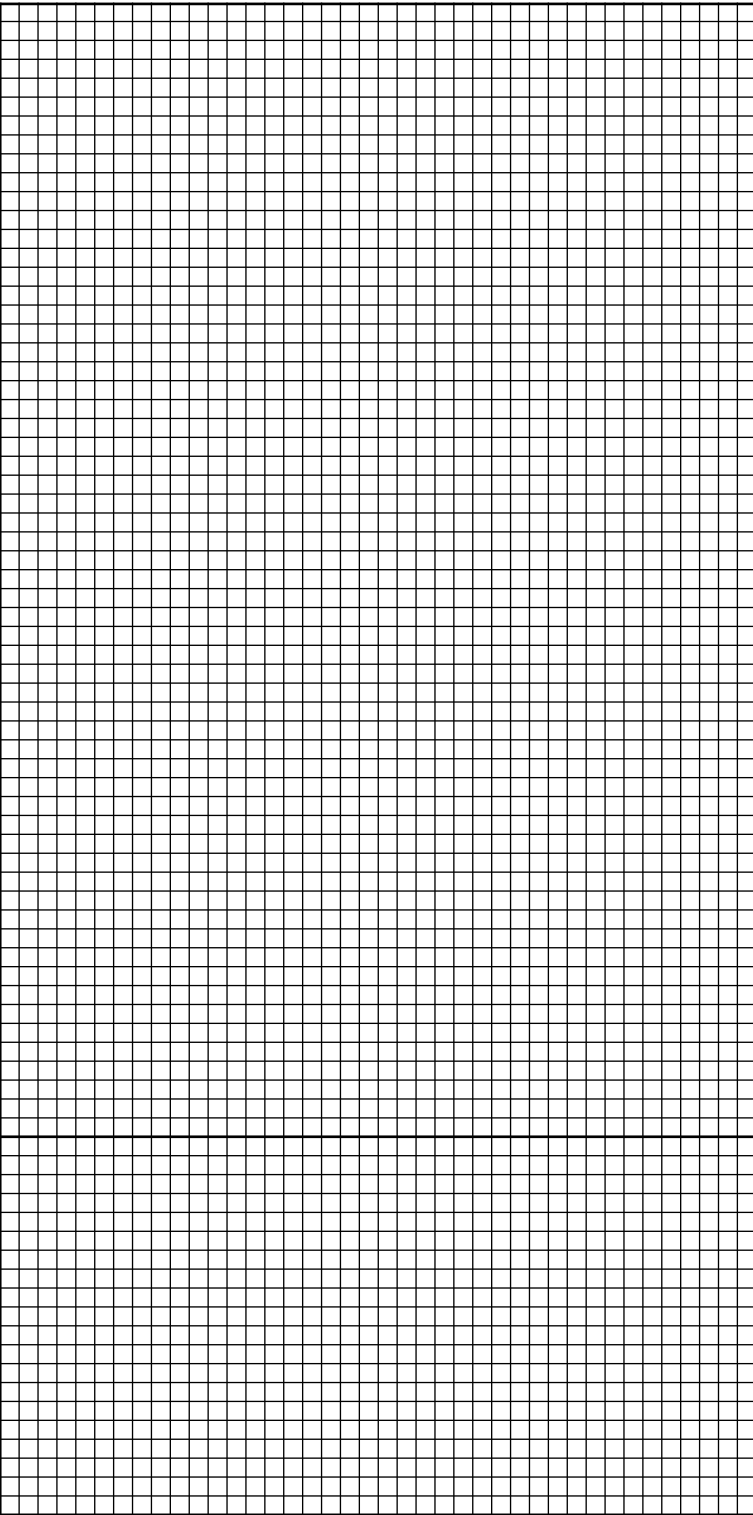
Da $PG < 2,988$ ist, handelt es sich um einen **zufälligen Unterschied**.

Die Tabellenwerte für den Mittelwert-t-Test und den F-Test sind in den handelsüblichen Tabellenkalkulationsprogrammen enthalten [4].

3 Blindwertkontrollkarte

Diese kann nach dem selben Prinzip wie eine Mittelwertkontrollkarte erstellt werden. Sie dient zur Kontrolle der verwendeten Messgeräte und Reagenzien. Voraussetzung für diese Kontrollkarte ist jedoch ein Analysenverfahren, das einen von Null unterscheidbaren Blindwert liefert.

In die Kontrollkarte wird der Informationswert (z. B. Extinktion) eingetragen.

Letzte Berechnung der Kontrollgrenzen: (hier den Namen des Labors eintragen)	AQK-_____kontrollkarte	
Lösung:	Vorperiode	Kontrollperiode
Parameter:		
Methode:		
Matrix:		
Mittelwert: []		
Datum:		
Bemerkung/Bearbeiter:		

4 Wiederfindungsraten-Kontrollkarte

Zur Feststellung von Matrixeinflüssen auf Präzision und Richtigkeit wird eine Wiederfindungsraten-Kontrollkarte geführt [1].

Aufgestockte Proben

Hierbei wird eine reale Probe mit einer definierten Menge des Analyten aufgestockt. In diesem Fall sind nur proportional systematische Fehler erkennbar. Die Wiederfindungsrate (WFR) berechnet sich nach folgender Formel:

$$WFR = \frac{x_a - x_{na}}{a} \cdot 100 \%$$

x_a = ermittelte Masse des Analyten in der aufgestockten Probe

x_{na} = ermittelte Masse des Analyten in der nicht aufgestockten Probe

a = zugesetzte Masse des Analyten

Da es sich bei der Wiederfindungsrate um eine relative Größe handelt, können Proben unterschiedlicher Konzentration analysiert werden. Die Aufstockmenge sollte etwa dem Analysenwert der nicht aufgestockten Probe entsprechen und innerhalb des kalibrierten Arbeitsbereiches liegen. Beim Aufstocken ist darauf zu achten, dass keine Verdünnungsfehler auftreten.

Zertifizierte Standards

Wird die Wiederfindungsrate mit einer realen oder synthetischen Probe genau bekannten Gehaltes (zertifizierter Standard) nach der folgenden Formel bestimmt, können zusätzlich konstant systematische Fehler erkannt werden.

$$WFR = \frac{x_{ist}}{x_{soll}} \cdot 100 \%$$

x_{ist} = Analysenwert x_{soll} = zertifizierter Wert

Außer-Kontroll-Situationen können in beiden Fällen sein:

- 1 Wert liegt außerhalb einer Kontroll- oder Ausschlussgrenze,
- 7 aufeinanderfolgende Werte liegen oberhalb oder unterhalb der mittleren Wiederfindungsrate \overline{WFR} ,
- 7 aufeinanderfolgende Werte zeigen ansteigende Tendenz,
- 7 aufeinanderfolgende Werte zeigen abfallende Tendenz,
- 2 von 3 aufeinanderfolgenden Werten liegen außerhalb einer Warngrenze.

5 Spannweitenkontrollkarte

Die Spannweitenkontrollkarte [1] dient primär zur Kontrolle der Präzision eines Verfahrens unter wirklichkeitsnahen Bedingungen. Dazu wird in jeder Analysenserie eine beliebige reale Probe mehrfach analysiert. Die Messung muss mindestens am Anfang und am Ende der Serie erfolgen, sie kann jedoch zusätzlich zwischen den Analysenproben wiederholt werden. Die Mehrfachmessungen innerhalb einer Serie bilden eine Untergruppe und führen nur zu einem Eintrag in der Kontrollkarte. Für eine Kontrollkarte muss die Anzahl der Messungen in jeder Untergruppe gleich sein. Zudem müssen die verwendeten Proben innerhalb eines Arbeitsbereiches liegen und eine ähnliche Matrix haben.

Die Spannweite R wird ermittelt, indem der kleinste Wert einer Untergruppe vom größten Wert abgezogen wird.

Bei der Spannweitenkontrollkarte werden nur obere Warn- und Kontrollgrenzen eingetragen, auf die unteren Grenzen wird verzichtet, da das Unterschreiten höhere Präzision bedeutet. Zur Berechnung der Warn- und Kontrollgrenzen gibt es verschiedene Möglichkeiten.

Wie bei anderen Kontrollkarten, können die Grenzen aus der Standardabweichung berechnet werden. In der Praxis empfiehlt es sich, nur mit einer oberen Kontrollgrenze zu arbeiten und diese wie folgt zu ermitteln [1]:

$$OKG = \bar{R} \cdot D_{KO}$$

\bar{R} = Mittelwert der Spannweiten

D_{KO} ist der Tabelle zu entnehmen:

Anzahl der Mehrfachbestimmungen	D_{KO}
2	3,267
3	2,575
4	2,282
5	2,115

Außer-Kontroll-Situationen können sein:

- 1 Spannweite R_i liegt oberhalb der oberen Kontrollgrenze,
- 7 aufeinanderfolgende Werte besitzen auf- oder absteigende Tendenz,
- 7 aufeinanderfolgende Werte liegen oberhalb der mittleren Spannweite.

Um eine Spannweitenkontrollkarte konzentrationsunabhängig führen zu können, werden die relativen Spannweiten verwendet. Diese berechnen sich wie folgt:

$$R_{rel} = \frac{x_{max} - x_{min}}{\bar{x}} \cdot 100 \%$$

x_{max} = größter Wert einer Untergruppe

x_{min} = kleinster Wert einer Untergruppe

\bar{x} = Mittelwert der Untergruppe

6 Mittelwert-Spannweiten-Kontrollkarte

Die Spannweitenkarte kann auch zusammen mit der Mittelwertkarte auf eine Mittelwert-Spannweiten-Kontrollkarte ($\bar{x}-\bar{R}$ -Karte) [1] aufgetragen werden.

Für diesen Kontrollkartentyp wird für die Ermittlung der Spannweite dieselbe Probe wie für die Mittelwertkontrollkarte benutzt. In die Mittelwertkontrollkarte werden die Mittelwerte der Untergruppen eingetragen.

Die beiden Karten werden so übereinander angeordnet, dass auf einer Senkrechten jeweils der Mittelwert und die Spannweite einer Untergruppe liegen.

Wird in einer Serie eine Kontrollprobe mehrfach analysiert, empfiehlt sich die $\bar{x}-\bar{R}$ -Karte, denn es lässt sich leicht erkennen, ob die Streuung zwischen den Untergruppen genauso groß ist, wie die Streuung in den Untergruppen. Wird die Streuung zwischen den Untergruppen sehr groß, zeigt nur die \bar{x} -Karte eine Außer-Kontroll-Situation an. Die Spannweitenkarte zeigt eine Außer-Kontroll-Situation, wenn die Streuung innerhalb der Untergruppen zu groß wird.

(Beispiel siehe nächste Seite)

7 Differenzenkarte

Das Prinzip der Differenzenkarte [2] ist der Spannweitenkarte ähnlich. Es lässt sich damit ein Trend in einer Serie oder ein Geräteriften feststellen.

Eine beliebige Probe wird jeweils am Anfang und am Ende einer Serie untersucht und der erste Wert vom zweiten subtrahiert.

$$D = x_1 - x_2$$

Dieser Kontrollwert (D) wird unter Beachtung des Vorzeichens in die Kontrollkarte eingetragen.

Die Mittellinie der Kontrollkarte entspricht dem y-Wert 0, da im Idealfall keine Differenz zwischen den beiden Analysenwerten zu erwarten ist, bzw. bei zufälliger Verteilung gleiche Größen ober- und unterhalb der 0-Linie zu erwarten sind.

Die Warn- und Kontrollgrenzen berechnen sich wie folgt [3]:

$$\text{UWG} = \text{untere Warngrenze} = -1,77 \cdot \bar{R}$$

$$\text{OWG} = \text{obere Warngrenze} = +1,77 \cdot \bar{R}$$

$$\text{UKG} = \text{untere Kontrollgrenze} = -2,65 \cdot \bar{R}$$

$$\text{OKG} = \text{obere Kontrollgrenze} = +2,65 \cdot \bar{R}$$

wobei \bar{R} die mittlere Spannweite ist und sich wie folgt berechnet:

$$R = |D| \text{ und } \bar{R} = \frac{\sum |D|}{N} \text{ mit } N = \text{Anzahl Kontrollwerte in der Vorperiode}$$

Werden die Warn- und Kontrollgrenzen über die Standardabweichung berechnet, sollten die Proben im gleichen Konzentrationsbereich liegen, da die Standardabweichung Konzentrationsabhängig ist.

Letzte Berechnung der Kontrollgrenzen: (hier den Namen des Labors eintragen)

Lösung: AQK- $\bar{x} - \bar{R}$ **kontrollkarte**

Kontrollperiode

Parameter: <small>OKG</small> <small>OWG</small> \bar{x} <small>UWG</small> <small>UKG</small>	<div style="font-size: 2em; opacity: 0.3; position: absolute; top: -20px; left: 50%; transform: translate(-50%, -50%); pointer-events: none;"> \bar{x}-Karte </div>
--	--

Methode:	
-----------------	--

Matrix:	<small>OKG</small> <small>OWG</small> \bar{R}	<div style="font-size: 2em; opacity: 0.3; position: absolute; top: -20px; left: 50%; transform: translate(-50%, -50%); pointer-events: none;"> \bar{R}-Karte </div>
----------------	---	--

Mittelwert: []

Datum:

Bemerkung/Bearbeiter:

Außer-Kontroll-Situationen können sein:

- 1 Wert liegt außerhalb einer Kontroll- oder Ausschlussgrenze,
- 7 aufeinanderfolgende Werte liegen oberhalb 0,
- 7 aufeinanderfolgende Werte liegen unterhalb 0,
- 7 aufeinanderfolgende Werte zeigen ansteigende Tendenz,
- 7 aufeinanderfolgende Werte zeigen abfallende Tendenz,
- 2 von 3 aufeinanderfolgenden Werten liegen außerhalb einer Warngrenze.

Literatur

- [1] W. FUNK, V. DAMMANN, G. DONNEVERT; Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1992
- [2] W. FUNK, V. DAMMANN, G. V. MARCARD; Entwicklung eines Qualitätssicherungssystems für die Wasseranalytik, herausgegeben vom Umweltbundesamt Berlin, Juni 1985 Vorhaben Nr. 102 05 126,
- [3] A.H. READ, R.J. HENRY; Accuracy, Precision, Quality and Miscellaneous Statistics; Clinical Chemistry Principles and Technics, Chapter 12, 287-341
- [4] Tabellenkalkulationsprogramm, z. B.: Microsoft Excel

AT 2 Analytische Qualitätssicherungsmaßnahmen (AQS) Ringversuchsdurchführung

1 Einleitung

Ringversuche werden neben den Maßnahmen zur internen analytischen Qualitätssicherung als Instrument der externen Qualitätssicherung durchgeführt. Für jedes Laboratorium sollte eine regelmäßige Teilnahme an Ringversuchen selbstverständlich sein. Darüber hinaus wird die Teilnahme an Ringversuchen im Rahmen gesetzlicher Notifizierungsverfahren (Zulassung, Anerkennung, Bekanntgabe, Bestimmung) häufig vorgeschrieben, in Nordrhein-Westfalen z. B. im Rahmen der Zulassung von Stellen zur Untersuchung von Abfällen, Grund- und Sickerwasser nach § 25 Landesabfallgesetz, der Anerkennung als Stelle zur Untersuchung von Klärschlämmen und Böden nach der Klärschlammverordnung und zur Untersuchung von Altöl gem. Altölverordnung.

In der Wasser- und Schlammanalytik gelten für Planung, Durchführung und Auswertung von Ringversuchen die DIN 38402-41 und -42. Für die Auswertung sind darüber hinaus DIN ISO 5725-2 sowie geeignete Auswertemethoden auf der Basis robuster Statistik anwendbar.

Die vorgenannten Normen sind vornehmlich zur Ermittlung von Qualitätsdaten analytischer Verfahren und nur bedingt auch zur Qualitätsprüfung von Laboratorien geeignet.

Das Merkblatt behandelt auf Basis der vorgenannten Normen die Komplexe

- Organisation und Durchführung,
- Auswertung und Bewertung und
- Anwendung im Vollzug.

Es findet Anwendung bei der Prüfung der Analysenqualität

- von behördlich zugelassenen Laboratorien,
- von Laboratorien, die im behördlichen Auftrag tätig werden,
- behördlicher Laboratorien (Bund, Länder, Kommunen).

2 Organisation und Durchführung

2.1 Veranstalter von Ringversuchen

Ringversuche müssen von einem fachlich qualifizierten Team durchgeführt werden, das Kenntnisse der Analysenverfahren und den damit verbundenen Problemen und der statistischen Versuchsplanung, -auswertung und -bewertung hat. Darüber hinaus sind besondere organisatorische Fähigkeiten selbstverständliche Voraussetzungen. Die Ringversuchsleitung ist für den ordnungsgemäßen Ablauf des gesamten Ringversuchs verantwortlich und sollte eine fachliche Qualifikation besitzen, die der entspricht, die dieses AQS-Merkblatt von der Leitung eines Labores fordert.

Sofern das veranstaltende Laboratorium am Ringversuch teilnimmt, darf die Ringversuchsleitung nur von einer Person durchgeführt werden, die zumindest für die Dauer des Ringversuchs nicht der Weisung der Laborleitung untersteht.

2.2 Teilnehmende Laboratorien

An einem Ringversuch können nur Laboratorien teilnehmen, die über die notwendige personelle und apparative Ausstattung für die anstehenden Untersuchungen verfügen. Von jedem teilnehmenden Laboratorium wird eine Person benannt, die für den Kontakt mit der Ringversuchsleitung und die ordnungsgemäße Durchführung der Analysen gemäß den Anweisungen der Ringversuchsleitung verantwortlich ist.

2.3 Auswahl der Untersuchungsparameter

Es sind vorrangig Untersuchungsparameter auszuwählen, die in den einschlägigen Umweltgesetzen, Verordnungen und Verwaltungsvorschriften aufgeführt sind. Für diese Parameter sollten genormte Analysenverfahren vorliegen.

2.4 Auswahl der Proben

Als Ringversuchsproben bieten sich synthetisch hergestellte, reale oder reale aufgestockte Proben an. Hierbei ist die Auswahl der Probenmatrix von entscheidender Bedeutung.

Die Erstellung von synthetischen Proben hat den Vorteil, dass bekannte Sollwerte für die zu untersuchenden Inhaltsstoffe vorliegen und somit Aussagen über die Richtigkeit der Analysenergebnisse möglich sind. Um bei der Verwendung synthetischer Proben einen größeren Praxisbezug zu erzielen, sollte man künstliche Matrix zumischen. Hierbei ist jedoch sicherzustellen, dass diese frei von den zu bestimmenden Analyten ist. Diese Art der Probenerstellung erfordert ein kontaminationsfreies Arbeiten in allen Teilschritten und wie bei sämtlichen anderen Probenarten eine exakte Homogenisierung.

Bei der Verwendung realer Proben ist das Hauptaugenmerk auf eine einwandfreie Homogenisierung zu legen, um sicher zu stellen, dass alle teilnehmenden Laboratorien ein identisches Probenaliquot erhalten. Kontaminationen beim Ansatz fallen hierbei nicht ins Gewicht, da als Referenzwert in der Regel der Mittelwert aller Einzelwerte zugrunde gelegt wird. Voruntersuchungen zur Homogenisierung sind unbedingt durchzuführen.

Häufig sind keine realen Proben mit gewünschtem Konzentrationsniveau verfügbar. In diesen Fällen können entsprechende Proben durch Aufstockung realer Probe mit den zu bestimmenden Analyten erstellt werden.

Alle Teilschritte zum Probenansatz, zur Aliquotierung und zur Überprüfung einer exakten Homogenisierung sind zu dokumentieren.

In der Regel sind mindestens zwei unterschiedliche Konzentrationsniveaus pro Untersuchungsparameter zu bestimmen. Um Absprachen zwischen teilnehmenden Laboratorien zu erschweren, sollten mehrere gleichartige Proben mit unterschiedlichem Konzentrationsmuster verteilt werden. Hierbei ist jedoch aus Gründen der statistischen Genauigkeit sicher zu stellen, dass jedes Konzentrationsmuster von mindestens 12 Laboratorien untersucht wird. Hierbei ist darauf zu achten, dass für die Laboratorien keine unterschiedlichen Schwierigkeitsgrade entstehen

2.5 Behandlung der Proben

Durch Vorversuche ist zu prüfen, ob die Konzentration der zu untersuchenden Analyten über die Dauer des Ringversuches ausreichend stabil ist. Anderenfalls sind entsprechende Konservierungsmaßnahmen durchzuführen. Es wird empfohlen, die Stabilität des Probenmaterials während des Ringversuches mittels Kontrollmessungen an Leitparametern zu prüfen.

Das Gefäßmaterial ist so zu wählen, dass hierdurch entstehende Kontaminationen und Verluste durch Adsorption oder Ausgasung weitgehend minimiert werden. Erfüllen im Einzelfall Kunststoffgefäße und Glasgefäße diese Bedingungen gleichermaßen, so ist den Kunststoffgefäßen wegen der geringeren Bruchgefahr beim Transport der Vorrang zu geben.

Das Volumen der zu verteilenden Proben ist derart zu wählen, dass es für die Durchführung der vorgeschriebenen Paralleluntersuchungen gerade ausreichend ist. Die Abgabe von überschüssigem Probenvolumen ist zu vermeiden, um der Untersuchungsstelle nicht die Möglichkeit der zusätzlichen Kontrollanalyse zu geben.

Beim Abfüllen partikelhaltiger Proben ist darauf zu achten, dass die Möglichkeit der Homogenisierung im Probenbehältnis sichergestellt ist, z. B. indem ein hinreichend großes Freivolumen gelassen wird. Dieses Vorgehen kann jedoch nicht bei Anwesenheit leichtflüchtiger Inhaltsstoffe angewandt werden.

Im Einzelfall können Probenkonzentrate versandt werden, die nach einer unbedingt mitzuliefernden Arbeitsanweisung zu verdünnen sind. Hierdurch können große Probenvolumina vermieden werden. Liegen die Konzentrationen der zu untersuchenden Analyten im low-level-Bereich ist diese Vorgehensweise nicht zu empfehlen, da die teilnehmenden Laboratorien durch Analyse der konzentrierten Lösung die gestellten Schwierigkeiten umgehen können.

2.6 Verteilung der Ringversuchsproben

Die Verteilung der Proben auf die Teilnehmer kann durch Abholung oder Versand erfolgen. Die Abholung erfolgt in der Regel im veranstaltenden Labor. Um Teilnehmern bei überregionalen Ringversuchen zu weite Anfahrten zu ersparen, können auch mehrere Stationen für eine Unterverteilung eingerichtet werden. Von diesen Stationen ist rechtzeitig vor der Verteilung ein/e Verantwortliche/r zu benennen. Die Untersuchungslaboratorien senden einen Kurier zur Abholung,

der die übernommenen Proben quittiert. Vorab ist eine Anweisung zum fachgerechten Proben-transport dem Untersuchungslabor mitzuteilen (z. B. Transport in Kühltaschen).

Voraussetzung für einen Probenversand durch die Post oder einen Kurierdienst ist eine ausreichende Stabilität der zu untersuchenden Analyten. In gewissen Fällen empfiehlt es sich, die Probengefäße von den teilnehmenden Laboratorien stellen zu lassen, um einen Teilaspekt der Probenahme mit zu erfassen. Hierbei sind jedoch die Anforderungen an Flaschengröße, -form und -material dem Untersuchungslabor rechtzeitig mitzuteilen. Abweichungen hiervon sind unbedingt zu dokumentieren (ggf. Fotos).

Bei der Probenverteilung werden gleichzeitig die letzten Hinweise zur Probe und Anweisungen zur Durchführung der Analytik sowie ein Formblatt zur Ergebnisangabe ausgegeben.

2.7 Zeitlicher Ablauf

Bei der Vorplanung eines Ringversuches ist ein Zeitplan zu erstellen.

Die Vorarbeiten zum Ringversuch sollten spätestens 3 Monate vor dem Ringversuch begonnen werden und spätestens 1 Monat vor dem Ringversuch beendet sein.

Die Ankündigung des Ringversuches an die teilnehmenden Laboratorien muss mindestens 4 Wochen vor dem Ringversuch erfolgen. Hierbei sind wesentliche Angaben zu Ablauf und Durchführung des Ringversuches mitzuteilen, wie z. B. Zeitplan, Art und Anzahl der Proben, Untersuchungsparameter, ggf. anzuwendende Analysenverfahren, vorgegebene Bestimmungsgrenzen/Nachweisgrenzen, Kosten und Konsequenzen für die Teilnehmer aus dem Ringversuchsergebnis.

Die Bearbeitung bei den teilnehmenden Laboratorien sollte je nach Arbeitsanfall maximal 1 bis 2 Wochen dauern, wobei am Tage nach der Verteilung mit der Analytik zu beginnen ist. Zu dem von der Ringversuchsleitung vorgegebenen Termin, üblicherweise eine Woche nach Ablauf des Bearbeitungszeitraumes, müssen die Ergebnisse bei der Ringversuchsleitung vorliegen.

2.8 Ergebnisangabe

Die Ringversuchsergebnisse sind in ein Formblatt einzutragen, das von der Ringversuchsleitung zu erstellen ist und spätestens zusammen mit den Ringversuchspalten verteilt wird.

Dieses Formblatt soll neben der Möglichkeit zum Eintrag der Ergebnisse zumindest beinhalten:

- Hinweis auf die Anzahl der anzugebenden signifikanten Stellen,
- genaue Beschreibung des angewandten Analysenverfahrens (Probenvorbereitungs- und Analysenschritte),
- ggf. weitere Angaben (wie separate Mitteilung der Blindwerte).
- Zeitraum der Untersuchungen,
- Anschrift der Untersuchungsstelle,
- Name der Person, die das Labor vertritt,

- Name der Person, die den Ringversuch bearbeitet,
- Unterschriften der beiden vorgenannten Personen.

Dieses Formblatt ist vom teilnehmenden Laboratorium vollständig ausgefüllt der Ringversuchsleitung bis zum Abgabetermin zu übermitteln.

Um der Ringversuchsleitung die Erfassung der Ergebnisse zum Zwecke der Auswertung zu ersparen und mögliche Erfassungsfehler auszuschließen, wird die Ergebnisübermittlung per elektronischem Datenträger empfohlen. Hierbei muss jedoch ein Ausdruck der übermittelten Daten von der Untersuchungsstelle unterzeichnet werden.

2.9 Durchführung der Untersuchung

Die Untersuchungen sind gemäß den Anweisungen der Ringversuchsleitung in dem vorgegebenen Zeitrahmen durchzuführen.

Die Ringversuchsproben sind im routinemäßigen Laborverfahren vollständig mit eigenem Personal und eigenen Geräten zu untersuchen. Eine Vergabe der Untersuchung oder Teilen davon an ein anderes Labor ist unzulässig.

Jede auftretende Schwierigkeit personeller und apparativer Art ist der Ringversuchsleitung unverzüglich mitzuteilen.

Abweichungen von den Anweisungen sind der Ringversuchsleitung mitzuteilen. Alle Arbeitsvorgänge und Zwischenergebnisse sind zu dokumentieren.

3 Auswertung der Ringversuchsergebnisse

Nach Eingang der Ringversuchsergebnisse werden diese in der veranstaltenden Stelle erfasst. Als eine rationelle Methode zur Überprüfung der Richtigkeit der Datenerfassung können die Urdatentabellen an die teilnehmenden Laboratorien verschickt und nach Rücklauf, sofern diesbezüglich begründete Einsprüche vorgebracht werden, korrigiert werden.

Erfolgt die Datenübermittlung auf Datenträger (Nr. 2.8) ist eine entsprechende Software zur Erfassung bei den Teilnehmern von der Ringversuchsleitung zu liefern.

Mit den ggf. korrigierten Daten wird die Endauswertung gemäß DIN 38402-42, DIN ISO 5725 oder geeigneten robusten Auswerteverfahren durchgeführt. Während die beiden genormten Verfahren eine Normalverteilung der Analysenergebnisse voraussetzen, ist eine robuste Methode auch dann anwendbar, wenn keine Normalverteilung der Daten vorliegt. Die angewandten robusten Auswerteverfahren müssen hinreichend effizient und auch noch bis zu einem Ausreißeranteil von einem Drittel verwendbar sein. Bei robusten Auswertemethoden wird auf eine Eliminierung von statistischen Ausreißern mittels vorgeschalteter Ausreißertests verzichtet.

Bei Anwendung robuster Methoden wird zur Bestimmung des Mittelwertes empfohlen, das von Huber vorgeschlagene Verfahren und zur Bestimmung der Standardabweichung die Q-Methode anzuwenden. Wegen der Komplexität der numerischen Berechnungen wird dringend empfohlen nur validierte Software (z. B. Prolab 99) einzusetzen.

4 Bewertung der teilnehmenden Laboratorien

Nach Vorliegen der Auswertung erfolgt die Bewertung der einzelnen Laboratorien hinsichtlich „erfolgreicher“ oder „nicht erfolgreicher“ Teilnahme.

Um eine aussagekräftige Bewertung durchführen zu können, wird empfohlen, im Ringversuch mindestens zwei unterschiedliche Konzentrationsniveaus der zu bestimmenden Analyten von den Teilnehmern untersuchen zu lassen. Je Niveau (Probe) sind mindestens zwei unabhängige Untersuchungen über das gesamte Verfahren durchzuführen. Da in der weiteren vorgeschlagenen Bewertung die laborinterne Streuung nicht betrachtet wird, kann in diesem Fall auf die Angabe der Einzelergebnisse verzichtet werden.

Die Bewertung sollte auf Grundlage der im international harmonisierten Protokoll von AOAC, ISO und IUPAC vorgeschlagenen Z-Scores erfolgen. Für die Ermittlung der Toleranzgrenzen wird $Z = 2$ empfohlen.

Da die Benutzung von Z-Scores Toleranzintervalle impliziert, die um den Mittelwert symmetrisch sind und eine solche Bewertung insbesondere bei einer hohen relativen Standardabweichung zu einer nicht zu rechtfertigenden Bevorzugung von jenen Laboratorien, deren Wiederfindung im Durchschnitt geringer ausfällt als bei den übrigen Laboratorien, führt, wird der Einsatz eines korrigierten Z-Scores, des sogenannten Z_U -Scores empfohlen. Dieser führt zu der notwendigen Verschiebung des Toleranzintervalls zu höheren Werten.

Die zur Berechnung der Z-Scores (Z_U -Scores) erforderlichen Parameter m und s (Mittelwert und Standardabweichung) werden im Auswerteschritt ermittelt. Um zu verhindern, dass die so ermittelten Toleranzgrenzen für die überprüfte Untersuchungsmethodik zu weit oder zu eng liegen, wird empfohlen, für die relative Standardabweichung eine Unter- sowie eine Obergrenze festzulegen. Diese sollte jeweils den Schwierigkeitsgrad der Analysenmethode und das Konzentrationsniveau berücksichtigen. Die Grenzen sind von der Ringversuchsleitung vor der Verteilung der Proben bekannt zu geben.

Bei synthetischen Proben kann anstelle eines aus den Messergebnissen empirisch berechneten Mittelwertes auch ein vorgegebener Referenzwert verwendet werden.

Bei unplausibel hohen Vergleichsstandardabweichungen bzw. unplausiblen Wiederfindungsraten kann die Ringversuchsleitung von der Bewertung dieser Parameter-Niveau-Kombination absehen.

Nach Ermittlung der Toleranzgrenzen werden im Bewertungsschritt die Labormittelwerte sämtlicher teilnehmenden Laboratorien auf Einhaltung der Toleranzen geprüft.

Für eine erfolgreiche Ringversuchsteilnahme müssen vom Untersuchungslabor folgende Kriterien erfüllt sein:

- **Mindestens 80% der Mittelwerte sämtlicher im Ringversuch zur Bewertung herangezogenen Parameter-Proben(Niveau)-Kombinationen müssen innerhalb der jeweils ermittelten Toleranzgrenzen liegen.**

Eine Parameter-Proben(Niveau)-Kombination wird als nicht erfolgreich gewertet, wenn die Bestimmungsgrenze oberhalb der von der Ringversuchsleitung vorgegebenen Bestimmungsgrenze liegt. Ebenfalls als nicht erfolgreich gelten Parameter-Proben-Kombinationen, bei denen keine Analyse erfolgte.

Es werden nur Parameter-Proben(Niveau)-Kombinationen bewertet, bei denen mindestens zwei Drittel der von den teilnehmenden Laboratorien zu liefernden Werte und die hieraus ermittelte untere Toleranzgrenze oberhalb der von der Ringversuchsleitung vorgegebenen Bestimmungsgrenze liegen.

- **Mindestens 80% der im Ringversuch zu untersuchenden Parameter müssen erfolgreich analysiert werden**, wobei ein Parameter als erfolgreich gilt, wenn mindestens 50% der zugehörigen Konzentrationsniveaus erfolgreich analysiert sind.

Die kompletten Endauswertungen inklusive einer kurzen qualitativen Zusammenfassung des Ringversuchsverlaufs und der Ergebnisse sowie eine Mitteilung über eine erfolgreiche bzw. nicht erfolgreiche Teilnahme wird den teilnehmenden Laboratorien zugesandt. Aus Gründen der Vertraulichkeit sollten in der Auswertung die teilnehmenden Labore über einen Laborcode verschlüsselt dargestellt werden. Der Laborcode wird von der Ringversuchsleitung festgelegt und nur dem entsprechenden Labor mitgeteilt. Eine Weitergabe (z. B. im Rahmen der Notifizierung) bedarf der Zustimmung des Labors.

5 Anwendung im behördlichen Vollzug

Eine Teilnahmepflicht besteht grundsätzlich für alle notifizierte Stellen.

Für die Bewertung im Rahmen des Vollzuges dürfen für ein Labor nur die Parameter herangezogen werden, für die das Labor eine Notifizierung besitzt oder erlangen möchte oder beantragt hat.

Bei Überschreiten des Abgabetermins und/oder bei wesentlichen Abweichungen von den Anweisungen (z. B. Nichteinhaltung vorgeschriebener Analysenverfahren) erfolgt Ausschluss des Labors.

Nach Ablauf der Abgabefrist können übermittelte Analyseergebnisse nicht mehr korrigiert werden.

Die Teilnahme am Ringversuch ist kostenpflichtig. Hierbei gelten die in der Verwaltungsgebührenordnung festgeschriebenen Gebühren.

Die Überprüfung von notifizierte Laboratorien im Rahmen von Ringversuchen sollte einmal jährlich durchgeführt werden.

Literatur

- [1] DIN 38402-41: Ringversuche, Planung und Organisation (A 41)
1984-05
- [2] DIN 38402-42: Ringversuche, Auswertung (A 42)
1984-05
- [3] DIN ISO 5725-2: Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren
1994-12 und Messergebnissen, Teil 2: Ein grundlegendes Verfahren
für die Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichspräzision von
festgelegten Messverfahren
- [4] DIN EN ISO 5667-3: Anleitung zur Konservierung und Handhabung von Proben
1996-04
- [5] S. UHLIG (1997); Ringversuche zur externen Qualitätsprüfung: Auswertung und Bewertung
von Laboratorien. Umweltbundesamt, Forschungsbericht
- [6] P.J. HUBER; Robust Statistics; John Wiley & Sons, New York, 1981
- [7] F.R. HAMPEL, E.M. RONCHETTI, P.J. ROUSSEUW UND W.A. STAHEL; Robust Statistics: The
Approach Based on Influence Functions John Wiley & Sons, New York, 1986
- [8] P. LISCHER; Robust Statistical Methods in Interlaboratory Studies. In: H. Rieder (Hrsg.):
Robust Statistics, Data Analysis, and Computer Intensive Methods; Springer-Verlag, Berlin,
Heidelberg, 1995
- [9] S. UHLIG; Robust Estimation of Variance Components with High Breakdown Point in the
1-way Random Effect Model. In: C.P. Kitsos und L. Edler (Hrsg.): Industrial Statistics - Aims
and Computational Statistics, S. 65-73;Physica-Verlag, Heidelberg, 1997
- [10] S. UHLIG UND P. HENSCHEL; Limits of Tolerance and z-Scores in Ring Tests. Fres. J. Anal.
Chem. 358 (1997), S. 761-766
- [11] M. THOMPSON UND R. WOOD; The International Harmonized Protocol for the Proficiency
Testing of (Chemical) Analytical Laboratories Pure & Appl. Chem. 65 (1993), S. 2123-2144

PN 1 Analytische Qualitätssicherungsmaßnahmen (AQS) für die Probenahme von Abwasser

1 Einleitung

Der Probenahme, als erstem Teilschritt bei der Durchführung von chemischen, physikalischen und biologischen Untersuchungen, kommt eine besondere Bedeutung zu, da Fehler, die dort entstehen, in der Regel nicht mehr zu korrigieren sind.

Unter allen Probenahmen nimmt die Abwasserprobenahme eine besondere Stellung ein, da die Untersuchungsergebnisse im Bereich der Einleiter (Abwasserabgabe, Straftaten nach § 324 StGB) unbedingt vor dem Gericht Bestand haben müssen.

Basis der hier dargestellten Qualitätssicherungsmaßnahmen sind die DIN 38406-11 (Dezember 1995) [1] und das LWA-Merkblatt Nr. 10 [7].

2 Personelle und technische Voraussetzungen

Zur Probenahme sollte nur ausgebildetes Fachpersonal (z. B. Chemielaboranten, Biologie-laboranten, Chemotechniker, Ver- und Entsorger oder Personen mit langjähriger einschlägiger Erfahrung im Probenahmedienst) eingesetzt werden. Unabdingbare Notwendigkeit ist darüber hinaus die intensive und regelmäßig wiederkehrende Schulung [6] des eingesetzten Probenahme-personals. Die Untersuchungsstelle muss zur Durchführung einer einwandfreien Probenahme qualitativ hochwertige Geräte (Probenbehältnisse) in ausreichender Anzahl vorhalten, die regelmäßig gereinigt und gewartet werden.

3 Planung und Organisation

Das Ziel jeder Probenahme ist es, eine repräsentative Probe zu erhalten. Dieses setzt optimale Planung bezüglich

- ihrer zeitlichen Repräsentanz,
- ihrer örtlichen Repräsentanz und
- der anzuwendenden Probenahmetechnik voraus.

Hierzu sind die Vorgaben des Auftraggebers bezüglich des gewünschten Untersuchungszieles und die des Analytikers bezüglich des Probevolumens, der zu verwendenden Werkstoffe und der anzuwendenden Konservierungsmaßnahmen unbedingt zu berücksichtigen. Darüber hinaus enthalten einige Analytik-Normen [1], [3] sowie parameterbezogene AQS-Merkblätter [6] der LAWA Angaben zur Reinigung der Probenflaschen und weitere wichtige Forderungen an die Durchführung der Probenahme, die unbedingt einzuhalten sind.

3.1 Zeitliche Repräsentanz

3.1.1 Zeitpunkt der Probenahme

Im Rahmen der staatlichen Einleiteruntersuchung sollten die Probenahmen (bezogen auf einen Einleiter) möglichst zufällig verteilt sowohl zu unterschiedlichen Tageszeiten (auch nachts) als auch an verschiedenen Wochentagen (auch am Wochenende) durchgeführt werden. Eine vorherige Ankündigung beim Einleiter ist zu unterlassen.

3.1.2 Dauer der Probenahme

Die Dauer der Probenahme regelt sich zumeist aus den wasserrechtlichen Bescheiden der Einleiter und sollte von der Stabilität der Abwassersituation abhängen. Die Entnahme von Mischproben sollte durchflussabhängig durchgeführt werden, sofern der Einleiter dieses technisch ermöglicht. In der Regel kommen folgende Probenahmearten zur Anwendung:

- die Stichprobe,
- die qualifizierte Stichprobe,
- die 2-h-Mischprobe,
- die 24-h-Mischprobe.

Besteht die Gefahr des Ausgasens leichtflüchtiger Wasserinhaltsstoffe, so ist eine Stichprobe zu entnehmen [9].

Hierbei sind die Angaben in den Anhängen der Abwasserverordnung zu beachten.

3.1.3 Häufigkeit der Probenahme

Die Häufigkeit der Probenahme richtet sich sehr stark nach dem Zweck der Untersuchung. Hierbei sind die Gefährlichkeit der Schadstoffe, die Funktionssicherheit der Abwasserbehandlungsanlage, die Auswirkungen auf das Gewässer und die Anforderungen an das Gewässer zu berücksichtigen. Im Rahmen der Einleiterüberwachung kann zur Ermittlung der Häufigkeit die DIN 38402-6 [5] zu Hilfe genommen werden.

3.2 Örtliche Repräsentanz

Die Probenahmestelle ist so festzulegen, dass die erzielte Probe weitgehendst repräsentativ für das gesamte Abwasser ist [9]. Hierzu sollte nach Möglichkeit eine Stelle gewählt werden, an der das zu beprobende Abwasser vollständig durchmischt ist und die Messung der Abwassermenge erfolgt.

Je nach Aufgabenstellung können sowohl der Gesamtablauf als auch Teilströme für die Beprobung in Frage kommen.

Im Rahmen der amtlichen Einleiterüberwachung ist die Probenahmestelle durch den wasserrechtlichen Bescheid exakt beschrieben. Sie muss vor Ort deutlich gekennzeichnet sein.

3.3 Probenahmetechnik

Je nach Art der gewünschten Probe (Stichprobe, manuell oder automatisch entnommene Mischprobe) wird diese durch Einsatz von Schöpfnern oder Pumpen erhalten. Stichproben (möglichst als Schöpfproben) sind immer dann zu entnehmen, wenn in besonderem Maße eine kurzfristige Veränderung der Konzentration der zu bestimmenden Wasserinhaltsstoffe zu besorgen ist [8, 9]. Gründe hierfür können starke Ausgasung, schneller Abbau, Adsorptionen oder Kontaminationen sein. Durch die geringe Manipulation der Probe bei der Schöpfung mittels geeigneter Geräte werden diese vorgenannten Effekte weitestgehend ausgeschlossen.

Bei Durchführung von automatischen Probenahmen ist darauf zu achten, dass alle wasserführenden Teile der Pumpe, der dazugehörigen Schläuche und des eingesetzten Probenahmegerätes aus einem Material gefertigt sind, das die Probe bezüglich der zu bestimmenden Inhaltsstoffe nicht verändert (Adsorption, Kontamination). Es sollten druckseitig wirkende Pumpen (Tauchmotorpumpen) eingesetzt werden, um eine Ausgasung von leichtflüchtigen Stoffen zu minimieren. Die Pumpen sollten selbstschmierend sein, um den Austritt des Schmiermittels in den Abwasserstrom zu verhindern.

3.4 Weitere organisatorische Maßnahmen

Neben der Auswahl von Zeitpunkt, Dauer, Ort und anzuwendender Probenahmetechnik sind weitere Organisationsmaßnahmen durchzuführen. Insbesondere ist darauf zu achten, dass rechtzeitig die geeigneten Behältnisse, Geräte und sonstige Hilfsmittel in ausreichender Anzahl zur Durchführung der Probenahme vorbereitet und bereitgestellt werden, und dass ein reibungsloser Übergang von Probenahme, Probentransport und Analytik erfolgt.

Hinweis: Es empfiehlt sich, für jede Probenahmestelle eine Probenahmeakte zu erstellen. Diese sollte eine Anfahrtsskizze, Lagepläne, Namen von evtl. Ansprechpartnern sowie Hinweise auf Besonderheiten der Probenahmestelle enthalten, wie z. B.:

- diskontinuierliche Abwassersituationen,
- schwer zugängliche Probenahmestellen,
- spezielle Sicherheitsmaßnahmen.

Um eine Vergleichbarkeit der Analysenwerte zu gewährleisten, müssen Teilproben, die ggf. dem Betreiber der Anlage zur Verfügung gestellt werden, unbedingt aus der homogenisierten Gesamtprobe entnommen werden (Ausnahme: Proben zur Untersuchung auf leichtflüchtige Inhaltsstoffe).

4 Durchführung der Probenahme

4.1 Vorbereitung im Labor und Probenahmefahrzeug

Nach der Planung ist die Probenahme entsprechend vorzubereiten.

Hierzu gehört u.a.:

- die Reinigung und Bereitstellung der Probenahmegeräte,
- die Reinigung und Bereitstellung der Probenahmebehältnisse in ausreichender Zahl (*hierbei muss das Material der Behältnisse so gewählt sein, dass keine Veränderungen der zu untersuchenden Inhaltsstoffe durch Kontamination, Adsorption, Diffusion oder Ausgasung erfolgt*),
- die Bereitstellung zur Konservierung benötigter Chemikalien,
- das rechtzeitige Vorbereiten von Kühltaschen und dazugehöriger Kühlelemente,
- die Bereitstellung und Kalibrierung der Geräte für die „vor Ort“-Untersuchungen,
- die Bereitstellung weiterer Geräte zur Probenvorbehandlung (z.B. Filtrieren),
- die Bereitstellung von Sicherheitsgerätschaften (wie z. B. Schutzhelme, Sicherheitsstiefel, Sicherheitswesten, Absperrgitter),
- die Vorbereitung des Probenahmefahrzeugs.

4.2 Vorarbeiten vor Ort

Die Probenahmestelle ist zu überprüfen (ggf. Messstellenummer), um Verwechslungen auszuschließen.

Es ist zu entscheiden, welches Probenahmegerät einzusetzen ist. Alle Handhabungen vor Ort sind „analytisch sauber“ durchzuführen. Es ist zu verhindern, dass Geräte und Behältnisse mit bloßen Fingern von innen berührt werden. Ferner können Kontaminationen der Proben u.a. entstehen:

- durch lösungsmittelhaltige Filzschreiber,
- durch Chemikalien für die Probenkonservierung,
- durch Rauchen und Essen unmittelbar bei der Probenahme.

Alle Arbeiten, die in der Nähe der Probenahmestelle vom Betreiber durchgeführt werden und ggf. die Probe beeinflussen können (wie Reinigungsarbeiten, Anstricharbeiten), sind vom Probenahmepersonal zu dokumentieren (siehe Abschn. 5).

Die gültigen Sicherheitsrichtlinien und die betrieblichen Vorschriften sind zu beachten. In Kanalsystemen und explosionsgefährdeten Probenahmeschächten sind unbedingt explosionsgeschützte Geräte einzusetzen.

4.3 Entnahme von Schöpfproben

Bei der Entnahme von Schöpfproben ist darauf zu achten, dass die Schöpfbewegung unter der Wasseroberfläche in Fließrichtung mit einer der Strömung angepassten Geschwindigkeit erfolgt, wobei die Öffnung des Schöpfbeckers in Richtung der Strömung weist. Zur Vermeidung von Verunreinigungen der Probe ist darauf zu achten, dass beim Hineinbringen oder Herausführen des Schöpfers nicht an der Wand des Probenahmeschachtes und bei der Schöpfbewegung nicht am

Gerinneboden gekratzt wird. Der Schöpfer darf aus dem gleichen Grund nicht zwischen einzelnen Schöpfvorgängen auf dem Boden abgestellt werden. Es sind spezielle Schöpfapparate im Handel, die durch eine Abdeckung, einen Distanzbügel und ein dazugehöriges Stativ die vorgenannten Probleme weitestgehend ausschließen.

Wird nur ein geringes Probenvolumen benötigt, kann die Schöpfung auch unmittelbar mit der Probenflasche (mit Weithalsöffnung) durchgeführt werden. Hierdurch entfällt ein Umfüllvorgang und die damit verbundene Kontaminationsgefahr.

4.4 Automatische Probenahme

Als Fördereinrichtung sollten möglichst druckseitig wirkende Pumpen (Tauchmotorpumpen) eingesetzt werden. Alle Schlauchverbindungen sind möglichst kurz zu halten. Die Pumpe wird unter der Wasseroberfläche eingesetzt und darf dabei weder die Wand noch den Boden des Gerinnes berühren, um Kontaminationen durch sich lösende Teilchen auszuschließen. Der Ablaufschlauch ist derart zu verlegen, dass das Wasser unterhalb der Pumpe in den Abwasserkanal eingeleitet wird, um somit einen Kreislauf des Probenanteilstromes zu vermeiden. Darüber hinaus ist auf einen einwandfreien Ablauf zu achten, damit kein Rückstau im Probenahmegerät auftreten kann.

Bei Probenahme in engen Gerinnen mit geringer Wasserführung sind in Ausnahmefällen Schlauchpumpen bis zu einer Förderhöhe von ca. 6 m einzusetzen. Es ist jedoch darauf zu achten, dass die Pumpen mit einer ausreichenden Drehzahl arbeiten und mit einer automatischen Rückspüleinrichtung ausgerüstet sind, damit keine Sedimentation in den Schläuchen auftritt. Durch Ausgasungs- und Adsorptionseffekte kann es insbesondere beim Einsatz von Schlauchpumpen zu Minderbefunden in der Probe kommen.

Als Probenteiler sollten Wasserweichen oder Schöpfleinrichtungen zur Anwendung kommen. Hierbei sollte die Probe möglichst direkt in das Probenbehältnis abgefüllt werden (keine Verteilerplatten). Bei Einsatz von Schöpfleinrichtungen ist auf genaue Justage zu achten, um mögliche Sedimentationseffekte gering zu halten. Die Anwendung von Vakuumsystemen kann bei Anwesenheit leichtflüchtiger oder absetzbarer Stoffe zu Minderbefunden führen.

Alle eingesetzten Systeme sind vor der Probenentnahme mindestens fünf Minuten mit dem Abwasser zu spülen.

Der Probenaufbewahrungsraum sollte bei Probenahmen über einen längeren Zeitraum (z. B. 24-h-Mischprobe) gekühlt sein, um einen biochemischen Abbau an Inhaltsstoffen möglichst gering zu halten.

4.5 Homogenisierung und Probenteilung

Die Homogenisierung erfolgt gemäß DIN 38402-30 (Juli 1998) [2]. Nach dieser Norm sind die Proben durch Einsatz eines Magnetrührers zu homogenisieren. Diese Methode ist schonend und der Homogenisierung mittels Aufschlaggerät vorzuziehen, falls die Probe hierbei zu Schaumbildung neigt. Volumina < 5 Liter können nur dann von Hand geschüttelt werden, wenn eine repräsentative Durchmischung hierdurch sichergestellt ist.

Bei der Durchführung der Homogenisierung ist darauf zu achten, dass die Probe so schonend wie möglich behandelt wird, damit die Ausgasung von leichtflüchtigen Inhaltsstoffen möglichst gering gehalten wird. Das Homogenisiergefäß besteht in der Regel aus Glas. Während des gesamten Homogenisiervorganges ist das Gefäß abzudecken, um Kontaminationen durch herunterfallende Teilchen (z. B. Staub, Ruß) zu verhindern. Darüber hinaus ist die Probe vor Sonneneinstrahlung und anderen Wärmequellen zu schützen.

Um eine möglichst gute Homogenisierung zu erzielen, ist die Probe bis zu einer gut sichtbaren Durchmischung mindestens zwei Minuten zu rühren. Hierbei ist zu beachten, dass keine Luft in die Probe eingetragen wird. Das Abfüllen der benötigten Aliquote erfolgt bei laufendem Rührer. Die Entnahme von Teilproben sollte über ein Ablaufventil erfolgen. Die Entnahme mittels einer Säurepumpe kann zu Minderbefunden durch Ausgasung führen. Sind Ausgasungen von leichtflüchtigen Stoffen zu befürchten, so sind Glasschliffflaschen bis zum Rand zu befüllen und vorsichtig mit einem Vollglasstopfen derart zu verschließen, dass in der Flasche kein Luftpolster verbleibt.

Es sind grundsätzlich im Labor gereinigte, verschlossene Flaschen vorzuhalten. Ein Spülen der Flaschen vor Ort mit dem zu beprobenden Abwasser ist in jedem Fall zu unterlassen, da beim Spülvorgang Reste von ungelösten Stoffen in der Probenflasche verbleiben und somit zu nicht-repräsentativen Höherbefunden führen können.

Eine zur eindeutigen Identifizierung hinreichende und dauerhafte Kennzeichnung der Flaschen ist unverzichtbar.

4.6 Probenvorbehandlung und Konservierung

Das grundsätzliche Bestreben bei der Untersuchung ist, die Probe unmittelbar nach der Entnahme der Analyse zuzuführen, damit in der Zwischenzeit keine Veränderungen bezüglich der zu bestimmenden Inhaltsstoffe eintreten. Da dieses jedoch nicht immer möglich ist, müssen parameterbezogen entsprechende Konservierungs- und Vorbehandlungsmaßnahmen [3] durchgeführt werden.

4.6.1 Probenkonservierung

Man unterscheidet grundsätzlich zwei Arten der Konservierungsmethoden:

- physikalische Verfahren und
- chemische Verfahren.

Die physikalischen Verfahren (z.B. Kühlen, Tiefgefrieren) sind den chemischen Verfahren nach Möglichkeit vorzuziehen, da hierdurch in der Regel die Probe geringere Veränderungen erfährt.

Bei Einsatz von chemischen Konservierungsverfahren ist darauf zu achten, dass die in der Nähe stehenden Teilproben gut verschlossen sind, um Kontaminationen zu verhindern. Grundsätzlich sollten nur die Konservierungsmittel mitgeführt werden, die unbedingt benötigt werden. Auf die Haltbarkeit der Konservierungsmittel ist zu achten. Auf Stoffe, die aus Gründen des Umweltschutzes bedenklich sind, sollte nach Möglichkeit verzichtet werden. Die Probenbehältnisse, in die Konservierungsmittel gegeben werden, sollten ausschließlich für dieselben Untersuchungen eingesetzt werden und sind entsprechend zu markieren.

4.6.2 Probenvorbehandlung

Sind Probenvorbehandlungsmaßnahmen (z. B. Filtrieren, Sedimentieren) durchzuführen, so erfolgen diese grundsätzlich vor der Konservierung. Filter sind vorher im Labor auf ihre Reinheit zu überprüfen. Eine Druckfiltration ist einer Vakuumfiltration in jedem Fall vorzuziehen, da hierdurch die Ausgasung leichtflüchtiger Bestandteile gering gehalten wird.

5 Probenahmeprotokoll

DIN 38402-11 enthält im Anhang ein Beispiel eines Probenahmeprotokolls. Sämtliche Vorgänge und Beobachtungen sind unmittelbar im Protokoll zu dokumentieren. Das zwischenzeitliche Notieren auf sog. Schmierzetteln birgt die zusätzliche Gefahr von Übertragungsfehlern. In vielen Fällen ist es sinnvoll, das Protokoll durch Skizzen oder durch Fotos zu ergänzen. Das Protokoll ist in jedem Fall vom Probenahmepersonal zu unterschreiben. Bei außergewöhnlichen Situationen während der Probenahme sollte sich der Probenehmer die Eintragung im Protokoll durch eine weitere Unterschrift (ggf. vom Betreiber der Anlage) bestätigen lassen, um einem Widerspruch bei einem evtl. Gerichtsverfahren vorzubeugen.

Um evtl. Kontaminationen später nachvollziehen zu können, sollten sämtliche Probenahmesysteme gekennzeichnet und vermerkt werden, welches Probenahmesystem eingesetzt wurde.

6 Probeneingang

Der Probeneingang ist das wichtigste Bindeglied zwischen der Probenahme und der Analytik. Die Proben und die dazugehörigen Dokumente (Protokoll, Skizzen, Fotos) müssen in jedem Fall unverzüglich vom Probenehmer an einen verantwortlichen Mitarbeiter des Labors oder an die entsprechende Probeannahmestelle qualifiziert und gesichert übergeben werden. Sie dürfen keinesfalls an irgendeiner Stelle des Untersuchungslabors abgestellt werden. Der Eingang der Proben sind in jedem Fall zu dokumentieren und ggf. zu quittieren. Der Probeneingang nach Dienstschluss muss darüber hinaus qualifiziert geregelt sein.

Es ist sicherzustellen, dass die Probe unmittelbar der Untersuchung zugeführt wird. Ist dieses nicht möglich, muss die Probe fachgerecht gelagert werden.

7 Plausibilitätskontrolle

Ein wichtiges Glied der Qualitätssicherung ist die Prüfung der Probenahmeumstände auf Plausibilität [6]. Der Probenehmer hat die Situation vor Ort mit den vom Auftraggeber gelieferten Vorinformationen und mit der geplanten Probenahmestrategie zu vergleichen. Abweichungen und Auffälligkeiten (z.B. Veränderungen an der Probeannahmestelle, starke Schwankungen bei Menge oder Beschaffenheit des Abwassers, Betriebsstörungen) sind auf dem Probenahmeprotokoll zu vermerken. Diese Angaben bilden u.a. die Grundlage für die Beurteilung außergewöhnlicher Untersuchungsbefunde.

8 Gezielte Qualitätssicherungs- und Kontrollmaßnahmen

Bei bestimmten Einleitungen besteht die Gefahr, dass das Probenahmesystem derart kontaminiert ist, dass selbst nach intensivem mehrstündigen Spülen Verschleppungen nicht auszuschließen sind. Um diese Fälle aufzudecken müssen die kompletten Probenahmesysteme in regelmäßigen zeitlichen Abständen überprüft werden. Hierzu empfiehlt es sich, das normal gereinigte Probenahmesystem nach einer definierten Vorgehensweise mit Reinstwasser zu spülen (z. B. 2 h im Kreislauf) und das Spülwasser auf spezielle Leitparameter zu analysieren. Die Untersuchungsergebnisse sind grafisch zu dokumentieren. Werden hierbei vorgegebene Schranken überschritten, ist das System folgendermaßen zu behandeln:

- gezielte Reinigung,
- Austausch von Einzelteilen,
- gezielter Einsatz nur für höherbelastete Wässer,
- Aussondern des Systemes.

Darüber hinaus empfiehlt sich das Führen einer Blindwertkontrollkarte für ausgewählte Leitparameter. Zur Ermittlung der Blindwerte muss vorher im Labor kontrolliertes Reinstwasser sämtliche Behandlungsschritte (z. B. Pumpen oder Schöpfen, Homogenisieren, Filtrieren, Konservieren) wie die Probe durchlaufen.

Um Minderbefunde durch Adsorption, Diffusion oder Ausgasung erkennen zu können, wird eine Mittelwert oder Wiederfindungsratenkontrollkarte [6] mit Hilfe einer frisch angesetzten synthetischen Standardlösung erstellt. Auch in diesem Fall muss der Standard sämtliche Behandlungsschritte wie die Probe durchlaufen.

Zur schnelleren Aufdeckung systematischer Abweichung wird das Führen einer einzigen Kontrollkarte über sämtliche Geräte empfohlen. Zur Abschätzung des allein durch die Probenahme verursachten Fehlers wird der Vergleich dieser Kontrollkarten mit den für das jeweilige analytische Verfahren geführten Karten durchgeführt.

Für sämtliche, vorgenannten Kontrollmaßnahmen ist die eindeutige Kennzeichnung der Systeme unverzichtbar.

Flaschen, die mit Konservierungsmittel versetzt werden, dürfen künftig nur noch für Untersuchungsparameter eingesetzt werden, bei denen aufgrund des Konservierungsmittels keine Störungen zu erwarten sind. Bei der Reinigung dieser Flaschen ist darauf zu achten, dass sie in einem separaten Vorgang erfolgt. Werden diese Flaschen in Spülmaschinen gereinigt, so müssen separate Maschinen eingesetzt werden.

Literatur

- [1] DIN 38402-11: Probenahme von Abwasser, (A 11)
1995-12
- [2] DIN 38402-30: Vorbehandlung, Homogenisierung und Teilung heterogener Wasserproben, (A 30)
1998-07
- [3] DIN EN ISO 5667-3: Wasserbeschaffenheit; Probenahme; Teil 3: Anleitung zur Konservierung und Handhabung von Proben (A 21)
1995-04
- [4] ISO/CD 5667-14: Water Quality - Sampling – Part 14: Guidance of quality assurance
- [5] DIN 38402-6: Festlegung der Mindesthäufigkeit der Überwachungen für Wasserinhaltsstoffe in Einleitungen (A 6) (Emissionsstrategie)
1990-09
- [6] AQS-Merkblätter für die Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung
Herausgegeben von der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA)
Erich Schmidt Verlag GmbH & Co., Berlin 1991
- [7] Durchführung der amtlichen Abwasserprobenahme – Leitfaden –
LWA-Merkblatt Nr. 10, Juli 1992 (z. Zt. in Überarbeitung)
- [8] Probleme bei der Entnahme von Mischproben für die Untersuchung von Wasser und Abwasser, GÖRTZ, WERNER; GRUBERT, GÜNTER; Gewässerschutz, Wasser, Abwasser 86, 1986, 21-37
- [9] Untersuchungen über die Repräsentanz von Wasserproben, ANNA, HANNES; GÖRTZ, WERNER; GRUBERT, GÜNTER; Vom Wasser 66, 1986, 159-166

ME 1 Analytische Qualitätssicherungsmaßnahmen (AQS) für Elementbestimmungen mittels Atomemissionspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) nach DIN EN ISO 11885: 1998

1 Angaben zur Probenahme

Die Probenahme erfolgt in geeigneten Glas- oder Kunststoff-Flaschen (z. B. PE). Im Falle der Bestimmung von Bor, Aluminium und Natrium in niedrigen Konzentrationsbereichen sind Glasflaschen nicht geeignet.

Zur Konservierung sind die Proben direkt nach der Probenahme mit Salpetersäure auf \leq pH 2 einzustellen.

Die Kontaminationsfreiheit aller benutzten Geräte und Chemikalien ist sicherzustellen.

2 Angaben zur Analytik

2.1 Messbedingungen

Spektrale Interferenzen

Bei der Methodenentwicklung ist eine eingehende Überprüfung auf spektrale Interferenzen durchzuführen. Soweit apparativ möglich, ist anzustreben Spektrallinien zu verwenden, die weitgehend frei von spektralen Interferenzen sind. Darüber hinaus sind bei jeder Messung die wichtigsten potentiellen Störelemente (Fe, Al, methodenbedingt ggf. weitere Elemente) mit zu erfassen bzw. ist alternativ eine durchgängige visuelle Kontrolle auf spektrale Interferenzen über eine online Peakdarstellung durchzuführen.

Signalunterdrückungen

Der Säuregehalt muss für Proben und Bezugslösungen möglichst gleich sein. Um darüber hinaus Signalunterdrückungen durch unterschiedlichen Salzgehalt der Messproben bzw. der Proben und Bezugslösungen zu minimieren, sind zu Signalveränderungen führende Hauptelemente (Na, K, Ca, Mg) bei jeder Messung mit zu erfassen. Bei Gehalten dieser oder anderer Hauptelemente bzw. deren Summe über einem bei der Methodenentwicklung zu ermittelndem Schwellenwert, bei dem erfahrungsgemäß mehr als 10% Signalveränderung auftritt, ist die Messprobe zur Kontrolle zu verdünnen, ggf. sind Verdünnungsreihen zu messen.

Alternativ kann über die elektrische Leitfähigkeit der jeweiligen Probe ein Schwellenwert für notwendige Verdünnungen definiert werden.

In speziellen Fällen kann zum Ausgleich unterschiedlicher Säure- und Salzgehalte alternativ zur Verdünnung der Proben auch eine Matrixanpassung der Bezugslösungen oder eine Messung über ein Standardadditionsverfahren erfolgen. Weiterhin können Messungen mit internem Standard in bestimmten Fällen zum Ausgleich der o. a. Effekte herangezogen werden.

Wiederholmessungen

Für jedes zu messende Element sind mehrere, mindestens jedoch zwei Messzyklen (Readings) durchzuführen. Die Zahl der Messzyklen soll für Kalibrierung, Justierung und Messung realer Proben gleich sein. Die Werte der einzelnen Messzyklen werden gemittelt, wobei dieser Schritt in der Regel automatisch von der Auswerteelektronik des Messgerätes durchgeführt wird. Für Kalibrierung, Justierung und Messung realer Proben werden nur die Mittelwerte herangezogen.

Sonstiges

Die Ergebnisermittlung ist in jedem Falle auf der Basis von Netto-Lichtintensitäten durchzuführen, d. h. der Einfluss des spektralen Untergrundes der gemessenen Linie ist bei jeder Messung zu ermitteln und von den gemessenen Lichtintensitäten in Abzug zu bringen (mathematische Untergrundkorrektur).

Feste Probenbestandteile und hohe Salzgehalte der Proben können zu völligen oder teilweisen Blockaden der Gas- und Flüssigkeitskapillaren der Vernebelungseinheit führen, ggf. sind die aufgeschlossenen Proben zu filtrieren.

Die Konstanzhaltung und kontinuierliche Messung des Argon-Massenstromes zur Vernebelungskammer erleichtert die Erkennung von Blockaden der Gaskapillare.

Zur Vermeidung von Memory-Effekten sind ausreichende Spülzeiten zwischen den Messungen der Proben einzuhalten.

Weiterhin sind die Angaben der Analysengerätehersteller einzuhalten.

2.2 Justierung der Messgeräte

Während die eigentliche Kalibrierung (siehe Abschnitt 3.1.1) eine Charakterisierung des Verfahrens ermöglichen soll, dient das im Rahmen der Justierung durchzuführende vereinfachte Kalibrierverfahren zum Ausgleich von unvermeidlichen Empfindlichkeitsveränderungen (z. B. bedingt durch Änderungen der Gasströme, Temperaturschwankungen etc.).

Falls gesichert ist, dass zwischen aufgeschlossenen und nicht aufgeschlossenen Bezugslösungen kein signifikanter Unterschied besteht, ist es sinnvoll, diese Justierung mit Bezugslösungen durchzuführen, die keinem Aufschluss unterworfen wurden. In der Regel wird die Justierung mit zwei Bezugslösungen, und zwar einer Blindwertlösung, sowie einer Bezugslösung mittlerer Konzentration (je nach element- bzw. linienspezifischer Empfindlichkeit 1–10 mg/l, für sehr unempfindliche Linien 10–100 mg/l) durchgeführt.

Die Justierung wird für den nach Abschnitt 3.1.1 festgelegten Arbeitsbereich vorgenommen. Wurde dabei der Arbeitsbereich über eine Zehnerpotenz hinaus erweitert, ist keine Varianzenhomogenität mehr gegeben. Eine Justierung mit mehr als zwei Bezugslösungen ist in diesem Fall nicht zulässig, da die Eichkurve ansonsten im unteren Bereich verfälscht wird.

Die zur Justierung eingesetzte Bezugslösung kann mehrere Messelemente gleichzeitig enthalten, wenn sichergestellt ist, dass keine gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeit der entsprechenden Metallsalze auftritt.

Eine Justierung ist am Beginn jeder Messserie durchzuführen, darüber hinaus sollten bei längeren Messserien auch innerhalb der Serie Justierungen durchgeführt werden. In jedem Falle ist mindestens nach jeder zehnten Messprobe die Gültigkeit der Justierung mittels einer Kontrollprobe zu überprüfen.

Bei Abweichungen von mehr als 5 % vom Sollwert ist die Justierung ggf. nach Systemüberprüfung zu wiederholen. Kontrollprobe und zur Justierung eingesetzte Bezugslösung können identisch sein.

Über die genannten Maßnahmen hinaus ist es sinnvoll den aktuellen Zustand des Gerätes anhand der gemessenen Informationswerte (Linienintensität) einer bestimmten Kontroll-Lösung regelmäßig zu kontrollieren.

Weiterhin sind spezifische Geräteparameter, z. B. Plasma-Energie und die Justierung der Plasmafackel regelmäßig zu überprüfen.

2.3 Kontrollproben/Kontrollmessungen

Bei jeder Messserie sollten Kontrollproben gemessen werden, hierzu können gehören:

- a) nichtaufgeschlossene Standardlösung
- b) aufgeschlossene Standardlösungen und Blindwertlösungen
- c) aufgeschlossene Standardlösungen aus einer von den Justier- und Kalibrierlösungen unabhängigen Quelle, z. B. Multielementstandard aus einer anderen Bezugsquelle bzw. einer anderen Liefercharge
- d) aufgeschlossene 'reale' Kontrollproben. Hierzu können gehören: echte Proben und Referenzmaterialien mit zertifiziertem Gehalt, die eine den Analysenproben vergleichbare Matrix aufweisen.

Kontrollproben der Gruppe a) ermöglichen lediglich Rückschlüsse auf geräteabhängige Faktoren. So eignen sich entsprechende Kontrollproben im mittleren bis hohen Konzentrationsbereich zur Überprüfung auf Drifterscheinungen z. B. zur Überprüfung der Gerätejustierung (siehe Abschnitt 2.2) und sollten gleichmäßig innerhalb der Messserie verteilt sein. Im Falle von Kontrollproben kleiner Konzentration können auch Änderungen der Nachweisempfindlichkeit erkannt werden.

Kontrollproben der Gruppe b) ermöglichen über die Qualitätskontrollziele der Gruppe a) hinaus eine Überprüfung auf Einflüsse der Probenvorbereitung, insbesondere ermöglichen aufgeschlossene Blindwertlösungen und Bezugslösungen kleiner Konzentration (je nach element- und linien-spezifischer Empfindlichkeit im Bereich von 10 – 100 µg/l, für Na und K sowie andere Linien sehr geringer Empfindlichkeit gegebenenfalls höher) eine Überprüfung auf Kontaminationen bzw. von Elementverlusten beim Aufschluss.

Kontrollproben der Gruppen c) und d) ermöglichen darüber hinaus eine Überprüfung des Gesamtverfahrens, einschließlich der Richtigkeit der Bezugslösungen und im Falle der Gruppe d) von Einflüssen der Probenmatrix.

Werden zur Gerätejustierung und zur Kontrolle der Justierung Bezugslösungen benutzt, die nicht dem Aufschluss unterworfen wurden (siehe Abschnitt 2.2), so sollte mindestens eine Kontroll-

probe der Gruppen c) und/oder d) im mittleren bzw. hohen Konzentrationsbereich pro Messserie vermessen werden.

Darüber hinaus ist in jeder Messserie mindestens eine Kontrollprobe zur Überprüfung auf Kontaminationen bzw. Elementverlusten und zur Überprüfung der Geräteempfindlichkeit im unteren Konzentrationsbereich zu vermessen.

Generell sollten die Kontrollproben eine Kontrolle aller mit dem jeweiligen Messprogramm gemessenen Elemente ermöglichen.

Die wiederholte Messung von Proben z. B. zu Beginn und zu Ende einer Messserie, bzw. die Mehrfachmessung gleicher Proben in verschiedenen Messserien kann ebenfalls Aufschluss über Gerätedrifterscheinungen bringen.

2.4 Sonstige Maßnahmen

Ein wesentliches Problem bei Bestimmungen im Spurenbereich ist das mögliche Auftreten von Kontaminationen.

Jedes Labor sollte über die im Abschnitt 2.3 genannten Kontrollmessungen hinaus geeignete Maßnahmen ergreifen, wie z. B.:

- stichprobenartig im Umlauf befindliche Probeflaschen, so wie andere Glasgeräte und Reagenzien auf Kontaminationen untersuchen.
- Probeflaschen, in denen Proben mit hohen Gehalten des zu bestimmenden Elementes aufbewahrt wurden aussondern bzw. verwerfen.
- Gegebenenfalls spezielle Spülverfahren, oder Trennung von anderen Laborgefäßen beim Spülvorgang.

Problematisch in Bezug auf Kontaminationen sind insbesondere die Elemente Eisen, Zink und Kupfer.

Weiterhin sind Kontaminationen durch Natrium, Bor und Aluminium bei Benutzung von Glasgefäßen zur Probenahme, Probenlagerung und Vorbereitung unvermeidlich. Müssen dennoch für bestimmte Verfahrensschritte Glasflaschen benutzt werden, so ist diesem Tatbestand durch entsprechende Vorversuche Rechnung zu tragen, gegebenenfalls ist die untere Anwendungsgrenze für diese Elemente zu erhöhen. Insbesondere ist die Zunahme derartiger Kontaminationen bei längerer Lagerung der Proben in Glasgefäßen zu beachten.

Bei der Messung von Bor treten darüber hinaus häufig verstärkte Probleme durch Memory-Effekte auf. Diesem Tatbestand ist bei der Kalibrierung, Justierung und Messung Rechnung zu tragen, insbesondere sollte die Justierkonzentration nicht zu hoch gewählt werden.

Weiterhin sollten alle Analysenergebnisse durch Messung zweier unabhängiger Aufschlüsse bzw. Teilproben abgesichert werden, mindestens sollte jedoch eine zweite Probenflasche vorhanden sein, auf die im Zweifelsfalle zur Absicherung des Analysenergebnisses zurückgegriffen werden kann.

Falls es die apparative Ausstattung des Labors zulässt, können Vergleichsmessungen mit anderen Analysemethoden (z.B. AAS) die Sicherheit des Analysenergebnisses erhöhen.

3 Maßnahmen zur analytischen Qualitätskontrolle

3.1 Vorbereitende Maßnahmen

3.1.1 Ermittlung der Verfahrenskenngrößen

Ein Vorteil der ICP-OES Methode ist ihr ausgedehnter linearer Arbeitsbereich der, wie interne Versuche zeigten, in der Regel mindestens drei bis vier Zehnerpotenzen der zu messenden Konzentration umfasst.

Hierbei ist jedoch zu beachten, dass die Bedingung der Varianzenhomogenität nach Literaturangaben [4] und umfangreichen internen Versuchen nur im untersten Teilarbeitsbereich erfüllt ist.

In Bereichen größerer Konzentration ist hingegen nicht die absolute sondern die relative Streuung konstant ($V \approx 0,5 - 2\%$).

Beide Tatbestände lassen sich aus der Rauschcharakteristik des Analysenverfahrens erklären.

Hieraus resultiert eine Begrenzung der Anwendbarkeit der DIN 38402-51 zur Verfahrenskarakterisierung auf den unteren Bereich des Verfahrens. Da das Messverfahren jedoch in dem unteren Teilarbeitsbereich naturgemäß die geringste Präzision aufweist, ist es in der Regel nicht sinnvoll sich ausschließlich hierauf zu beschränken. Wird der Arbeitsbereich wie weiter unten beschrieben erweitert, ist infolge dessen der Varianzenhomogenitätstest nicht anzuwenden.

Allgemeines

Die Kalibrierung kann unter Verwendung von Bezugslösungen erfolgen, die mehrere Elemente gleichzeitig enthalten, wenn sichergestellt ist, dass keine gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeit der verschiedenen Metallsalze auftritt.

Die Kalibrierung wird grundsätzlich über das Gesamtverfahren unter Einbeziehung der Probenvorbereitung durchgeführt.

Vorgehensweise A

Im unteren Anwendungsbereich, nahe der Bestimmungsgrenze (z. B. 10–100 µg/l oder 20–200 µg/l für nachweisstarke Messlinien) wird eine Kalibrierung nach DIN 38402-51 durchgeführt.

Die in der Norm angegebenen Linearitäts- und Varianzenhomogenitätstests sind durchzuführen.

Auf den Test der Varianzenhomogenität kann verzichtet werden, wenn die Differenz der Grenzkonzentrationen des gewählten Arbeitsbereiches nicht mehr als eine Zehnerpotenz beträgt.

Die Verfahrensstandardabweichung sowie der Verfahrensvariationskoeffizient werden wie in der Norm angegeben ermittelt.

Liegt die Bestimmungsgrenze (siehe 3.1.2) innerhalb des gewählten Arbeitsbereiches, so ist nur der oberhalb dieses Wertes liegende Teil der Kalibriergerade als gültig anzusehen.

Zu höheren Konzentrationen hin ist eine stufenweise Bereichsausweitung zulässig. Hierzu wird das Gerät mit einer Blindwertlösung und einer Bezugslösung justiert, dessen Konzentration etwa dem 10-50fachen der Konzentration der oberen Grenze der ermittelten Kalibriergerade entspricht.

Wird daraufhin ein der oberen Bereichsgrenze der Kalibriergerade entsprechende Bezugslösung im Bereich von $\pm 5\%$ wiedergefunden, so ist eine Bereichsausweitung bis zu der Konzentration der für die Justierung benutzten Bezugslösung zulässig. Darüber hinaus können ausgehend von dieser Konzentration Bezugslösungen mit einer jeweils um den Faktor drei bis fünf ansteigenden Konzentration gemessen werden. Die Bereichsausweitung ist solange zulässig, wie die Sollkonzentrationen im Bereich von $\pm 5\%$ wiedergefunden werden.

Die Kalibrierung nach DIN 38402-51 ist zu wiederholen, falls gravierende Geräteänderungen z. B. durch Reparaturen entstehen, ansonsten in einem festen Zeitturnus, z. B. jedes Jahr. Eine Überprüfung der oberen Grenze der Bereichsausdehnung muss durch Kontrollmessungen in häufigeren Abständen, mindestens jedoch alle drei Monate erfolgen.

Vorgehensweise B

Dieses Verfahren setzt die Ermittlung der analytischen Bestimmungsgrenze entsprechend Abschnitt 3.1.2 voraus.

Daraufhin ist das System mit einer Blindwertlösung und einer Bezugslösung zu justieren, deren Konzentration etwa dem 100-500fachen der analytischen Bestimmungsgrenze beträgt. Wird daraufhin eine Bezugslösung, deren Konzentration etwa dem 10-20fachen der analytischen Bestimmungsgrenze entspricht im Bereich von $\pm 5\%$ wiedergefunden, so ist eine Bereichsausweitung bis zu der Konzentration der für die Justierung benutzten Bezugslösung zulässig. Darüber hinaus können ausgehend von dieser Konzentration Bezugslösungen mit einer jeweils um den Faktor drei bis fünf ansteigenden Konzentration gemessen werden. Die Bereichsausweitung ist solange zulässig, wie die Sollkonzentrationen im Bereich von $\pm 5\%$ wiedergefunden werden.

Die Kalibrierung ist zu wiederholen, falls gravierende Geräteänderungen z. B. durch Reparaturen entstehen, ansonsten in einem festen Zeitturnus, z. B. jedes Jahr. Eine Überprüfung der oberen Grenze muss durch Kontrollmessungen in häufigeren Abständen, mindestens jedoch alle drei Monate erfolgen.

3.1.2 Ermittlung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze

Die Ermittlung der entsprechenden Kenndaten erfolgt wie in der DIN 32645 angegeben. Hierbei sind die dort vorgeschlagenen Standardbedingungen (Signifikanzniveau $\alpha = 0,01$; $k = 3$ entsprechend einer relativen Ergebnisunsicherheit von 33,3%) zugrunde zu legen. Die Ermittlung der Kenndaten anhand der in der o. a. Norm angegebenen Schnellschätzungen ist zulässig.

In der Regel ist es sinnvoll die Kenndaten nach der Leerwertmethode zu ermitteln.

Zur Bestimmung sind am entsprechend Abschnitt 2.2 justierten System zehn bis fünfzehn aufgeschlossene Blindwertlösungen zu messen und hieraus die Standardabweichung und die entsprechenden Kenndaten zu ermitteln. Vereinfachungen, wie die Mehrfachmessung einer einzigen Blindwertlösung oder die Messung nicht aufgeschlossener Lösungen, sind nicht zulässig. Derartige Messungen können jedoch zur Ermittlung der apparativen Nachweisempfindlichkeit nützlich sein.

3.2 Routine-Maßnahmen

3.2.1 Führung von Kontrollkarten bzw. Auswertung von Kontrollmessungen

Die regelmäßige Messung von Kontrollproben ermöglicht die Führung von Kontrollkarten.

Werden reale Proben zur Kontrolle benutzt, so ist jeweils die Messung von Aufstockungen sinnvoll, die Kontrollkarte soll dann die Wiederfindung angeben. Bei Kontrollproben mit bekanntem Gehalt reicht die Führung von Mittelwertkontrollkarten. Auch bei externen Referenzmaterialien und synthetischen Proben kann die Kontrollkarte als Wiederfindungskontrollkarte geführt werden.

Im Falle der ICP-OES wird die Möglichkeit der Führung von Kontrollkarten jedoch stark durch den Charakter dieses Analysenverfahrens als Multielementmethode erschwert. Kontrollkarten können daher nur für bestimmte ausgewählte Elemente geführt werden.

Wird bei der Führung der Kontrollkarten die Charge der jeweiligen Kontrollprobe gewechselt, so ist in der Regel eine neue Vorperiode notwendig. Diese statistische Forderung ist jedoch nicht in allen Fällen praktikabel. Sind die Chargenschwankungen gegenüber dem Streubereich der Kontrollkarte erfahrungsgemäß vernachlässigbar, so kann daher auf eine neue Vorperiode verzichtet werden, der Chargenwechsel ist jedoch zu dokumentieren.

Zum Umfang der notwendigen Kontrollen siehe Abschnitt 2.2 und 2.3

Für Kontrollen im unteren Konzentrationsbereich bzw. für Blindwertkontrollen sollten mindestens für die Elemente Fe, Cu, Zn Kontrollkarten geführt werden. Darüber hinaus sind jedoch die Ergebnisse auch aller anderen gemessenen Elemente zu beachten und zu bewerten.

Zur weiteren Auswertung der Kontrollkarten siehe unter AT 1.

Als Außer-Kontroll-Situation sind mindestens die folgenden Situationen zu werten:

- ein Messwert außerhalb der Kontrollgrenzen
- sieben aufeinanderfolgende Messwerte mit abfallender Tendenz
- sieben aufeinanderfolgende Messwerte mit steigender Tendenz

Für Kontrollproben mittlerer und hoher Konzentration wird alternativ zur Führung von Kontrollkarten für alle zu messenden Elemente als Kriterium eine maximal zulässige Abweichung vom Sollwert von $\pm 10\%$ herangezogen. Bei Referenzmaterialien gelten abweichend hiervon die entsprechenden zertifizierten Vertrauensbereiche als Kriterium.

Treten größere Abweichungen auf, so ist dies einer sich aus einer Kontrollkarte ergebenden Außer-Kontroll-Situation gleichzusetzen. Darüber hinaus kann auch hier die Führung von Kontrollkarten für einzelne ausgewählte Elemente sinnvoll sein.

Treten Außer-Kontroll-Situationen auf, so sind die in den entsprechenden Messreihen ermittelten Analysenergebnisse als fehlerhaft zu betrachten. Es sind geeignete Maßnahmen einzuleiten, um die Ursache der Außer-Kontroll-Situationen zu beheben. Insbesondere sind Kontaminationen, Änderung der Geräteparameter wie z. B. Einflüsse der Vernebelungseinheit, Änderungen der Gasströme, Temperatureinflüsse, Plasma-Energie, Justierung der Plasmafackel etc. und Matrixeffekte in Betracht zu ziehen.

3.2.2 Analysenbericht, Dokumentation

Zusätzlich zur Dokumentation und Angabe der Analysenergebnisse entsprechend den Vorschriften der jeweiligen DIN-Normen ist auch die Durchführung der AQS-Maßnahmen zu dokumentieren.

Literatur

- [1] DIN EN ISO 11885: Bestimmung von 33 Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-1998-04 Emissionsspektrometrie
- [2] DIN 38402-51: Kalibrierung von Analysenverfahren, Auswertung von Analysenergeb-1986-05 nissen und lineare Kalibrierfunktionen für die Bestimmung von Ver-fahrenskenngrößen (A 51)
- [3] DIN 32645: Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze. Ermittlung unter1994-05 Wiederholbedingungen. Begriffe, Verfahren, Auswertung
- [4] MAESSEN U. J. BALKE; A critical examination of the analytical significance of extended linear working ranges in inductively coupled argon plasma emission spectrometry; Spectrochim. Acta 37B; 37-44 (1982)

ME 2 Analytische Qualitätssicherungsmaßnahmen (AQS) für Elementbestimmungen mittels flammenloser Atomabsorptionsspektrometrie mit elektrothermischer Atomisierung

nach:	DIN 38405-23-1:	1994 (D 23)	(Selen)
	DIN 38406-6-2:	1998 (E 6)	(Blei)
	DIN 38406-7-2:	1991 (E 7)	(Kupfer)
	DIN EN 1233:	1996	(Chrom)
	DIN 38406-11-2:	1991 (E 11)	(Nickel)
	DIN 38406-18:	1990 (E 18)	(Silber)
	DIN EN ISO 5961:	1995	(Cadmium)
	DIN 38406-24-2:	1993 (E 24)	(Cobalt)
	DIN 38406-25-2:	1995 (E 25)	(Aluminium)
	DIN 38406-26:	1997 (E 26)	(Thallium)

bzw. weitere Elemente analog DIN EN ISO 5961: 1995

1 Angaben zur Probenahme

Die Probenahme erfolgt in geeigneten Glas- oder Kunststoff-Flaschen (z. B. PE).

Soweit die jeweilige Norm keine hiervon abweichenden Konservierungsmaßnahmen vorschreibt, sind die Proben direkt nach der Probenahme mit Salpetersäure auf \leq pH 2 einzustellen.

Die Kontaminationsfreiheit aller benutzten Geräte und Chemikalien ist sicherzustellen.

2 Angaben zur Analytik

2.1 Messbedingungen

Erfolgt die Konzentrationsermittlung realer Proben durch Vergleich der Informationswerte der Proben mit einer Bezugskurve, so muss sichergestellt sein, dass Beeinflussungen der Messung durch die Probenmatrix hinreichend klein sind.

Falls entsprechende Störeffekte auftreten, so kann zunächst versucht werden, diese durch Wahl geeigneter apparativer Bedingungen (z. B. L'vov-Plattform, Peakflächenintegration, Matrixmodifikation) zu minimieren. Falls auf diesem Wege keine hinreichende Beseitigung der Störungen möglich ist, so muss ein Standardadditionsverfahren angewandt werden.

Die Überprüfung auf Freiheit von Matrixeinflüssen kann durch Messungen simulierter realer Proben, geeigneter käuflicher Referenzmaterialien oder aufgestockter realer Proben erfolgen.

Die Anwendbarkeit der gewählten Matrixmodifikationstechnik für die zu untersuchende Probenmatrix ist zu überprüfen, z. B. können durch die Benutzung von Pd-haltigen Isoformierlösungen bei der Messung von Proben die geringe Mengen Salzsäure enthalten (z. B. verdünnte Königswasser-aufschlüsse) erhebliche Elementverluste auftreten.

Wegen der begrenzten Präzision von Einzelmessungen mittels flammenloser Atomabsorptionsspektrometrie, sollten für jede Probe mehrere Atomisierungen durchgeführt werden. Die Zahl der Wiederholmessungen soll für Kalibrierung, Justierung und Messung realer Proben konstant sein, mindestens sind jedoch zwei Atomisierungen durchzuführen. Die Werte der Einzelatomisierungen werden gemittelt, für Kalibrierung, Justierung und Messung werden nur die Mittelwerte herangezogen.

Bei der Entwicklung der Ofentemperatur-Zeit-Programme ist insbesondere auf kontrollierte Trocknung und auf die Vermeidung von Elementverlusten im Veraschungsschritt zu achten.

Alle Messungen müssen unter Verwendung eines Untergrundkompensators durchgeführt werden.

Weiterhin sind die Angaben der Analysengerätehersteller einzuhalten.

2.2 Justierung der Messgeräte

Während die eigentliche Kalibrierung (siehe Abschnitt 3.1.1) eine Charakterisierung des Verfahrens ermöglichen soll, dient das im Rahmen der Justierung durchzuführende vereinfachte Kalibrierverfahren zum Ausgleich von unvermeidlichen Empfindlichkeitsveränderungen (z. B. durch Küvettenalterung, Küvettenwechsel etc.).

Falls gesichert ist, dass zwischen aufgeschlossenen und nicht aufgeschlossenen Bezugslösungen kein signifikanter Unterschied besteht, ist es zulässig, diese Justierung mit Bezugslösungen durchzuführen, die keinem Aufschluss unterworfen wurden. Die Zahl der Lösungen kann kleiner sein, als bei der Kalibrierung, mindestens sollten jedoch drei Bezugslösungen unterschiedlicher Konzentration Verwendung finden. Eine Justierung ist am Beginn jeder Messserie durchzuführen. Darüber hinaus sind bei längeren Messserien auch innerhalb der Serie (ggf. vereinfachte) Justierungen durchzuführen. Die Gültigkeit der Justierung ist mindestens nach jeder zehnten Messprobe zu überprüfen.

Über die genannten Maßnahmen hinaus ist es sinnvoll den aktuellen Zustand des Gerätes anhand der Extinktion einer bestimmten Kontroll-Lösung regelmäßig zu kontrollieren.

Weiterhin sind spezifische Geräteparameter, z.B. die Lichtintensität regelmäßig zu überprüfen.

2.3 Kontrollproben/Kontrollmessungen

Bei jeder Messserie sollten Kontrollproben gemessen werden, hierzu können

- a) aufgeschlossene Standard- und Blindwertlösungen herangezogen werden, wodurch eine Kontrolle hinsichtlich eventueller Verluste beim Aufschluss, bzw. auf Kontamination möglich ist. Die Kontrollproben sollten gleichmäßig innerhalb der Messserie verteilt sein, um Rückschlüsse auf Drifterscheinungen zuzulassen. Werden zur Gerätejustierung Bezugslösungen benutzt, die nicht

dem Aufschluss unterworfen wurden (siehe Abschnitt 2.2), so sollten Kontrollproben dieser Art in jedem Fall untersucht werden

b) zusätzlich sollte jedoch ebenfalls regelmäßig die Richtigkeit der Analytik durch Messung von 'realen' Kontrollproben überprüft werden, da Bestimmungen mittels Graphitrohr-AAS starken Einflüssen durch wechselnde Matrices unterliegen. Hierzu können gehören: echte Proben; simulierte 'reale' Proben mit künstlicher Matrix, und Referenzmaterialien mit zertifiziertem Gehalt, die eine den Analysenproben vergleichbare Matrix aufweisen.

c) Weitere mögliche Kontrollmessungen:

Die wiederholte Messung von Proben z. B. zu Beginn und zu Ende einer Messserie, bzw. die Mehrfachmessung gleicher Proben in verschiedenen Messserien kann ebenfalls Aufschluss über Gerätedrifterscheinungen bringen.

2.4 Sonstige Maßnahmen

Ein wesentliches Problem bei Bestimmungen im Spurenbereich ist das mögliche Auftreten von Kontaminationen. Jedes Labor sollte über die im Abschnitt 2.3 genannten Kontrollmessungen hinaus, geeignete Maßnahmen ergreifen, wie z. B.:

- stichprobenartig im Umlauf befindliche Probeflaschen, so wie andere Glasgeräte und Reagenzien auf Kontaminationen untersuchen
- Probeflaschen, in denen Proben mit hohen Gehalten des zu bestimmenden Elementes aufbewahrt wurden aussondern bzw. verwerfen.
- Gegebenenfalls spezielle Spülverfahren, oder Trennung von anderen Laborgefäßen beim Spülvorgang.

Weiterhin sollten die Analysenergebnisse durch Messung zweier unabhängiger Aufschlüsse bzw. Teilproben abgesichert werden, mindestens sollte jedoch eine zweite Probenflasche vorhanden sein, auf die im Zweifelsfalle zur Absicherung des Analysenergebnisses zurückgegriffen werden kann. Falls es die apparative Ausstattung des Labors zulässt, können Vergleichsmessungen mit anderen Analysenmethoden (z.B. ICP-OES) die Sicherheit des Analysenergebnisses erhöhen.

3 Maßnahmen zur analytischen Qualitätskontrolle

3.1 Vorbereitende Maßnahmen

3.1.1 Ermittlung der Verfahrenskenngrößen nach DIN 38402-51

Die Kalibrierung wird grundsätzlich über das Gesamtverfahren unter Einbeziehung der Probenvorbereitung durchgeführt.

Aufgrund der methodenbedingt geringen Linearität ist die Anwendbarkeit der Norm auf einen engen Arbeitsbereich begrenzt. Bei internen Versuchen zeigte sich, dass für die unten aufgeführten Metalle bei Wahl geeigneter Geräteparameter z. B. in folgenden Bereichen eine lineare Bezugsfunktion erreichbar ist.

Blei	5,0 – 30	µg/l
Cadmium	0,5 – 3,0	µg/l
Chrom	2,0 – 20	µg/l
	3,0 – 30	µg/l
Kupfer	2,0 – 20	µg/l
Nickel	5,0 – 30	µg/l

In jedem Falle ist der in der Norm angegebene Linearitätstest durchzuführen.

Auf den Test der Varianzenhomogenität kann verzichtet werden, wenn die Differenz der Grenzkonzentrationen des gewählten Arbeitsbereiches nicht mehr als eine Zehnerpotenz beträgt.

Die Verfahrensstandardabweichung sowie der Verfahrensvariationskoeffizient werden wie in der Norm angegeben ermittelt.

Liegt die Bestimmungsgrenze (siehe 3.1.2) innerhalb des gewählten Arbeitsbereiches, so ist nur der oberhalb dieses Wertes liegende Teil der Kalibriergerade als gültig anzusehen.

Wird eine Kalibriergerade benutzt, die nicht den Bereich nahe der Bestimmungsgrenze abdeckt, sondern im Bereich höherer Gehalte liegt, so ist deren untere Anwendungsgrenze aus der Verfahrensstandardabweichung analog zur Ermittlung der Bestimmungsgrenze nach der Kalibrierkurvenmethode (3.1.2) zu ermitteln.

Die Kalibrierung nach DIN 38402-51 ist zu wiederholen, falls gravierende Geräteänderungen z. B. durch Reparaturen entstehen, ansonsten in einem festen Zeitturnus, z.B. jedes Jahr.

3.1.2 Ermittlung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze

Die Ermittlung der entsprechenden Kenndaten erfolgt wie in der DIN 32645 angegeben. Hierbei sind die dort vorgeschlagenen Standardbedingungen (Signifikanzniveau $\alpha = 0,01$; $k = 3$ entsprechend einer relativen Ergebnisunsicherheit von 33,3%) zugrunde zu legen. Die Ermittlung der Kenndaten anhand der in der o.a. Norm angegebenen Schnellschätzungen ist zulässig.

3.2 Routine-Maßnahmen

3.2.1 Führung von Kontrollkarten

Die regelmäßige Messung von Kontrollproben ermöglicht die Führung von Kontrollkarten.

Werden reale Proben zur Kontrolle benutzt, so ist jeweils die Messung von Aufstockungen sinnvoll, die Kontrollkarte soll dann die Wiederfindung angeben. Bei Kontrollproben mit bekanntem Gehalt reicht die Führung von Mittelwertkontrollkarten. Bei externen Referenzmaterialien und synthetischen Proben kann die Kontrollkarte auch als Wiederfindungskontrollkarte geführt werden.

Wird bei der Führung der Kontrollkarten die Charge der jeweiligen Kontrollprobe gewechselt, so ist in der Regel eine neue Vorperiode notwendig. Diese statistische Forderung ist jedoch nicht in allen Fällen praktikabel. Sind die Chargenschwankungen gegenüber dem Streubereich der Kontrollkarte erfahrungsgemäß vernachlässigbar, so kann daher auf eine neue Vorperiode verzichtet werden, der Chargenwechsel ist jedoch zu dokumentieren.

Kontrollkarten sind in folgendem Mindestumfang zu führen:

- aufgeschlossene Standardlösung (siehe Abschnitt 2.3.a),
- aufgeschlossene Blindwertlösung (siehe Abschnitt 2.3.a),
- reale Probe oder externes Referenzmaterial mit einer den Analysenproben vergleichbaren Matrix oder synthetische Probe mit simulierter Matrix (siehe Abschnitt 2.3.b),

d. h. mindestens drei Kontrollkarten. Zur weiteren Auswertung der Kontrollkarten siehe unter AT 1.

Als Außer-Kontroll-Situation sind mindestens die folgenden Situationen zu werten:

- ein Messwert außerhalb der Kontrollgrenzen,
- sieben aufeinanderfolgende Messwerte mit abfallender Tendenz,
- sieben aufeinanderfolgende Messwerte mit steigender Tendenz.

Treten Außer-Kontroll-Situationen auf, so sind die in den entsprechenden Messreihen ermittelten Analysenergebnisse als fehlerhaft zu betrachten. Es sind geeignete Maßnahmen einzuleiten, um die Ursache der Außer-Kontroll-Situationen zu beheben. Insbesondere sind Kontaminationen, Änderung der Geräteparameter (z. B. Justierung der Strahlenquellen und der Küvette, Lampenalterung) und Matrixeffekte in Betracht zu ziehen.

3.2.2 Analysenbericht, Dokumentation

Zusätzlich zur Dokumentation und Angabe der Analysenergebnisse entsprechend den Vorschriften der jeweiligen DIN-Normen ist auch die Durchführung der AQS-Maßnahmen zu dokumentieren.

Literatur

- [1] DIN 38405-23: Bestimmung von Selen mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)
1994-10 (D 23)
- [2] DIN 38406-6: Bestimmung von Blei mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)
1998-07 (E 6)
- [3] DIN 38406-7: Bestimmung von Kupfer mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)
1991-09 (E 7)
- [4] DIN EN 1233: Bestimmung von Chrom – Verfahren mittels Atomabsorptionsspektrometrie
1996-08
- [5] DIN 38406-11: Bestimmung von Nickel mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)
1991-09 (E 11)
- [6] DIN 38406-18: Bestimmung des gelösten Silbers durch Atomabsorptionsspektrometrie
im Graphitrohren (E 18)
- [7] DIN EN ISO 5961: Bestimmung von Cadmium durch Atomabsorptionsspektrometrie
1995-05
- [8] DIN 38406-24: Bestimmung von Cobalt mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)
1993-03 (E 24)
- [9] DIN 38406-25: Bestimmung von Aluminium mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)
1995-06 (E 25)
- [10] DIN 38406-26: Bestimmung von Thallium mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)
im Graphitrohren (E 26)
- [11] DIN 38402-51: Kalibrierung von Analysenverfahren, Auswertung von Analyse-
ergebnissen und lineare Kalibrierfunktionen für die Bestimmung von
Verfahrenskenngrößen (A 51)
- [12] DIN 32645: Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze. Ermittlung unter
Wiederholbedingungen. Begriffe, Verfahren, Auswertung

ME 3 Analytische Qualitätssicherungsmaßnahmen (AQS) die Bestimmung von Quecksilber mittels Atomabsorptionsspektrometrie unter Anwendung der Kaltdampftechnik nach: DIN EN 1483: 1997 (Messverfahren ohne Anreicherung) DIN EN 12338: 1998 (Messverfahren mit Anreicherung)

1 Angaben zur Probenahme

Die Probenahme erfolgt in geeigneten Glasflaschen. Zur Konservierung sind die Proben direkt nach der Probenahme mittels $\text{HNO}_3/\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung nach [1] bzw. [2] auf etwa pH 1 einzustellen.

Die Kontaminationsfreiheit aller benutzten Geräte und Chemikalien ist sicherzustellen.

2 Angaben zur Analytik

2.1 Messbedingungen

Erfolgt die Konzentrationsermittlung realer Proben durch Vergleich der Informationswerte der Proben mit einer Bezugskurve, so muss sichergestellt sein, dass Beeinflussungen der Messung durch die Probenmatrix hinreichend klein sind, andernfalls muss ein Standardadditionsverfahren angewandt werden. Die Überprüfung auf Freiheit von Matrixeinflüssen kann durch Messungen simulierter realer Proben, geeigneter käuflicher Referenzmaterialien oder aufgestockter realer Proben erfolgen.

Der hohen Flüchtigkeit von elementarem Quecksilber ist Rechnung zu tragen. Insbesondere muss ein Sieden der Aufschlusslösung vermieden werden.

Bei stark schäumenden Proben empfiehlt sich der Zusatz eines Entschäumers vor der Messung.

Weiterhin sind die Angaben der Analysengerätehersteller einzuhalten.

2.2 Justierung der Messgeräte

Während die eigentliche Kalibrierung (siehe Abschnitt 3.1.1) eine Charakterisierung des Verfahrens ermöglichen soll, dient das im Rahmen der Justierung durchzuführende vereinfachte Kalibrierverfahren zum Ausgleich von unvermeidlichen Empfindlichkeitsveränderungen (z. B. durch Küvettenalterung, Küvettenwechsel etc.).

Die Zahl der Lösungen kann kleiner sein, als bei der Kalibrierung, mindestens sollten jedoch drei Bezugslösungen unterschiedlicher Konzentration Verwendung finden.

Eine derartige Justierung ist am Beginn jeder Messserie durchzuführen. Darüber hinaus sollten bei längeren Messserien auch innerhalb der Serie (ggf. vereinfachte) Justierungen durchgeführt werden, mindestens ist jedoch nach jeder zehnten Messprobe die Gültigkeit der Justierung zu überprüfen.

Über die genannten Maßnahmen hinaus ist es sinnvoll den aktuellen Zustand des Gerätes anhand der Extinktion einer bestimmten Kontroll-Lösung regelmäßig zu kontrollieren.

Weiterhin sind spezifische Geräteparameter, z. B. die Lichtintensität regelmäßig zu überprüfen.

2.3 Kontrollproben/Kontrollmessungen

Bei jeder Messserie sollten Kontrollproben gemessen werden, hierzu können

- a) aufgeschlossene Standard- und Blindwertlösungen herangezogen werden, wodurch eine Kontrolle hinsichtlich eventueller Verluste beim Aufschluss, bzw. auf Kontamination möglich ist. Die Kontrollproben sollten gleichmäßig innerhalb der Messserie verteilt sein, um Rückschlüsse auf Drifterscheinungen zuzulassen. Werden zur Gerätejustierung Bezugslösungen benutzt, die nicht dem Aufschluss unterworfen wurden (siehe Abschnitt 2.2), so sollten Kontrollproben dieser Art in jedem Fall untersucht werden.
- b) zusätzlich kann die Richtigkeit der Analytik durch Messung von 'realen' Kontrollproben überprüft werden, da Bestimmungen mittels Kaltdampf-AAS Einflüssen durch wechselnde Matrices unterliegen können. Hierzu können gehören: echte Proben, simulierte 'reale' Proben mit künstlicher Matrix, und Referenzmaterialien mit zertifiziertem Gehalt, die eine den Analysenproben vergleichbare Matrix aufweisen.
- c) Weitere mögliche Kontrollmessungen
Die wiederholte Messung von Proben z.B. zu Beginn und zu Ende einer Messserie, bzw. die Mehrfachmessung gleicher Proben in verschiedenen Messserien kann ebenfalls Aufschluss über Gerätedrifterscheinungen bringen.

2.4 Sonstige Maßnahmen

Ein wesentliches Problem bei der Quecksilberbestimmung im Spurenbereich ist das mögliche Auftreten von Kontaminationen. In jedem Falle ist die Quecksilberfreiheit der eingesetzten Reagentien vorher zu prüfen.

Weiterhin ist insbesondere auch auf die erhöhte Kontaminationsgefahr durch Quecksilber enthaltende, für andere Analysenverfahren benötigte Reagentien (z. B. zur Bestimmung des chemischen Sauerstoffbedarfs nach DIN 38409-41, -43, -44) hinzuweisen. Jedes Labor sollte über die im Abschnitt 2.3 genannten Kontrollmessungen hinaus, geeignete Maßnahmen ergreifen, wie z. B.:

- stichprobenartig im Umlauf befindliche Probeflaschen, sowie andere Glasgeräte und Reagentien auf Quecksilber untersuchen,
- Probeflaschen, in denen Proben mit hohen Quecksilbergehalten aufbewahrt wurden aussondern bzw. verwerfen,

- gegebenenfalls spezielle Spülverfahren, und/oder Trennung von anderen Laborgefäßen beim Spülvorgang.

Darüber hinaus sind Kontaminationen der Messeinrichtung, insbesondere nach Messung von Proben mit hohen Quecksilbergehalten möglich (Memory-Effekt). Dieser Tatsache ist durch ausreichend lange Spülzyklen Rechnung zu tragen.

Die Analysenergebnisse sollten durch Messung zweier unabhängiger Aufschlüsse bzw. Teilproben abgesichert werden (gilt auch für Messungen im Rahmen der Kalibrierung und Justierung), mindestens sollte jedoch eine zweite Probenflasche vorhanden sein, auf die im Zweifelsfalle zur Absicherung des Analysenergebnisses zurückgegriffen werden kann.

Falls eine größere Menge aufgeschlossener Probe vorliegt, so ist es darüber hinaus sinnvoll Doppelbestimmungen durchzuführen. In diesem Fall wird für alle Verfahrensschritte (Kalibrierung, Justierung und Messung realer Proben) jeweils der Mittelwert aus zwei Messungen herangezogen.

Falls es die apparative Ausstattung des Labors zulässt, können Vergleichsmessungen mit anderen Analysemethoden (z. B. ICP-OES mit Hydrid/Kaltdampfzusatz) die Sicherheit des Analysenergebnisses erhöhen.

3 Maßnahmen zur analytischen Qualitätskontrolle

3.1 Vorbereitende Maßnahmen

3.1.1 Ermittlung der Verfahrenskenngrößen nach DIN 38402-51

Die Kalibrierung wird grundsätzlich über das Gesamtverfahren unter Einbeziehung der Probenvorbereitung durchgeführt.

Aufgrund der methodenbedingt geringen Linearität ist die Anwendbarkeit der Norm auf einen engen Arbeitsbereich begrenzt. Bei internen Versuchen zeigte sich, dass für Fließinjektionssysteme in Verbindung mit normalen AAS-Geräten in folgenden Bereichen bei Wahl geeigneter Geräteparameter eine lineare Bezugsfunktion erreichbar ist.

0,2 – 1,0 µg/l (Amalgamverfahren)

0,5 – 5,0 µg/l

Bei Verwendung geeigneter, speziell zur Bestimmung von Quecksilber optimierter Geräteanordnungen lassen sich auch ohne Amalgamierung Arbeitsbereiche realisieren, die in der Größenordnung des für die Amalgamierung angegebenen Beispielarbeitsbereiches liegen.

In jedem Falle ist der in der Norm angegebene Linearitätstest durchzuführen.

Auf den Test der Varianzenhomogenität kann verzichtet werden, wenn die Differenz der Grenzkonzentrationen des gewählten Arbeitsbereiches nicht mehr als eine Zehnerpotenz beträgt.

Die Verfahrensstandardabweichung sowie der Verfahrensvariationskoeffizient werden wie in der Norm angegeben ermittelt.

Liegt die Bestimmungsgrenze (siehe 3.1.2) innerhalb des gewählten Arbeitsbereiches, so ist nur der oberhalb dieses Wertes liegende Teil der Kalibriergerade als gültig anzusehen.

Wird eine Kalibriergerade benutzt, die nicht den Bereich nahe der Bestimmungsgrenze abdeckt, sondern im Bereich höherer Gehalte liegt, so ist deren untere Anwendungsgrenze aus der Verfahrensstandardabweichung analog zur Ermittlung der Bestimmungsgrenze nach der Kalibrierkurvenmethode (3.1.2) zu ermitteln.

Die Kalibrierung nach DIN 38402-51 ist zu wiederholen, falls gravierende Geräteänderungen z. B. durch Reparaturen entstehen, ansonsten in einem festen Zeitturnus, z. B. jedes Jahr.

3.1.2 Ermittlung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze

Die Ermittlung der entsprechenden Kenndaten erfolgt wie in der DIN 32645 angegeben. Hierbei sind die dort vorgeschlagenen Standardbedingungen (Signifikanzniveau $\alpha = 0,01$; $k = 3$ entsprechend einer relativen Ergebnisunsicherheit von 33,3 %) zugrunde zu legen. Die Ermittlung der Kenndaten anhand der in der o.a. Norm angegebenen Schnellschätzungen ist zulässig.

3.2 Routine-Maßnahmen

3.2.1 Führung von Kontrollkarten

Die regelmäßige Messung von Kontrollproben ermöglicht die Führung von Kontrollkarten.

Werden reale Proben zur Kontrolle benutzt, so ist jeweils die Messung von Aufstockungen sinnvoll, die Kontrollkarte soll dann die Wiederfindung angeben. Bei Kontrollproben mit bekanntem Gehalt reicht die Führung von Mittelwertkontrollkarten. Bei externen Referenzmaterialien und synthetischen Proben kann die Kontrollkarte auch als Wiederfindungskontrollkarte geführt werden.

Wird bei der Führung der Kontrollkarten die Charge der jeweiligen Kontrollprobe gewechselt, so ist in der Regel eine neue Vorperiode notwendig. Diese statistische Forderung ist jedoch nicht in allen Fällen praktikabel. Sind die Chargenschwankungen gegenüber dem Streubereich der Kontrollkarte erfahrungsgemäß vernachlässigbar, so kann daher auf eine neue Vorperiode verzichtet werden, der Chargenwechsel ist jedoch zu dokumentieren.

Kontrollkarten sind in folgendem Mindestumfang zu führen:

- aufgeschlossener Standardlösung (siehe Abschnitt 2.3.a),
 - aufgeschlossene Blindwertlösung (siehe Abschnitt 2.3.a),
- d. h. mindestens zwei Kontrollkarten.

Zur weiteren Auswertung der Kontrollkarten siehe unter AT 1.

Als Außer-Kontroll-Situation sind mindestens die folgenden Situationen zu werten:

- ein Messwert außerhalb der Kontrollgrenzen,
- sieben aufeinanderfolgende Messwerte mit abfallender Tendenz,
- sieben aufeinanderfolgende Messwerte mit steigender Tendenz.

Treten Außer-Kontroll-Situationen auf, so sind die in den entsprechenden Messreihen ermittelten Analysenergebnisse als fehlerhaft zu betrachten. Es sind geeignete Maßnahmen einzuleiten, um die Ursache der Außer-Kontroll-Situationen zu beheben. Insbesondere sind Kontaminationen, der Proben, der Gefäße oder der Messeinrichtung, Änderung der Geräteparameter (z. B. Justierung der Strahlenquellen, Lampenalterung) und Matrixeffekte in Betracht zu ziehen.

3.2.2 Analysenbericht, Dokumentation

Zusätzlich zur Dokumentation und Angabe der Analysenergebnisse entsprechend den Vorschriften der jeweiligen DIN-Normen ist auch die Durchführung der AQS-Maßnahmen zu dokumentieren.

Literatur

- [1] DIN EN 1483: Bestimmung von Quecksilber
1997-08
- [2] DIN EN 12338: Bestimmung von Quecksilber Verfahren nach Anreicherung durch
1998-10 Amalgamierung
- [3] DIN 38402-51: Kalibrierung von Analysenverfahren, Auswertung von Analysen-
1986-05 ergebnissen und lineare Kalibrierfunktionen für die Bestimmung von
Verfahrenskenngrößen (A 51)
- [4] DIN 32645: Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze.
1994-05 Ermittlung unter Wiederholbedingungen. Begriffe, Verfahren,
Auswertung

ME 4 Analytische Qualitätssicherungsmaßnahmen (AQS) für die Bestimmung von Arsen und Antimon mittels Atomabsorptionsspektrometrie unter Anwendung der Hydridtechnik nach (bzw. analog) DIN EN ISO 11969: 1996

1 Angaben zur Probenahme

Die Probenahme erfolgt in geeigneten Glas- oder Kunststoff-Flaschen (z. B. PE).

Zur Konservierung sind die Proben direkt nach der Probenahme mittels Salzsäure oder Salpetersäure auf \leq pH 2, für Proben in denen Antimon bestimmt werden soll auf \leq pH 1 einzustellen.

Die Kontaminationsfreiheit aller benutzten Geräte und Chemikalien ist sicherzustellen.

2 Angaben zur Analytik

2.1 Messbedingungen

Erfolgt die Konzentrationsermittlung realer Proben durch Vergleich der Informationswerte der Proben mit einer Bezugskurve, so muss sichergestellt sein, dass Beeinflussungen der Messung durch die Probenmatrix hinreichend klein sind, andernfalls muss ein Standardadditionsverfahren angewandt werden. Die Überprüfung auf Freiheit von Matrixeinflüssen kann durch Messungen simulierter realer Proben, geeigneter käuflicher Referenzmaterialien oder aufgestockter realer Proben erfolgen.

Arsen- und Antimonverbindungen unterschiedlicher Oxidationsstufen führen zum Teil zu erheblich unterschiedlichen Empfindlichkeiten. Daher ist in jedem Falle das in der DIN EN ISO 11969 angeführte Verfahren zur Vorreduktion durchzuführen.

Bei stark schäumenden Proben empfiehlt sich der Einsatz eines Entschäumers vor der Messung.

Es hat sich als sinnvoll herausgestellt, für die Bestimmung von Arsen eine spezielle Küvette zu verwenden, mit der ausschließlich Arsen-Bestimmungen durchgeführt werden.

Für die Bestimmung von Antimon kann eine Änderung bestimmter Verfahrensschritte DIN EN ISO 11969 notwendig sein, z. B. kann ein verlängerter oder modifizierter Vorreduktionsschritt notwendig sein. Eine eigene Norm zur Bestimmung von Antimon ist zur Zeit in Arbeit.

Weiterhin sind die Angaben der Analysengerätehersteller einzuhalten.

2.2 Justierung der Messgeräte

Während die eigentliche Kalibrierung (siehe Abschnitt 3.1.1) eine Charakterisierung des Verfahrens ermöglichen soll, dient das im Rahmen der Justierung durchzuführende vereinfachte Kalibrierverfahren zum Ausgleich von unvermeidlichen Empfindlichkeitsveränderungen (z. B. durch Küvettenalterung, Küvettenwechsel etc.).

Die Zahl der Lösungen kann kleiner sein, als bei der Kalibrierung, mindestens sollten jedoch drei Bezugslösungen unterschiedlicher Konzentration Verwendung finden.

Eine derartige Justierung ist am Beginn jeder Messserie durchzuführen. Darüber hinaus sollten bei längeren Messserien auch innerhalb der Serie (ggf. vereinfachte) Justierungen durchgeführt werden, mindestens ist jedoch nach jeder zehnten Messprobe die Gültigkeit der Justierung zu überprüfen.

Über die genannten Maßnahmen hinaus ist es sinnvoll, den aktuellen Zustand des Gerätes anhand der Extinktion einer bestimmten Kontroll-Lösung regelmäßig zu kontrollieren.

Weiterhin sind spezifische Geräteparameter, z. B. die Lichtintensität, die Gasströme und der Zustand der Messküvette, regelmäßig zu überprüfen.

2.3 Kontrollproben/Kontrollmessungen

Bei jeder Messserie sollten Kontrollproben gemessen werden, hierzu können

- a) aufgeschlossene Standard- und Blindwertlösungen herangezogen werden, wodurch eine Kontrolle hinsichtlich eventueller Verluste beim Aufschluss bzw. auf Kontamination möglich ist. Die Kontrollproben sollten gleichmäßig innerhalb der Messserie verteilt sein, um Rückschlüsse auf Drifterscheinungen zuzulassen. Werden zur Gerätejustierung Bezugslösungen benutzt, die nicht dem Aufschluss unterworfen wurden (siehe Abschnitt 2.2), so sollten Kontrollproben dieser Art in jedem Fall untersucht werden
- b) zusätzlich kann die Richtigkeit der Analytik durch Messung von 'realen' Kontrollproben überprüft werden, da Bestimmungen mittels Kaltdampf-AAS Einflüssen durch wechselnde Matrices unterliegen können. Hierzu können gehören: echte Proben, simulierte 'reale' Proben mit künstlicher Matrix und Referenzmaterialien mit zertifiziertem Gehalt, die eine den Analysenproben vergleichbare Matrix aufweisen.
- c) Weitere mögliche Kontrollmessungen:
Die wiederholte Messung von Proben z. B. zu Beginn und zu Ende einer Messserie bzw. die Mehrfachmessung gleicher Proben in verschiedenen Messserien kann ebenfalls Aufschluss über Gerätedrifterscheinungen bringen.

2.4 Sonstige Maßnahmen

Ein mögliches Problem bei der Bestimmungen im Spurenbereich ist das Auftreten von Kontaminationen. In jedem Fall ist zu prüfen, ob die eingesetzten Reagentien frei von Verunreinigungen durch die zu bestimmenden Elemente sind.

Jedes Labor sollte über die im Abschnitt 2.3 genannten Kontrollmessungen hinaus geeignete Maßnahmen ergreifen, wie z. B.:

- Probeflaschen, in denen Proben mit hohen Arsen- bzw. Antimongehalten aufbewahrt wurden aussondern bzw. verwerfen,
- gegebenenfalls spezielle Spülverfahren oder Trennung von anderen Laborgefäßen beim Spülvorgang.

Darüber hinaus sind Kontaminationen der Messeinrichtung, insbesondere nach Messung von Proben mit hohen Gehalten der zu bestimmenden Elemente möglich (Memory-Effekt). Dieser Tatsache ist durch ausreichend lange Spülzyklen Rechnung zu tragen.

Die Analysenergebnisse sollten durch Messung zweier unabhängiger Aufschlüsse bzw. Teilproben abgesichert werden (gilt auch für Messungen im Rahmen der Kalibrierung und Justierung), mindestens sollte jedoch eine zweite Probenflasche vorhanden sein, auf die im Zweifelsfall zur Absicherung des Analysenergebnisses zurückgegriffen werden kann.

Falls eine größere Menge aufgeschlossener Probe vorliegt, so ist es darüber hinaus sinnvoll, Doppelbestimmungen durchzuführen. In diesem Fall wird für alle Verfahrensschritte (Kalibrierung, Justierung und Messung realer Proben) jeweils der Mittelwert aus zwei Messungen herangezogen.

Falls es die apparative Ausstattung des Labors zulässt, können Vergleichsmessungen mit anderen Analysemethoden (z. B. ICP-OES mit Hydrid/Kaltdampfzusatz) die Sicherheit des Analysenergebnisses erhöhen.

3 Maßnahmen zur analytischen Qualitätskontrolle

3.1 Vorbereitende Maßnahmen

3.1.1 Ermittlung der Verfahrenskenngrößen nach DIN 38402-51

Die Kalibrierung wird grundsätzlich über das Gesamtverfahren unter Einbeziehung der Probenvorbereitung durchgeführt.

Aufgrund der methodenbedingt geringen Linearität ist die Anwendbarkeit der Norm auf einen engen Arbeitsbereich begrenzt. Bei internen Versuchen zeigte sich, dass im folgenden Bereich bei Wahl geeigneter Geräteparameter eine lineare Bezugfunktion erreichbar ist.

$$1,0 - 5,0 \text{ } \mu\text{g/l}$$

In jedem Falle ist der in der Norm angegebene Linearitätstest durchzuführen.

Auf den Test der Varianzenhomogenität kann verzichtet werden, wenn die Differenz der Grenzkonzentrationen des gewählten Arbeitsbereiches nicht mehr als eine Zehnerpotenz beträgt.

Die Verfahrensstandardabweichung sowie der Verfahrensvariationskoeffizient werden wie in der Norm angegeben ermittelt.

Liegt die Bestimmungsgrenze (siehe 3.1.2) innerhalb des gewählten Arbeitsbereiches, so ist nur der oberhalb dieses Wertes liegende Teil der Kalibriergerade als gültig anzusehen.

Wird eine Kalibriergerade benutzt, die nicht den Bereich nahe der Bestimmungsgrenze abdeckt, sondern im Bereich höherer Gehalte liegt, so ist deren untere Anwendungsgrenze aus der Verfahrensstandardabweichung analog zur Ermittlung der Bestimmungsgrenze nach der Kalibrierkurvenmethode (3.1.2) zu ermitteln.

Die Kalibrierung nach DIN 38402-51 ist zu wiederholen, falls gravierende Geräteänderungen z. B. durch Reparaturen entstehen, ansonsten in einem festen Zeitturnus, z.B. jedes Jahr.

3.1.2 Ermittlung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze

Die Ermittlung der entsprechenden Kenndaten erfolgt wie in der DIN 32645 angegeben. Hierbei sind die dort vorgeschlagenen Standardbedingungen (Signifikanzniveau $\alpha = 0,01$; $k = 3$ entsprechend einer relativen Ergebnisunsicherheit von 33,3%) zugrunde zu legen. Die Ermittlung der Kenndaten anhand der in der o. a. Norm angegebenen Schnellschätzungen ist zulässig.

3.2 Routine-Maßnahmen

3.2.1 Führung von Kontrollkarten

Die regelmäßige Messung von Kontrollproben ermöglicht die Führung von Kontrollkarten.

Werden reale Proben zur Kontrolle benutzt, so ist jeweils die Messung von Aufstockungen sinnvoll, die Kontrollkarte soll dann die Wiederfindung angeben. Bei Kontrollproben mit bekanntem Gehalt reicht die Führung von Mittelwertkontrollkarten. Bei externen Referenzmaterialien und synthetischen Proben kann die Kontrollkarte auch als Wiederfindungskontrollkarte geführt werden.

Wird bei der Führung der Kontrollkarten die Charge der jeweiligen Kontrollprobe gewechselt, so ist in der Regel eine neue Vorperiode notwendig. Diese statistische Forderung ist jedoch nicht in allen Fällen praktikabel. Sind die Chargenschwankungen gegenüber dem Streubereich der Kontrollkarte erfahrungsgemäß vernachlässigbar, so kann daher auf eine neue Vorperiode verzichtet werden, der Chargenwechsel ist jedoch zu dokumentieren.

Kontrollkarten sind in folgendem Mindestumfang zu führen:

- aufgeschlossene Standardlösung (siehe Abschnitt 2.3.a),
- aufgeschlossene Blindwertlösung (siehe Abschnitt 2.3.a),

d.h. mindestens zwei Kontrollkarten.

Zur weiteren Auswertung der Kontrollkarten siehe unter AT 1.

Als Außer-Kontroll-Situation sind mindestens die folgenden Situationen zu werten:

- ein Messwert außerhalb der Kontrollgrenzen,
- sieben aufeinanderfolgende Messwerte mit abfallender Tendenz,
- sieben aufeinanderfolgende Messwerte mit steigender Tendenz.

Treten Außer-Kontroll-Situationen auf, so sind die in den entsprechenden Messreihen ermittelten Analysenergebnisse als fehlerhaft zu betrachten. Es sind geeignete Maßnahmen einzuleiten, um die Ursache der Außer-Kontroll-Situationen zu beheben. Insbesondere sind Kontaminationen der Proben, der Gefäße oder der Messeinrichtung, Alterung der Reaktionslösungen oder Änderung der Geräteparameter (z. B. Justierung der Strahlenquellen, Lampenalterung, Änderung der inneren Oberfläche bzw. der Durchlässigkeit der Messküvette) und Matrixeffekte in Betracht zu ziehen.

3.2.2 Analysenbericht, Dokumentation

Zusätzlich zur Dokumentation und Angabe der Analysenergebnisse entsprechend den Vorschriften der jeweiligen DIN-Normen ist auch die Durchführung der AQS-Maßnahmen zu dokumentieren.

Literatur

- [1] DIN EN ISO 11969: Bestimmung von Arsen Atomabsorptionsspektrometrie (Hydridverfahren) 1996-11
- [2] DIN 38402-51: Kalibrierung von Analysenverfahren, Auswertung von Analysenergebnissen und lineare Kalibrierfunktionen für die Bestimmung von Verfahrenskenngrößen (A 51) 1986-05
- [3] DIN 32645: Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze. Ermittlung unter Wiederholbedingungen. Begriffe, Verfahren, Auswertung 1994-05

ME 5 Analytische Qualitätssicherungsmaßnahmen (AQS) für Metallbestimmungen mittels Atomabsorptions- spektrometrie unter Anwendung der Flammentechnik

nach:	DIN 38406-3-1:	1982 (E 3)	(Calcium und Magnesium)
	DIN 38406-6-1:	1998 (E 6)	(Blei)
	DIN 38406-7-1:	1991 (E 7)	(Kupfer)
	DIN 38406-8-1:	1980 (E 8)	(Zink)
	DIN EN 1233:	1996	(Chrom)
	DIN 38406-11-1:	1991 (E 11)	(Nickel)
	DIN 38406-13:	1992 (E 13)	(Kalium)
	DIN 38406-14:	1992 (E 14)	(Natrium)
	DIN EN ISO 5961:	1995	(Cadmium)
	DIN 38406-24-1:	1993 (E 24)	(Cobalt)
	DIN 38406-25-1:	1995 (E 25)	(Aluminium)
	DIN 38406-28:	1998 (E 28)	(Barium, gelöst)

bzw. weitere Metalle analog DIN EN ISO 5961: 1995

1 Angaben zur Probenahme

Die Probenahme erfolgt in geeigneten Glas- oder Kunststoff-Flaschen (z. B. PE).

Soweit die jeweilige Norm keine hiervon abweichenden Konservierungsmaßnahmen vorschreibt, sind die Proben direkt nach der Probenahme mit Salpetersäure auf \leq pH 2 einzustellen.

Die Kontaminationsfreiheit aller benutzten Geräte und Chemikalien ist sicherzustellen.

2 Angaben zur Analytik

2.1 Messbedingungen

Erfolgt die Konzentrationsermittlung realer Proben durch Vergleich der Informationswerte der Proben mit einer Bezugskurve, so muss sichergestellt sein, dass Beeinflussungen der Messung durch die Probenmatrix hinreichend klein sind.

Falls entsprechende Störeffekte auftreten, so kann zunächst versucht werden, diese durch Wahl geeigneter Messbedingungen (z. B. Zugabe von Lanthansalzen, Ionisationspuffer wie Kalium- oder Strontiumsalze, Wahl heißerer Flammen, Matrixanpassung, bei diskontinuierlicher Probenzufuhr ggf. Peakflächenintegration) zu minimieren. Falls auf diesem Wege keine hinreichende Beseitigung der Störungen möglich ist, so muss ein Standardadditionsverfahren angewandt werden.

Die Überprüfung auf Freiheit von Matrixeinflüssen kann durch Messungen simulierter realer Proben, geeigneter käuflicher Referenzmaterialien oder aufgestockter realer Proben erfolgen.

Pro Element und Probe sind mehrere, mindestens jedoch zwei Messzyklen (Readings) durchzuführen. Die Zahl der Messzyklen soll für Kalibrierung, Justierung und Messung realer Proben gleich sein. Die Werte der einzelnen Messzyklen werden gemittelt, wobei dieser Schritt in der Regel automatisch von der Auswerteelektronik des Messgerätes durchgeführt wird. Für Kalibrierung, Justierung und Messung realer Proben werden nur die Mittelwerte herangezogen.

Bei der Entwicklung der Messprogramme ist besonders auf Optimierung der Flammenparameter (z. B. Beobachtungshöhe, Wahl der Gase, Zusammensetzung des Gasgemisches) zu achten. Alle Messungen müssen unter Verwendung eines Untergrundkompensators durchgeführt werden.

Weiterhin sind die Angaben der Analysengerätehersteller einzuhalten.

2.2 Justierung der Messgeräte

Während die eigentliche Kalibrierung (siehe Abschnitt 3.1.1) eine Charakterisierung des Verfahrens ermöglichen soll, dient das im Rahmen der Justierung durchzuführende vereinfachte Kalibrierverfahren zum Ausgleich von unvermeidlichen Empfindlichkeitsveränderungen (z. B. bedingt durch die Strahlungsintensität der Lichtquelle, die Gasflüsse, den Zustand der Zerstäubereinheit etc.)

Falls gesichert ist, dass zwischen aufgeschlossenen und nicht aufgeschlossenen Bezugslösungen kein signifikanter Unterschied besteht, ist es zulässig, diese Justierung mit Bezugslösungen durchzuführen, die keinem Aufschluss unterworfen wurden. Die Zahl der Lösungen kann kleiner sein, als bei der Kalibrierung, mindestens sollten jedoch drei Bezugslösungen unterschiedlicher Konzentration Verwendung finden.

Eine Justierung ist am Beginn jeder Messserie durchzuführen. Darüber hinaus sollten bei längeren Messserien auch innerhalb der Serie (ggf. vereinfachte) Justierungen durchgeführt werden, mindestens ist jedoch nach jeder zehnten Messprobe die Gültigkeit der Justierung zu überprüfen.

Über die genannten Maßnahmen hinaus ist es sinnvoll den aktuellen Zustand des Gerätes anhand der Extinktion eines bestimmten Kontroll-Lösung regelmäßig zu kontrollieren.

Weiterhin sind spezifische Geräteparameter, z. B. die Lichtintensität sowie der Gesamtzustand des Brenner- und Zerstäubersystems regelmäßig zu überprüfen.

2.3 Kontrollproben/Kontrollmessungen

Bei jeder Messserie sollten Kontrollproben gemessen werden, hierzu können

- a) aufgeschlossene Standard- und Blindwertlösungen herangezogen werden, wodurch eine Kontrolle hinsichtlich eventueller Verluste beim Aufschluss, bzw. auf Kontamination möglich ist. Die Kontrollproben sollten gleichmäßig innerhalb der Messserie verteilt sein, um Rückschlüsse auf Drifterscheinungen zuzulassen. Werden zur Gerätejustierung Bezugslösungen benutzt, die nicht dem Aufschluss unterworfen wurden (siehe Abschnitt 2.2), so sollten Kontrollproben dieser Art in jedem Fall untersucht werden.

- b) zusätzlich sollte jedoch ebenfalls regelmäßig die Richtigkeit der Analytik durch Messung von 'realen' Kontrollproben überprüft werden, da Bestimmungen mittels Flammen-AAS Einflüssen durch wechselnde Matrices unterliegen. Hierzu können gehören: echte Proben; simulierte 'reale' Proben mit künstlicher Matrix, und Referenzmaterialien mit zertifiziertem Gehalt, die eine den Analysenproben vergleichbare Matrix aufweisen.
- c) Weitere mögliche Kontrollmessungen
Die wiederholte Messung von Proben z. B. zu Beginn und zu Ende einer Messserie, bzw. die Mehrfachmessung gleicher Proben in verschiedenen Messserien kann ebenfalls Aufschluss über Gerätedrifterscheinungen bringen.

2.4 Sonstige Maßnahmen

Ein mögliches Problem bei Bestimmungen mit der Flammen-AAS ist das Auftreten von Kontaminationen. Jedes Labor sollte über die im Abschnitt 2.3 genannten Kontrollmessungen hinaus, geeignete Maßnahmen ergreifen, wie z. B.:

- stichprobenartig im Umlauf befindliche Probeflaschen, so wie andere Glasgeräte und Reagentien auf Kontaminationen untersuchen,
- Probeflaschen, in denen Proben mit hohen Gehalten des zu bestimmenden Elementes aufbewahrt wurden aussondern bzw. verwerfen,
- gegebenenfalls spezielle Spülverfahren, oder Trennung von anderen Laborgefäßen beim Spülvorgang.

Weiterhin sollten die Analysenergebnisse durch Messung zweier unabhängiger Aufschlüsse bzw. Teilproben abgesichert werden, mindestens sollte jedoch eine zweite Probenflasche vorhanden sein, auf die im Zweifelsfalle zur Absicherung des Analysenergebnisses zurückgegriffen werden kann. Falls es die apparative Ausstattung des Labors zulässt, können Vergleichsmessungen mit anderen Analysemethoden (z. B. ICP-OES) die Sicherheit des Analysenergebnisses erhöhen.

3 Maßnahmen zur analytischen Qualitätskontrolle

3.1 Vorbereitende Maßnahmen

3.1.1 Ermittlung der Verfahrenskenngrößen nach DIN 38402-51

Die Kalibrierung wird grundsätzlich über das Gesamtverfahren unter Einbeziehung der Probenvorbereitung durchgeführt.

Aufgrund der methodenbedingt geringen Linearität ist die Anwendbarkeit der Norm auf einen engen Arbeitsbereich begrenzt. Infolge dessen muss unbeschadet der Angaben der jeweiligen Normen der gewählte Arbeitsbereich hinsichtlich Linearität und Varianzenhomogenität unbedingt überprüft und gegebenenfalls eingeschränkt werden.

Auf den Test der Varianzenhomogenität kann verzichtet werden, wenn die Differenz der Grenzkonzentrationen des gewählten Arbeitsbereiches nicht mehr als eine Zehnerpotenz beträgt.

Die Verfahrensstandardabweichung sowie der Verfahrensvariationskoeffizient werden wie in der Norm angegeben ermittelt.

Liegt die Bestimmungsgrenze (siehe 3.1.2) innerhalb des gewählten Arbeitsbereiches, so ist nur der oberhalb dieses Wertes liegende Teil der Kalibriergerade als gültig anzusehen.

Wird eine Kalibriergerade benutzt, die nicht den Bereich nahe der Bestimmungsgrenze abdeckt, sondern im Bereich höherer Gehalte liegt, so ist deren untere Anwendungsgrenze aus der Verfahrensstandardabweichung analog zur Ermittlung der Bestimmungsgrenze nach der Kalibrierkurvenmethode (3.1.2) zu ermitteln.

Die Kalibrierung nach DIN 38402-51 ist zu wiederholen, falls gravierende Geräteänderungen z. B. durch Reparaturen entstehen, ansonsten in einem festen Zeitturnus, z. B. jedes Jahr.

3.1.2 Ermittlung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze

Die Ermittlung der entsprechenden Kenndaten erfolgt wie in der DIN 32645 angegeben. Hierbei sind die dort vorgeschlagenen Standardbedingungen (Signifikanzniveau $\alpha = 0,01$; $k = 3$ entsprechend einer relativen Ergebnisunsicherheit von 33,3%) zugrunde zu legen. Die Ermittlung der Kenndaten anhand der in der o. a. Norm angegebenen Schnellschätzungen ist zulässig.

3.2 Routine-Maßnahmen

3.2.1 Führung von Kontrollkarten

Die regelmäßige Messung von Kontrollproben ermöglicht die Führung von Kontrollkarten. Werden reale Proben zur Kontrolle benutzt, so ist jeweils die Messung von Aufstockungen sinnvoll, die Kontrollkarte soll dann die Wiederfindung angeben. Bei Kontrollproben mit bekanntem Gehalt reicht die Führung von Mittelwertkontrollkarten. Bei externen Referenzmaterialien und synthetischen Proben kann die Kontrollkarte auch als Wiederfindungskontrollkarte geführt werden. Wird bei der Führung der Kontrollkarten die Charge der jeweiligen Kontrollprobe gewechselt, so ist in der Regel eine neue Vorperiode notwendig. Sind die Chargenschwankungen gegenüber dem Streubereich der Kontrollkarte erfahrungsgemäß vernachlässigbar, so kann auf eine neue Vorperiode verzichtet werden, der Chargenwechsel ist jedoch in jedem Falle zu dokumentieren.

Kontrollkarten sind in folgendem Mindestumfang zu führen:

- aufgeschlossene Standardlösung (siehe Abschnitt 2.3.a),
- aufgeschlossene Blindwertlösung (siehe Abschnitt 2.3.a) mindestens im Falle der Messung von Eisen, Zink und Kupfer für diese drei Elemente,
- reale Probe oder externes Referenzmaterial mit einer den Analysenproben vergleichbaren Matrix oder synthetische Probe mit simulierter Matrix (siehe Abschnitt 2.3.b),

d. h. mindestens zwei Kontrollkarten. Zur weiteren Auswertung der Kontrollkarten siehe unter AT 1.

Als Außer-Kontroll-Situation sind mindestens die folgenden Situationen zu werten:

- ein Messwert außerhalb der Kontrollgrenzen,
- sieben aufeinanderfolgende Messwerte mit abfallender Tendenz,
- sieben aufeinanderfolgende Messwerte mit steigender Tendenz.

Treten Außer-Kontroll-Situationen auf, so sind die in den entsprechenden Messreihen ermittelten Analysenergebnisse als fehlerhaft zu betrachten. Es sind geeignete Maßnahmen einzuleiten, um die Ursache der Außer-Kontroll-Situationen zu beheben. Insbesondere sind Kontaminationen, Änderung der Geräteparameter (z. B. Justierung der Strahlenquellen und des Brennersystems, Lampenalterung) und Matrixeffekte in Betracht zu ziehen.

3.2.2 Analysenbericht, Dokumentation

Zusätzlich zur Dokumentation und Angabe der Analysenergebnisse entsprechend den Vorschriften der jeweiligen DIN-Normen ist auch die Durchführung der AQS-Maßnahmen zu dokumentieren.

Literatur

- | | | |
|------|-----------------------------|---|
| [1] | DIN 38406-3:
1982-09 | Bestimmung von Calcium und Magnesium (E 3) |
| [2] | DIN 38406-6:
1998-07 | Bestimmung von Blei mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)
(E 6) |
| [3] | DIN 38406-7:
1991-09 | Bestimmung von Kupfer mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)
(E 7) |
| [4] | DIN 38406-8:
1980-10 | Bestimmung von Zink (E 8) |
| [5] | DIN EN 1233:
1996-08 | Bestimmung von Chrom - Verfahren mittels Atomabsorptionsspektrometrie |
| [6] | DIN 38406-11:
1991-09 | Bestimmung von Nickel mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)
(E 11) |
| [7] | DIN 38406-13:
1992-07 | Bestimmung von Kalium mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)
in der Luft-Acetylen-Flamme (E 13) |
| [8] | DIN 38406-14:
1992-07 | Bestimmung von Natrium mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)
in der Luft-Acetylen-Flamme (E 14) |
| [9] | DIN EN ISO 5961:
1995-05 | Bestimmung von Cadmium durch Atomabsorptionsspektrometrie |
| [10] | DIN 38406-24:
1993-03 | Bestimmung von Cobalt mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)
(E 24)) |

- [11] DIN 38406-25: Bestimmung von Aluminium mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)
1995-06 (E 25)
- [12] DIN 38406-28: Bestimmung von gelöstem Barium mittels Atomabsorptionsspektrometrie
1998-05 (AAS) (E 28)
- [13] DIN 38402-51: Kalibrierung von Analysenverfahren, Auswertung von Analysenergeb-
1986-05 nissen und lineare Kalibrierfunktionen für die Bestimmung von
Verfahrenskenngrößen (A 51)
- [14] DIN 32645: Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze. Ermittlung unter
1994-05 Wiederholbedingungen. Begriffe, Verfahren, Auswertung

NM 1 Analytische Qualitätssicherungsmaßnahmen (AQS) für die Bestimmung von Ammonium-Stickstoff nach DIN 38406-5: 1983 (E 5)

1 Angaben zur Probenahme und Konservierung

Die Probe ist gekühlt und im Dunkeln (z. B. in einer Kühlbox) zu transportieren und aufzubewahren.

Die Proben dürfen bis zu drei Tage unter Kühlung (4 – 6°C) aufbewahrt werden. Können sie in diesem Zeitraum nicht untersucht werden, so ist Einfrieren für bis zu 4 Wochen zulässig. Bei biologisch sehr aktiven Proben ist jedoch zu bedenken, dass sich Ammonium darin sehr schnell umsetzt.

2 Angaben zur Analytik

2.1 Messbedingungen

2.1.1 Photometrische Bestimmung (E 5-1)

Es ist zu dokumentieren, ob und in welcher Weise etwa vorhandene ungelöste Stoffe aus der Probe entfernt worden sind.

Erfordert die Probe eine Vorfiltration, so ist durch Konditionierung der verwendeten Filter (z. B. Waschen mit destilliertem Wasser) sicherzustellen, dass die Filter ammoniumfrei sind.

Wenn die Färbung der Probe die Messung der Extinktion stören könnte, wird zusätzlich eine Messung der Probe mit allen Reagenzien außer dem Farbreagens durchgeführt und diese Extinktion von dem eigentlichen Messwert der Probe abgezogen. Die Kompensation der probenspezifischen Eigenfärbung ist mit dem Ergebnis zu dokumentieren.

Wenn der pH-Wert eingestellt werden muss, so ist dies zu dokumentieren.

Das Ansatzdatum der Salicylat-Citrat-Lösung und der Stammlösung ist zu vermerken (z. B. in der Mittelwertkontrollkarte). Die Lösungen sind nach Gebrauch jeweils sofort wieder kühl und im Dunkeln zu lagern, um eine Zersetzung infolge von Wärme und Licht zu verhindern.

Es ist darauf zu achten, dass bei Kalibrierung und Messung gleiche Temperaturen herrschen, da die Lage der Gleichgewichte (Farbreaktion und Austreibung des NH_3) nach der pH-Veränderung unterschiedlich von der Temperatur abhängen.

2.1.2 Maßanalytische Bestimmung nach Destillation (E 5-2)

Die Konzentration der Salzsäure ist mindestens beim Ansatz zu überprüfen.

Der pH-Wert der Borsäure ist zu bestimmen und es ist dann jeweils auf diesen pH-Wert zurückzutitrieren.

Wenn Entschäumer verwendet wird, so ist dies zu dokumentieren.

Wenn in die Vorlage der Destillationsapparatur Natriumthiosulfat gemäß der Anmerkung in Abschnitt 3.8.3 auf Seite 10 der DIN 38406-5 hinzugefügt wird, ist dies zu dokumentieren.

Werden von der DIN abweichende Destillations- oder Titrationsverfahren angewendet, so ist sicherzustellen, dass sie gleichwertig sind, dies ist zu dokumentieren.

Bei Verdacht von Verschleppungen von Ammonium in der Apparatur ist eine Blindwertmessung nach der betreffenden Probe empfehlenswert.

2.2 Justierung/Kalibrierung der Messgeräte

2.2.1 Photometrische Bestimmung (E 5-1)

Als Kalibrierfunktion wird die nach DIN 38402-51 ermittelte Funktion verwendet.

2.2.2 Maßanalytische Bestimmung nach Destillation (E 5-2)

Bei potentiometrischer Titration ist die pH-Elektrode arbeitstätig mit mindestens zwei Pufferlösungen einstellen.

3 Maßnahmen zur analytischen Qualitätskontrolle

3.1 Vorbereitende Maßnahmen

3.1.1 Ermittlung der Verfahrenskenngröße nach DIN 38402-51

Die Verfahrenskenngrößen werden für jeden verwendeten Messbereich nach DIN 38402-51 mindestens einmal pro Jahr und nach gravierenden Änderungen am Messplatz (z. B. Reparatur, Lampenwechsel im Photometer) bestimmt. Der Verfahrensvariationskoeffizient darf höchstens 3,33% betragen.

Eine Messbereichseinschränkung braucht nicht zu erfolgen, wenn der Korrelationskoeffizient der linearen Regression bei "Nichtlinearität" größer als 0,999 ist.

Auf die Prüfung der Varianzhomogenität kann verzichtet werden.

3.1.2 Ermittlung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze

Die Ermittlung der entsprechenden Kenndaten erfolgt wie in der DIN 32645 angegeben. Hierbei sind die dort vorgeschlagenen Standardbedingungen (Signifikanzniveau $\alpha = 0,01$; $k = 3$ entsprechend einer relativen Ergebnisunsicherheit von 33,3%) zugrunde zu legen. Die Ermittlung der Kenndaten anhand der in der o.a. Norm angegebenen Schnellschätzungen ist zulässig.

3.2 Routinemaßnahmen

3.2.1 Photometrische Bestimmung (E 5-1)

- **Mittelwertkontrollkarte für den Standard in der Mitte des jeweiligen Arbeitsbereichs:**

Der für die jeweilige Kontrollkarte verwendete Standard muss aus einer separat angesetzten Stammlösung hergestellt werden. Es darf nicht dieselbe Stammlösung verwendet werden, die zum Ansetzen der Kalibrierstandards diente.

Qualitätsziel: Die Kontrollgrenzen dürfen maximal 10% vom Sollwert abweichen.

Außer-Kontroll-Situationen: analog allgemeinem Teil

- **Blindwertkontrollkarte**

Qualitätsziel: obere Ausschlussgrenze kleiner 10 % der Extinktion des Standards an der unteren Grenze des Arbeitsbereichs und kleiner als die Bestimmungsgrenze (nach DIN 32645 ermittelt).

Außer-Kontroll-Situationen: analog allgemeinem Teil

3.2.2 Maßanalytische Bestimmung nach Destillation (E 5-2)

- **Mittelwertkontrollkarte für den Standard in der Mitte des jeweiligen Arbeitsbereichs:**

Qualitätsziel: Die Kontrollgrenzen dürfen maximal 10% vom Sollwert abweichen.

Außer-Kontroll-Situationen: analog allgemeinem Teil

- **Blindwertkontrolle**

Der Blindwert muss kleiner als die Bestimmungsgrenze sein. Er wird in die Berechnung mit einbezogen.

Literatur

- [1] DIN 38406-5: Bestimmung des Ammonium-Ions (E 5)
1983-10
- [2] DIN 38402-51: Kalibrierung von Analysenverfahren, Auswertung von Analyseergebnissen und lineare Kalibrierfunktionen für die Bestimmung von Verfahrenskenngrößen (A 51)
1986-05
- [3] DIN 32645: Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze. Ermittlung unter Wiederholbedingungen. Begriffe, Verfahren, Auswertung
1994-05

NM 2 Analytische Qualitätssicherungsmaßnahmen (AQS) für die Bestimmung von Nitrit nach DIN EN 26777-10: 1993 (D 10)

1 Angaben zur Probenahme und Konservierung

Ist eine Bestimmung vor Ort nicht möglich, so ist die Probe gekühlt und im Dunkeln (z. B. in einer Kühlbox) zu transportieren und aufzubewahren.

2 Angaben zur Analytik

Die Bestimmung sollte nach Möglichkeit vor Ort erfolgen.

2.1 Messbedingungen

Es ist zu dokumentieren, ob und in welcher Weise etwa vorhandene ungelöste Stoffe aus der Probe entfernt worden sind.

Bei stark alkalischen Proben ist sicherzustellen, dass der pH-Wert nach Zugabe des Farbreagenz bei $1,9 \pm 0,1$ liegt. Andernfalls ist vor dem Anfärben mehr Phosphorsäure zuzugeben (siehe Abschnitt 7.2 und 9 der Norm). Dies ist mit dem Ergebnis zu dokumentieren.

Wenn die Färbung der Probe die Messung der Extinktion stören könnte, wird zusätzlich eine Messung der Probe mit allen Reagenzien außer den farbstoffbildenden Komponenten durchgeführt und diese Extinktion von dem eigentlichen Messwert der Probe abgezogen. Die Kompensation der probenspezifischen Eigenfärbung ist mit dem Ergebnis zu dokumentieren.

2.2 Justierung der Messgeräte

Als Kalibrierfunktion wird die nach DIN 38402-51 ermittelte Funktion verwendet.

3 Maßnahmen zur analytischen Qualitätskontrolle

3.1 Vorbereitende Maßnahmen

3.1.1 Ermittlung der Verfahrenskenngröße nach DIN 38402-51

Die Verfahrenskenngrößen werden für jeden verwendeten Messbereich nach DIN 38402-51 mindestens einmal pro Jahr und nach gravierenden Änderungen am Messplatz (z. B. Reparatur, Lampenwechsel im Photometer) bestimmt. Der Verfahrensvariationskoeffizient darf höchstens 3,33% betragen.

Eine Messbereichseinschränkung braucht nicht zu erfolgen, wenn der Korrelationskoeffizient der linearen Regression bei „Nichtlinearität“ größer als 0,999 ist.

Auf die Prüfung der Varianzhomogenität kann verzichtet werden.

3.1.2 Ermittlung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze

Die Ermittlung der entsprechenden Kenndaten erfolgt wie in der DIN 32645 angegeben. Hierbei sind die dort vorgeschlagenen Standardbedingungen (Signifikanzniveau $\alpha = 0,01$; $k = 3$ entsprechend einer relativen Ergebnisunsicherheit von 33,3%) zugrunde zu legen. Die Ermittlung der Kenndaten anhand der in der o.a. Norm angegebenen Schnellschätzungen ist zulässig.

3.2 Routinemaßnahmen

- **Mittelwertkontrollkarte für den Standard in der Mitte des jeweiligen Arbeitsbereichs:**

Der für die jeweilige Kontrollkarte verwendete Standard muss aus einer separat angesetzten Stammlösung hergestellt werden. Es darf nicht dieselbe Stammlösung verwendet werden, die zum Ansetzen der Kalibrierstandards diente.

Qualitätsziel: Die Kontrollgrenzen dürfen maximal 5% vom Sollwert abweichen.

Außer-Kontroll-Situationen: analog allgemeinem Teil

- **Blindwertkontrollkarte**

Qualitätsziel: obere Kontrollgrenze kleiner 10% der Extinktion des Standards an der unteren Grenze des Arbeitsbereichs und kleiner als die Bestimmungsgrenze (nach DIN 32645 ermittelt).

Außer-Kontroll-Situationen: analog allgemeinem Teil

Literatur

- | | | |
|-----|--------------------------|---|
| [1] | DIN EN 26777:
1993-04 | Bestimmung von Nitrit (D 10) |
| [2] | DIN 38402-51:
1986-05 | Kalibrierung von Analyseverfahren, Auswertung von Analyseergebnissen und lineare Kalibrierfunktionen für die Bestimmung von Verfahrenskenngrößen (A 51) |
| [3] | DIN 32645:
1994-05 | Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze. Ermittlung unter Wiederholbedingungen. Begriffe, Verfahren, Auswertung |

NM 3 Analytische Qualitätssicherungsmaßnahmen (AQS) für die Bestimmung des leicht freisetzbaren Cyanids durch Abtrennung des Cyanwasserstoffes und nachfolgender photometrischer Bestimmung mittels Barbitursäure-Pyridin nach DIN 38405-13-2-3: 1981 (D 13)

1 Angaben zur Probenahme

Die Konservierung erfolgt mit Natriumhydroxid-, Zinn(II)-Chlorid- und Zinksulfat-Lösung. In der Praxis hat es sich als vorteilhaft herausgestellt, zuerst den pH-Wert mit Natronlauge auf 12 einzustellen und dann die Stabilisierungsreagenzien zuzugeben. Nach Zugabe aller Chemikalien ist der pH-Wert nochmals zu kontrollieren und gegebenenfalls auf 9,5 einzustellen, um sicherzustellen, dass das Cyanid dissoziiert vorliegt. Das Volumen der eingesetzten Natriumhydroxid-Lösung ist zu dokumentieren, damit es zur Bildung des Divisors „e“ bei der Auswertung (DIN 38405-13-2-3, Absatz 2.2.2.2.3) berücksichtigt werden kann.

Die in der DIN angegebenen Chloroform-Phenolphthalein- und Cadmiumsulfat-Lösungen werden nicht eingesetzt, um Kontaminationen einzuschränken und die Umweltgefährdung zu minimieren.

Die Proben sind bis zur Bestimmung gekühlt bei 2 – 5 °C und im Dunkeln maximal 3 Tage aufzubewahren. Die Abfüllung der Probe erfolgt luftblasenfrei in geeigneten Kunststoff- (z. B. PE) oder Glas-Flaschen.

2 Angaben zur Analytik

2.1 Messbedingungen

2.1.1 Abtrennen des Cyanwasserstoffs

Es ist durch Luftdurchflussmessung sicherzustellen, dass der zur Freisetzung und Abtrennung des Cyanwasserstoffs benötigte Luftdurchsatz zunächst 30 – 60 l/h beträgt.

Dass nach Zugabe von Salzsäure oder Natriumhydroxid-Lösung der pH-Wert $3,9 \pm 0,1$ beträgt, ist methodisch gegeben, wenn der pH-Wert der Probe vorschriftsgemäß auf $9,5 \pm 0,1$ eingestellt ist und Pufferlösung verwendet wird. Dies wurde experimentell bestätigt.

Es ist durch Luftdurchflussmessung sicherzustellen, dass nach Zugabe der Chemikalien zur Abtrennung des leicht freisetzbaren Cyanids der Luftdurchsatz 60 l/h beträgt. Dazu ist der Luftdurchfluss in regelmäßigen Zeitabständen abhängig vom Probendurchsatz zu überprüfen und zu dokumentieren.

Hinweis: Je besser die Verwirbelung im Reaktionsgefäß ist (sichtbar an der guten Verteilung des Zinkpulvers), desto höhere Wiederfindungsraten lassen sich erzielen.

Das Prüfen auf Stoffe, die gemäß DIN die Bestimmung stören, kann eingegrenzt werden, wenn die branchenspezifische Herkunft der Proben bekannt ist.

Verdünnungsschritte sind zu dokumentieren.

2.1.2 Photometrische Bestimmung mittels Barbitursäure-Pyridin

Hinweis: Experimentell konnte gezeigt werden, dass 25 Minuten nach Zugabe der Barbitursäure-Pyridin-Lösung eine Zersetzung stattfindet. Deshalb wird empfohlen, die betreffenden Messungen bereits nach 20 Minuten abzuschließen.

Wenn die Absorptionlösung getrübt ist und/oder Störstoffe (gemäß DIN 38405-13-2-3) festgestellt wurden, ist das Bestimmungsverfahren nicht anwendbar. Dies ist dann zu dokumentieren.

2.2 Justierung/Kalibrierung der Messgeräte

Als Kalibrierfunktion wird die nach DIN 38402-51 ermittelte Funktion (Abschnitt 3.1.1) verwendet.

3 Maßnahmen zur analytischen Qualitätskontrolle

3.1 Vorbereitende Maßnahmen

3.1.1 Ermittlung der Verfahrenskenngrößen nach DIN 38402-51

Die Verfahrenskenngrößen des photometrischen Verfahrens werden für jeden verwendeten Messbereich nach DIN 38402-51 mindestens einmal pro Jahr und nach gravierenden Änderungen am Messplatz (z. B. Reparatur, Lampenwechsel im Photometer) bestimmt.

Der Verfahrensvariationskoeffizient darf höchstens 3,33% betragen.

Eine Messbereichseinschränkung braucht nicht zu erfolgen, wenn der Korrelationskoeffizient der linearen Regression bei „Nichtlinearität“ größer als 0,999 ist.

Auf die Prüfung der Varianzhomogenität kann verzichtet werden.

3.1.2 Ermittlung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze

Mindestens einmal jährlich oder nach gravierenden Änderungen am Messplatz erfolgt die Ermittlung von Nachweis- und Bestimmungsgrenze gemäß DIN 32645 nach der Leerwertmethode über das Gesamtverfahren. Hierbei sind die dort vorgeschlagenen Standardbedingungen (Signifikanzniveau $\alpha = 0,01$; $k = 3$ entsprechend einer relativen Ergebnisunsicherheit von 33,3 %) zugrunde zu legen. Die Ermittlung der Kenndaten der in der o.a. Norm angegebenen Schnellschätzungen sind zulässig. Zur Eingrenzung des Arbeitsaufwandes kann hier mit nur 5 Standardproben und 5 Blindwerten bzw. mit den Ergebnissen für die Blindwertkontrollkarte über das Gesamtverfahren (siehe Abschnitt 3.2.2) gearbeitet werden.

3.2 Routinemaßnahmen

3.2.1 Photometrische Bestimmung

- **Mittelwertkontrollkarte für den Standard in der Mitte des jeweiligen Arbeitsbereichs:**

Der für die jeweilige Kontrollkarte verwendete Standard muss aus einer separat angesetzten Stammlösung hergestellt werden. Es darf nicht dieselbe Stammlösung verwendet werden, die zum Ansetzen der Kalibrierstandards diente.

Qualitätsziel: Kontrollgrenzen dürfen maximal 10% vom Mittelwert abweichen.

Außer-Kontroll-Situationen: analog allgemeinem Teil

- **Blindwertkontrollkarte**

Qualitätsziel: obere Ausschlussgrenze kleiner 10% der Extinktion des Standards an der unteren Grenze des Arbeitsbereichs.

Außer-Kontroll-Situationen: analog allgemeinem Teil

3.2.2 Gesamtverfahren

- **Wiederfindungskontrollkarte für den Standard in der Mitte des jeweiligen Arbeitsbereichs**

Qualitätsziel: eine Wiederfindungsrate von $95 \pm 10\%$ muss eingehalten werden.

- **Blindwertkontrollkarte**

Qualitätsziel: obere Ausschlussgrenze kleiner 30% der Bestimmungsgrenze über das Gesamtverfahren (nach DIN 32645 ermittelt, siehe Abschnitt 3.1.2).

Außer-Kontroll-Situationen: analog allgemeinem Teil.

Literatur

- | | | |
|-----|--------------------------|--|
| [1] | DIN 38405-13:
1981-02 | Bestimmung von Cyaniden (D 13) |
| [2] | DIN 38402-51:
1986-05 | Kalibrierung von Analysenverfahren, Auswertung von Analyseergebnissen und lineare Kalibrierfunktionen für die Bestimmung von Verfahrenskenngrößen (A 51) |
| [3] | DIN 32645:
1994-05 | Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze. Ermittlung unter Wiederholbedingungen. Begriffe, Verfahren, Auswertung |

NM 4 Analytische Qualitätssicherungsmaßnahmen (AQS) für die photometrische Bestimmung von Phosphorverbindungen mittels Ammoniummolybdat nach DIN EN 1189-11: 1996 (D 11);

- ortho-Phosphat nach Abschnitt 3**
 - hydrolysierbares Phosphat und Orthophosphat nach Abschnitt 5**
 - Gesamtphosphor nach Aufschluß mit Kaliumperoxodisulfat nach Abschnitt 6**
-

1 Angaben zur Probenahme und Konservierung

Die Probe ist gekühlt und im Dunkeln (z. B. in einer Kühlbox) zu transportieren und aufzubewahren.

2 Angaben zur Analytik

2.1 Meßbedingungen

Um Kontaminationen bei der Phosphat-Bestimmung zu vermeiden, ist es unumgänglich, alle dabei verwendeten Gefäße mit Säure vorzureinigen und mit bidestilliertem Wasser nachzuspülen.

2.1.1 Orthophosphat

Liegt der pH-Wert des Filtrats nicht zwischen 3 und 10, wird er in den vorgeschriebenen Soll-Bereich eingestellt.

Wenn die Färbung der Probe die Messung der Extinktion stören könnte, wird zusätzlich eine Messung der Probe mit allen Reagenzien außer dem Farbreagenz durchgeführt und diese Extinktion von dem eigentlichen Messwert der Probe abgezogen. Die Kompensation der probenspezifischen Eigenfärbung ist mit dem Ergebnis zu dokumentieren.

2.1.2 Hydrolysierbares und Orthophosphat

Wenn die Färbung der Probe die Messung der Extinktion stören könnte, wird zusätzlich eine Messung der Probe mit allen Reagenzien außer dem Farbreagenz durchgeführt und diese Extinktion von dem eigentlichen Messwert der Probe abgezogen. Die Kompensation der probenspezifischen Eigenfärbung ist mit dem Ergebnis zu dokumentieren.

2.1.3 Gesamtphosphor

Die Probe ist nach DIN 38402-30 zu homogenisieren.

In Gegenwart eines größeren Gehaltes an organischen Stoffen und/oder organisch gebundenem Phosphor ist mit eingeschränkter Vollständigkeit des Aufschlusses zu rechnen.

2.1.4 Photometrische Bestimmung

Die photometrische Bestimmung ist frühestens nach 20 Minuten durchzuführen.

2.2 Justierung/Kalibrierung der Messgeräte

Als Kalibrierfunktion wird die für das jeweilige Verfahren nach DIN 38402-51 ermittelte Funktion verwendet.

3 Maßnahmen zur analytischen Qualitätskontrolle

3.1 Vorbereitende Maßnahmen

3.1.1 Ermittlung der Verfahrenskenngröße nach DIN 38402-51

Die Verfahrenskenngrößen werden für jeden verwendeten Messbereich nach DIN 38402-51 mindestens einmal pro Jahr und nach gravierenden Änderungen am Messplatz (z. B. Reparatur, Lampenwechsel im Photometer) bestimmt. Der Verfahrensvariationskoeffizient darf höchstens 3,33% betragen.

Eine Messbereichseinschränkung braucht nicht zu erfolgen, wenn der Korrelationskoeffizient der linearen Regression bei „Nichtlinearität“ größer als 0,999 ist.

Auf die Prüfung der Varianzhomogenität kann verzichtet werden.

3.1.2 Ermittlung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze

Die Ermittlung der entsprechenden Kenndaten erfolgt wie in der DIN 32645 angegeben. Hierbei sind die dort vorgeschlagenen Standardbedingungen (Signifikanzniveau $\alpha = 0,01$; $k = 3$ entsprechend einer relativen Ergebnisunsicherheit von 33,3%) zugrunde zu legen. Die Ermittlung der Kenndaten anhand der in der o.a. Norm angegebenen Schnellschätzungen ist zulässig.

3.2 Routinemaßnahmen

Für jedes der drei verwendeten Verfahren werden die folgenden Kontrollkarten geführt:

- **Mittelwertkontrollkarte für den Standard in der Mitte des jeweiligen Arbeitsbereichs:**

Für Orthophosphat und Summe aus Orthophosphat und hydrolysierbarem Phosphat wird Kaliumdihydrogenphosphat als Kontrollsubstanz verwendet. Der für die jeweilige Kontrollkarte verwendete Standard muß aus einer separat angesetzten Stammlösung hergestellt werden. Es darf nicht dieselbe Stammlösung verwendet werden, die zum Ansetzen der Kalibrierstandards diente.

Für die Bestimmung von Gesamtphosphor nach Aufschluss kann auch β -Glycerophosphat-Dinatriumsalz-Pentahydrat verwendet werden.

Qualitätsziel: die Kontrollgrenzen dürfen maximal 5% vom Sollwert abweichen.

Außer-Kontroll-Situationen: analog allgemeinem Teil.

- **Blindwertkontrollkarte**

Qualitätsziel: obere Ausschlussgrenze kleiner als 10% der Extinktion des Standards an der unteren Grenze des Arbeitsbereichs und kleiner als die Bestimmungsgrenze (nach DIN 32645 ermittelt).

Außer-Kontroll-Situationen: analog allgemeinem Teil.

Literatur

- | | | |
|-----|--------------------------|--|
| [1] | DIN EN 1189:
1996-12 | Bestimmung von Phosphor, photometrisches Verfahren mittels Ammoniummolybdat (D 11) |
| [2] | DIN 38402-30:
1998-07 | Vorbehandlung, Homogenisierung und Teilung heterogener Wasserproben (A 30) |
| [3] | DIN 38402-51:
1986-05 | Kalibrierung von Analysenverfahren, Auswertung von Analyseergebnissen und lineare Kalibrierfunktionen für die Bestimmung von Verfahrenskenngrößen (A 51) |
| [4] | DIN 32645:
1994-05 | Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze. Ermittlung unter Wiederholbedingungen. Begriffe, Verfahren, Auswertung |

NM 5.1 Analytische Qualitätssicherungsmaßnahmen (AQS) für die photometrische Bestimmung von Nitrat mit Natriumsalizylat nach DIN 38 405-29: 1994 (D 29)

1 Angaben zur Probenahme

Es können auch PP/PE-Flaschen verwendet werden.

Die Probe ist gekühlt und im Dunkeln (z.B. in einer Kühlbox) zu transportieren und aufzubewahren und spätestens nach 36 Stunden zu untersuchen. Kann die Probe innerhalb dieses Zeitraumes nicht untersucht werden, muss sie sofort eingefroren und/oder mit NaOH auf pH > 10 eingestellt werden.

2 Angaben zur Analytik

2.1 Messbedingungen

Die Methode ist in der Regel auf Oberflächenwasser und unbehandeltes Abwasser anwendbar.

Es ist zu dokumentieren, ob und in welcher Weise etwa vorhandene ungelöste Stoffe aus der Probe entfernt worden sind.

Die Zugabe von Natriumazid kann Nitrat-Minderbefunde bewirken. Deshalb sollte es nicht zugegeben werden. Bei Nitrit-Gehalten über 2 mg/l soll eine andere Bestimmungsmethode angewandt werden.

Das Eindampfen nach Abschnitt 6.3.2 der Norm kann auch mit anderen Temperiereinrichtungen, z. B. Trockenschrank durchgeführt werden.

Zur Komplexierung der störenden Ca- und Mg-Ionen kann auch Kalium-Natrium-tartrat verwendet werden (60g K-Na-tartrat und 400g NaOH mit Wasser auf 1000 ml auffüllen).

Da es sich als schwierig erwiesen hat, die angefärbte Lösung (= 22 ml) nach Abschnitt 6.3.2 der Norm quantitativ in ein 25 ml Messkolben zu überführen, ist es zulässig, die Extinktion direkt aus der angefärbten Lösung zu bestimmen, wenn sichergestellt ist, dass die Zugabe der Reagenzien mit ausreichender Genauigkeit und Reproduzierbarkeit erfolgt. Dies ist in regelmäßigen Abständen zu überprüfen.

Es ist darauf zu achten, dass die Probe nach dem Anfärben klar ist und die gleiche Farbe wie die Standards hat. Wenn die Färbung der Probe die Messung der Extinktion stören könnte, wird zusätzlich eine Messung der Probe mit allen Reagenzien außer dem Farbreagenz durchgeführt und diese Extinktion von dem eigentlichen Messwert der Probe abgezogen. Die Kompensation der probenspezifischen Eigenfärbung ist mit dem Ergebnis zu dokumentieren.

Die angefärbten Lösungen der Proben sowie des Blindwertes und der Kontroll- und Kalibrierstandards müssen vor der Messung gleiche Temperatur haben (auch andere Temperaturen als die in Abschnitt 6.3.2 der Norm genannten 25 °C sind zulässig).

Die Küvettenlänge ist dem gewünschten Konzentrationsbereich anzupassen.

Die Nitrat-Stammlösung ist maximal 6 Monate haltbar.

2.2 Justierung/Kalibrierung der Messgeräte

Als Kalibrierfunktion wird die nach DIN 38402-51 ermittelte Funktion verwendet.

3 Maßnahmen zur Analytischen Qualitätskontrolle

3.1 Vorbereitende Maßnahmen

3.1.1 Ermittlung der Verfahrenskenngröße nach DIN 38402-51

Die Verfahrenskenngrößen werden für jeden verwendeten Messbereich nach DIN 38402-51 mindestens einmal pro Jahr und nach gravierenden Änderungen am Messplatz (z. B. Reparatur, Lampenwechsel im Photometer) bestimmt. Der Verfahrensvariationskoeffizient darf höchstens 3,33% betragen.

Eine Messbereichseinschränkung braucht nicht zu erfolgen, wenn der Korrelationskoeffizient der linearen Regression bei „Nichtlinearität“ größer als 0,999 ist.

Auf die Prüfung der Varianzhomogenität kann verzichtet werden.

3.1.2 Ermittlung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze

Die Ermittlung der entsprechenden Kenndaten erfolgt wie in der DIN 32645 angegeben. Hierbei sind die dort vorgeschlagenen Standardbedingungen (Signifikanzniveau $\alpha = 0,01$; $k = 3$ entsprechend einer relativen Ergebnisunsicherheit von 33,3%) zugrunde zu legen. Die Ermittlung der Kenndaten anhand der in der o.a. Norm angegebenen Schnellschätzungen ist zulässig.

3.2 Routinemaßnahmen

- **Mittelwertkontrollkarte für den Standard in der Mitte des jeweiligen Arbeitsbereichs:**

Der für die jeweilige Kontrollkarte verwendete Standard muss aus einer separat angesetzten Stammlösung hergestellt werden. Es darf nicht dieselbe Stammlösung verwendet werden, die zum Ansetzen der Kalibrierstandards diente.

Qualitätsziel: die Kontrollgrenzen dürfen maximal 10% vom Sollwert abweichen.

Außer-Kontroll-Situationen: analog allgemeinem Teil.

- **Blindwertkontrollkarte**

Qualitätsziel: Ausschlussgrenzen kleiner 10 % der Extinktion des Standards an der unteren Grenze des Arbeitsbereichs und kleiner als die Bestimmungsgrenze (nach DIN 32645 ermittelt)

Außer-Kontroll-Situationen: analog allgemeinem Teil.

Literatur

- [1] DIN 38405-29: Photometrische Bestimmung von Nitrat mit Sulfosalizylsäure (D 29) 1994-11
- [2] DIN 38402-51: Kalibrierung von Analysenverfahren, Auswertung von Analyseergebnissen und lineare Kalibrierfunktionen für die Bestimmung von Verfahrenskenngrößen (A 51) 1986-05
- [3] DIN 32645: Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze. Ermittlung unter Wiederholbedingungen. Begriffe, Verfahren, Auswertung 1994-05

NM 5.2 Analytische Qualitätssicherungsmaßnahmen (AQS) für die photometrische Bestimmung von Nitrat mittels 2,6-Dimethylphenol nach DIN 38405-9-2: 1979 (D 9-2)

1 Angaben zur Probenahme

Die Probe ist gekühlt und im Dunkeln (z. B. in einer Kühlbox) zu transportieren und aufzubewahren.

2 Angaben zur Analytik

2.1 Messbedingungen

Es ist zu dokumentieren, ob und in welcher Weise etwa vorhandene ungelöste Stoffe aus der Probe entfernt worden sind.

Die Chloridkonzentration ist zu dokumentieren. Wird Amidosulfonsäure zugegeben, so ist die Menge zu vermerken.

Wenn die Färbung der Probe die Messung der Extinktion stören könnte, wird zusätzlich eine Messung der Probe mit allen Reagenzien außer dem Farbreagenz durchgeführt und diese Extinktion von dem eigentlichen Messwert der Probe abgezogen. Die Kompensation der probenspezifischen Eigenfärbung ist mit dem Ergebnis zu dokumentieren.

Es empfiehlt sich, die angefärbte Probe sorgfältig zu durchmischen und zur Photometrie keine Durchflusszelle zu verwenden.

2.2 Justierung/Kalibrierung der Messgeräte

Als Kalibrierfunktion wird die nach DIN 38402-51 ermittelte Funktion verwendet.

3 Maßnahmen zur Analytischen Qualitätskontrolle

3.1 Vorbereitende Maßnahmen

3.1.1 Ermittlung der Verfahrenskenngröße nach DIN 38402-51

Die Verfahrenskenngrößen werden für jeden verwendeten Messbereich nach DIN 38402-51 mindestens einmal pro Jahr und nach gravierenden Änderungen am Messplatz (z. B. Reparatur, Lampenwechsel im Photometer) bestimmt. Der Verfahrensvariationskoeffizient darf höchstens 3,33% betragen.

Eine Messbereichseinschränkung braucht nicht zu erfolgen, wenn der Korrelationskoeffizient der linearen Regression bei „Nichtlinearität“ größer als 0,999 ist.

Auf die Prüfung der Varianzhomogenität kann verzichtet werden.

3.1.2 Ermittlung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze

Die Ermittlung der entsprechenden Kenndaten erfolgt wie in der DIN 32645 angegeben. Hierbei sind die dort vorgeschlagenen Standardbedingungen (Signifikanzniveau $\alpha = 0,01$; $k = 3$ entsprechend einer relativen Ergebnisunsicherheit von 33,3%) zugrunde zu legen. Die Ermittlung der Kenndaten anhand der in der o.a. Norm angegebenen Schnellschätzungen ist zulässig.

3.2 Routinemaßnahmen

- **Mittelwertkontrollkarte für den Standard in der Mitte des jeweiligen Arbeitsbereichs:**

Der für die jeweilige Kontrollkarte verwendete Standard muss aus einer separat angesetzten Stammlösung hergestellt werden. Es darf nicht dieselbe Stammlösung verwendet werden, die zum Ansetzen der Kalibrierstandards diente.

Qualitätsziel: die Kontrollgrenzen dürfen maximal 10% vom Sollwert abweichen.

Außer-Kontroll-Situationen: analog allgemeinem Teil.

- **Blindwertkontrollkarte**

Qualitätsziel: Ausschlussgrenzen kleiner 10 % der Extinktion des Standards an der unteren Grenze des Arbeitsbereichs und kleiner als die Bestimmungsgrenze (nach DIN 32645 ermittelt)

Außer-Kontroll-Situationen: analog allgemeinem Teil.

Literatur

- [1] DIN 38405-9-2: 1979-05 Photometrische Bestimmung des Nitrat-Ions (D 9-2)
- [2] DIN 38402-51: 1986-05 Kalibrierung von Analysenverfahren, Auswertung von Analyseergebnissen und lineare Kalibrierfunktionen für die Bestimmung von Verfahrenskenngrößen (A 51)
- [3] DIN 32645: 1994-05 Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze. Ermittlung unter Wiederholbedingungen. Begriffe, Verfahren, Auswertung

**NM 6 Analytische Qualitätssicherungsmaßnahmen (AQS)
für die Bestimmung von Sulfat, Chlorid und Nitrat,
Nitrit, Bromid und Fluorid in Wasser mit der
Ionenchromatographie nach/analog:
DIN EN ISO 10304-1-19: 1995 (D 19) und
DIN EN ISO 10304-2-20: 1996 (D 20)**

1 Angaben zur Probenahme und Konservierung

Die Proben werden für alle Parameter in PP/PE- oder Glasflaschen aufbewahrt und zur Konservierung gekühlt oder tiefgefroren gelagert und unmittelbar vor der Bestimmung membranfiltriert.

Falls es das chromatographische System zulässt, kann die Probe durch Zugabe von Natronlauge auf pH >10 für einen längeren Zeitraum unter Kühlung stabilisiert werden.

Besondere Maßnahmen sind nötig bei:

Parameter	Anwendung	Maßnahmen
Sulfat	Matrix mit Sulfid	separate Probe für Sulfat nehmen, Sulfid vollständig mit Zinkacetat fällen, dann membranfiltrieren
Nitrit	immer	sofort analysieren
Sulfat, Nitrit, Nitrat	hoher Chloridgehalt	Chlorid mit Kartuschen entfernen
Nitrat	immer	bei Kühlung spätestens nach 36 Stunden mit Analytik beginnen, ansonsten einfrieren

2 Angaben zur Analytik

2.1 Messbedingungen

Probenvorbereitung:

Die nach Abschnitt 7 der Norm konservierte und gegebenenfalls vorbehandelte Probe muss vor der analytischen Bestimmung auf eine Temperatur von 20°C gebracht werden. Vor der Injektion in das Gerät muss die Probe membranfiltriert werden. Zum Schutz der Trennsäule ist eine Filtration über eine unpolare Phase (z. B. Kartusche mit Polyvinylpyrrolidon-Phase oder RP C18 - Kartusche) zur Vermeidung von Säulenbelastungen, etwa durch mittel- bis unpolare Stoffe, empfehlenswert. Die Kartuschen sind nach Angaben des Herstellers vor Gebrauch zu konditionieren.

Zur Herstellung der Eluenten sind die Herstellerangaben zu beachten. Bei Systemen mit Supressor müssen Carbonat/Bicarbonat-Eluenten mindestens alle 2 Tage frisch angesetzt werden. Die Hintergrundleitfähigkeit wird sonst zu hoch und die Retentionszeiten verschieben sich.

Chromatographische Störungen:

Kontaminationsquellen sind Laborluft, Laborglasgerätschaften, Filter, Kartuschen, Hautkontakt und das Verdünnungswasser.

Die Qualitätsanforderungen an das Trennsystem (siehe jeweils DIN EN ISO 10304-1 und DIN EN ISO 10304-2 Abschnitt 6) müssen für alle zu bestimmenden Ionen erfüllt werden.

Querempfindlichkeiten der Anionen zueinander treten bei extremen Unterschieden in den Massenkonzentrationen auf. Diese sind in der DIN EN ISO 10304-1 und DIN EN ISO 10304-2 jeweils in Abschnitt 3 beschrieben.

Die Quantifizierung von Fluorid ist auf Grund der möglichen Störung durch kurzkettige organische Säuren problematisch. Die Überprüfung durch andere Verfahren wird empfohlen.

Trennsäulen

Wird das Gerät länger nicht benötigt, so sollte die Säule ausgebaut und nach Herstellerangaben konserviert, das System mit Wasser gespült werden.

Säulen sollten direkt nach Erhalt auf ihre Trenneigenschaften geprüft werden. Die Auflösung der beiden am schwierigsten zu trennenden Ionen z. B. Nitrat/Bromid ist ein gutes Prüfkriterium.

2.2 Justierung/Kalibrierung der Messgeräte

Die Auswertefunktion wird durch mindestens 3-Punkt-Kalibrierung ermittelt. Bei der Leitfähigkeitsdetektion ist zu prüfen, ob eine quadratische Funktion zu Grunde gelegt werden muss.

Die Kalibrierung ist arbeitstäglich vor Beginn der Messung der Serie mit mindestens einem Standard zu überprüfen. Ist der Standard nach der Mittelwertkontrollkarte (siehe Abschnitt 3.2) außer Kontrolle, so ist neu zu kalibrieren.

3 Maßnahmen zur Analytischen Qualitätskontrolle

3.1 Vorbereitende Maßnahmen

3.1.1 Ermittlung der Verfahrenskenngröße nach DIN 38402-51

Für jeden Parameter und verwendeten Arbeitsbereich sind die Verfahrenskenngrößen nach DIN 38402-51 mindestens einmal pro Jahr und nach gravierenden Änderungen am Messplatz (z. B. Reparatur, neuer Säulentyp) zu bestimmen. Es ist ausreichend, diese Messungen ohne die Probenvorbereitungsschritte durchzuführen.

Der Verfahrensvariationskoeffizient darf höchstens 3,33% betragen.

Für die UV-Detektion braucht eine Messbereichseinschränkung nicht zu erfolgen, wenn der Korrelationskoeffizient der linearen Regression bei „Nichtlinearität“ größer als 0,999 ist.

Bei der Leitfähigkeitsdetektion wird gegebenenfalls mit der quadratischen Funktion gerechnet.

Auf die Prüfung der Varianzhomogenität kann verzichtet werden.

3.1.2 Ermittlung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze

Die Ermittlung der entsprechenden Kenndaten erfolgt wie in der DIN 32645 angegeben. Hierbei sind die dort vorgeschlagenen Standardbedingungen (Signifikanzniveau $\alpha = 0,01$; $k = 3$ entsprechend einer relativen Ergebnisunsicherheit von 33,3%) zugrunde zu legen. Es sollte die Kalibriergeradenmethode angewendet werden. Die Ermittlung der Kenndaten anhand der in der o.a. Norm angegebenen Schnellschätzungen ist zulässig.

3.2 Routine-Maßnahmen

- **Mittelwertkontrollkarten für Standards in der Mitte des jeweiligen Arbeitsbereiches:**

Für alle zu bestimmenden Ionen werden die Mittelwertkontrollkarten mit einem unabhängig von der Kalibration angesetztem Standard in der Mitte des Arbeitsbereichs geführt (siehe Abschnitt 2.3).

Bei Autosamplerbetrieb ist es ratsam, in der Mitte und am Ende der Serie einen Kontrollstandard zu messen.

Das Verfahren wird in regelmäßigen Abständen durch die Messung von Standards über alle Verfahrensschritte überprüft.

Qualitätsziel: Die Kontrollgrenzen dürfen maximal 10% vom Sollwert abweichen.

Außer-Kontroll-Situationen: analog allgemeinem Teil.

- **Blindwertkontrolle:**

Arbeitstäglich ist ein Blindwertlauf durchzuführen (Methodenblindwert).

Das Verfahren wird in regelmäßigen Abständen durch die Messung von Blindwerten über alle Verfahrensschritte überprüft.

Qualitätsziel: Die Flächen bei den Retentionszeiten der zu bestimmenden Ionen dürfen maximal 10% der Flächen der Konzentrationen an den jeweiligen unteren Enden der Arbeitsbereiche sein.

- **Mittelwertspannweitenkontrollkarten:**

Bei Verdacht auf Drift während der Messung einer Serie sind mit den Standards Mittelwert-Spannweitenkontrollkarten zu führen.

Literatur

- [1] EN ISO 10 304-1: Bestimmung der gelösten Anionen, Fluorid, Chlorid, Nitrit, ortho-Phosphat, Bromid, Nitrat und Sulfat mittels Ionenchromatographie Teil 1, Verfahren für gering belastete Wässer (D 19)
1995-04
- [2] EN ISO 10 304-2: Bestimmung der gelösten Anionen mittels Ionenchromatographie Teil 2, Bestimmung von Bromid, Chlorid, Nitrit, ortho-Phosphat und Sulfat in Abwasser (D 20)
1996-11
- [3] DIN 38402-51: Kalibrierung von Analysenverfahren, Auswertung von Analyseergebnissen und lineare Kalibrierfunktionen für die Bestimmung von Verfahrenskenngrößen (A 51)
1986-05
- [4] DIN 32645: Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze. Ermittlung unter Wiederholbedingungen. Begriffe, Verfahren, Auswertung
1994-05

OE 1 Analytische Qualitätssicherungsmaßnahmen (AQS) für die Bestimmung von Trichlormethan, 1,1,1-Trichlorethan, Tri- und Tetrachlorethen nach DIN EN ISO 10301: 1997, Extraktionsmethode nach Abschnitt 2 (F 4-1)

**(Anwendbarkeit auf weitere leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe
ist grundsätzlich möglich)**

1 Angaben zur Probenahme

1.1 Probenahme

Die Probe sollte als Stichprobe entnommen werden. Andere Probenahmetechniken, z. B. Entnahme von Mischproben führen zu Minderbefunden.

Zur Vermeidung von Ausgasungen sind keine Probenahmegeräte zu verwenden, bei denen ein Unterdruck entsteht (z. B. Saugpumpe). Als Probenflaschen sind (Braun-)Glasflaschen einzusetzen. Diese sind grundsätzlich vollständig luftblasenfrei zu füllen. Dabei sollte zur Vermeidung von Turbulenzen und dadurch möglicher Ausgasungen die Probenflüssigkeit laminar einfließen.

Rühren, Schütteln, Umfüllen und Teilen von Proben ist wegen der damit verbundenen Ausgasungsgefahr nicht zulässig.

1.2 Transport und Lagerung

Die Proben sind bis zur Extraktion auf 2°C – 5°C zu kühlen und dunkel aufzubewahren.

Transport und Lagerung sollten getrennt von halogenierten Lösungsmitteln erfolgen.

Die Proben sollen innerhalb von 48 Stunden nach Probenahmen extrahiert werden. Die Extrakte sind gekühlt/tiefgekühlt über einen längeren Zeitraum haltbar.

2 Analytische Voraussetzungen und Überprüfungen

2.1 Räumliche und organisatorische Voraussetzungen

Für eine störungsfreie Bestimmung der leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffe (LHKW) ist eine räumliche Trennung der Probenvorbereitung, d. h. der Extraktion, von anderen Arbeitsplätzen des Labors, an denen ständig oder auch nur gelegentlich mit halogenhaltigen organischen Lösungsmitteln gearbeitet wird, notwendig.

Bei Laboratorien mit Lüftungsanlagen muss die Raumluftabsaugung wegen der Verschleppungsgefahr von störenden Verbindungen aus anderen Laborräumen von der Raumluftzuführung optimal getrennt sein.

Grundsätzlich sollte die Möglichkeit einer Kontamination durch Kleidung und Kosmetika bedacht werden.

2.2 Gaschromatographie-Geräte

2.2.1 Gerätevoraussetzungen

Die Geräteausstattung und Anzahl der Messplätze sollte so bemessen sein, dass kein ständiger Wechsel von Säulen und Detektoren notwendig wird.

Vor der Installation bzw. beim Betrieb von Gaschromatographen (GC) ist darauf zu achten, dass die Räumlichkeiten zur Durchführung von gaschromatographischen Analysenverfahren geeignet sind.

Eine Raumthermostatisierung ist empfehlenswert. Die Raumtemperatur sollte so niedrig gehalten werden, dass die für die Gaschromatographie erforderlichen niedrigen Starttemperaturen im Ofen des GC zuverlässig erreicht werden. Erfahrungsgemäß dürfen 28°C im Messraum nicht überschritten werden.

Die Temperatur des Einspritzblockes, Säulenofens und der Detektoren müssen reproduzierbar zu regeln sein.

2.3.2 Überprüfung des GC-Systems

Neben der gerätetypischen Kontrolle erfolgt die Überprüfung des GC-Systems über das Gesamtverfahren unter Einbeziehung des Extraktionsschrittes.

Als mögliche Ursachen für Störungen/Außerkontrollsituationen kommen u.a. in Betracht:

1. Gasversorgung:
Druck, Reinheit, Dichtigkeit, Zustand der Absorberpatronen.
2. Injektor:
Änderung der Splitless-Zeit, Septum, Glasinsert, Temperatur, Dichtigkeit, Memory-Effekte, Kondensation an kalten Stellen, Adsorption an aktiven Oberflächen.
3. Automatischer Probengeber/Handeinspritzung:
Dichtigkeit, Reproduzierbarkeit, Querkontamination, Zustand der Nadel.

4. GC-Trennsäule:
Verunreinigung, Bruch, Alterung.
5. Detektor:
Verunreinigung, Dichtigkeit, Temperatur, Grundstrom (dadurch Änderung der Responsefaktoren), Purgegasfluss.
6. Integrator/Rechner
Peakerkennung und -berechnung, Änderung der Steigungsempfindlichkeit.
7. Säulenofen:
Instabiles Temperaturprogramm, Außentemperatur.

Es wird empfohlen Prüfungen und Wartungen regelmäßig durchzuführen und in einem Gerätekontrollbuch zu dokumentieren.

2.3 Chemikalien

2.3.1 Allgemeines zur Aufbewahrung von Chemikalien und Standards

Die Aufbewahrung des Extraktionsmittels und des Lösungsvermittlers für die Standardsubstanzen sollte in einem ausschließlich hierfür vorgesehenen abgesaugten Chemikalienschrank erfolgen. Standardlösungen und extrahierte Proben werden in separaten exgeschützten Kühlschränken oder Gefriertruhen aufbewahrt.

2.3.2 Wasser für Blindwertmessungen und Verdünnungen

Der durch das bidestillierte Wasser geleitete Stickstoff sollte den Reinheitsgrad 4.6 aufweisen, damit das bidestillierte Wasser nicht mit Verunreinigungen aus dem Stickstoff kontaminiert wird.

2.3.3 Betriebsgase

Als Betriebsgase kommen u.a. in Frage:

- Stickstoff, hochrein (5.0)
- Argon-Methan-Gemisch, hochrein, mit den Volumenkonzentrationen 10 Vol.% Methan (3.5) und 90 Vol.% Argon (4.8).

Folgende Fremdanteile sollten bei dem Argon-Methan-Gemisch nicht überschritten werden (siehe Gütezertifikate der Hersteller):

$$N_2 = 20 \text{ vpm}; O_2 = 5 \text{ vpm}, H_2 = 5 \text{ vpm}; H_2O = 5 \text{ vpm}; KW = 10 \text{ vpm}; FCKW = 1 \text{ ppb}$$

Bei den o.g. Fremdanteilen treten in der Gaschromatographie keine Schwierigkeiten auf.

Die Betriebsgase müssen vor Eingang in die Gaschromatographen durch geeignete Sorptionsmaterialien (z. B. Molekularsiebpatronen) von Sauerstoff und Wasser gereinigt werden. Sind die Molekularsiebe erschöpft, wird dieses von in den Filtern befindlichen Indikatoren angezeigt. Die Lebensdauer eines Filters hängt von der Art der jeweils benutzten Gase ab und beträgt in der Regel mindestens zwei Jahre.

Um weitere Kontaminationen auszuschließen, sollen nur Kupfer- oder Edstahlleitungen zur Gasversorgung verwendet werden. Bei Benutzung von Kunststoffleitungen besteht die Gefahr, dass flüchtige Stoffe an das Gas abgegeben werden oder Fremdgase, z. B. Sauerstoff, eindiffundieren.

Die Leitungen sind zu verschrauben oder unter Schutz hart zu verlöten. Die Verschraubungen sind regelmäßig auf Dichtigkeit zu überprüfen. Flüssige Lecksuchsprays/-lösungen auf Seifenlösungsbasis können zu Kontaminationen des GC-/Gasversorgungssystems führen. Elektronische Lecksuchgeräte sind hier vorzuziehen.

2.3.4 Extraktionsmittel/Lösungsvermittler

Die bei der Analyse verwendeten Lösungsmittel müssen sehr strengen Reinheitskriterien genügen. Lösungsmittel mit der Bezeichnung „pro analyse“ genügen in den meisten Fällen dieser Anforderung nicht. Lösungsmittel sollten vor ihrem Einsatz mit Hilfe eines GC-Screening untersucht werden.

Liegen starke Verunreinigungen in dem Lösungsmittel vor, so muss dieses über ein geeignetes Rektifikationsverfahren gereinigt werden.

2.3.4.1 Vorschläge zur Behebung der Störung durch Emulsionsbildung

Die Phasentrennung wird durch folgende Maßnahmen begünstigt:

- Leichte Emulsionen trennen sich in kurzer Zeit in dem durch einen Glasstopfen verschlossenen Entnahmeteil des Mikroseparators;
- durch Ausfrieren des Wassers aus der Emulsion;
- durch Zugabe von 10 g wasserfreiem Natriumsulfat in den Entnahmetrichter des Mikroseparators;
- durch Beschleunigung der Durchdringung der Emulsion durch Quarzwatte mittels Druckpumpe.

Anmerkung: Die Phasentrennung sollte nicht mittels Zentrifugieren herbeigeführt werden, da hierbei eine mögliche Explosionsgefahr besteht.

2.3.5 Natriumsulfat (Na₂SO₄)

Das zur Trocknung des Extraktes verwendete Trocknungsmittel ist vor der Anwendung auf evtl. Verunreinigungen zu überprüfen.

Ein blindwertfreier Extrakt wird mit Na_2SO_4 getrocknet und nach der Trocknung wird ein GC-Screening des Extraktes aufgenommen. Um Feuchtigkeits- und Verunreinigungseinflüsse zu reduzieren, ist das Salz vor Verwendung bei 650 °C mindestens 2h im Muffelofen zu glühen.

2.3.6 Bezugssubstanzen

Jede Bezugssubstanz sollte vor ihrer Verwendung mittels GC bezüglich Reinheit und Konzentration überprüft werden, da verunreinigte und nicht den angegebenen Konzentrationen entsprechende Standards eine nicht zu unterschätzende Fehlerquelle in der GC-Analytik darstellen. Gegebenenfalls sollte der Standard mittels MS überprüft werden.

Als Standardsubstanzen dürfen nur solche von höchster Reinheit ($\geq 99\%$) verwendet werden, da Verunreinigungen die Haltbarkeit in Standardlösungen erheblich beeinflussen können. Vorzugsweise sind zertifizierte Standards zu verwenden.

Standards und Standardlösungen sollten in separaten, exgeschützten Tiefkühltruhen aufbewahrt werden, in denen keine Proben gelagert werden dürfen. Bei der Aufbewahrung in Tiefkühltruhen werden Verdampfungsverluste zwar vermindert, aber nicht ausgeschlossen.

Deshalb ist der Standard regelmäßig auf Verdampfungsverluste und Haltbarkeit zu überprüfen. Nach Herausnahme der Standards und Standardlösungen aus der Tiefkühltruhe sind diese in einem Exsikkator auf Raumtemperatur zu bringen, um so Feuchtigkeitskondensationen zu vermeiden, die nicht nur die Einwaage verfälschen, sondern auch zu Zersetzungerscheinungen führen können. Um Kontaminationen zu vermeiden, sollten Standards und Standardlösungen nur in Glasflaschen mit Glas- oder Teflonstopfen gelagert werden. Zur Überprüfung auf Querkontamination ist ebenfalls reines Lösungsmittel unter gleichen Bedingungen wie die Standards in der Tiefkühltruhe mit aufzubewahren.

3. Angaben zur Analytik

3.1 Messbedingungen

s. DIN EN ISO 10301, 2.4.1, 2.6.3

3.2 Kalibrierung, Justierung der Messgeräte

3.2.1 Allgemeines zur Kalibrierung

Die Kalibrierung dient zur Ermittlung des Arbeitsbereiches sowie einer Reihe von Verfahrenskennwerten. Sie ist bei der Entwicklung des Messverfahrens durchzuführen und in regelmäßigen Abständen, z. B. jedes Jahr, sowie bei gravierenden Änderungen des Messverfahrens bzw. der Geräteparameter zu wiederholen.

Der Elektroneneinfangdetektor (ECD) weist nur einen begrenzten linearen Messbereich auf.

Es ist deshalb sinnvoll die Kalibrierung nach DIN 38402-51 auf eine Zehnerpotenz zu beschränken. Es werden mindestens fünf Konzentrationsniveaus mit unterschiedlichen, im gewählten Bereich möglichst äquidistant angeordneten Konzentrationen gemessen.

Zur Bestimmung der Varianzenhomogenität werden vom obersten und untersten Niveau jeweils mindestens fünf Kalibrierproben gemessen. Auf den Varianzenhomogenitätstest kann verzichtet werden, wenn der gewählte Arbeitsbereich nicht mehr als eine Zehnerpotenz der zu messenden Konzentration umfasst.

In speziellen Fällen können, alternativ zur Kalibrierung nach DIN 38402-51, andere Kalibriermethoden wie die Anwendung quadratischer Funktionen sinnvoll sein.

Insbesondere, wenn Arbeitsbereiche von mehr als einer Zehnerpotenz genutzt werden sollen, kann die Zugrundelegung linearer oder quadratischer Ursprungsfunktionen oder gewichteter Regressionsrechnungen notwendig sein.

Eine Kalibrierfunktion mit festgelegtem Koordinatenursprung ist jedoch nur zulässig, wenn keine messbaren Blindwerte nachweisbar sind.

Eine letzte Möglichkeit bei nichtlinearen Bezugsfunktionen stellt das Eingabelungsverfahren dar. Hierzu wird speziell für die jeweilige Probe ein Standard angesetzt, dessen Konzentration möglichst nahe der Konzentration der Probe liegt (im Bereich $\pm 10\%$), oder aber zwei Standards, wobei die Konzentration eines Standards geringfügig größer, die des anderen Standards geringfügig kleiner als die Probenkonzentration gewählt wird (im Bereich $\pm 25\%$). Im resultierenden sehr kleinen Messbereich kann vereinfachend lineares Verhalten vorausgesetzt werden.

3.2.2 Justierung des Systems

Responseänderungen von Tag zu Tag oder in einer Messserie, hervorgerufen z. B. durch Änderung des Detektoransprechverhaltens oder der Probenaufgabeparameter können durch eine Justierung ausgeglichen werden. Hierunter wird ein vereinfachtes Kalibrierverfahren innerhalb der von der eigentlichen Kalibrierung gesetzten Bereichsgrenzen verstanden. Im einfachsten Falle ist dies ein so genannter 'Reslope' mit einem einzigen Standard (z. B. nahe der oberen Bereichsgrenze). Dieses Vorgehen ist nur zulässig, wenn der errechnete Ordinatenabschnitt a_0 der Kalibrierfunktion $y = a_0 + a_1 \cdot \beta$ statistisch nicht signifikant von Null abweicht.

Geht die Kalibrierkurve nicht durch den Koordinatenursprung, so ergibt sich die Notwendigkeit die Justierung mit mehreren Bezugslösungen (mindestens zwei, besser drei) durchzuführen. Im Falle von nichtlinearen Bezugsfunktionen sind hiervon abweichend mindestens vier Konzentrationsniveaus zu verwenden.

3.2.3 Mehrfachbestimmungen

Wegen der begrenzten Präzision gaschromatographischer Messungen ist es sinnvoll Mehrfachbestimmungen durchzuführen. Hierbei empfiehlt es sich, auch die Kalibrierung und Justierung auf der Basis von Mittelwerten aus Mehrfachbestimmungen durchzuführen.

3.2.4 Kalibrierung über das Gesamtverfahren oder nur für den Messschritt

Die Kalibrierung kann in der Praxis über das Gesamtverfahren, unter Einbeziehung des Extraktionsschrittes, oder nur über den gaschromatographischen Schritt erfolgen. Soll die Kalibrierung auch zur Ermittlung von Kenndaten wie z. B. Vertrauensintervallen genutzt werden, so ist der Vorgehensweise über das Gesamtverfahren der Vorzug zu geben, da diese alle möglichen Quellen für zufällige und systematische Abweichungen einschließt.

Bei einer Kalibrierung nur über den gaschromatographischen Schritt sind die substanzspezifischen Wiederfindungsraten separat zu bestimmen und im Endergebnis zu berücksichtigen. Außerdem ist sicherzustellen, dass die Wiederfindungsraten im gesamten Kalibrierbereich annähernd konstant sind. Weiterhin ist die Konstanz der Wiederfindung bei jeder Extraktionsserie durch Messung eines über das Gesamtverfahren aufgearbeiteten Kontrollstandards zu überprüfen.

In der Praxis ist es auch möglich, die eigentliche Kalibrierung über das Gesamtverfahren durchzuführen, die Messungen jedoch auf der Basis von Justierungen für den gaschromatographischen Schritt durchzuführen. Auch hierbei sind die Wiederfindungsraten rechnerisch zu berücksichtigen. Ihre Konstanz muss wie oben angegeben, bei jeder Extraktionsserie kontrolliert werden.

Auch eine Kalibrierung über das Gesamtverfahren entbindet nicht von der Notwendigkeit der Ermittlung der Wiederfindungsraten, da diese wichtige Kenndaten für die Praktikabilität eines gaschromatographischen Messverfahrens darstellen.

3.2.5 Ermittlung von Nachweis- und Bestimmungsgrenzen

Die Ermittlung dieser Kenndaten erfolgt analog der DIN 32645. Hierbei sind die dort vorgeschlagenen Standardbedingungen (Signifikanzniveau $\alpha = 0,01$; $k = 3$ entsprechend einer relativen Ergebnisunsicherheit von 33,3%) zugrunde zu legen. Die Errechnung anhand der in der o. a. Norm angegebenen Schnellschätzungen ist zulässig.

Es ist sinnvoll, die Kenndaten nach einer modifizierten Leerwertmethode über das Gesamtverfahren unter Einbeziehung aller Probenvorbereitungsschritte einschließlich Extraktion zu ermitteln. Hierzu werden am justierten System zehn bis fünfzehn entsprechend vorbehandelte Bezugslösungen einer sehr kleinen Konzentration gemessen, bei der jedoch vom Auswertesystem noch eine sichere Unterscheidung des Messsignals von Schwankungen der Basislinie möglich ist. Hieraus sind die Wiederholstandardabweichung und daraus die entsprechenden Kenndaten zu ermitteln.

So ermittelte Kenngrößen dürfen für die Analytik nur herangezogen werden, wenn die Kalibrierfunktion den entsprechenden Konzentrationsbereich abdeckt.

Bei Kenndaten wie der Nachweis- und Bestimmungsgrenze ist es unabhängig von der Art der Berechnung wichtig sich zu vergegenwärtigen, dass es sich hierbei nicht um fest fixierte Kenngrößen handelt. Komplexe Analysensysteme wie die Gaschromatographie liefern auch bei Konstanzhaltung aller Einflussfaktoren nicht immer über einen längeren Zeitraum absolut stabile Kenndaten. So können sich z. B. durch den Zustand der Trennsäule sowie des Injektions- und Detektionssystems durchaus kurz- oder mittelfristige Änderungen ergeben, die vom Analytiker einen verantwortungsvollen Umgang mit statistisch ermittelten Kenndaten erfordern.

Gleiches gilt insbesondere auch für unterschiedliche Probenarten (Einfluss der Probenmatrix).

In beiden Fällen ist es daher gegebenenfalls notwendig bei der Angabe von Analyseergebnissen von den statistisch ermittelten Werten abweichende Schätzwerte für die Bestimmungsgrenze zugrunde zu legen.

3.3 Kontrollproben/Kontrollmessungen

3.3.1 Blindwertermittlung und -kontrolle

Blindwertermittlungen mit Wasser sind bei jeder Untersuchungsreihe durchzuführen, zusätzlich bei jeder Charge Reagenzien. Als Untersuchungsreihe bzw. Serie gilt die Anzahl Proben, die in einem Arbeitsgang untersucht wird.

Die Blindwertmessungen sind mindestens am Anfang und Ende jeder Serie durchzuführen. Blindwertmessungen werden mit Wasser über das Gesamtverfahren durchgeführt.

Jede Charge des verwendeten Extraktionsmittels ist direkt gaschromatographisch auf ihren Blindwert zu untersuchen.

Bei der Feststellung von Blindwerten sind deren Ursachen zu ermitteln und zu beseitigen. Werden Blindwerte festgestellt, so sind sie in einer Blindwertkontrollkarte aufzuzeichnen. Das Nichtauftreten von Blindwerten wird über die Chromatogramme belegt.

Im Allgemeinen können noch Blindwerte vom Messwert in Abzug gebracht werden, die bis 10 % des Messwertes betragen.

3.4 Identifizierung

s. DIN EN ISO 10301, 2.8

3.5 Auswertung

Die Auswertung von Chromatogrammen ist, vornehmlich bei hochbelasteten und matrixbehafteten Proben nicht unproblematisch. Zusätzliche Sicherheit kann durch Standardaddition erreicht werden. Die Gaschromatogramme sind visuell zu überprüfen.

4 AQS-Maßnahmen

- Führen von Standard-Mittelwertkontrollkarten über das Gesamtverfahren zur Überprüfung des Extraktionsschrittes und des GC-Systems für die folgenden Substanzen:
 - Trichlormethan,
 - 1,1,1-Trichlorethan,
 - Trichlorethen,
 - Tetrachlorethen.

Literatur

- [1] DIN EN ISO 10301: Bestimmung von leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen LHKW 1997-08 durch gaschromatographische Dampfdruckanalyse (F 4-2) nach Abschnitt 3
- [2] EN 25667-1: Probenahme - Teil 1: Anleitung zur Aufstellung von Probenahmeprogrammen 1993-11
- [3] EN 25667-2: Probenahme - Teil 2: Anleitung zur Probenahmetechnik 1993-07
- [4] EN ISO 5667-3: Probenahme - Teil 3: Anleitung zur Konservierung und Handhabung von Proben 1996-04
- [5] DIN 38402-51: Kalibrierung von Analyseverfahren, Auswertung von Analyseergebnissen und lineare Kalibrierfunktionen für die Bestimmung von Verfahrenskenngrößen (A 51) 1986-05
- [6] DIN 32645: Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze. Ermittlung unter Wiederholbedingungen. Begriffe, Verfahren, Auswertung 1994-05

OE 2 Analytische Qualitätssicherungsmaßnahmen (AQS) für die Bestimmung von Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylol nach DIN 38407-9: 1991 (F 9) Head-Space-Methode nach F 9.1

**(Anwendbarkeit auf weitere leichtflüchtige Benzolderivate ist
grundsätzlich möglich)**

1 Angaben zur Probenahme und Lagerung

1.1 Probenahme

Die Probe sollte als Stichprobe entnommen werden. Andere Probenahmetechniken, z. B. Entnahme von Mischproben führen zu Minderbefunden.

Zur Vermeidung von Ausgasungen sind keine Probenahmegeräte zu verwenden, bei denen ein Unterdruck entsteht (z. B. Saugpumpe). Als Probenflaschen sind (Braun-)Glasflaschen einzusetzen. Diese sind grundsätzlich vollständig luftblasenfrei zu füllen. Dabei sollte zur Vermeidung von Turbulenzen und dadurch möglicher Ausgasungen die Probenflüssigkeit laminar einfließen.

Zusätzlich kann die Probe direkt vor Ort in vorbereitete Headspace-Gläser abgefüllt werden. Zur Verschiebung des Verteilungsgleichgewichtes der BTEX zwischen Gasphase und flüssiger Phase zugunsten der Gasphase hat sich die Zugabe von Natriumchlorid bewährt, da es keine Lösungswärme erzeugt. Die Zugabe des Salzes sollte vor dem Abfüllen der Wasserprobe in die Headspaceflasche erfolgen.

1.2 Transport und Lagerung

Die Proben sind bis zur Messung bei 2 °C – 5 °C zu kühlen und dunkel aufzubewahren. Transport und Lagerung muss getrennt von aromatischen Lösungsmitteln erfolgen. Die Headspace-Analyse sollte innerhalb von 48 h erfolgen.

2 Analytische Voraussetzungen und Überprüfungen

2.1 Räumliche und organisatorische Voraussetzungen

Für eine störungsfreie Bestimmung der BTEX ist eine räumliche Trennung der Probenvorbereitung von anderen Arbeitsplätzen des Labors, an denen ständig oder gelegentlich mit aromatischen Lösemitteln gearbeitet wird, notwendig.

Bei Laboratorien mit Lüftungsanlagen muss die Raumluftabsaugung wegen der Verschleppungsgefahr von störenden Verbindungen aus anderen Laborräumen von der Raumluftzuführung optimal getrennt sein. Grundsätzlich sollte die Möglichkeit einer Kontamination durch Kleidung und Kosmetika bedacht werden.

2.2 Gaschromatographie-Geräte

2.2.1 Gerätevoraussetzungen

Die Geräteausstattung und Anzahl der Messplätze sollte so bemessen sein, dass kein ständiger Wechsel von Säulen und Detektoren notwendig wird.

Vor der Installation bzw. beim Betrieb von Gaschromatographen (GC) ist darauf zu achten, dass die Räumlichkeiten zur Durchführung von gaschromatographischen Analysenverfahren geeignet sind.

Eine Raumthermostatisierung ist empfehlenswert. Die Raumtemperatur sollte so niedrig gehalten werden, dass für die Gaschromatographie erforderlichen niedrigen Starttemperaturen im Ofen des GC zuverlässig erreicht werden. Erfahrungsgemäß dürfen 28°C im Messraum nicht überschritten werden.

Die Temperatur des Einspritzblockes, Säulenofens und der Detektoren müssen reproduzierbar regelbar sein.

2.2.2 Überprüfung des GC-Systems

Neben der gerätetypischen Kontrolle erfolgt die Überprüfung des GC-Systems über das Gesamtverfahren.

Als mögliche Ursachen für Störungen/Außerkontrollsituationen kommen u. a. in Betracht:

1. Gasversorgung:
Druck, Reinheit, Dichtigkeit, Zustand der Adsorberpatronen
2. Injektor:
Änderung der Spliteinstellung, Septum, Glasinsert, Temperatur, Dichtigkeit, Memory-Effekte, Kondensation an kalten Stellen, Adsorption an aktiven Oberflächen
3. Automatischer Probengeber:
Dichtigkeit, Reproduzierbarkeit, Querkontamination, Zustand der Nadel
4. GC-Trennsäule:
Verunreinigung, Bruch, Alterung
5. Detektor:
Verunreinigung, Dichtigkeit, Temperatur, Grundstrom (dadurch Änderung der Responsefaktoren), Purgegasfluss
6. Integrator/Rechner
Peakerkennung und -berechnung, Änderung der Steigungsempfindlichkeit
7. Säulenofen:
Instabiles Temperaturprogramm, Außentemperatur

Es wird empfohlen, Prüfungen und Wartungen regelmäßig durchzuführen und in einem Gerätekontrollbuch zu dokumentieren.

2.3 Chemikalien

2.3.1 Allgemeines zur Aufbewahrung von Chemikalien und Standards

Standardlösungen sind getrennt von Proben in Kühl- oder Gefrierschränken aufzubewahren. Verdampfungsverluste können gravimetrisch erkannt werden.

Kontaminationen von Reinsubstanzen und Standardlösungen müssen vermieden werden. Die Haltbarkeit von Standardlösungen ist grundsätzlich begrenzt. Die Möglichkeit von Querkontaminationen in Kühl- oder Gefrierschränken ist zu beachten.

2.3.2 Wasser für Blindwertmessungen und Verdünnungen

siehe DIN 38407-9, Kap. 3.5.1

2.3.3 Bezugssubstanzen

Jede Bezugssubstanz sollte vor ihrer Verwendung mittels GC bezüglich Reinheit und Konzentration überprüft werden, da verunreinigte und nicht den angegebenen Konzentrationen entsprechende Standards eine nicht zu unterschätzende Fehlerquelle in der GC-Analytik darstellen. Gegebenenfalls sollte der Standard mittels MS überprüft werden.

Als Standardsubstanzen dürfen nur solche von höchster Reinheit (99%) verwendet werden, da Verunreinigungen die Haltbarkeit in Standardlösungen erheblich beeinflussen können. Vorzugsweise sind zertifizierte Standards zu verwenden.

Standards und Standardlösungen sollten in separaten, exgeschützten Tiefkühltruhen aufbewahrt werden, in denen keine Proben gelagert werden dürfen. Bei der Aufbewahrung in Tiefkühltruhen werden Verdampfungsverluste zwar vermindert, aber nicht ausgeschlossen.

Deshalb ist der Standard regelmäßig auf Verdampfungsverluste und Haltbarkeit zu überprüfen. Nach Herausnahme der Standards und Standardlösungen aus der Tiefkühltruhe sind diese in einem Exsikkator auf Raumtemperatur zu bringen, um so Feuchtigkeitskondensationen zu vermeiden, die nicht nur die Einwaage verfälschen, sondern auch zu Zersetzungserscheinungen führen können. Um Kontaminationen zu vermeiden, sollten Standards und Standardlösungen nur in Glasflaschen mit Glas- oder Teflonstopfen gelagert werden. Zur Überprüfung auf Querkontamination ist ebenfalls reines Lösungsmittel unter gleichen Bedingungen wie die Standards in der Tiefkühltruhe mit aufzubewahren.

2.3.4 Lösungsvermittler

Die bei der Analyse verwendeten Lösungsvermittler müssen sehr strengen Reinheitskriterien genügen und sollten vor ihrem Einsatz mit Hilfe eines GC-Screening untersucht werden.

2.3.5 Reagenz zum Aufsalzen

Das zur Verschiebung des Verteilungsgleichgewichtes verwendete Salz ist vor der Anwendung auf Reinheit zu prüfen. Verunreinigungen mit BTEX können durch Glühen im Muffelofen (2h) bei 650 °C entfernt werden.

2.4 Betriebsgase

Die Betriebsgase sollten Flammenionisationsdetektor (FID)-Qualität haben. Eine Nachreinigung ist, soweit nötig, unmittelbar vor Eingang in den Gaschromatographen vorzunehmen.

Um weitere Kontaminationen auszuschließen, sollten zur Gasversorgung Kupfer- oder Edelstahlleitung verwendet werden. Bei Benutzung von Kunststoffleitungen besteht die Gefahr, dass flüchtige Stoffe an das Gas abgegeben werden oder Fremdgase (z. B. Sauerstoff) eindiffundieren.

Die Leitungen sind zu verschrauben oder unter Schutz hart zu verlöten. Die Verschraubungen sind regelmäßig auf Dichtigkeit zu überprüfen. Flüssige Lecksuchsprays/-lösungen auf Seifenlösungsbasis können zu Kontaminationen des GC-/ Gasversorgungssystems führen. Elektronische Lecksuchgeräte sind hier vorzuziehen.

3 Angaben zur Analytik

3.1 Messbedingungen

s. DIN 38407-9, Kap. 3.7.1 bis 3.7.4

Kalibrationen und Analysen sind mit den Headspaceflaschen gleicher Hersteller (incl. Septen und Verschlusskappen) durchzuführen.

Alle Proben und Standardlösungen müssen die gleiche Temperierzeit und -temperatur haben.

3.2 Kalibrierungen

3.2.1 Allgemeines zur Kalibrierung

Die Kalibrierung dient zur Ermittlung des Arbeitsbereiches und der Verfahrenskenndaten. Sie ist bei der Entwicklung des Messverfahrens durchzuführen und in regelmäßigen Abständen (z. B. jährlich) sowie bei gravierenden Änderungen des Messverfahrens bzw. der Geräteparameter zu wiederholen.

Der Flammenionisationsdetektor weist in der Regel einen linearen Messbereich von mehreren Zehnerpotenzen auf. Falls die Kalibrierung nach DIN 38402-51 durchgeführt wird, ist es jedoch sinnvoll den Kalibrierbereich auf eine Zehnerpotenz im unteren Konzentrationsbereich zu beschränken, da andernfalls aufgrund fehlender Varianzenhomogenität die Anwendungsvoraussetzungen der Norm in der Regel nicht gegeben sind.

Es werden mindestens fünf Konzentrationen mit unterschiedlichen, im gewählten Bereich möglichst äquidistant angeordneten Konzentrationen gemessen. Zur Bestimmung der Varianzenhomogenität werden vom obersten und untersten Niveau jeweils mindestens fünf Kalibrierproben gemessen. Auf den Varianzenhomogenitätstest kann verzichtet werden, wenn der gewählte Arbeitsbereich nicht mehr als eine Zehnerpotenz der zu messenden Konzentration umfasst.

Aufgrund der Eigenschaften des FID ist es zulässig, die obere Anwendungsgrenze über den für das Kalibrierexperiment gewählten Bereich hin auszuweiten. Hierzu werden, ausgehend von der oberen Grenze der Kalibrierkurve Bezugslösungen mit einer jeweils um Faktor drei bis fünf ansteigenden Konzentration gemessen. Die Bereichsausweitung ist solange zulässig, wie die Sollkonzentrationen der entsprechenden Bezugslösungen im Bereich von $\pm 10\%$ wiedergefunden werden. Die Überprüfung auf Zulässigkeit der Bereichsausweitung ist im gleichen Turnus wie die eigentliche Kalibrierung durchzuführen.

In speziellen Fällen können alternativ zur Kalibrierung nach DIN 38402-51, andere Kalibriermethoden wie die Anwendung quadratischer Funktionen sinnvoll sein.

Insbesondere, wenn Arbeitsbereiche von mehr als einer Zehnerpotenz genutzt werden sollen, kann die Zugrundelegung linearer oder quadratischer Ursprungsfunktionen oder gewichteter Regressionsrechnungen notwendig sein.

Eine Kalibrierung mit festgelegtem Koordinatenursprung ist jedoch nur zulässig, wenn keine messbaren Blindwerte nachweisbar sind.

3.2.2 Justierung des Systems

Responseänderungen von Tag zu Tag oder in einer Messserie, hervorgerufen z. B. durch Änderung des Detektoransprechverhaltens oder der Probenaufgabeparameter, können durch eine Justierung ausgeglichen werden. Hierunter wird ein vereinfachtes Kalibrierverfahren innerhalb der von der eigentlichen Kalibrierung gesetzten Bereichsgrenzen verstanden. Im einfachsten Falle ist dies ein sogenannter 'Reslope' mit einem einzigen Standard (z. B. nahe der oberen Bereichsgrenze). Dieses Vorgehen ist nur zulässig, wenn der errechnete Ordinatenabschnitt a_0 der Kalibrierfunktion $y = a_0 + a_1 \cdot \beta$ statistisch nicht signifikant von Null abweicht.

Geht die Kalibrierkurve nicht durch den Koordinatenursprung, so ergibt sich die Notwendigkeit, die Justierung mit mehreren Bezugslösungen (mindestens zwei, besser aber drei) durchzuführen. Im Falle von nichtlinearen Bezugsfunktionen sind hiervon abweichend mindestens vier Konzentrationsniveaus zu verwenden.

3.2.3 Mehrfachbestimmungen

Wegen der begrenzten Präzision gaschromatographischer Messungen ist es sinnvoll Mehrfachbestimmungen durchzuführen, wobei man hierunter eine Mehrfachmessung verschiedener Teilproben versteht. Hierbei empfiehlt es sich auch, die Kalibrierung und Justierung auf der Basis von Mittelwerten aus Mehrfachbestimmungen durchzuführen.

4.2.4 Ermittlung von Nachweis- und Bestimmungsgrenzen

Die Ermittlung dieser Kenndaten erfolgt analog der DIN 32645. Hierbei sind die dort vorgeschlagenen Standardbedingungen (Signifikanzniveau $\alpha = 0,01$; $k = 3$ entsprechend einer relativen Ergebnisunsicherheit von 33,3%) zugrunde zu legen. Die Errechnung anhand der in der o. g. Norm angegebenen Schnellschätzungen ist zulässig.

Es ist sinnvoll die Kenndaten nach einer modifizierten Leerwertmethode über das Gesamtverfahren zu ermitteln. Hierzu werden am justierten System zehn bis fünfzehn entsprechend vorbehandelte Bezugslösungen einer sehr kleinen Konzentration, bei der jedoch vom Auswertesystem noch eine sichere Unterscheidung des Messsignals von Schwankungen der Basislinie möglich ist unter gleichen Bedingungen wie normale Analysenproben gemessen. Hieraus sind die Wiederholstandardabweichung und die entsprechenden Kenndaten zu ermitteln.

So ermittelte Kenngrößen dürfen für die Analytik nur herangezogen werden, wenn die Kalibrierfunktion den entsprechenden Konzentrationsbereich abdeckt.

Bei Kenndaten wie der Nachweis- und Bestimmungsgrenze ist es unabhängig von der Art der Berechnung wichtig sich zu vergegenwärtigen, dass es sich hierbei nicht um fest fixierte Kenngrößen handelt. Komplexe Analysensysteme wie die Gaschromatographie liefern auch bei Konstanzhaltung aller Einflussfaktoren nicht immer über einen längeren Zeitraum absolut stabile Kenndaten, so können sich z. B. durch den Zustand der Trennsäule, sowie des Injektions- und Detektionssystems durchaus kurz- oder mittelfristige Änderungen ergeben, die vom Analytiker einen verantwortungsvollen Umgang mit statistisch ermittelten Kenndaten erfordern.

Gleiches gilt insbesondere auch für unterschiedliche Probenarten (Einfluss der Probenmatrix). In beiden Fällen ist es daher ggf. notwendig bei der Angabe der Analyseergebnisse von den statistisch ermittelten Werten abweichende Schätzwerte für die Bestimmungsgrenzen zugrunde zu legen.

3.3 Headspace-Analytik

Verschleppungen durch hochbelastete Proben, können durch Einfügen von Spülproben vermieden werden. Grundsätzlich empfiehlt es sich, innerhalb einer Messreihe nach jeder vierten bis fünften Probe eine Blindwertbestimmung durchzuführen.

3.4 Identifizierung

s. DIN 38407-9, Kap. 3.7.5

3.5 Auswertung

Die Auswertung ist besonders bei hochbelasteten, matrixbehafteten Proben problematisch. Zusätzliche Sicherheit kann durch Standardaddition erreicht werden. Die Gaschromatogramme sind visuell zu überprüfen.

3.6 Blindwertermittlung und -kontrolle

Blindwertmessung und -kontrolle siehe DIN 38407-9, Kap. 3.7.6

Werden Blindwerte festgestellt, so sind sie in einer Blindwertkontrollkarte aufzuzeichnen. Das Nichtauftreten von Blindwerten wird anhand der Gaschromatogramme belegt.

4 AQS-Maßnahmen

- Führen von Mittelwertkontrollkarten über das Gesamtverfahren für die folgenden Substanzen:
 - Benzol,
 - Toluol,
 - Ethylbenzol,
 - o-Xylol.

Literatur

- | | | |
|-----|---------------------------|---|
| [1] | DIN 38407-9:
1991-05 | Bestimmung von Benzol und einigen Derivaten mittels Gaschromatographie (F 9.1) |
| [2] | EN 25667-1:
1993-11 | Probenahme - Teil 1: Anleitung zur Aufstellung von Probenahme-programmen |
| [3] | EN 25667-2:
1993-07 | Probenahme - Teil 2: Anleitung zur Probenahmetechnik |
| [4] | EN ISO 5667-3:
1996-04 | Probenahme - Teil 3: Anleitung zur Konservierung und Handhabung von Proben |
| [5] | DIN 38402-51:
1986-05 | Kalibrierung von Analysenverfahren, Auswertung von Analyse-ergebnissen und lineare Kalibrierfunktionen für die Bestimmung von Verfahrenskenngrößen (A 51) |
| [6] | DIN 32645:
1994-05 | Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze. Ermittlung unter Wiederholbedingungen. Begriffe, Verfahren, Auswertung |

OE 3 Analytische Qualitätssicherungsmaßnahmen (AQS) für die Bestimmung von Trichlorethan, 1,1,1-Trichlorethan, Tri- und Tetrachlorethen nach DIN EN ISO 10301: 1997, Head-Space-Methode nach Abschnitt 3 (F 4-2)

**(Anwendbarkeit auf weitere leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe
ist grundsätzlich möglich)**

1 Angaben zur Probenahme und Lagerung

1.1 Probenahme

Die Probe sollte als Stichprobe entnommen werden. Andere Probenahmetechniken, z. B. Entnahme von Mischproben führen zu Minderbefunden.

Zur Vermeidung von Ausgasungen sind keine Probenahmegeräte zu verwenden, bei denen ein Unterdruck entsteht (z. B. Saugpumpe). Als Probenflaschen sind (Braun-)Glasflaschen einzusetzen. Diese sind grundsätzlich vollständig luftblasenfrei zu füllen. Dabei sollte zur Vermeidung von Turbulenzen und dadurch möglicher Ausgasungen die Probenflüssigkeit laminar einfließen.

Zusätzlich kann die Probe direkt vor Ort in vorbereitete Headspace-Gläser abgefüllt werden. Zur Verschiebung des Verteilungsgleichgewichtes der LHKW zwischen Gasphase und flüssiger Phase zu Gunsten der Gasphase hat sich die Zugabe von Natriumchlorid bewährt, da es keine Lösungswärme erzeugt. Die Zugabe des Salzes sollte vor dem Abfüllen der Wasserprobe in die Headspaceflasche erfolgen.

1.2 Transport und Lagerung

Die Proben sind bis zur Messung bei 2°C – 5°C zu kühlen und dunkel aufzubewahren. Transport und Lagerung muss getrennt von halogenierten Lösungsmitteln erfolgen. Die Headspace-Analyse sollte innerhalb von 48h erfolgen.

2 Analytische Voraussetzungen und Überprüfungen

2.1 Räumliche und organisatorische Voraussetzungen

Für eine störungsfreie Bestimmung der leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffe (LHKW) ist eine räumliche Trennung der Probenvorbereitung von anderen Arbeitsplätzen des Labors, an denen ständig oder gelegentlich mit halogenorganischen Lösemitteln gearbeitet wird, notwendig.

Bei Laboratorien mit Lüftungsanlagen muss die Raumluftabsaugung wegen der Verschleppungsgefahr von störenden Verbindungen aus anderen Laborräumen von der Raumluftzuführung optimal getrennt sein.

Grundsätzlich sollte die Möglichkeit einer Kontamination durch Kleidung und Kosmetika bedacht werden.

2.2 GC-Geräte

2.2.1 Gerätevoraussetzungen

Die Geräteausstattung und Anzahl der Messplätze sollte so bemessen sein, dass kein ständiger Wechsel von Säulen und Detektoren notwendig wird.

Vor der Installation bzw. beim Betrieb von Gaschromatographen ist darauf zu achten, dass die Räumlichkeiten zur Durchführung von gaschromatographischen Analysenverfahren geeignet sind.

Eine Raumthermostatisierung ist empfehlenswert. Die Raumtemperatur sollte so niedrig gehalten werden, dass für die Gaschromatographie erforderlichen niedrigen Starttemperaturen im Ofen des Gaschromatographen zuverlässig erreicht werden. Erfahrungsgemäß dürfen 28 °C im Messraum nicht überschritten werden.

Die Temperatur des Einspritzblockes, Säulenofens und der Detektoren müssen reproduzierbar zu regeln sein.

2.2.2 Überprüfung des GC-Systems

Neben der gerätetypischen Kontrolle erfolgt die Überprüfung des GC-Systems über das Gesamtverfahren.

Als mögliche Ursachen für Störungen/Außerkontrollsituationen kommen u. a. in Betracht:

1. Gasversorgung:
Druck, Reinheit, Dichtigkeit, Zustand der Absorberpatronen
2. Injektor:
Änderung der Spliteinstellung, Septum, Glasinsert, Temperatur, Dichtigkeit, Memory-Effekte, Kondensation an kalten Stellen, Adsorption an aktiven Oberflächen
3. Automatischer Probengeber:
Dichtigkeit, Reproduzierbarkeit, Querkontamination, Zustand der Nadel

4. GC-Trennsäule:
Verunreinigung, Bruch, Alterung
5. Detektor:
Verunreinigung, Dichtigkeit, Temperatur, Grundstrom (dadurch Änderung der Responsefaktoren), Purgegasfluss
6. Integrator/Rechner:
Peakerkennung und -berechnung, Änderung der Steigungsempfindlichkeit
7. Säulenofen:
Instabiles Temperaturprogramm, Außentemperatur

Es wird empfohlen Prüfungen und Wartungen regelmäßig durchzuführen und in einem Gerätekontrollbuch zu dokumentieren.

2.3 Chemikalien

2.3.1 Allgemeines zur Aufbewahrung von Chemikalien und Standards

Die Aufbewahrung des Lösungsvermittlers für die Standardsubstanzen sollte in einem ausschließlich hierfür vorgesehenen abgasaugten Chemikalienschrank erfolgen. Die Aufbewahrung des Lösungsvermittlers für die Standardsubstanzen sollte in einem ausschließlich hierfür vorgesehenen abgasaugten Chemikalienschrank erfolgen. Standardlösungen und extrahierte Proben werden in separaten exgeschützten Kühlschränken oder Gefriertruhen aufbewahrt.

2.3.2 Wasser für Blindwertmessungen und Verdünnungen

siehe DIN 38407-5, 7.1

2.3.3 Bezugssubstanzen

Jede Bezugssubstanz sollte vor ihrer Verwendung mittels GC bezüglich Reinheit und Konzentration überprüft werden, da verunreinigte und nicht den angegebenen Konzentrationen entsprechende Standards eine nicht zu unterschätzende Fehlerquelle in der GC-Analytik darstellen. Gegebenenfalls sollte der Standard mittels MS überprüft werden.

Als Standardsubstanzen dürfen nur solche von höchster Reinheit (99%) verwendet werden, da Verunreinigungen die Haltbarkeit in Standardlösungen erheblich beeinflussen können. Vorzugsweise sind zertifizierte Standards zu verwenden.

Standards und Standardlösungen sollten in separaten, exgeschützten Tiefkühltruhen aufbewahrt werden, in denen keine Proben gelagert werden dürfen. Bei der Aufbewahrung in Tiefkühltruhen werden Verdampfungsverluste zwar vermindert, aber nicht ausgeschlossen.

Deshalb ist der Standard regelmäßig auf Verdampfungsverluste und Haltbarkeit zu überprüfen. Nach Herausnahme der Standards und Standardlösungen aus der Tiefkühltruhe sind diese in einem

Exsikkator auf Raumtemperatur zu bringen, um so Feuchtigkeitskondensationen zu vermeiden, die nicht nur die Einwaage verfälschen, sondern auch zu Zersetzungerscheinungen führen können. Um Kontaminationen zu vermeiden, sollten Standards und Standardlösungen nur in Glasflaschen mit Glas- oder Teflonstopfen gelagert werden. Zur Überprüfung auf Querkontamination ist ebenfalls reines Lösungsmittel unter gleichen Bedingungen wie die Standards in der Tiefkühltruhe mit aufzubewahren.

2.3.4 Lösungsvermittler

Die bei der Analyse verwendeten Lösungsvermittler müssen sehr strengen Reinheitskriterien genügen und sollten vor ihrem Einsatz mit Hilfe eines gaschromatographischen Screening untersucht werden.

2.3.5 Reagenz zum Aufsalzen

Das in der DIN 38407-5 zum Aufsalzen vorgeschriebene Natriumsulfat wird wegen der Lösungswärmeentwicklung nicht empfohlen. Alternativ kann Natriumchlorid verwendet werden. Das zur Verschiebung des Verteilungsgleichgewichtes verwendete Salz ist vor der Anwendung auf Reinheit zu prüfen. Verunreinigungen mit LHKW können durch Glühen im Muffelofen (2h) bei 650 °C entfernt werden.

2.4 Betriebsgase

Die Betriebsgase sollten ECD Qualität haben. Eine Nachreinigung des Trägergases ist, soweit nötig, unmittelbar vor Eingang in den Gaschromatographen vorzunehmen.

Um weitere Kontaminationen auszuschließen, dürfen nur Kupfer- oder Edelmetalleitungen zur Gasversorgung verwendet werden. Bei Benutzung von Kunststoffleitungen besteht die Gefahr, dass flüchtige Stoffe an das Gas abgegeben werden oder Fremdgase (z. B. Sauerstoff) eindiffundieren.

Die Leitungen sind zu verschrauben oder unter Schutz hart zu verlöten. Die Verschraubungen sind regelmäßig auf Dichtigkeit zu überprüfen. Flüssige Lecksuchsprays/-lösungen auf Seifenlösungsbasis können zu Kontaminationen des GC-/Gasversorgungssystems führen. Elektronische Lecksuchgeräte sind hier vorzuziehen.

3 Angaben zur Analytik

3.1 Messbedingungen

s. DIN 38407-5, 9.1-9.2.

3.2 Kalibrierungen

3.2.1 Allgemeines zur Kalibrierung

Die Kalibrierung dient zur Ermittlung des Arbeitsbereiches sowie einer Reihe von Verfahrenskenn-daten. Sie ist bei der Entwicklung des Messverfahrens durchzuführen und in regelmäßigen Abständen, z. B. jedes Jahr, sowie bei gravierenden Änderungen des Messverfahrens bzw der Geräteparameter zu wiederholen.

Der Elektroneneinfangdetektor weist nur einen begrenzten linearen Messbereich auf. Es ist deshalb sinnvoll die Kalibrierung nach DIN 38402-51 auf eine Zehnerpotenz zu beschränken. Es werden mindestens fünf Konzentrationsniveaus mit unterschiedlichen, im gewählten Bereich möglichst äquidistant angeordneten Konzentrationen gemessen.

Zur Bestimmung der Varianzenhomogenität werden vom obersten und untersten Niveau jeweils mindestens fünf Kalibrierproben gemessen.

Auf den Varianzenhomogenitätstest kann verzichtet werden, wenn der gewählte Arbeitsbereich nicht mehr als eine Zehnerpotenz der zu messenden Konzentration umfasst. In speziellen Fällen können alternativ zur Kalibrierung nach DIN 38402-51, andere Kalibriermethoden wie die Anwendung quadratischer Funktionen sinnvoll sein. Insbesondere wenn Arbeitsbereiche von mehr als einer Zehnerpotenz genutzt werden sollen, kann die Zugrundelegung linearer oder quadratischer Ursprungsfunktionen oder gewichteter Regressionsrechnungen notwendig sein. Eine Kalibrierfunktion mit festgelegtem Koordinatenursprung ist jedoch nur zulässig, wenn keine messbaren Blindwerte nachweisbar sind.

Eine letzte Möglichkeit bei nichtlinearen Bezugsfunktionen stellt das Eingabelungsverfahren dar. Hierzu wird speziell für die jeweilige Probe ein Standard angesetzt, dessen Konzentration möglichst nahe der Konzentration der Probe liegt (im Bereich $\pm 10\%$), oder aber zwei Standards, wobei die Konzentration eines Standards geringfügig größer, die des anderen Standards geringfügig kleiner als die Probenkonzentration gewählt wird (im Bereich $\pm 25\%$). Im resultierenden sehr kleinen Messbereich kann vereinfachend lineares Verhalten vorausgesetzt werden.

3.2.2 Justierung des Systems

Responseänderungen von Tag zu Tag oder in einer Messserie, hervorgerufen z. B. durch Änderung des Detektoransprechverhaltens oder der Probenaufgabeparameter können durch eine Justierung ausgeglichen werden. Hierunter wird ein vereinfachtes Kalibrierverfahren innerhalb der von der eigentlichen Kalibrierung gesetzten Bereichsgrenzen verstanden. Im einfachsten Falle ist dies ein so genannter 'Reslope' mit einem einzigen Standard (z. B. nahe der oberen Bereichsgrenze). Dieses Vorgehen ist nur zulässig, wenn der errechnete Ordinatenabschnitt a_0 der Kalibrierfunktion $y = a_0 + a_1 \cdot \beta$ statistisch nicht signifikant von Null abweicht. Geht die Kalibrierkurve nicht durch den Koordinatenursprung, so ergibt sich die Notwendigkeit die Justierung mit mehreren Bezugs-

lösungen (mindestens zwei, besser drei) durchzuführen. Im Falle von nichtlinearen Bezugskfunktionen sind hiervon abweichend mindestens vier Konzentrationsniveaus zu verwenden.

3.2.3 Mehrfachbestimmungen

Wegen der begrenzten Präzision gaschromatographischer Messungen ist es sinnvoll Mehrfachbestimmungen durchzuführen. Hierbei empfiehlt es sich, auch die Kalibrierung und Justierung auf der Basis von Mittelwerten aus Mehrfachbestimmungen durchzuführen.

3.2.4 Ermittlung von Nachweis- und Bestimmungsgrenzen

Die Ermittlung dieser Kenndaten erfolgt analog der DIN 32645. Hierbei sind die dort vorgeschlagenen Standardbedingungen (Signifikanzniveau $\alpha = 0,01$; $k = 3$ entsprechend einer relativen Ergebnisunsicherheit von 33,3%) zugrunde zu legen. Die Errechnung anhand der in der o. a. Norm angegebenen Schnellschätzungen ist zulässig.

Es ist sinnvoll die Kenndaten nach einer modifizierten Leerwertmethode über das Gesamtverfahren zu ermitteln. Hierzu werden am justierten System zehn bis fünfzehn entsprechend vorbehandelte Bezugslösungen einer sehr kleinen Konzentration, bei der jedoch vom Auswertesystem noch eine sichere Unterscheidung des Messsignals von Schwankungen der Basislinie möglich ist, unter gleichen Bedingungen wie normale Analysenproben gemessen. Hieraus sind die Wiederholstandardabweichung und daraus die entsprechenden Kenndaten zu ermitteln. So ermittelte Kenngrößen dürfen für die Analytik nur herangezogen werden, wenn die Kalibrierfunktion den entsprechenden Konzentrationsbereich abdeckt.

Bei Kenndaten wie der Nachweis- und Bestimmungsgrenze ist es unabhängig von der Art der Berechnung wichtig sich zu vergegenwärtigen, dass es sich hierbei nicht um fest fixierte Kenngrößen handelt. Komplexe Analysensysteme wie die Gaschromatographie liefern auch bei Konstanzhaltung aller Einflussfaktoren nicht immer über einen längeren Zeitraum absolut stabile Kenndaten. So können sich z. B. durch den Zustand der Trennsäule sowie des Injektions- und Detektionssystems durchaus kurz- oder mittelfristige Änderungen ergeben, die vom Analytiker einen verantwortungsvollen Umgang mit statistisch ermittelten Kenndaten erfordern.

Gleiches gilt insbesondere auch für unterschiedliche Probenarten (Einfluss der Probenmatrix). In beiden Fällen ist es daher gegebenenfalls notwendig bei der Angabe von Analyseergebnissen von den statistisch ermittelten Werten abweichende Schätzwerte für die Bestimmungsgrenze zugrunde zu legen.

3.3 Headspace-Analytik

Verschleppungen durch hochbelastete Proben, können durch Einfügen von Spülproben vermieden werden.

Grundsätzlich empfiehlt es sich, innerhalb einer Messreihe nach jeder vierten bis fünften Probe eine Blindwertbestimmung durchzuführen.

Kalibrationen und Analysen sind mit den Headspaceflaschen gleicher Hersteller (incl. Septen und Verschlusskappen) durchzuführen.

Alle Proben und Standardlösungen müssen die gleiche Temperierzeit und -temperatur haben.

3.4 Identifizierung

s. DIN 38407-5, 9.3.

3.5 Auswertung

Die Auswertung ist besonders bei hochbelasteten, matrixbehafteten Proben problematisch. Zusätzliche Sicherheit kann durch Standardaddition erreicht werden. Die Gaschromatogramme sind visuell zu überprüfen.

3.6 Blindwertermittlung und -kontrolle

Blindwertmessung und -kontrolle siehe DIN 38407-5, 9.4.

Werden Blindwerte festgestellt, so sind sie in einer Blindwertkontrollkarte aufzuzeichnen. Das Nichtauftreten von Blindwerten wird anhand der Gaschromatogramme belegt.

4 AQS-Maßnahmen

- Führen von Standard-Mittelwertkontrollkarten zur Überprüfung des GC-Systems für die folgenden Substanzen:
 - 1,1,1-Trichlorethan,
 - Chloroform,
 - Trichlorethen
 - Tetrachlorethen.

Literatur

- [1] DIN EN ISO 10301: 1997-08 Bestimmung von leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen LHKW durch gaschromatographische Dampfdruckanalyse (F 4-2) nach Abschnitt 3
- [2] EN 25667-1: 1993-11 Probenahme - Teil 1: Anleitung zur Aufstellung von Probenahme-programmen
- [3] EN 25667-2: 1993-07 Probenahme - Teil 2: Anleitung zur Probenahmetechnik
- [4] EN ISO 5667-3: 1996-04 Probenahme - Teil 3: Anleitung zur Konservierung und Handhabung von Proben
- [5] DIN 38402-51: 1986-05 Kalibrierung von Analyseverfahren, Auswertung von Analyse-ergebnissen und lineare Kalibrierfunktionen für die Bestimmung von Verfahrenskenngrößen (A 51)
- [6] DIN 32645: 1994-05 Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze. Ermittlung unter Wiederholbedingungen. Begriffe, Verfahren, Auswertung

OE 4 Analytische Qualitätssicherungsmaßnahmen (AQS) für die Bestimmung von Ethylendinitrilotetraessigsäure (EDTA) und Nitrilotrieessigsäure (NTA) mittels Gaschromatographie nach DIN 38413-3: 2000 (P 3)

1 Angaben zur Probenahme und Lagerung

1.1 Probenahme

Zur Probenahme können Glas- oder Kunststoffflaschen benutzt werden. Hierbei ist zu beachten, dass sämtliche mit der Probe in Berührung kommende Gerätschaften mit Reinigungsmitteln gereinigt werden die nachweislich frei von den zu bestimmenden Komplexbildern sind. Eine Trennung dieser besonders gereinigten und gekennzeichneten Gerätschaften von den üblichen wird empfohlen. Für die Nachreinigung der Gerätschaften hat sich Salzsäure (10%) bewährt

1.2 Transport

Der Transport der Proben sollte gekühlt und lichtgeschützt erfolgen.

1.3 Lagerung und Konservierung

Alternativ zu der aus Arbeits- und Umweltschutzgründen bedenklichen Formaldehyd Zugabe können die Proben auch unmittelbar nach Eintreffen im Labor bei mindestens -18 °C tiefgefroren werden. Die tiefgefrorenen Proben müssen vor der analytischen Bestimmung schonend aufgetaut werden.

2 Analytische Voraussetzungen und Überprüfungen

2.1 Chemikalien

Als Chemikalien sind mindestens solche des Reinheitsgrades „zur Analyse“ zu verwenden.

Standardlösungen sind getrennt von Proben aufzubewahren.

Die Standardlösungen sollten im Kühlschrank aufbewahrt werden. Die Haltbarkeit der Standardlösungen beträgt maximal ein halbes Jahr.

2.2 Blindwerte

Anhand regelmäßiger Blindwertbestimmungen ist die Verunreinigung von Glasgeräten und Chemikalien zu prüfen.

Die Blindwerte dürfen bei Anwendung von 50 ml entionisiertem Wasser nicht über 0,5 µg/l für EDTA bzw. für NTA liegen.

2.3 Bezugssubstanzen

Jede Bezugssubstanz sollte vor ihrer Verwendung mittels GC bezüglich Reinheit und Konzentration überprüft werden, da verunreinigte und nicht den angegebenen Konzentrationen entsprechende Standards eine nicht zu unterschätzende Fehlerquelle in der GC-Analytik darstellen. Gegebenenfalls sollte der Standard mittels MS überprüft werden.

Als Standardsubstanzen dürfen nur solche von höchster Reinheit (99%) verwendet werden, da Verunreinigungen die Haltbarkeit in Standardlösungen erheblich beeinflussen können. Vorzugsweise sind zertifizierte Standards zu verwenden.

Standards und Standardlösungen sollten in separaten, exgeschützten Tiefkühltruhen aufbewahrt werden, in denen keine Proben gelagert werden dürfen. Bei der Aufbewahrung in Tiefkühltruhen werden Verdampfungsverluste zwar vermindert, aber nicht ausgeschlossen.

Deshalb ist der Standard regelmäßig auf Verdampfungsverluste und Haltbarkeit zu überprüfen. Nach Herausnahme der Standards und Standardlösungen aus der Tiefkühltruhe sind diese in einem Exsikkator auf Raumtemperatur zu bringen, um so Feuchtigkeitskondensationen zu vermeiden, die nicht nur die Einwaage verfälschen, sondern auch zu Zersetzungserscheinungen führen können. Um Kontaminationen zu vermeiden, sollten Standards und Standardlösungen nur in Glasflaschen mit Glas- oder Teflonstopfen gelagert werden. Zur Überprüfung auf Querkontamination ist ebenfalls reines Lösungsmittel unter gleichen Bedingungen wie die Standards in der Tiefkühltruhe mit aufzubewahren.

2.4 Betriebsgase

Die Betriebsgase sollten Flammenionisationsdetektor(FID)-Qualität haben. Als Trägergas wird Helium empfohlen. Eine Nachreinigung ist, soweit nötig, unmittelbar vor Eingang in den Gaschromatographen (GC) vorzunehmen.

Zur zusätzlichen Reinigung der Betriebsgase sind Sauerstoffentferner mit Indikatoranzeige, Aktivkohle- und Molekularsiebfilter unmittelbar am Eingang der GC zu empfehlen. Falls der Indikator vorzeitig verbraucht ist, kann dies auch auf eine Verunreinigung des Gases hinweisen. Um weitere Kontaminationen auszuschließen sollten zur Gasversorgung Kupfer- oder Edelstahlleitungen verwendet werden. Die Leitungen sind zu verschrauben oder unter Schutz hart zu verlöten. Die Verschraubungen sind regelmäßig auf Dichtigkeit zu überprüfen. Flüssige Lecksuchsprays/-lösungen auf Seifenlösungsbasis können zu Kontaminationen des GC-/ Gasversorgungssystems führen. Elektronische Lecksuchgeräte sind hier vorzuziehen.

3 Derivatisierung und Extraktion

Glasgeräte müssen wegen der Blindwertproblematik mit Salzsäure (10%) gespült werden.

Das Eindampfen/Trocknen der Wasserproben nach Zugabe der DPTA-Lösung muss schonend bei 105°C erfolgen. Die Zeit bis zum Erreichen der Trockne ist empirisch zu ermitteln. Der Trockenrückstand wird mit 10 ml 1 molarer Salzsäure aufgenommen. Die Salzsäure wird so zugegeben, dass die Innenwandung des Reaktionsgefäßes gespült wird. Danach wird nochmals schonend bis zur Trockne eingedampft. Dem erkalteten Rückstand wird das Veresterungsmittel zugegeben. Die Reaktionsgefäße müssen mit Glas-Schliffstopfen verschlossen werden. Die Stopfen sind mit Klammern zu sichern! Es wird 1h im Heizblock bei 95°C verestert. Nach Abkühlen wird die HDSN-Hexan-Lösung unter leichtem Schwenken zugegeben. Während des Ausschütteln mit Kaliumhydrogencarbonatlösung muss anfangs wegen des sich bildenden Überdrucks mehrmals kurz entlüftet werden. Die Abtrennung der Hexanphase erfolgt mittels Mikroseparator. Vor dem Aufsetzen sollten Schliff und Wandung der Reaktionsgefäße mit entionisiertem Wasser gespült werden.

4 Angaben zur Analytik

4.1 Kalibrierungen

4.1.1 Allgemeines zur Kalibrierung

Die Kalibrierung dient zur Ermittlung des Arbeitsbereiches und der Verfahrenskenndaten. Sie ist bei der Entwicklung des Messverfahrens durchzuführen und in regelmäßigen Abständen (z.B. jährlich) sowie bei gravierenden Änderungen des Messverfahrens bzw. der Geräteparameter zu wiederholen. Die Kalibrierung erfolgt wie die Auswertung unter Anwendung der Methode des internen Standards. Als Informationswerte für die Kalibrierung werden daher die Quotienten der Peakflächen (bzw. Höhen) der zu bestimmenden Substanz und des jeweils zugeordneten internen Standards herangezogen.

Der Phosphor-/Stickstoff-Detektor (NPD oder TSD) weist in der Regel einen linearen Messbereich von mehreren Zehnerpotenzen auf. Falls die Kalibrierung nach DIN 38402-51 durchgeführt wird, ist es jedoch sinnvoll, den Kalibrierbereich auf eine Zehnerpotenz im unteren Konzentrationsbereich zu beschränken. Andernfalls sind aufgrund fehlender Varianzenhomogenität die Anwendungsvoraussetzungen der Norm in der Regel nicht gegeben. Darüber hinaus können bei wesentlich ausgedehnteren Arbeitsbereichen auch Probleme infolge stark unterschiedlicher Größenordnungen von zu analysierender Substanz und internem Standard auftreten.

Es werden mindestens fünf Konzentrationen mit unterschiedlichen, im gewählten Bereich möglichst äquidistant angeordneten Konzentrationen gemessen. Zur Bestimmung der Varianzenhomogenität werden vom obersten und untersten Niveau jeweils mindestens fünf Kalibrierproben gemessen. Auf den Varianzenhomogenitätstest kann verzichtet werden, wenn der gewählte Arbeitsbereich nicht mehr als eine Zehnerpotenz umfasst. In speziellen Fällen können, alternativ zur Kalibrierung nach

DIN 38402-51, andere Kalibrierfunktionen sinnvoll sein. Insbesondere, wenn Arbeitsbereiche von mehr als einer Zehnerpotenz genutzt werden, kann die Zugrundelegung linearer Ursprungsfunktionen oder gewichteter Regressionsrechnungen sinnvoll sein. Eine Kalibrierfunktion mit festgelegtem Koordinatenursprung ist jedoch zulässig, wenn keine messbaren Blindwerte nachweisbar sind.

4.1.2 Justierung des Systems

Responseänderungen von Tag zu Tag oder in einer Messserie, hervorgerufen z. B. durch Änderung des Detektoransprechverhaltens oder der Probenaufgabeparameter können durch eine Justierung ausgeglichen werden. Hierunter wird ein vereinfachtes Kalibrierverfahren innerhalb der von der eigentlichen Kalibrierung gesetzten Bereichsgrenzen verstanden. Hierbei sind mindestens vier Bezugslösungen unterschiedlicher Konzentration zugrunde zu legen. Im Falle von nichtlinearen Bezugsfunktionen sind mindestens fünf Konzentrationsniveaus zu verwenden.

4.1.3 Ermittlung von Nachweis- und Bestimmungsgrenzen

Die Ermittlung von Nachweis- und Bestimmungsgrenzen erfolgt analog der DIN 32645. Hierbei sind die dort vorgeschlagenen Standardbedingungen (Signifikanzniveau $\alpha = 0,01$; $k = 3$ entsprechend einer relativen Ergebnisunsicherheit von 33,3%) zugrunde zu legen. Die Errechnung anhand der in der o.a. Norm angegebenen Schnellschätzungen ist zulässig.

Es ist zweckmäßig die Kenndaten nach einer modifizierten Leerwertmethode über das Gesamtverfahren zu ermitteln. Hierzu werden am justierten System zehn bis fünfzehn entsprechend vorbehandelte Bezugslösungen einer sehr kleinen Konzentration gemessen, bei der jedoch vom Auswertesystem noch eine sichere Unterscheidung des Messsignals von Schwankungen der Basislinie möglich ist. Aus der resultierenden Wiederholstandardabweichung werden die entsprechenden Kenndaten ermittelt. So ermittelte Kenngrößen dürfen für die Analytik nur herangezogen werden, wenn die Kalibrierfunktion den entsprechenden Konzentrationsbereich abdeckt. Bei Kenndaten wie der Nachweis- und Bestimmungsgrenze ist es unabhängig von der Art der Berechnung wichtig sich zu vergegenwärtigen, dass es sich hierbei nicht um fest fixierte Kenngrößen handelt. Komplexe Analysensysteme wie die Gaschromatographie liefern auch bei Konstanzhaltung aller Einflussfaktoren nicht immer über einen längeren Zeitraum absolut stabile Kenndaten, so können sich z. B. durch den Zustand der Trennsäule sowie des Injektions- und Detektionssystems durchaus kurz- oder mittelfristige Änderungen ergeben, die vom Analytiker einen verantwortungsvollen Umgang statistisch ermittelten Kenndaten erfordern. Gleiches gilt insbesondere auch für unterschiedlich Probenarten (Einfluss der Probenmatrix). In beiden Fällen ist es daher gegebenenfalls notwendig bei der Angabe von Analyseergebnissen von den statistisch Werten abweichende Schätzwerte für die Bestimmungsgrenze zugrunde zu legen.

4.2 Auswertung

Die Auswertung ist besonders bei hochbelasteten, matrixbehafteten Proben problematisch. Die Gaschromatogramme sind visuell zu überprüfen.

5 Maßnahmen zur analytischen Qualitätskontrolle

- Führen von Blindwertkontrollkarten
- Führen von Standard-Mittelwertkontrollkarten für die Einzelsubstanzen EDTA und NTA

Literatur

- | | | |
|-----|---------------------------|---|
| [1] | DIN 38413-3:
2000-07 | Bestimmung von Nitritotriessigsäure mittels Gaschromatographie (P 3) |
| [2] | EN 25667-1:
1993-11 | Probenahme - Teil 1: Anleitung zur Aufstellung von Probenahme-
programmen |
| [3] | EN 25667-2:
1993-07 | Probenahme - Teil 2: Anleitung zur Probenahmetechnik |
| [4] | EN ISO 5667-3:
1996-04 | Probenahme - Teil 3: Anleitung zur Konservierung und Handhabung von
Proben |
| [5] | DIN 38402-51:
1986-05 | Kalibrierung von Analysenverfahren, Auswertung von Analysen-
ergebnissen und lineare Kalibrierfunktionen für die Bestimmung von
Verfahrenskenngrößen (A 51) |
| [6] | DIN 32645:
1994-05 | Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze. Ermittlung unter
Wiederholbedingungen. Begriffe, Verfahren, Auswertung |

SP 1 Analytische Qualitätssicherungsmaßnahmen (AQS) für die Bestimmung von adsorbierbaren organisch gebundenen Halogenen nach DIN EN 1485: 1996 Abschnitt 8.2.2 (Säulenverfahren)

1 Angaben zur Probenahme

Im Zusammenhang mit DIN EN 1485, Abschnitt 7 ist Kontaminationsfreiheit sicherzustellen.

Die Probe sollte als Stichprobe entnommen werden. Andere Probenahmetechniken, z. B. Entnahme von Mischproben führen zu Minderbefunden.

Zur Vermeidung von Ausgasungen sind keine Probenahmegeräte zu verwenden, bei denen ein Unterdruck entsteht (z. B. Saugpumpe). Als Probenflaschen sind (Braun-)Glasflaschen einzusetzen. Diese sind grundsätzlich vollständig luftblasenfrei zu füllen. Dabei sollte, zur Vermeidung von Turbulenzen und dadurch möglicher Ausgasungen die Probenflüssigkeit laminar einfließen.

Die Proben sind bis zur Extraktion auf 2° – 5°C zu kühlen und dunkel aufzubewahren. Transport und Lagerung müssen getrennt von halogenierten Lösungsmitteln erfolgen.

2 Angaben zur Analytik

2.1 Messbedingungen

Nach DIN EN 1485 gelten für die AOX-Messung folgende Arbeitsbedingungen:

- < pH 2
- Abwesenheit von Oxidationsmitteln durch Zugabe von Natriumsulfit
- DOC-Gehalt < 10 mg/l nach Anmerkungen Abschnitt 8.2.2, Anmerkung 1
- Chlorid-Gehalt < 1 g/l

Sind die Chloridgehalte größer als 1 g/l, ist die Probe gegebenenfalls nach Norm-Entwurf DIN 38409-22 zu untersuchen.

Zur Sicherstellung dieser Arbeitsbedingungen ist vor der AOX-Analyse der Chloridgehalt und der DOC-Gehalt der zu untersuchenden Probe zu bestimmen.

Bei der Durchführung der Adsorption an Aktivkohle (Abschnitt 8.2.2 der Norm) ist die nach DIN 38402-30 (A 30) homogenisierte Wasserprobe so auf die Säule aufzubringen, dass die mitzufassenden Feststoffe von oben quantitativ auf die Säule überführt werden.

2.2 Blindwert-/Kontrollmessung

2.2.1 Blindwertmessung (nach Abschnitt 8.5 der Norm)

Der Blindwert sollte der Mittelwert einer Mehrfachbestimmung sein. Die Blindwertmessung ist arbeitstäglich durchzuführen.

Zur Dokumentation und Auswertung der arbeitstäglich ermittelten Blindwerte sind diese in die Blindwert-Kontrollkarte einzutragen.

Ursachen für Außerkontrollsituationen sind zu klären und vor weiteren AOX-Bestimmungen zu beseitigen.

Mögliche Ursachen von Außerkontrollsituationen sind neben gerätetechnischen Mängeln:

- kontaminierte Aktivkohle (z.B. durch Raumluft), s. Norm-Anhang A
- erhebliche Blindwertunterschiede verschiedener Aktivkohlechargen (ggf. ist das Anlegen neuer Kontrollkarten bei neuer Charge erforderlich)

2.2.2 Prüfung des Gesamtverfahrens/Erstprüfung durch Untersuchung einer p-Chlorphenol-Standardlösung mit einem AOX-Gehalt von 100 µg/l (nach Abschnitt 8.4.2 der Norm)

Die Konzentration der Standardlösung ist arbeitstäglich und nach jeder Änderung am Gerätesystem, insbesondere nach Erneuerung der Elektrolytlösung, zu messen.

Ursachen für auftretende Außerkontrollsituationen sind vor der AOX-Bestimmung von Realproben zu beseitigen. Sie können neben gerätetechnischen Mängeln sein:

- Zersetzung der als Elektrolyt verwendeten Essigsäure. Deshalb ist es erforderlich, diese im Kühlschrank aufzubewahren.
- Die Konzentration der p-Chlorphenollösung entspricht nicht 100 µg/l, da die Lösung nicht korrekt angesetzt wurde oder ihre Konzentration sich mit der Zeit verändert hat.

2.3 Sonstiges

Bei Abwasserproben sind Doppelbestimmungen (zwei unabhängige Bestimmungen, jeweils ausgehend von der Originalprobe) vorzunehmen. Bei inhomogenen oder sehr schwierigen Probenmatrices sind auch drei oder mehr Bestimmungen durchzuführen.

Tägliche Pflege der Elektroden und regelmäßige Wartung der Geräte sind erforderlich.

Schlechte Reproduzierbarkeit der Analysenergebnisse bei der AOX-Bestimmung von Realproben kann auftreten z. B. bei:

- Feststoffhaltigen Proben

- Proben mit hohem Gehalt an leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen (durch Ausgasen)
- Tensidhaltigen Proben
- Proben mit hohen DOC-, anorganischen Chlorid- oder AOX-Belastungen

Bei den o. g. Proben ist die normgerechte Probenvorbereitung schwierig. Es können Adsorptionsverluste auftreten oder die optimale Funktion der mikroculometrischen Messzelle gestört werden.

3 AQS-Maßnahmen

- **Führen von Blindwert-Kontrollkarten (siehe Abschnitt 8.5 der Norm)**
- **Führen von Standard-Mittelwertkontrollkarten (siehe Abschnitt 8.4.2 der Norm)**

Als Option kann eine Spannweitenkontrollkarte mit Realproben geführt werden. Dazu wird arbeits-täglich eine Probe jeweils am Anfang und am Ende der Serie bestimmt.

Literatur

- [1] DIN EN 1485: 1996-11 Bestimmung adsorbierbarer organisch gebundener Halogene
- [2] EN 25667-1: 1993-11 Probenahme - Teil 1: Anleitung zur Aufstellung von Probenahme-programmen
- [3] EN 25667-2: 1993-07 Probenahme - Teil 2: Anleitung zur Probenahmetechnik
- [4] EN ISO 5667-3: 1996-04 Probenahme - Teil 3: Anleitung zur Konservierung und Handhabung von Proben
- [5] EN 1484: 1997-08 Anleitungen zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC)
- [6] DIN 38405-1: 1985-12 Bestimmung der Chlorid-Ionen (D 1)
- [7] EN ISO 10304-2: 1996-11 Bestimmung der gelösten Anionen mittels Ionenchromatographie
- [8] DIN 38409-22: Entwurf 1999-11 Bestimmung adsorbierbarer organisch gebundener Halogene in stark salzhaltigen Wässern nach Festphasenanreicherung (SPE-AOX) (H 22)
- [9] DIN 38402-51: 1986-05 Kalibrierung von Analysenverfahren, Auswertung von Analysen-ergebnissen und lineare Kalibrierfunktionen für die Bestimmung von Verfahrenskenngrößen (A 51)
- [10] DIN 32645: 1994-05 Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze. Ermittlung unter Wiederholbedingungen. Begriffe, Verfahren, Auswertung
- [11] DIN 38402-30: 1998-07 Vorbehandlung, Homogenisierung und Teilung heterogener Wasser-proben (A 30)

SP 2 Analytische Qualitätssicherungsmaßnahmen (AQS) für die Bestimmung des Chemischen Sauerstoff- bedarfs (CSB) im Bereich über 15 mg/l nach DIN 38409-41: 1980 (H 41) in Verbindung mit DIN 38402-30: 1998 (A 30)

1 Angaben zur Probenahme und Konservierung

Die Proben werden in geeignete Glas- oder Kunststoff-Flaschen (z. B. PE) abgefüllt.

Die Proben werden kühl und dunkel aufbewahrt und müssen spätestens nach 24 Stunden untersucht werden. Bei Tieffrieren ist eine Aufbewahrung bis zu 14 Tage möglich.

Wenn der CSB aus der abgesetzten Probe bestimmt werden soll, so muss die Probe vor dem Einfrieren sedimentiert und dann dekantiert werden.

Wenn die Probe deutlich durch Algen gefärbt ist und die Untersuchung aus der algenfreien Probe vorgeschrieben, so wird die Probe innerhalb von 24 Stunden nach der Probenahme durch Filtration über Glasfaserfilter (Schleicher & Schüll Sorte 6) von den Algen befreit.

2 Angaben zur Analytik

2.1 Messbedingungen

Die Homogenisierung erfolgt nach DIN 38402-30.

Liegt die elektrische Leitfähigkeit unter 300 mS/m, kann davon ausgegangen werden, dass der Chlorid-Gehalt kleiner 1 g/l ist.

In der Regel sind für jede Probe mindestens zwei voneinander unabhängige Bestimmungen durchzuführen. Unterscheiden sich die Titrationsvolumina der beiden Bestimmungen um mehr als 0,1 ml, so ist die Bestimmung zu wiederholen. Der ausreißerfreie Mittelwert aller ermittelten Werte wird als Ergebnis angegeben.

Die Temperaturkonstanz in den Stellplätzen der verwendeten Heizblöcke wird stichprobenhaft überprüft und dokumentiert (Qualitätsziel $148 \pm 3^\circ\text{C}$).

Bei unscharfer Äquivalenzpunktserkennung hilft Polieren der Platin- bzw. Goldelektrode.

Das Diaphragma der Bezugselektrode ist regelmäßig zu überprüfen, bei Verunreinigung kann es mit Hypochlorit- oder Ammoniumfluorid-Lösung gereinigt werden .

Überschreitet der CSB 300 mg/l, so ist entsprechend zu verdünnen und der Faktor zu dokumentieren.

Zusätzliche Hinweise zur Chloridaustreibung nach DIN 38409-41-2

Bei einem Chlorid-Ionengehalt von über 1 g/l in der Analysenprobe ist vorschriftsgemäß H41-2 zu verwenden.

Es ist sicherzustellen, dass der Chloridgehalt in der Analysenprobe nach der Austreibung unter 300 mg/l liegt.

Dies kann z. B. geschehen durch:

- Messung der Chloridkonzentration in einer parallel behandelten Analysenprobe,
- Messung eines im Chloridgehalt an die Probe angepassten Standards (Lösung nach 6.4.7 der DIN, CSB 200 mg/l, Qualitätsziele analog 6.7 der DIN),
- Vorversuche zu Austreibzeiten und Austreibbedingungen.

Die Austreibzeit ist für jede Meßserie zu dokumentieren.

Ein Standard (Kaliumhydrogenphthalat nach Abschnitt 5.4.7 der DIN) und drei Blindproben gemäß DIN 38409-41 sind in jeder Serie von Untersuchungen mitzustrippen.

Die Verwendung von Absorbentien mit Farbindikatoren hat sich zur Sicherstellung ausreichender Absorberkapazität bewährt.

2.2 Justierung/Kalibrierung der Messgeräte

Die Faktorbestimmung nach Abschnitt 5.4.5 der DIN ist arbeitstäglich mindestens doppelt durchzuführen.

Arbeitstäglich sind mindestens 3 Blindwerte aufzuschließen und zu analysieren. Im Mittel darf nicht mehr als 10% des Oxidationsmittels verbraucht sein.

3 Maßnahmen zur analytischen Qualitätskontrolle

3.1 Vorbereitende Maßnahmen

Nicht zwingend erforderlich.

3.2 Routinemaßnahmen

- **Kontrolle mit Standard 200 mg/l**

Qualitätsziel: Ergebnis innerhalb der Ausschlussgrenzen von 192 und 208 mg/l (siehe Abschnitte 5.7 und 6.7 der DIN)

Wenn die CSB-Konzentration der Proben oder die zu überwachenden Konzentrationen weit unter 200 mg/l CSB liegen, empfiehlt es sich, pro Serie zusätzlich einen Kontroll-Standard (Kaliumhydrogenphthalat) von z. B. 50 mg/l zu untersuchen

Qualitätsziel: $\pm 10\%$ vom Sollwert.

- **Blindwertkontrolle**

Arbeitstäglich sind mindestens 3 Blindwerte aufzuschließen und zu analysieren.

Qualitätsziel: unter 10% Oxidationsmittelverbrauch.

Literatur

- | | | |
|-----|--------------------------|--|
| [1] | DIN 38409-41:
1980-12 | Bestimmung des Chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) im Bereich über 15 mg/l (H 41) |
| [2] | DIN 38402-30:
1998-07 | Vorbehandlung, Homogenisierung und Teilung heterogener Wasserproben (A 30) |

SP 3 Analytische Qualitätssicherungsmaßnahmen (AQS) für die Bestimmung des gesamten Stickstoffs nach DIN 38409-27: 1992 (H 27), Chemolumineszenz-Methode bzw. nach DIN V ENV 12260-34: 1996 in Verbindung mit DIN 38402-30: 1998 (A 30)

1 Angaben zur Probenahme und Konservierung

In den meisten Fällen ist der Gehalt an gebundenem Stickstoff auch dann stabil, wenn die Probe nur kühl und dunkel aufbewahrt wird.

Es wurde allerdings festgestellt, dass der Stickstoffgehalt bei biologisch sehr aktiven Proben (insbesondere mit hohen Nitrat- und Ammonium-Gehalten) im Laufe von zwei Wochen abnimmt. Deshalb müssen solche Proben mit HCl auf pH < 2 angesäuert und möglichst umgehend analysiert werden.

2 Angaben zur Analytik

2.1 Messbedingungen

Anwendungsbereich

In dieser Zusammenstellung der AQS-Maßnahmen werden nur Erfahrungen mit der Messung von homogenisierten Gesamtproben nach der oxidativen Methode mittels Chemolumineszenzdetektion berücksichtigt.

Der Anwendungsbereich sollte auf unter 100 mg/l begrenzt werden, denn bei höheren Gehalten ist die Linearität nicht immer gesichert und Proben mit TNb-Gehalten über 100 mg/l können eine große Belastung für das Gerät darstellen.

Zur Vermeidung von Verdünnungsfehlern ist der Arbeitsbereich des Gerätes auszunutzen.

TOC-Einfluss

Auch bei 2000 mg/l TOC (Glucose-Lösung) ist noch kein Einfluss auf das Messergebnis von Kalibrierstandards und Mischungen aus organischen und anorganischen Stickstoffverbindungen zu erwarten.

Partikelhaltige Proben

Insbesondere bei der Analyse partikelhaltiger Proben sind die Angaben des Herstellers zu beachten. Es sollen nur Geräte mit Schlauchverbindungen, anderen Verbindungsteilen oder Nadeln > 0,5 mm Innendurchmesser verwendet werden.

Proben mit leicht flüchtigen Bestandteilen

Sind leichtflüchtige Bestandteile in einer Probe enthalten, werden diese bei der im folgenden beschriebenen Methode nur teilweise erfasst. Bei Probenahme, Vorbehandlung und Homogenisierung können diese Komponenten verloren gehen.

Anzahl der Bestimmungen / Qualitätsziele

Für jede Bestimmung muss mindestens eine Dreifachmessung aus einem Autosamplergefäß durchgeführt werden. Die relative Standardabweichung darf nicht mehr als 10% betragen.

Insbesondere bei partikelhaltigen Proben sind zwei voneinander unabhängige Bestimmungen durchzuführen, jeweils ausgehend von der Originalprobe. Die relative Spannweite soll nicht mehr als 10% betragen.

Probenvorbehandlung

Der Verdünnungsschritt ist insbesondere bei partikelhaltigen Proben eine Fehlerquelle, da die Streuung der Einzelwerte um den Mittelwert durch Verdünnen größer wird.

Die Homogenisierung mittels Magnetrührer entsprechend DIN 38402-30 ist in der Regel bei Probenteilung und Entnahme von Aliquoten zur Verdünnung oder zur Analyse ausreichend.

Feststoffhaltige Proben müssen im Autosampler oder bei manuellem Betrieb kurz vor und/oder während der Entnahme ausreichend homogen gehalten werden.

Falls die oben genannten Qualitätsziele nicht erfüllt werden, muss die Probe mit Ultraschall und/oder Ultraturrax behandelt werden. Sind die Qualitätsziele dann immer noch nicht erreicht, so ist der TNb-Gehalt dieser Probe nach diesem Verfahren nur abzuschätzen und muss über andere Verfahren bestimmt werden.

Schäumen/Flotation

Es ist darauf zu achten, dass die Proben beim Rühren nicht stark schäumen oder Flotation zeigen (Aufschwimmen von Partikeln und Absetzen an der Wand des Gefäßes). Unter Umständen sind solche Proben nach dem beschriebenen Verfahren nicht bestimmbar. Dies ist dann mit Begründung zu dokumentieren.

Verschleppungen

Beim Messen von Proben mit hohen TNb- und/oder Partikelgehalten kann es durch Verschleppungen zu verfälschten Ergebnissen kommen. Dies kann mit folgenden Mitteln weitgehend ausgeschlossen werden:

- jeweils nach einer Probe einen „Blindwert“ messen oder
- den ersten Messwert der Mehrfachmessung auf jeden Fall wegstreichen oder
- die Bestimmung doppelt (d. h. in zwei Autosamplergefäßen hintereinander) durchführen und nur das Ergebnis des zweiten Gefäßes werten.

Angabe des Ergebnisses

Als Ergebnis wird das arithmetische Mittel der Mehrfachbestimmung angegeben, höchstens auf drei signifikante Stellen.

2.2 Justierung/Kalibrierung der Messgeräte

Die Auswertefunktion wird durch mindestens Zweipunktkalibrierung ermittelt. Als Standard wird wie in der DIN 38409-27 und der DIN V ENV 12260 beschrieben ein Mischstandard aus Ammonium und Nitrat verwendet.

Es wird jeweils mit den Mittelwerten der Mehrfachbestimmungen gerechnet.

Bei der Ermittlung der Auswertefunktion sollte das gleiche Volumen injiziert und der gleiche Verstärkungsfaktor gewählt werden wie beim Messen der Proben.

Die Auswertefunktion wird arbeitstäglich nach folgendem Ablauf bestimmt:

- Auswertefunktion über mindestens Zweipunktkalibrierung erstellen.
- Überprüfen der Auswertefunktion durch Messen einer Kontroll-Lösung in der Mitte des kalibrierten Bereiches (siehe Abschnitt 3.2).
- Ist der Messwert im Rahmen der geführten Mittelwertkontrollkarte „in Kontrolle“, ist die Auswertefunktion gültig, ist er „außer Kontrolle“, wird neu kalibriert.

Die Auswertefunktion sollte keine signifikanten Unterschiede zur Justierfunktion (siehe Abschnitt 3.1) zeigen.

3 Massnahmen zur analytischen Qualitätskontrolle

3.1 Vorbereitende Massnahmen

3.1.1 Ermittlung der Verfahrenskenngrößen nach DIN 38402-51

Die Verfahrenskenngrößen werden für jeden verwendeten Messbereich nach DIN 38402-51 mindestens einmal pro Jahr und nach gravierenden Änderungen am Messplatz bestimmt. Es wird dabei mit den Mittelwerten aus mindestens Dreifachbestimmungen gerechnet. Der Verfahrensvariationskoeffizient darf höchstens 3,33% betragen.

Eine Messbereichseinschränkung braucht nicht zu erfolgen, wenn der Korrelationskoeffizient der linearen Regression bei „Nichtlinearität“ größer als 0,999 ist.

Auf die Prüfung der Varianzhomogenität kann verzichtet werden.

3.1.2 Ermittlung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze

Die Streuung des Blindwerts und die Kalibrierdaten bestimmen die untere Anwendungsgrenze der TNb-Bestimmung. Dazu wird nach DIN 32645 (Mai 1994) die Schnellschätzung für die Bestimmungsgrenze (x_B) über die Leerwertmethode durchgeführt.

Dabei wird folgendermaßen vorgegangen:

- die Standardabweichung (s_L) der Blindwerte und den Blindwertmittelwert (entspricht hier dem Leerwert) aus der Blindwertkontrollkarte übernehmen,
- die Steigung der Kalibriergerade (b) aus der Ermittlung der Verfahrenskenngrößen für den angestrebten Arbeitsbereich entnehmen,
- prüfen, ob Achsenabschnitt der Kalibriergerade und Mittelwert aus Blindwertkontrollkarte übereinstimmen,
- wenn ja, Schnellschätzung der Bestimmungsgrenze durchführen.

Der Blindwert darf auf keinen Fall 1 mg/l TNb überschreiten.

3.2 Routinemaßnahmen

Generell werden die Kontrollkarten mit den Mittelwerten der Mehrfachmessungen geführt.

- **Mittelwertkontrollkarte für die Kontroll-Lösung in der Mitte des Bereichs der Auswertefunktion:**

Das Messverfahren sollte im Laufe einer Messserie mindestens einmal (dann am Ende der Messserie) mit der Kontroll-Lösung überprüft werden.

Es wurden gute Erfahrungen mit Mischstandard- (wie in H 27 beschrieben) oder Glycin-Kontroll-Lösungen (wie in H 34 beschrieben) gemacht.

Die Kontroll-Lösung wird mindestens wöchentlich angesetzt, bei Verwendung des Mischstandards nicht aus der Stammlösung, die für den Ansatz der Kalibrierstandards verwendet wird.

Qualitätsziel: 1 – 10 mg/l 10 %,
> 10 mg/l 5 % Abweichung der Kontrollgrenze vom Sollwert

Außer-Kontroll-Situationen: analog allgemeinem Teil

• **Blindwertkontrollkarte:**

Arbeitstäglich ist der Blindwert zu bestimmen. Wenn gerätebedingt möglich, wird die Blindwertkontrollkarte mit den Informationswerten geführt, ansonsten mit Konzentrationen.

Der Blindwert bestimmt die untere Anwendungsgrenze (siehe Abschnitt 3.1). Er darf aber auf keinen Fall über 1 mg/l TNb liegen.

Außer-Kontroll-Situationen: analog allgemeinem Teil

Das Verfahren ist in regelmäßigen Abständen durch

- Untersuchung realer Proben mit einer unabhängigen Methode, z. B. Summenbildung aus Bestimmungen der Einzelparameter oder
- Überprüfung der Wiederfindung einer aufgestockten realen Probe zu überprüfen.

Literatur

- [1] DIN 38409-27: Bestimmung des gesamten gebundenen Stickstoffs TNb (H 27)
1992-07
- [2] DIN V ENV 12260: Bestimmung von gebundenen Stickstoff nach Verbrennung und
1996-06 Oxidation zu Stickstoffdioxid und Chemolumineszenz (H 34)
- [3] DIN 38402-30: Vorbehandlung, Homogenisierung und Teilung heterogener Wasser-
1998-07 proben (A 30)
- [4] DIN 38406-5: Bestimmung des Ammonium-Ions (E 5)
1983-10
- [5] DIN 38402-51: Kalibrierung von Analyseverfahren, Auswertung von Analyseergeb-
1986-05 nissen und lineare Kalibrierfunktionen für die Bestimmung von
Verfahrenskenngrößen (A 51)
- [6] DIN 3264:5 Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze. Ermittlung unter
1994-05 Wiederholbedingungen. Begriffe, Verfahren, Auswertung

SP 4 Analytische Qualitätssicherungsmaßnahmen (AQS) für die Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs und des gelösten organischen Kohlenstoffs nach DIN EN 1484-3: 1997 (H 3) in Verbindung mit DIN 38402-30: 1998 (A 30)

1 Angaben zur Probenahme und Konservierung

Die Proben sollten nach Möglichkeit direkt nach Eingang ins Labor untersucht werden. Ist dies nicht möglich, so muss die Probe zur Vermeidung von Veränderung durch biologische Aktivität mit mindestens halbkonzentrierter Säure (z. B. Salzsäure) auf $\text{pH} < 2$ angesäuert werden. Dies soll nach Möglichkeit vor Ort geschehen, spätestens jedoch 24 Stunden nach Probenahme.

Überschreitet das zugesetzte Säurevolumen 1 % des Probevolumens, so ist das Säurevolumen zu dokumentieren und bei der Berechnung zu berücksichtigen.

Um einen biologischen Abbau zu vermeiden, müssen die angesäuerten Proben in der Regel tiefgefroren werden. Proben mit geringer biologischer Aktivität können angesäuert bis zu 7 Tage im Kühlschrank aufbewahrt werden.

Proben, bei denen sich Ausfällungen gebildet haben, werden wie feststoffhaltige Proben behandelt (siehe Abschnitt 2.1).

Sind leichtflüchtige Komponenten zu bestimmen, siehe Abschnitt 2.1.

Soll der TOC in nicht angesäuerten Proben direkt bestimmt werden, ist bei automatischer Säuredosierung $\text{pH} < 2$ sicherzustellen.

Wird der DOC bestimmt, so muss die Filtration vor dem Ansäuern zur Konservierung durchgeführt werden.

2 Angaben zur Analytik

2.1 Messbedingungen

Anwendungsbereich

Proben müssen soweit gerätetechnisch möglich unverdünnt gemessen werden.

Der Anwendungsbereich sollte auf unter 100 mg/l begrenzt werden, denn Proben mit TOC-Konzentrationen über 100 mg/l können eine große Belastung für das Gerät darstellen.

Bei Konzentrationen unter 10 mg/l sind gegebenenfalls besondere Maßnahmen zu treffen (z. B. spezielle Aufbereitung des Blindwassers, möglichst großes Aufgabevolumen, besondere Reinigung der Gefäße).

Salzhaltige Proben:

Proben mit hoher Salzfracht stellen für manche Geräte eine große Belastung dar. Sind deshalb Verdünnungen nötig, steigt die untere Anwendungsgrenze dementsprechend.

Partikelhaltige Proben:

Insbesondere Geräte mit Schlauchverbindungen, anderen Verbindungsteilen oder Nadeln > 0,5 mm Innendurchmesser eignen sich gut für die Analyse von feststoffhaltigen Wasserproben.

Geräte mit oxidationsmittelunterstütztem UV-Aufschluss erfassen erfahrungsgemäß den TOC-Gehalt von feststoffhaltigen Wasserproben nicht vollständig und sind zu deren Analyse deshalb nicht geeignet (siehe dazu auch Abschnitt 4 und C1 in DIN EN 1484).

Proben mit leichtflüchtigen Bestandteilen:

Sind leichtflüchtige Bestandteile in einer Probe enthalten, werden diese bei der im folgenden beschriebenen Methode nur teilweise erfasst. Bei Probenahme, Konservierung, Vorbehandlung, Homogenisierung und Entfernen des anorganischen Kohlenstoffs durch Ausgasen können diese Komponenten verloren gehen.

Um die Verluste leichtflüchtiger Komponenten aus einer Probe so weit wie möglich zu vermeiden, darf zur Konservierung nicht angesäuert werden. Alle sonstigen Arbeitsschritte, bei denen Verluste auftreten können, sind zu unterlassen (z. B. darf die Probe nicht im offenen Gefäß homogenisiert, muss sofort analysiert und der TOC über die Differenzmethode errechnet werden).

Anzahl der Messungen und Bestimmungen/Qualitätsziele:

Es muss mindestens eine Dreifachmessung durchgeführt werden, d. h. Dreifachinjektion aus einem Gefäß oder drei Injektionen aus drei Gefäßen.

Der Variationskoeffizient der Mehrfachmessung darf bei TOC-Konzentrationen über 5 mg/l 5%, bei Konzentrationen kleiner/gleich 5 mg/l 10% nicht überschreiten.

Bei feststoffhaltigen Proben sollten mindestens zwei voneinander unabhängige Bestimmungen durchgeführt werden.

Die Spannweite von Mehrfachbestimmungen darf höchstens 10% betragen.

Homogenisierung feststoffhaltiger Proben:

Bei Probenteilungen oder Verdünnungen ist die Art der Homogenisierung zu dokumentieren.

Die Homogenisierung mittels Magnetrührer entsprechend DIN 38402-30 ist in der Regel (auch bei Verwendung von Autosamplern) ausreichend, wenn die Entnahme des Probenaliquots unmittelbar nach oder unter Homogenisierung geschieht (z. B. oszillierender Magnetrührer).

Falls die oben genannten Qualitätsziele nicht erreicht werden, muss die Probe mit Ultraschall und/oder Ultraturrax behandelt werden. Erfüllt das Ergebnis die Qualitätsziele dann immer noch nicht, so kann der TOC-Gehalt dieser Probe nach diesem Verfahren nur abgeschätzt werden.

DOC-Bestimmung:

Die Porenweite des verwendeten Filters ist auf 0,45 µm festgelegt. Mögliche Filtermaterialien sind Cellulosenitrat oder Polycarbonat.

Die Probe muss filtriert werden, bevor sie zur Konservierung angesäuert wird.

Bei schwer filtrierbaren Proben kann Druckfiltration angewendet werden.

Die Filter sollen weitestgehend blindwertfrei gewaschen werden. Nach dem letzten Spülvorgang wird der DOC des Filtrats pro Filtercharge mindestens zweimal bestimmt und die Differenz zum Blindwert ermittelt. Diese Differenz sollte signifikant kleiner sein als die DOC-Messwerte der Proben und wird von diesen abgezogen.

Um hohe Blindwerte zu vermeiden, muss die Fritte regelmäßig gereinigt werden.

Elimination des anorganischen Kohlenstoffs:

Wenn zur Konservierung angesäuert wird, kann danach ausschließlich die Ausgasmethode durchgeführt werden.

Wird die Ausgasmethode angewendet, so ist sicherzustellen, dass der anorganische Kohlenstoff vollständig entfernt wurde. Dies kann zum Beispiel dadurch geschehen, dass zum Führen der Mittelwertkontrollkarte (siehe Abschnitt 3.2) ein Mischstandard aus organischem und anorganischem Kohlenstoff (mindestens sechsfacher anorganischer Kohlenstoff-Überschuss) verwendet wird.

Schäumen/Flotation:

Es ist darauf zu achten, dass die Proben beim Ausgasen nicht stark schäumen oder Flotation zeigen (Aufschwimmen von Partikeln und Anhaften an der Wand des Gefäßes). Unter Umständen

sind solche Proben nach dem beschriebenen Verfahren nicht bestimmbar. Dies ist dann mit Begründung zu dokumentieren.

Es hat sich gezeigt, dass es in diesem Fall günstiger ist, die Proben nur vor der Aliquotaufgabe kurz aufzuwirbeln.

Die Aufgabe von Druckluft auf das Autosamplergefäß vermindert die Schaumbildung.

Externes Ansäuern und Ausblasen kann ebenfalls die Messung erleichtern.

Verschleppungen:

Beim Messen von Proben mit hohem TOC kann es insbesondere bei partikelhaltigen Proben durch Verschleppungen zu verfälschten Ergebnissen kommen. Dies kann mit folgenden Mitteln weitgehend ausgeschlossen werden:

- jeweils einen „Blindwert“ danach messen oder
- den ersten Messwert der Mehrfachbestimmung auf jeden Fall wegstreichen oder
- die Probe doppelt (d. h. in zwei Autosamplergefäßen hintereinander) messen und nur das Ergebnis des zweiten Gefäßes werten.

Reinigung der Probengefäße

In der Regel genügt die Reinigung der Probegefäße mit handelsüblichen Laborreinigern oder die Behandlung mit Säure.

Für niedrige Arbeitsbereiche hat sich z. B. die Behandlung in schwefelsaurer (1% H_2SO_4) 0,1%iger Kaliumpermanganat- gefolgt von H_2O_2 -Lösung (1% H_2SO_4 , 10 ml H_2O_2 auf 1l) bewährt.

Überprüfung der Partikelgängigkeit

Ansetzen der Suspension: siehe Abschnitt C.2 der DIN EN 1484 (Einwaage 225 mg nicht g!)

Vor der arbeitstäglichen Entnahme reicht kurzes Aufrühren der Suspension, die Aliquote müssen unter Rühren entnommen werden.

Die Suspension muss im Autosampler auf die gleiche Art und Weise behandelt werden wie die partikelhaltigen Proben (z. B. gleiches Injektionsvolumen, gleiche Rührgeschwindigkeit, gleiche Füllhöhe im Autosamplerglas).

Angabe des Ergebnisses

Als Ergebnis wird das arithmetische Mittel der Mehrfachbestimmung angegeben, auf höchstens drei signifikante Stellen.

2.2 Justierung/Kalibrierung der Messgeräte

Die jeweilige Auswertefunktion wird durch mindestens Zweipunktkalibrierung ermittelt.

Bei der Ermittlung der Kalibriergeraden sollte die gleiche Messanordnung (z. B. Ansäuern, Injektion des gleichen Volumens, gleicher Verstärkungsfaktor) gewählt werden wie beim Messen der Proben.

Die Auswertefunktion wird mindestens nach folgendem Ablauf bestimmt:

- 1) Am ersten Arbeitstag oder nach längerer Pause: Auswertefunktion über mindestens Zweipunktkalibrierung erstellen.
- 2) Mit der folgenden Messserie: Überprüfen der Auswertefunktion durch Messen einer entsprechenden Standardlösung in der Mitte des kalibrierten Bereiches (Lösung aus separater Stammlösung mindestens wöchentlich ansetzen).

Ist der Messwert im Rahmen der geführten Mittelwertkontrollkarte (siehe Abschnitt 3.2) „in Kontrolle“, kann die Auswertefunktion beibehalten werden, ist er „außer Kontrolle“, wird wie unter 1.) verfahren.

Die Auswertefunktion sollte keine signifikanten Unterschiede zur Justierfunktion (siehe Abschnitt 3) zeigen.

Im unteren Messbereich (< 10 mg/l TOC) ist zu beachten, dass sich der experimentell ermittelte Blindwert aus einem gerätebedingten Beitrag und einem Anteil aus dem Verdünnungswasser, mit dem die Standardlösungen angesetzt werden, zusammensetzt.

3 Maßnahmen zur analytischen Qualitätskontrolle

3.1 Vorbereitende Maßnahmen

3.1.1 Ermittlung der Verfahrenskenngrößen nach DIN 38402-51

Die Verfahrenskenngrößen werden für jeden verwendeten Messbereich nach DIN 38402-51 mindestens einmal pro Jahr und nach gravierenden Änderungen am Messplatz bestimmt. Es wird dabei mit den Mittelwerten aus mindestens Dreifachbestimmungen gerechnet. Der Verfahrensvariationskoeffizient darf höchstens 3,33% betragen.

Eine Messbereichseinschränkung braucht nicht zu erfolgen, wenn der Korrelationskoeffizient der linearen Regression bei „Nichtlinearität“ größer als 0,999 ist.

Auf die Prüfung der Varianzhomogenität kann verzichtet werden.

3.1.2 Ermittlung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze

Die Streuung des Blindwerts und die Kalibrierdaten bestimmen die untere Anwendungsgrenze der TOC-Bestimmung. Dazu wird nach DIN 32645 (Mai 1994) die Schnellschätzung für die Bestimmungsgrenze (x_B) über die Leerwertmethode durchgeführt.

Dabei wird folgendermaßen vorgegangen:

- die Standardabweichung (s_L) der Blindwerte und den Blindwertmittelwert (entspricht hier dem Leerwert) aus der Blindwertkontrollkarte übernehmen,
- die Steigung der Kalibriergerade (b) aus der Ermittlung der Verfahrenskenngrößen für den angestrebten Arbeitsbereich entnehmen,
- prüfen, ob Achsenabschnitt der Kalibriergerade und Mittelwert aus Blindwertkontrollkarte übereinstimmen,
- wenn ja, Schnellschätzung der Bestimmungsgrenze durchführen.

Der Blindwert darf auf keinen Fall 1 mg/l TOC überschreiten.

3.2 Routine-Maßnahmen

Generell werden die Kontrollkarten mit den Mittelwerten der Mehrfachmessungen geführt.

- **Mittelwertkontrollkarte für Standard in der Mitte des jeweiligen Bereichs der Auswertefunktionen (siehe Abschnitt 2.2, Auswertefunktion Punkt 2.):**

Der für die jeweilige Kontrollkarte verwendete Standard muss aus einer separat angesetzten Stammlösung hergestellt werden. Es darf nicht dieselbe Stammlösung verwendet werden, die zum Ansetzen der Kalibrierstandards dient.

Der Mittelwert kann insbesondere im unteren Messbereich blindwertbedingt über dem Sollwert liegen.

Qualitätsziel:	<1 mg/l	15%
	1–10 mg/l	10%
	> 10 mg/l	5% Abweichung der Kontrollgrenze vom vom Sollwert

Außer-Kontroll-Situationen: analog allgemeinem Teil

- **Blindwertkontrollkarte:**

Arbeitstäglich ist mindestens eine Blindwertbestimmung durchzuführen. Wenn gerätebedingt möglich, wird die Blindwertkontrollkarte mit den Informationswerten geführt, ansonsten mit Konzentrationen.

Der Blindwert bestimmt die untere Anwendungsgrenze (siehe Abschnitt 3.1). Er darf aber auf keinen Fall über 1 mg/l TOC liegen.

Außer-Kontroll-Situationen: analog allgemeinem Teil

- **Kontrolle der Partikelgängigkeit:**

Werden feststoffhaltige Proben untersucht, so ist zur Überprüfung der Partikelgängigkeit zusätzlich von Zeit zu Zeit eine Cellulose-Suspension (siehe unter Abschnitt 2.2) mittlerer Konzentration des kalibrierten Messbereichs zu untersuchen.

Die Wiederfindung soll zwischen 90 und 110% liegen.

Da diese Suspension nur mit dem Magnetrührer behandelt wird, ist der TOC schwieriger reproduzierbar zu bestimmen als der von gut homogenisierten Proben, bei denen gezielt eine Zerkleinerung der Partikel gewollt ist. Deshalb soll der Variationskoeffizient der Mehrfachmessung hier maximal 10% betragen. Gegebenenfalls ist die Rührgeschwindigkeit zu optimieren.

Literatur

- [1] DIN EN 1484: 1997-08 Anleitung zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC) (H3)
- [2] DIN 38402-30: 1998-07 Vorbehandlung, Homogenisierung und Teilung heterogener Wasserproben (A 30)
- [3] DIN 38402-51: 1986-05 Kalibrierung von Analyseverfahren, Auswertung von Analyseergebnissen und lineare Kalibrierfunktionen für die Bestimmung von Verfahrenskenngrößen (A 51)
- [4] DIN 32645: 1994-05 Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze. Ermittlung unter Wiederholbedingungen. Begriffe, Verfahren, Auswertung

SP 5 Analytische Qualitätssicherungsmaßnahmen (AQS) für die Bestimmung nicht-ionischer Tenside mittels Dragendorff-Reagenz (bismutaktive Substanz BiAS) nach DIN 38409-23-2: 1980 (H 23-2)

1 Angaben zur Probenahme und Konservierung

Die Probeflaschen sind vor Gebrauch mit ethanolischer Salzsäure zu spülen.

Zur Konservierung sollte auf den Einsatz chemischer Substanzen (z. B. HgCl_2) verzichtet werden.

Die Proben sind gekühlt bei 4 °C zu transportieren.

Ist eine Analyse innerhalb von 48 Stunden nicht möglich, sind die Proben einzufrieren.

2 Angaben zur Analytik

2.1 Messbedingungen

Anwendungsbereich

Die untere Anwendungsgrenze des Verfahrens liegt bei etwa 0,2 mg/L bei einer Probenmenge von 1 Liter. Das Verfahren ist anwendbar auf Abwasser, Oberflächen- und Grundwasser.

Entfernung kationischer Tenside

Wird auf eine Entfernung kationischer Tenside verzichtet (z. B. aus Arbeitsschutzgründen, da Verwendung von Methylenchlorid), so ist dies in der Ergebnisangabe zu vermerken. Dann besteht das Ergebnis der Analyse aus der Summe der kationischen und nichtionischen Tenside.

Kontrollsubstanz

Als Kontrollsubstanz eignet sich z. B. das Nonylphenol-Ethoxylat der Fa. Riedel de Haen mit 10 Ethylenoxid-Gruppen.

Für die Titration wird der entsprechend des in der DIN-Norm zur Auswertung verwendeten Umrechnungsfaktors (Abschnitt 2.2.8 der DIN) verwendet.

Probenvorbereitung/-anreicherung

Zur besseren Handhabung ist ein 1-L-Ausblasegerät einem 5-L-Ausblasegerät vorzuziehen. Vor dem Ausblasen der nicht ionischen Tenside sind die Proben ggf. über ein Falten- oder Schwarzbandfilter zu filtrieren.

Bei Verwendung von 1-L-Apparaturen ist der in der DIN 38409-23-2 (H 23-2) genannte Gasfluss zu hoch. Der Gasfluss ist nur so hoch zu wählen, dass es an der Phasengrenze nicht zu Turbulenzen kommt.

Aufgrund des schlechten Lösungsvermögens sollte die Salzzugabe in gelöster Form erfolgen. Das Salz kann der abgemessenen Probe direkt zugegeben werden.

Die Filtration des Ethylacetats kann entweder mit einem Schwarzbandfilter oder hydrophoben Filterpapier (z. B. Fa. Macherey & Nagel) durchgeführt werden. Beim Einsatz des Schwarzbandfilters ist ein Trocknen über Natriumsulfat erforderlich.

Fällung

Der Ansatz der Lösungen A und B (DIN 38409-23-2, Abschn. 2.2.6.12) erfolgt in jeweils einem 1-L-Messkolben. Da Bismutnitrat nur schwer in Lösung zu bringen ist, empfiehlt es sich, das Salz in 100 ml statt in 20 ml Eisessig zu lösen. Bei dieser Vorgehensweise ist aber darauf zu achten, dass insgesamt nicht mehr als 220 ml Eisessig zur Herstellung des Reagenzes verwendet wird.

Bei der Fällung ist auf gute Flockenbildung zu achten. Empfehlenswert ist eine Rührgeschwindigkeit von ca. 400 Upm. Es sollte mindestens 10 Minuten gerührt werden.

Statt der in der DIN 38409-23-2 (H 23-2) genannten Gooch-Tigel kann die Filtration der Fällungslösung auch über eine Glasfritte (G4), welche mit einem Glasfaserfilter zusätzlich belegt ist, durchgeführt werden. Sie sollte tröpfchenweise am besten an einem Glasstab mitten auf den Filter erfolgen, damit sich keine Flocken unter das Filterpapier setzen können und somit der Analyse verloren gehen.

Bestimmung des Bi

- Die Titration sollte wegen der Gefahr des Übertitrierens nicht mit zu großer Geschwindigkeit erfolgen. Empfehlenswert ist die Verwendung einer Platin-Elektrode mit großer Oberfläche wie z. B. die Kappenelektrode der Fa. Metrohm.
- Alternativ kann statt der Titration auch die **ICP** zur Bestimmung des Bismuts (DIN 38406-22) herangezogen werden.

Bei der Auflösung des gefällten Niederschlags ist dann folgendes zu beachten:

Das Fällungsbecherglas und die Filtrationsvorrichtung müssen gründlich mit Eisessig gewaschen werden. Danach wird das Fällungsbecherglas mit heißer Ammonium-Tatrat-Lösung (50 ml in drei Portionen) behandelt, sodass sich anhaftender Bismut-Tensid-Niederschlag löst. Diese Lösung über den Filtertiegel direkt in einen Messkolben (100 ml) filtrieren. Nach der kompletten Rücklösung (das Filter und die Fritte müssen weiß sein) wird der Messkolben auf das Bezugsvolumen mit Wasser aufgefüllt. Danach schließt sich die ICP-Detektion an.

2.2 Justierung/Kalibrierung der Messgeräte

Titration

wie in der DIN 38409-23-2 in Abschnitt 2.2.7.7 beschrieben

ICP

Grundlage für die Bestimmung von nichtionischer Tenside mittels Dragendorff-Reagenz ist die Erstellung einer Kalibrierkurve mittels einer Mehrpunktkalibrierung im Arbeitsbereich z. B. von 200 µg – 800 µg Tensid absolut.

Gegeneinander aufgetragen werden mg/l Bi gegen mg/l Tensid. Als Tensid-Standard wird ein Nonylphenoethoxylat mit durchschnittlich 10 Ethylenoxid-Einheiten der Fa. Riedel de Haen genommen.

Die Kalibrierung zur Ermittlung der Bismutkonzentration erfolgt nach Angaben der Analysegerätehersteller mit einem Standard (siehe auch ICP-AQS-Merkblatt), empfohlener Messbereich 0 – 20 mg/l.

Zur Überprüfung der Messergebnisse kann zu dem Blindwert, der Probe und dem Standard vor der ICP Analyse ein interner Standard (Scandium) zugegeben werden.

Die Konzentration an bismutaktiven Stoffen in der Probe errechnet sich über:

$$C_{\text{BiAS}} = (C_{\text{Bi}} - B_{\text{Bi}}) \times f \times 1000 \text{ ml} / V$$

$$C_{\text{BiAS}} = \text{in mg/l}$$

$$C_{\text{Bi}} = \text{Konzentration an Bismut in der Analysenlösung in mg/l}$$

$$B_{\text{Bi}} = \text{Blindwert von Bi in mg/l}$$

$$f = \text{Steigung der Regressionsgeraden (mg/l Bi gegen mg/l Tensid)}$$

$$V = \text{Probenmenge in ml}$$

3 Maßnahmen zur analytischen Qualitätskontrolle

3.1 Vorbereitende Maßnahmen

3.1.1 Titration

Da die Ermittlung der Verfahrenskenngrößen nach DIN 38402-51 (A 51) für die Bestimmung der BiAS sehr aufwendig ist, empfiehlt es sich, die Bestimmungsgrenze in einer Schnellschätzung über die Leerwertmethode nach DIN 32645 zu berechnen.

Dazu wird zuerst aus dem Verbrauch für die Blindwertbestimmung (nach Abschnitt 2.2.7.6 der Norm) die Standardabweichung s_L ermittelt. Die Steigung b wird aus dem Quotienten des Volumens der angewendeten Probenmenge dividiert durch den Umrechnungsfaktor (54 mg/l) und durch den Titer gebildet.

$$BG = 9 \cdot s_L / b \quad \text{mit } b = V/t \cdot f$$

mit

- BG = Bestimmungsgrenze [in mg/l]
- s_L = Standardabweichung des Blindwertes [in ml]
- b = Steigung der Kalibrierfunktion
- V = Volumen der angewendeten Probenmenge [in ml]
- t = Titer der Carbamat-Lösung
- f = Umrechnungsfaktor: 54 mg/l

3.1.2 ICP

Die Ermittlung der Verfahrenskenngrößen wird mindestens ab dem Fällungsschritt durchgeführt, d. h. Ethylacetatlösungen bekannter Tensid-Gehalte werden wie die Extrakte der Proben weiterbearbeitet.

Die Verfahrenskenngrößen und die Bestimmungsgrenze werden für Bi nach Merkblatt ME 1 ermittelt. Aus der Bestimmungsgrenze für Bi wird mit Hilfe der Gleichung in Abschnitt 2.2 die Bestimmungsgrenze für BiAS errechnet.

3.2 Routinemaßnahmen

Als Kontrollsubstanz eignet sich z. B. das Nonylphenol-Ethoxylat der Fa. Riedel de Haen mit 10 Ethylenoxid-Gruppen.

Für die Titration wird der entsprechend des in der DIN-Norm zur Auswertung verwendeten Umrechnungsfaktors (Abschnitt 2.2.8 der DIN) verwendet.

3.2.1 Titration

Wiederfindungskontrollkarte für eine Kontrolllösung aus dem mittleren Arbeitsbereich über das Gesamtverfahren:

Qualitätsziel: Wiederfindung von $100 \pm 15\%$

Blindwertkontrollkarte (ohne Berücksichtigung des Ausblas- bzw. Anreicherungsschritts)

Qualitätsziel: Der Blindwert wird in ml Verbrauch der Carbamat-Lösung angegeben und darf 1 ml nicht überschreiten.

3.2.2 ICP

Wiederfindungskontrollkarte für eine Kontrolllösung aus dem mittleren Arbeitsbereich über das Gesamtverfahren:

Dazu wird ein Standard aus dem mittleren Arbeitsbereich (z. B. 400 µg/l) zur Faktorüberprüfung (siehe Abschnitt 2.2, Steigung der Regressionsgeraden (mg/l Bi gegen mg/l Tensid) analysiert.

Qualitätsziel: ± 15% Abweichung von der unter Abschnitt 2.2 ermittelten Steigung der Regressionsgeraden (mg/l Bi gegen mg/l Tensid).

Blindwert über das Gesamtverfahren

Qualitätsziel: Kleiner als 15 % der Bestimmungsgrenze

Literatur

- [1] DIN 38409-23: Bestimmung der methylenblauaktiven und der bismutaktiven Substanzen (H 23)
1980-05
- [2] DIN EN ISO 11885: Bestimmung von 33 Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie
1998-04
- [3] DIN 38402-51: Kalibrierung von Analysenverfahren, Auswertung von Analyseergebnissen und lineare Kalibrierfunktionen für die Bestimmung von Verfahrenskenngrößen (A 51)
1986-05
- [4] DIN 32645: Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze. Ermittlung unter Wiederholbedingungen. Begriffe, Verfahren, Auswertung
1994-05

BT 1 Analytische Qualitätssicherungsmaßnahmen (AQS) für die Bestimmung der nicht akut giftigen Wirkung von Abwasser gegenüber Fischen über Verdünnungsstufen nach DIN 38412-31: 1989 (L 31)

1. Angaben zur Probenahme und -konservierung

Für die Probenahme und den Transport sollen Gefäße aus Glas verwendet werden.

Müssen die Proben eingefroren werden, können Gefäße aus Polypropylen oder Polyethylen eingesetzt werden.

Die Probe soll möglichst bald nach der Entnahme getestet werden. Eine Konservierung darf nur durch Kühlen (0 – 5 °C für weniger als 2 Tage) erfolgen. Ist eine längere Probenaufbewahrung nicht zu vermeiden, kann die Probe bei ≤ -18 °C bis zu 2 Monate gefroren werden. Es kann sinnvoll sein, die Probe nach Homogenisierung in Teilproben abzufüllen und die Teilproben tiefzueinfrieren, wenn erst nach Vorliegen des Testergebnisses weitere Verdünnungsstufen getestet werden (z. B. bei Überschreitung eines Überwachungswertes). Weitere Hinweise zur Probenkonservierung siehe DIN-EN-ISO 5667-16.

2. Angaben zur Durchführung

2.1 Hälterung der Testfische

Das zur Fischhälterung verwendete Trinkwasser erreicht die geforderte Chlorfreiheit durch intensive Belüftung.

Es ist sicherzustellen und nachzuweisen, dass die Kupferkonzentration des Hälterungswassers 0,01 mg/l nicht übersteigt.

Im Falle zu hoher Kupferkonzentrationen im verwendeten Trinkwasser kann z. B. ein Selektionsaustauscher vorgeschaltet werden.

Neubeschaffte Tiere werden mindestens 1 Woche von noch vorhandenen Fischen isoliert gehalten.

Es ist arbeitstäglich zu kontrollieren und zu protokollieren, ob Fische während der Hälterung verendet sind oder Krankheiten aufweisen.

Wenn die Sterblichkeitsrate bezogen auf den Bestand zu Beginn des wöchentlichen Beobachtungszeitraumes mehr als 2 % beträgt, sollten mit den Fischen aus dieser Charge zunächst keine Versuche mehr durchgeführt werden.

Der Korpulenzindex der Fische ist anhand einer repräsentativen Stichprobe (mindestens 15 Fische) zu ermitteln. Dies muss für jede Lieferung und vor dem ersten Test erfolgen und ist monatlich zu wiederholen.

Anmerkung 1: Eine schonende Vermessung der Fische kann z.B. durch Differenzwägung und Längenmessung in einem wassergefüllten Glaszylinder erfolgen.

Anmerkung 2: In die Anlage "Analysen- und Messverfahren" zur „dritten Verordnung zur Änderung der Abwasserverordnung“ (vom 29. Mai 2000) wurde in die Spalte "Verfahren" bei dem Verfahren zur Bestimmung der Fischgiftigkeit folgender Hinweis eingefügt: "Der in Punkt 9.1 genannte Korpulenzindex und die Körperlänge haben keine Gültigkeit. Die Fische sollen einjährig, jedoch nicht älter als 15 Monate sein und eine Körperlänge von 5 – 12 cm aufweisen.

Soweit in Ausnahmefällen Fische verwendet werden, die mit Alter und Länge außerhalb dieser Vorgaben liegen, ist dies zu begründen.

Ist eine Adaptation der Testfische nach 9.2 der Norm (Hälterung mindestens 48 h vor Testbeginn bei 20 °C) erforderlich, sollte die Anpassung der Testfische an diese Temperatur im Hälterungswasser möglichst langsam erfolgen.

2.2 Probenvorbereitung

Tiefgefrorene Proben müssen vor der Weiterverarbeitung unbedingt vollständig aufgetaut werden, da Konzentrierungseffekte im Innern der Probe auftreten. Das Auftauen tiefgefrorener Proben kann z. B. in einem maximal 40 °C warmen Wasserbad erfolgen. Gelegentliches sanftes Schütteln der Probe wird empfohlen. Die konservierte Probe/Teilprobe muss vor dem Test auf eine Temperatur von 20 ± 1 °C gebracht werden.

Die Probe/Teilprobe wird nach DIN 38402-30 homogenisiert.

Der pH-Wert des Abwassers vor Testbeginn wird dokumentiert. Falls erforderlich, wird das Abwasser vor Ansatz der Verdünnung durch Zusatz von Salzsäure oder Natronlauge auf einen pH-Wert von $7,0 \pm 0,2$ eingestellt. Die Konzentration der zur Neutralisierung erforderlichen Säure oder Base ist so zu wählen, dass das zuzugebende Volumen möglichst klein ist. Eine Über- oder Unterschreitung des Neutralpunktes ist zu vermeiden.

2.3 Verdünnungswasser

Es wird Verdünnungswasser mit einer Temperatur von 20 ± 1 °C verwendet.

Wird Trinkwasser als Verdünnungswasser eingesetzt, so ist zu bestätigen und zu dokumentieren, dass die Konzentrationen an Calcium- und Magnesium-Ionen sowie die Säurekapazität in den Bereichen liegen, die in der DIN 38412-31 gefordert werden.

2.4 Testdurchführung

Die Fischcharge, aus der die verwendeten Testfische entnommen werden, ist anzugeben.

Die Einhaltung der geforderten Temperatur des Testwassers von 20 ± 1 °C während der Testdauer ist zu überprüfen und zu dokumentieren.

Erfahrungsgemäß ist die Temperaturkonstanz des Testwassers bei entsprechender Raumklimatisierung gewährleistet. In der Regel ist die Kontrolle in einem geeigneten Referenzbecken hin-

reichend. Zur Kontrolle können Minimum/Maximum-Thermometer verwendet werden. Dann genügt die Angabe der Minimum- und der Maximum-Temperatur.

Die Einhaltung des Mindestsauerstoffgehaltes von 4 mg/l O₂ während der Testdauer ist zu überprüfen und zu dokumentieren.

Erfahrungsgemäß wird der Mindestsauerstoffgehalt bei konstanter Dauerbelüftung eingehalten, wenn der gemessene Sauerstoffgehalt zu Beginn und am Ende des Tests mindestens 4 mg/l beträgt. Wird der Test ohne Belüftung durchgeführt, so ist der Sauerstoffgehalt mehrmals zu messen und zu dokumentieren.

Bei stark sauerstoffzehrenden Abwässern wird eine kontinuierliche Registrierung des Sauerstoffgehaltes vorgeschlagen.

3. Maßnahmen zur analytischen Qualitätssicherung

Aus Gründen des Tierschutzes und wegen nicht vorhandener Normalverteilung der Ergebnisse wird bei diesem Test auf die sonst üblichen Analytischen Qualitätskontrollen (z. B. Mehrfachbestimmungen, Kontrollen mit Referenzsubstanzen, Ringtests) verzichtet.

Über die Hälterung ist ein Protokoll zu fertigen (Muster s. Anhang).

Konservierungsmaßnahmen zur Probe sind zu dokumentieren.

Zur Dokumentation der Testdurchführung ist ein entsprechendes Testprotokoll (Muster s. Anhang) anzufertigen.

4. Sonstige Maßnahmen

Die Durchführung des Fischtests ist genehmigungs- bzw. anzeigepflichtig gemäß Tierschutzgesetz.

Gemäß §11 Abs. 1 des Tierschutzgesetzes bedarf es zur Zucht und Hälterung von Wirbeltieren zu Versuchszwecken der Erlaubnis durch die zuständige Behörde. Ein entsprechender Nachweis ist bei den Lieferanten der Testfische anzufordern.

Unter dem Aspekt des Tierschutzes werden folgende Maßnahmen empfohlen:

- Bei Durchführung des Fischtests im Rahmen der Abwasserüberwachung sollte die erste anzusetzende Verdünnungsstufe nicht unter dem zu überprüfenden Überwachungswert bzw. dem erklärten Wert liegen.
- Wird der Tod eines Fisches vor Ablauf der 48h-Testdauer in der Kontrolle oder in einer Verdünnungsstufe festgestellt, so ist der Test im ganzen bzw. in der betroffenen Verdünnungsstufe vorzeitig abzubrechen.

Anhang

Musterformulare: Fischhälterung und Fischttestprotokoll

Literatur

- [1] DIN 38402-11: Probenahme von Abwasser (A 11)
1995-12
- [2] DIN 38402-30: Vorbehandlung, Homogenisierung und Teilung heterogener Wasserproben (A 30)
1998-06
- [3] DIN-EN-ISO 5667-16: Anleitung zur Probenahme und Durchführung biologischer Testverfahren (L 1)
1999-02
- [4] DIN 38412-31: Bestimmung der nicht akut giftigen Wirkung von Abwasser gegenüber Fischen über Verdünnungsstufen (L 31)
1989-03
- [5] AQS-Merkblätter für die Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung
Herausgegeben von der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA)
Erich Schmidt Verlag GmbH & Co., Berlin 1991

Muster

HÄLTUNGSPROTOKOLL (Mindestangaben)

_____ Untersuchungsstelle

Fischtest nach DIN 38412-31 (L 31)

Fischcharge: _____

Schlupfmonat: _____

Lieferdatum: _____ Lieferant: _____

Art des Futters: _____

Datum	Anzahl entnommener Fische	Anzahl verwendeter Fische	Bestand	Sterblichkeitsrate (%)	Bemerkungen ^{*1)}	Hälterungstemperatur (°C)	Hdz.	Länge (cm) Minimum/Maximum	Korpulenzindex ^{*2)} (g/cm ³) Minimum/Maximum	Anzahl vermessener Fische

^{*1)} z.B. über Krankheiten, Parasitenbefall

^{*2)} siehe Anmerkung 2 zu Punkt 2.1

Hdz : Handzeichen

Muster

TESTPROTOKOLL (Mindestangaben)

Fischtest nach DIN 38412-31 (L 31)

Untersuchungsstelle

Angaben zur Probe:	
Probenahme-Stelle:*)	
Probenehmer:*)	Proben-Nummer:
Probenahme-Datum:	Probenahme-Uhrzeit:
Sonstige Angaben zur Probe (z.B. pH, Leitfähigkeit, Geruch, Trübung, Färbung):	

*) soweit nicht anderweitig dokumentiert

Probenvorbereitung:					
Konservierung der Probe:				pH-Wert:	
keine	gekühlt	eingefroren am:	aufgetaut am:	pH-Einstellung auf:	pH-Einstellung mit:
Homogenisierung der Probe durch:				Abgesetzt:	
				nein	ja

Testfische:

Fisch-Charge(n): _____

Temperaturadaption der Fische erforderlich ?

nein ja

Abweichung von der Länge ?

nein ja (Begründung!)

Abweichung vom Alter ?

nein ja (Begründung!)

(falls erforderlich, s. 2.1)

Versuchsdurchführung:

Verdünnungswasser:

synthetisch Trinkwasser

Belüftung im Testansatz ?

nein ja

pH-Wert-Konstanthaltung ?

nein ja

Temperatur: Minimum: _____ °C Maximum: _____ °C

Testbeginn: Datum/Uhrzeit: _____ / _____ Handzeichen _____

Verdünnungs- stufe G	tote Fische		pH-Wert		O ₂ (mg/l)	
	____ h	48 h	Anfang	Ende	Anfang	Ende
Kontrolle						

Bemerkungen: (z.B. Begründung für Abweichungen vom Korpulenzindex)

Ergebnis: G_F =

Datum, Unterschrift

BT 2 Analytische Qualitätssicherungsmaßnahmen (AQS) für die Bestimmung der nicht akut giftigen Wirkung von Abwasser gegenüber Daphnien über Verdünnungsstufen nach DIN 38412-30: 1989 (L 30)

1. Angaben zur Probenahme und -konservierung

Für die Probenahme und den Transport sollen Gefäße aus Glas verwendet werden. Müssen die Proben eingefroren werden, können Gefäße aus Polypropylen oder Polyethylen eingesetzt werden.

Die Probe soll möglichst bald nach der Entnahme getestet werden. Eine Konservierung darf nur durch Kühlen (0 – 5 °C für weniger als 2 Tage) erfolgen. Ist eine längere Probenaufbewahrung nicht zu vermeiden, kann die Probe bei ≤ -18 °C bis zu 2 Monate gefroren werden. Es kann sinnvoll sein, die Probe nach Homogenisierung in Teilproben abzufüllen und die Teilproben tiefzufrieren, wenn erst nach Vorliegen des Testergebnisses weitere Verdünnungsstufen getestet werden. Weitere Hinweise zur Probenkonservierung siehe DIN-EN-ISO 5667-16.

2. Angaben zur Durchführung

2.1 Zucht von *Daphnia magna* STRAUS

Herkunft bzw. Bezugsquelle der Daphnien sind anzugeben (Zuchtprotokoll Anhang).

Bei der Neubeschaffung von Daphnien sind die Muttertiere mindestens 1 Woche im eigenen Labor zu halten.

Es empfiehlt sich, frühestens die F2-Generation für die Testung einzusetzen.

Es ist anzugeben, welches Wasser als Zuchtwasser verwendet wird.

Das synthetische Verdünnungswasser (Punkt 9.2.2 der Norm) kann nicht als Zuchtwasser empfohlen werden, da bei seiner Verwendung Mangelkrankheiten auftreten können.

Empfohlen wird das Medium M4 (nach Elendt-Schneider), das zusätzlich Vitamine und Spurenelemente enthält und dessen Zubereitung im Anhang beschrieben ist.

Wird Trinkwasser als Zuchtwasser eingesetzt, so ist zu bestätigen, dass die Konzentration an Calcium- und Magnesium-Ionen sowie die Verhältnisse von Calcium- zu Magnesium-Ionen und Natrium- zu Kalium-Ionen in den Bereichen liegen, die in der DIN 38412-30 gefordert werden (Kontrollkarte).

Die geforderte Chlorfreiheit bei Trinkwasser und die Sauerstoffsättigung des Zuchtwassers werden durch intensive Belüftung erreicht. Es ist darauf zu achten, dass die Luft schadstofffrei ist.

Ein Hell-Dunkel-Zyklus von 16:8 Stunden wird empfohlen.

Die Art des Futters ist anzugeben. Vorzugsweise sollte die Fütterung mit frischkultivierten, einzelligen Grünalgen erfolgen. Es sollte soviel gefüttert werden, wie innerhalb eines Tages gefressen werden kann (vor dem Wochenende größere Mengen).

Die Einhaltung der Hälterungstemperatur von $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ist zu überprüfen und zu dokumentieren.

Erfahrungsgemäß ist die Temperaturkonstanz des Zuchtwassers bei entsprechender Raumklimatisierung gewährleistet. In der Regel ist die Kontrolle in einem geeigneten Referenzgefäß hinreichend. Zur Kontrolle können Minimum-Maximum-Thermometer verwendet werden. Dann genügt die Angabe der Minimum- und der Maximum-Temperatur.

Bei der Zucht ist auf kontaminationsfreie Raumluft zu achten.

Bei Verwendung von Trinkwasser hat sich der Einsatz von Selektiv-Ionenaustauschern (Schwermetall-Eliminierung) und Aktivkohlefiltern zur Vermeidung von Kontaminationen durch Metalle und organische Stoffe bewährt.

Die Bedingungen der Hälterung und ggf. auftretende Probleme (z. B. Krankheiten, Dauereier, Männchen) sind zu dokumentieren.

Anmerkung 1: Weibchen mit Dauereiern und Männchen sind aus der Zucht zu entfernen, um den beschafften Daphnienklon zu bewahren.

2.2 Probenvorbereitung

Tiefgefrorene Proben müssen vor der Weiterverarbeitung unbedingt vollständig aufgetaut werden, da Konzentrationseffekte im Innern der Probe auftreten können. Das Auftauen tiefgefrorener Proben kann z. B. in einem maximal 40°C warmen Wasserbad erfolgen.

Gelegentliches sanftes Schütteln der Probe wird empfohlen.

Die konservierte Probe/Teilprobe muss vor dem Test auf eine Temperatur von $20 \pm 2^\circ\text{C}$ gebracht werden.

Die Probe wird nach DIN 38402-30 homogenisiert.

Der pH-Wert des Abwassers vor Testbeginn wird dokumentiert. Falls erforderlich, wird das Abwasser vor Ansatz der Verdünnung durch Zusatz von Salzsäure oder Natronlauge auf einen pH-Wert von $7,0 \pm 0,2$ eingestellt. Die Konzentration der zur Neutralisierung erforderlichen Säure oder Base ist so zu wählen, dass das zuzugebende Volumen möglichst klein ist. Eine Über- oder Unterschreitung des Neutralpunktes ist zu vermeiden.

Sind im Abwasser störende, ungelöste Stoffe (grobe Bestandteile) enthalten, bleibt die Probe 1 - 2 Std. stehen. Das überstehende Wasser wird für den Test verwendet. Auf diese Weise erübrigt sich in der Regel eine Sedimentation in den Verdünnungsansätzen.

2.3 Verdünnungswasser

Es wird empfohlen, synthetisches Wasser nach DIN 38412-30 als Verdünnungswasser bei der Durchführung der Tests zu verwenden. Dieses Wasser ist identisch mit dem Basis-Medium (Makronährstoffe) des M4-Mediums (s. Anhang). Das komplette M4-Medium soll aufgrund komplexierender Bestandteile nicht verwendet werden. Es hat sich bewährt, das Wasser mindestens einen Tag vor Gebrauch herzustellen und anschließend bis zur Sauerstoffsättigung zu belüften. Es bleibt dann bis zum Testansatz unbelüftet stehen.

Wird Trinkwasser als Verdünnungswasser eingesetzt, so ist zu bestätigen und zu dokumentieren, dass die Konzentrationen an Calcium- und Magnesium-Ionen, das Verhältnis von Calcium- zu Magnesium-Ionen und von Natrium- zu Kalium-Ionen sowie die Säurekapazität des Wassers in den von DIN 38412-30 geforderten Bereichen liegen (Kontrollkarte).

Das Verdünnungswasser wird vor Testbeginn auf eine Temperatur von 20 ± 2 °C gebracht.

2.4 Testdurchführung

Der pH-Wert der Kontroll- und Testansätze soll jeweils zu Beginn und am Ende des Tests gemessen und protokolliert werden.

Die Einhaltung der geforderten Temperatur von 20 ± 2 °C während der Testdauer ist zu überprüfen und zu dokumentieren.

Es gelten die bereits unter 2.1 bezüglich der Hälterungstemperatur gemachten Anmerkungen. Die Ansätze können auch in einem Wasserbad temperiert werden.

Anmerkung 2: Bei stark sauerstoffzehrenden Abwässern soll der Sauerstoffgehalt zumindest in der niedrigsten Verdünnungsstufe G zu Beginn und am Ende des Tests gemessen und dokumentiert werden.

An der Oberfläche schwimmende Daphnien sind zu protokollieren (ggf. in der Spalte „Bemerkungen“). Sie werden als schwimmunfähig gezählt.

Die Norm (DIN 38412-30) lässt unter Punkt 11 eine schwimmunfähige Daphnie im Kontrollansatz zu, ohne dass das Ergebnis ungültig wird. Deshalb ist unter Punkt 3.5 dieser Norm unter „ G_D -Wert = Kleinster Wert von G des Testansatzes, in dem unter den Bedingungen dieser Norm alle Daphnien ihre Schwimmfähigkeit behalten“ zu verstehen, dass mindestens 9 Daphnien ihre Schwimmfähigkeit behalten (s. a. Punkt 12 der Norm).

3. Maßnahmen zur analytischen Qualitätssicherung

Konservierungsmaßnahmen der Probe sind zu dokumentieren.

Zur Dokumentation der Testdurchführung ist ein entsprechendes Testprotokoll (Muster s. Anhang) anzufertigen.

3.1. Referenzsubstanz

Zur Überprüfung der Sensitivität der Daphnien sind mindestens alle 2 Monate Tests mit Kaliumdichromat als Referenzsubstanz durchzuführen. Die Methode für die Untersuchung der Referenzsubstanz ist in DIN 38412-11 beschrieben. Es wird empfohlen, den Stammsatz mit einer Titerlösung Kaliumdichromat in destilliertem Wasser herzustellen. Die weiteren Konzentrationen werden in Verdünnungswasser nach DIN 38412-30 angesetzt. Auf eine pH-Wert-Einstellung wird hierbei verzichtet. Es werden 20 Tiere (2 – 24 h alt, entsprechend DIN 38412-30) pro Konzentrationsstufe verwendet. Die Inkubation im Dunkeln ist nicht erforderlich. Zur Dokumentation der Testdurchführung ist ein entsprechendes Testprotokoll (z. B. Musterprotokoll s. Anhang) anzufertigen. Die EC_{50} -Werte für Kaliumdichromat sind in einer Kontrollkarte zu dokumentieren.

Anmerkung 3: Die EC_{50} -Werte für Kaliumdichromat (Titerlösung) liegen in der Regel bei 0,6 - 2,4 mg/l für im Medium M4 gezüchtete Daphnien des Klons 5. Laborintern werden in der Regel geringere Spannbreiten für die EC_{50} -Werte ermittelt. Größere Abweichungen von den ermittelten Spannbreiten geben einen Hinweis auf Störungen in der Zucht.

Anhang

M4-Medium nach Elendt-Schneider

Musterformulare Daphnienzucht und Daphnientestprotokolle

Literatur

- | | |
|------------------------------------|---|
| [1] DIN 38402-11:
1995-12 | Probenahme von Abwasser (A 11) |
| [2] DIN 38402-30:
1998-06 | Vorbehandlung, Homogenisierung und Teilung heterogener Wasserproben (A 30)) |
| [3] DIN-EN-ISO 5667-16:
1999-02 | Anleitung zur Probenahme und Durchführung biologischer Testverfahren (L 1) |
| [4] DIN 38412-30:
1989-03 | Bestimmung der nicht akut giftigen Wirkung von Abwasser gegenüber Daphnien über Verdünnungsstufen (L 30) |
| [5] AQS-Merkblätter | für die Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung
Herausgegeben von der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA)
Erich Schmidt Verlag GmbH & Co., Berlin 1991 |

M4-Medium nach Elendt-Schneider

Elendt, B.-P. (1990) Selenium deficiency in Crustacea. An ultrastructural approach to antennal damage in *Daphnia magna* Straus. *Protoplasma* 154: 25-33.

Als Chemikalien werden solche des Reinheitsgrades „zur Analyse“, als Wasser wird destilliertes Wasser oder Wasser gleichen Reinheitsgrades verwendet.

Es hat sich bewährt, die Bestandteile des M4-Mediums wie folgt zu Stammlösungen zusammenzufassen:

1. Makronährstoffe (= synthetisches Verdünnungswasser für akute Tests)

1.1	Calciumchlorid-Lösung	73,45 g/l	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
1.2	Magnesiumsulfatheptahydrat-Lösung	123,3 g/l	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
1.3	Kaliumchlorid-Lösung	5,8 g/l	KCl
1.4	Natriumhydrogencarbonat-Lösung	64,8 g/l	NaHCO_3

2. Mikronährstoffe

2.1 Kationenlösung

7210 mg	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	
6120 mg	LiCl	
1420 mg	RbCl	
3040 mg	$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
335 mg	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
260 mg	ZnCl_2	
200 mg	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	in Wasser lösen und mit Wasser auf 2 Liter auffüllen

2.2 Anionenlösung

548 mg	NaNO_3	
5719 mg	H_3BO_3	
32 mg	NaBr	
126 mg	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
6,5 mg	KJ	
6,66 mg	$\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	
1,15 mg	NH_4VO_3	in Wasser lösen und mit Wasser auf 1 Liter auffüllen

2.3 Silikatlösung

21 475 mg/l Na_2SiO_3

Anmerkung 4: Nicht alle im Handel erhältlichen Silikate sind löslich.

Ein geeignetes Silikat ist z.B. Natriummetasilikat, Fa. Aldrich

2.4 Eisen-/EDTA-Lösung

500 mg $\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 199,1 mg $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Beide Stoffe werden einzeln in 500 ml Wasser gelöst. Die Lösungen werden zusammengegeben und sofort autoklaviert. Diese Eisen-/EDTA-Lösung ist im Dunkeln aufzubewahren.

2.5 Phosphatlösung

286 mg KH_2PO_4 368 mg K_2HPO_4 in Wasser lösen und mit Wasser auf 1 Liter auffüllen

2.6 Vitaminlösung

750 mg Thiaminchloridhydrochlorid

10 mg Cyanocobalamin (B_{12})7,5 mg Biotin in Wasser lösen und mit Wasser auf 1 Liter auffüllen
(Portionsweise einfrieren)**Herstellung von 10 Litern M4-Medium**

40 ml der Lösung 1.1

10 ml der Lösung 1.2

10 ml der Lösung 1.3

10 ml der Lösung 1.4 (1.1 - 1.4 in 10 l H_2O = synthetisches Verdünnungswasser nach DIN 38 412 Teil 30)

1 ml der Lösung 2.1 (Kationenlösung)

5 ml der Lösung 2.2 (Anionenlösung)

2 ml der Lösung 2.3 (Silikatlösung)

50 ml der Lösung 2.4 (Eisen-/EDTA-Lösung)

5 ml der Lösung 2.5 (Phosphatlösung)

1 ml der Lösung 2.6 (Vitaminlösung) Die Vitaminlösung sollte erst kurz vor Gebrauch des Mediums aufgetaut und zugegeben werden.

mit Wasser auf 10 l auffüllen

Der pH-Wert des M4-Mediums stellt sich auf ca. 8,3 - 8,4 ein.

Muster

REFERENZPROTOKOLL (Mindestangaben)

Untersuchungsstelle

DAPHNIENTEST nach DIN 38 412 - 11 (L 11)

Referenzsubstanz Kaliumdichromat:				
(Titer)lösung:	Konzentration: mg/l	Ansatzdatum:	Zwischenverdünnung: mg/l	Datum:
Daphnien-Bezugsquelle:			Zuchtmedium:	

Testbeginn: Datum/Uhrzeit _____ / _____ Handzeichen _____

Konzentration $K_2Cr_2O_7$ mg/l	schwimmunfähige Daphnien nach 24h	
	Anzahl	in % (Summe)
Kontrolle	a)	
	b)	
	a)	
	b)	
	a)	
	b)	
	a)	
	b)	
	a)	
	b)	
	a)	
	b)	

Temperatur: Minimum: _____ °C Maximum: _____ °C

Bemerkungen: _____

Ergebnis: EC₅₀ = _____ mg/l
--

Datum, Unterschrift

Muster

ZUCHTPROTOKOLL

DAPHNIENTEST nach DIN 38 412-30 (L 30)

Daphnien: Bezugsquelle _____

Zuchtmedium :

Trinkwasser, Aufbereitung: _____

synthetisches Medium, Art: _____

Art des Futters: _____

Licht/Dunkel-Zyklus: _____:_____ Stunden

Datum	Hälterungs- temperatur (Min-Max)°C	Bemerkungen	Hdz.

Hdz. = Handzeichen

Muster

TESTPROTOKOLL (Mindestangaben)

DAPHNIENTEST nach DIN 38 412-30 (L30)

Untersuchungsstelle _____

Angaben zur Probe:	
Probenahme-Stelle *):	
Probenehmer*):	Proben-Nummer:
Probenahme-Datum:	Probenahme-Uhrzeit:
Sonstige Angaben zur Probe (z.B. pH, Leitfähigkeit, Geruch, Trübung, Färbung):	

*) Soweit nicht anderweitig dokumentiert

Probenvorbereitung:					
Konservierung der Probe:			pH-Wert:		
keine	gekühlt	eingefroren am:	aufgetaut am:	pH-Einstellung auf:	pH-Einstellung mit:
Homogenisierung der Probe durch:				Abgesetzt:	
				<input type="checkbox"/> nein	<input type="checkbox"/> ja

Versuchsdurchführung:		
Verdünnungswasser:	<input type="checkbox"/> synthetisch nach DIN	<input type="checkbox"/> Trinkwasser

Testbeginn: Datum/Uhrzeit: _____ / _____ Handzeichen: _____

Verdünnungsstufe G	schwimmunfähige Daphnien nach 24 h	pH-Wert		Bemerkungen (z.B. an der Oberfläche schwimmende Daphnien)
		Anfang	Ende	
Kontrolle	a)			
	b)			
	a)			
	b)			
	a)			
	b)			
	a)			
	b)			

Temperatur: Minimum: _____ °C Maximum: _____ °C

Bemerkungen: _____

Ergebnis: $G_D =$

Datum, Unterschrift

	(hier den Namen des Labors eintragen)
AQK-Kontrollkarte für den Daphnien-Kurzzeittest mit der Referenzsubstanz Kaliumdichromat	
Parameter: akute Daphnientoxizität EC ₅₀ -Kalium- dichromat	<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="text-align: left;">K₂Cr₂O₇ mg/l</div> <div style="text-align: right;">3,0</div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-between; margin-top: 20px;"> <div style="text-align: left;">2,0</div> <div style="text-align: right;">1,0</div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-between; margin-top: 20px;"> <div style="text-align: left;">0</div> <div style="text-align: right;">EC₅₀ mg/l:</div> </div>
Methode: DIN 38412-11 (L 11) und Merkblatt BT 2 zu DIN 38412-30 (L 30)	
Matrix: Verdünnungswasser nach DIN 38412-30 (L 30)	
	Datum:
	Bemerkung / Handzeichen:

BT 3 Analytische Qualitätssicherungsmaßnahmen (AQS) für die Bestimmung der nicht giftigen Wirkung von Abwasser gegenüber Grünalgen (Scenedesmus-Chlorophyll-Fluoreszenztest) über Verdünnungsstufen nach DIN 38412-33: 1989 (L 33)

1. Angaben zur Probenahme und -konservierung

Für die Probenahme und den Transport sollen Gefäße aus Glas verwendet werden. Müssen die Proben eingefroren werden, können Gefäße aus Polypropylen oder Polyethylen eingesetzt werden.

Die Probe soll möglichst bald nach der Entnahme getestet werden. Eine Konservierung darf nur durch Kühlen (0 - 5°C für weniger als 2 Tage) erfolgen. Ist eine längere Probenaufbewahrung nicht zu vermeiden, kann die Probe bei ≤ -18 °C bis zu 2 Monate gefroren werden. Es kann sinnvoll sein, die Probe nach Homogenisierung in Teilproben abzufüllen und die Teilproben tiefzufrieren, wenn ggf. nach Vorliegen des Testergebnisses weitere Verdünnungsstufen zur Ermittlung des G_A -Wertes getestet werden müssen. Weitere Hinweise zur Probenkonservierung s. DIN-EN-ISO 5667-16.

2. Angaben zur Durchführung

2.1 Algenstammkultur

Die Bezugsquelle und das Bezugsdatum sowie die Art der Stammkulturhaltung sind anzugeben.

Anmerkung 1: Für die Stammkulturhaltung hat sich die Kultur auf festem Agar bewährt. Die Zusammensetzung eines geeigneten Nährbodens wird auf Anfrage von der Stammsammlung in Göttingen (Pflanzenphysiologisches Institut der Universität, Nikolausberger Weg 18, 37073 Göttingen) verschickt.

Als Medien für die Flüssigkulturhaltung können z.B. ein Medium nach Kuhl (1962) oder das Medium Nr. 12 nach Chu (1942) (s. Anhang) verwendet werden.

Beim Überimpfen der Stammkulturen ist eine mikroskopische Prüfung auf abnorme Zellen, Fremdalgen und bakterielle Verunreinigungen durchzuführen. Gegebenenfalls muss mit einer neuen Kultur begonnen werden.

2.2 Probenvorbehandlung

Tiefgefrorene Proben müssen vor der Weiterverarbeitung unbedingt vollständig aufgetaut werden, da Konzentrierungseffekte im Innern der Probe auftreten. Das Auftauen tiefgefrorener Proben kann z.B. in einem maximal 40 °C warmen Wasserbad erfolgen. Gelegentliches sanftes Schütteln der Probe wird empfohlen.

Die Probe wird nach DIN 38402-30 (Juni 1998) homogenisiert.

Der pH-Wert des Abwassers vor Testbeginn wird dokumentiert.

Falls erforderlich, wird das Abwasser vor Ansatz der Verdünnungen durch Zusatz von Salzsäure

oder Natronlauge auf einen pH-Wert von $7,0 \pm 0,2$ eingestellt. Die Konzentration der zur Neutralisation erforderlichen Säure oder Base ist so zu wählen, dass das zuzugebende Volumen möglichst klein ist. Eine Über- oder Unterschreitung des Neutralpunktes ist zu vermeiden.

Sind im Abwasser störende ungelöste Stoffe (grobe Bestandteile) enthalten, bleibt die Probe 1 Stunde stehen. Das überstehende Wasser wird für den Test verwendet.

Die Probe (oder ein für den Test benötigtes Aliquot) muss vor dem Test auf eine Temperatur von 20 ± 1 °C gebracht werden.

2.3 Algenkultur

Die Methode zur Ermittlung der Zellkonzentration für die Einsaat ist anzugeben.

Bei Einrichtung des Tests sowie bei Veränderungen in der Anzucht der Algen oder Veränderungen an Messgeräten sind Kalibrierungen der gewählten Methode vorzunehmen und zu dokumentieren.

Das Impfmateriale für die Testkultur soll während der exponentiellen Wachstumsphase der Algenvorkultur entnommen werden. Es ist deshalb zu überprüfen, wie lange sich die Algen in der Vorkultur unter den Bedingungen des jeweiligen Labors in der exponentiellen Wachstumsphase befinden. Bei Einrichtung des Algentests und nach Veränderung der Anzuchtbedingungen sollten deshalb Wachstumskurven aufgenommen werden.

Das Datum des Ansatzes der Vorkultur ist anzugeben.

Der Verdünnungsfaktor der Vorkultur für den Testansatz ist anzugeben.

2.4 Inkubation

Bei Raumklimatisierung ist auf eine ausreichende Luftzirkulation im Bereich der Inkubationseinrichtung zu achten, da lokal Erwärmungen z.B. durch Leuchtstofflampen und Schüttler hervorgerufen werden können.

Da bereits geringe Unterschiede in der Temperatur oder der Raumbelichtungsstärke zwischen einzelnen Stellplätzen zu Abweichungen im Wachstum identischer Ansätze führen können, ist eine Überprüfung entsprechend Punkt 11.2 der Norm bei Veränderungen an der Inkubationseinrichtung, mindestens aber halbjährlich durchzuführen und zu dokumentieren.

Die Einhaltung der Inkubationstemperatur von 23 ± 2 °C, wobei die Temperaturabweichungen während des Tests nicht mehr als ± 1 °C betragen dürfen, ist zu überprüfen und zu dokumentieren. In der Regel ist die Kontrolle in geeigneten Referenzgefäßen hinreichend. Zur Kontrolle können Minimum-Maximum-Thermometer verwendet werden. Dann genügt die Angabe der Minimum- und Maximum-Temperatur.

Die Chlorophyll-Fluoreszenz im Kontrollansatz muss sich innerhalb von 72 h um das 30fache erhöht haben. (*Gültigkeitskriterium*)

Anmerkung 2: Die Erhöhung der Chlorophyll-Fluoreszenz sollte den Faktor 100 nicht überschreiten, da dann die Eigenbeschattung der Algen und Nährstoffmangel evtl. kein logarithmisches Wachstum mehr zulassen.

Wird die im Labor übliche Vermehrung der Testalgen bei sonst unveränderten Testbedingungen nicht mehr erreicht, kann ggf. ein Austausch der Leuchtstoffröhren Abhilfe schaffen.

2.5 Testdurchführung

Die Inkubationsdauer von 72 Stunden darf um nicht mehr als eine halbe Stunde über- oder unterschritten werden.

Die Zeitdifferenz zwischen der Entnahme der Proben aus der Inkubationseinrichtung und der Vermessung derselben sollte möglichst kurz sein; die Messung muss zügig erfolgen.

Bei Verwendung von Fluorimetern mit Standküvetten ist sicherzustellen, dass die Algensuspension während der Messung homogen bleibt, z. B. durch permanente Durchmischung mittels Magnetrührer.

Da die Algen durch das Messlicht geschädigt werden können, ist auf konstante und möglichst kurze Messzeiten zu achten.

Wenn Linearität zwischen Zellkonzentrationen und Fluoreszenzsignal nicht mehr gegeben ist, ist eine Küvette mit angepasster Schichtdicke einzusetzen oder eine Quenchkorrektur durchzuführen.

2.6 Auswertung

Bei den Kontrollansätzen darf die Abweichung des höchsten und des niedrigsten Wertes von ihrem Mittelwert bei Tests mit 2 Kontrollansätzen nicht mehr als $\pm 7,5 \%$ betragen. Werden mehr als 2 Kontrollen angesetzt, so muss der Variationskoeffizient $V \leq 0.075 \sqrt{n/(n-1)}$ sein. (*Gültigkeitskriterium*)

Eine Eigenfluoreszenz des Abwassers kann zu Störungen des Verfahrens führen. Das Ausmessen aller Testansätze vor Versuchsbeginn ist bei Proben mit hoher Eigenfluoreszenz erforderlich. Es empfiehlt sich, Verdünnungen der Abwasserproben mit zu inkubieren, am Versuchsende deren Fluoreszenz zu ermitteln und diese von denen der Testansätze mit Abwasser abzuziehen.

Gegebenenfalls ist auf eine andere Methode zur Bestimmung der Algenbiomasse (z. B. Zellzählung) zurückzugreifen.

3. Maßnahmen zur analytischen Qualitätssicherung

Parallel zu jeder Testserie sind Testansätze mit Kaliumdichromat ($K_2Cr_2O_7$) als Referenzsubstanz mit zu testen. Sie dienen dem Ausschluss ungeeigneter Algen und als Hinweis auf mögliche Störungen im Testablauf. Für Referenzansätze mit einer Konzentration von 0,5 mg/l $K_2Cr_2O_7$ wird die Hemmwirkung auf die Biomasseproduktion von *Scenedesmus subspicatus* in %, ausgedrückt als Veränderung der Chlorophyll-Fluoreszenz nach 72 Stunden entsprechend DIN 38412-33 ermittelt. Es wird empfohlen, den Stammansatz mit einer Titerlösung $K_2Cr_2O_7$ herzustellen. Für den Stammansatz und die im Test einzusetzende Konzentrationsstufe wird A. bidest verwendet, eine pH-Wert-Einstellung unterbleibt. Der Testansatz soll entsprechend Tabelle 4 der Norm 80 Volumenanteile Kaliumdichromat-Lösung, 10 Volumenanteile Nährlösung und 10 Volumenanteile Inokulum enthalten. Die ermittelte Wirkung ist zu protokollieren.

Der Test ist gültig, wenn 0,5 mg/l $K_2Cr_2O_7$ im Testansatz 30 % bis 80 % Hemmung verursachen. (*Gültigkeitskriterium*)

Zur Dokumentation der Testdurchführung ist ein entsprechendes Testprotokoll (z. B. Musterprotokoll s. Anhang) anzufertigen.

Anhang

Geeignete Nährmedien zur Stammkulturhaltung von *Scenedesmus subspicatus*

Musterformular Algentest

Literatur

- [1] DIN 38402-11: Probenahme von Abwasser (A 11)
1995-12
- [2] DIN 38402-30: Vorbehandlung, Teilung und Homogenisierung heterogener Wasserproben (A 30)
1998-06
- [3] DIN-EN-ISO 5667-16: Anleitung zur Probenahme und Durchführung biologischer Testverfahren (L 1)
1999-02
- [4] DIN 38412-33: Bestimmung der nicht giftigen Wirkung von Abwasser gegenüber Grünalgen (Scenedesmus-Chlorophyll-Fluoreszenztest) über Verdünnungsstufen (L 33)
1991-03
- [5] AQS- Merkblätter für die Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung
Herausgegeben von der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA)
Erich Schmidt Verlag GmbH & Co., Berlin 1991

Geeignete Nährmedien zur Stammkulturhaltung von *Scenedesmus subspicatus*

Nährmedium nach Kuhl

(Kuhl, A. (1962): in Deutsch. Bot. Ges. (Edit.), Beiträge zur Physiologie und Morphologie der Algen, S. 157-166, Fischer Verlag, Stuttgart)

Das Nährmedium nach Kuhl wird aus 7 konzentrierten Stammlösungen und A. bidest zubereitet.

Stammlösungen		Gebrauchslösung
1.	101,1 g/l KNO_3	10 ml
2.	62,1 g/l $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$	10 ml
3.	8,9 g/l $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	10 ml
4.	24,65 g/l $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	10 ml
5.	1,47 g/l $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	10 ml
6.	6,95 g/l $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (Fe-EDTA-Komplex*)	1 ml
7.	Spurenelemente (zusammen in einer Stammlösung) 1 ml	
	61 mg/l H_3BO_3	
	169 mg/l $\text{MnSO}_4 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$	
	287 mg/l $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	
	2,5 mg/l $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	
	12,5 mg/l $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	

Herstellen des gebrauchsfertigen Mediums:

Von den Stammlösungen 1 - 5 werden jeweils 10 ml, von der Stammlösung 7 jeweils 1 ml in einen Messkolben mit ca. 500 ml A. bidest pipettiert. Anschließend wird mit A. bidest auf 1000 ml aufgefüllt.

Nach dem Autoklavieren (20 min. bei 120 °C) und Abkühlen wird 1 ml der Stammlösung 6 hinzugegeben.

Das sterilisierte Nährmedium kann über einige Wochen im Kühlschrank aufbewahrt werden.

*) Herstellung des Fe-EDTA-Komplexes:

0,69 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ und 0,93 g $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ werden in 80 ml A. bidest durch kurzes Aufkochen gelöst. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird die Lösung auf 100 ml aufgefüllt. Aufbewahrung kühl und dunkel. 1 ml enthält die o.g. Eisenkonzentration.

Nährmedium nach Chu

Das Nährmedium Nr. 12 nach Chu (Journal of Ecology 30, S. 284-325, 1942) wird aus 8 konzentrierten Stammlösungen und A. bidest zubereitet.

Stammlösungen		Gebrauchslösung
1.	3,0 g/l $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	10 ml
2.	0,5 g/l K_2HPO_4	10 ml
3.	7,5 g/l $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	10 ml
4.	2,5 g/l K_2SiO_4	10 ml
5.	0,5 g/l KCl	10 ml
6.	2,0 g/l Na_2CO_3	10 ml
7.	0,05 g/l $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	10 ml
8.	Spurenelemente (zusammen in einer Stammlösung) 1 ml	
	2 mg/l $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	
	2 mg/l $\text{MnSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	
	2 mg/l Na_2SiO_3	
	2 mg/l AlCl_3	
	2 mg/l H_3BO_3	
	1 mg/l LiCl	
	1 mg/l $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	

Herstellen des gebrauchsfertigen Mediums:

Von den Stammlösungen 1 - 7 werden je 10 ml, von der Stammlösung 8 wird je 1 ml in einen Messkolben mit ca. 500 ml A. bidest pipettiert. Anschließend wird mit A. bidest auf 1000 ml aufgefüllt.

Nach dem Autoklavieren (20 min. bei 120 °C) und Abkühlen kann das sterilisierte Nährmedium über einige Wochen im Kühlschrank aufbewahrt werden.

Muster

TESTPROTOKOLL (Mindestangaben)

ALGENTEST nach DIN 38412-33 (L 33)

Untersuchungsstelle

Angaben zur Probe:	
Probenahmestelle:*)	
Probenehmer:*)	Proben-Nummer:
Probenahme-Datum:	Probenahme-Uhrzeit:
Sonstige Angaben zur Probe (z.B. pH, Leitfähigkeit, Geruch, Trübung, Färbung):	

*) soweit nicht anderweitig dokumentiert

Probenvorbehandlung:					
Konservierung der Probe:				pH-Wert:	
keine	gekühlt	eingefroren am:	aufgetaut am:	pH-Einstellung auf:	pH-Einstellung mit:
Homogenisierung der Probe durch:				Abgesetzt:	<input type="checkbox"/> nein <input type="checkbox"/> ja

Algenstammkultur			
Bezugsquelle:	Bezugsdatum:	Art der Stammkulturhaltung:	Medium:

Testvorbereitungen:				
Ansatzdatum der Vorkultur:	Zellen/ml:	Verdünnungsfaktor der Vorkultur für den Testansatz:	Zellen/ml im Test:	Ermittlung der Zellkonzentration mittels:

Referenzsubstanz Kaliumdichromat:				
(Titer)lösung:	Konzentration: (mg/l)	Ansatzdatum:	Zwischenverdünnung: (mg/l)	Datum:

Testdurchführung:	
Eigenfluoreszenz der Probe (F_E):	Ausgangsfluoreszenz der Kontrolle beim Testansatz $F_K (t=0h)$:

Testbeginn Datum/Uhrzeit: _____ / _____ Handzeichen _____

Muster

TESTPROTOKOLL (Mindestangaben) Fortsetzung

ALGENTEST nach DIN 38412- 33 (L 33)

Versuchsauswertung:

Testende: Datum/Uhrzeit: _____ / _____

Temperatur: Minimum: _____ °C Maximum: _____ °C

Kontrolle	Fluoreszenz F_K	Mittelwert F_K	Erhöhung der Chlorophyllfluoreszenz	Variationskoeffizient
Verdünnungsstufe G	Fluoreszenz F_G	Hemmwirkung H_F (%)	Mittelwert H_F (%)	

$$H_F = \frac{F_K - F_G}{F_K}$$

H_F = Hemmwirkung auf die Biomasseproduktion in %, ausgedrückt als Minderung der Chlorophyll-Fluoreszenz

F_K = gemessene Chlorophyllfluoreszenz im Kontrollansatz

F_G = gemessene Chlorophyllfluoreszenz im Testansatz

Erhöhung der Chlorophyllfluoreszenz: $F_K(t = 72 \pm 0,5 \text{ h}) / F_K(t = 0 \text{ h})$, (mindestens 30)

Gültigkeitskriterien erfüllt: ja nein

Bemerkungen: _____

Ergebnis: G_A =

Testauswertung _____

BT 4 Analytische Qualitätssicherungsmaßnahmen (AQS) für die Bestimmung der Hemmwirkung von Abwasser auf die Lichtemission von Photobacterium phosphoreum – Leuchtbakterien-Abwassertest

**Erweiterung des Verfahrens DIN 38412-341: 1995 (L 341);
DIN 38412-34: 1997 (L 34)**

1. Angaben zur Probenahme und -konservierung

Für die Probenahme und den Transport sollen Gefäße aus Glas verwendet werden. Müssen die Proben eingefroren werden, können Gefäße aus Polypropylen oder Polyethylen eingesetzt werden.

Die Probe soll möglichst bald nach der Entnahme getestet werden. Eine Konservierung darf nur durch Kühlen der Probe (0 - 5 °C) für weniger als 2 Tage im Dunkeln erfolgen. Ist eine längere Probenaufbewahrung nicht zu vermeiden, kann die Probe bei ≤ -18 °C bis zu 2 Monaten tiefgefroren werden. Es kann sinnvoll sein, die Probe nach Homogenisierung in Teilproben tiefzufrieren. Weitere Hinweise zur Probenkonservierung siehe DIN-EN-ISO 5667-16.

2. Angaben zur Durchführung

Anmerkung 1: Der Test ist in erster Linie für behandelte (gereinigte) Abwässer geeignet. Bei Rohabwässern mit hoher organischer Belastung kann eine nährstoffbedingte Verminderung der Biolumineszenz auftreten; derartige Effekte sind mit Vorsicht zu interpretieren. (vgl. Grabert, E. & F. Kössler). Bei der Beurteilung der Ergebnisse ist jedoch zu berücksichtigen, dass derartige Stoffe im Abwasser bei der Herstellung der Testansätze mit verdünnt werden.

2.1 Probenvorbehandlung

Tiefgefrorene Proben müssen vor der Weiterverarbeitung unbedingt vollständig aufgetaut werden, da Konzentrierungseffekte im Innern der Probe auftreten. Das Auftauen tiefgefrorener Proben kann z.B. in einem maximal 40 °C warmen Wasserbad erfolgen. Gelegentliches sanftes Schütteln der Probe wird empfohlen.

Die Probe/Teilprobe wird nach DIN 38402-30 homogenisiert.

Der pH-Wert des Abwassers vor Testbeginn wird dokumentiert.

Sind im Abwasser störende ungelöste Stoffe (grobe Bestandteile) enthalten, bleibt die Probe 2 Stunden stehen. Das überstehende Wasser wird für den Test verwendet.

Die Probe wird nur mit festem NaCl aufgesalzen.

Hyperosmotische Effekte durch die Aufsalzung sind zu vermeiden. Durch eine Leitfähigkeitsmessung vor der Aufsalzung ist deshalb zu ermitteln, ob die Probe einen erhöhten Elektrolytgehalt aufweist.

Die Leitfähigkeit ist jedoch kein unmittelbares Maß für den osmotischen Druck. Sie kann daher nur Richtwerte liefern. Deshalb empfiehlt sich die osmometrische Messung und Korrektur der Probe.

Häufig genügt folgende Vorgehensweise:

Nach DIN 38412-34, Nr. 5 unterbleibt die Aufsalzung, wenn die Salzkonzentration 20 g/l NaCl-Äquivalente übersteigt. Dies entspricht einer Leitfähigkeit von 35 mS/cm.

Wenn der Salzgehalt der Probe 50 g/l NaCl-Äquivalente (entspricht ca. 70 mS/cm) übersteigt, wird in den Verdünnungsstufen $G \leq 2$ der Salzgehalt in den Testansätzen 35 g/l NaCl-Äquivalente überschreiten. Bei $G = 1$ tritt ein hyperosmotischer Effekt ab 39 g/l NaCl-Äquivalente (entspricht ca. 60 mS/cm) auf.

Um die maximal verträgliche Salzkonzentration von 50 g/l NaCl-Äquivalente bei sehr stark salzhaltigen Proben im Verdünnungsansatz bei $G > 2$ rasch zu unterschreiten, wird empfohlen, für die ersten ein bis zwei Verdünnungsschritte destilliertes Wasser anstelle einer 2 %igen NaCl-Lösung zu verwenden.

Die resultierende Testansatzkonzentration darf die Osmolarität einer NaCl-Lösung von 35 g/l NaCl nicht überschreiten.

2.2 Geräte

Die gerätespezifischen Einstellungen der zur Anzucht und zur Aufbewahrung der Leuchtbakterien sowie zum Test verwendeten Geräte sind zu dokumentieren.

Die Küvetten vor Gebrauch sorgfältig auf Reinheit und Materialfehler (Risse, Bläschen) kontrollieren.

Küvetten verschiedener Hersteller dürfen nicht gemischt werden.

Wenn Küvetten gespült werden, ist auf besonders sorgfältiges Nachspülen mit deionisiertem Wasser zu achten. Gespülte Küvetten dürfen nicht mit neuen Küvetten gemischt werden.

Die Einhaltung der Inkubationstemperatur von $15 \pm 0,2$ °C ist in regelmäßigen Abständen zu überprüfen und zu dokumentieren.

Die Gleichwertigkeit der Stellplätze im Thermoblock ist in einem Versuch zu überprüfen, in dem nur Kontrollansätze getestet werden.

Wenn mehrere Inkubatoren gleichzeitig für Tests verwendet werden, müssen in jedem Inkubator parallel zu den Testansätzen Kontrollansätze mitgeführt werden.

Um gravierende Leuchtkraftunterschiede der Bakterienpräparate und – chargen erkennen zu können, ist es erforderlich, die absolute Leuchtintensität der Ansätze messen zu können.

Anmerkung 2: Geräte, die das tatsächliche Ausgangsleuchten einer Leuchtbakteriencharge anzeigen, sind solchen Geräten, die das Ausgangsleuchten auf 100 % setzen, vorzuziehen.

Bei Geräten, die die Leuchtintensität der Kontrollansätze automatisch auf den Wert 100 setzen und I_0 -Werte nur prozentual zu den Kontrollen ausgeben, empfiehlt sich eine Nachrüstung der Geräte.

2.3 Testbakterien

Anmerkung 3: Die Testdurchführung mit frischgezüchteten Bakterien sollte nur in Laboratorien erfolgen, die über entsprechende Ausrüstungen und Erfahrungen für steriles Arbeiten mit Mikroorganismen verfügen.

2.3.1 Stammhaltung

Der vorgeschriebene Leuchtbakterienstamm (*Photobacterium phosphoreum* NRRLB-11177, heute: *Vibrio fischeri* NRRLB-11177) ist unter der Nr. 7151 bei der Deutschen Sammlung für Mikroorganismen und Zellkulturen (DSMZ), 38124 Braunschweig, Mascheroder Weg 1b hinterlegt.

Bei dem Bakterienstamm handelt es sich um Bakterien der Riskogruppe 1 (kein Risiko für Personal beim Umgang mit diesen Bakterien). Zum Schutz des Bakterienstammes vor Fremdinfektion müssen jedoch grundsätzliche Arbeitsregeln der Mikrobiologie, besonders in Bezug auf Ausstattung der Laborräume und des Arbeitsplatzes, sowie des sterilen Arbeitens im Umgang mit dem Bakterienstamm (Stammhaltung, Isolierung, Kultivierung, Überprüfung der Reinkultur etc.) beachtet werden (Arbeitsgrundlagen S. 6).

Bei der Beschaffung der Bakterienpräparate ist darauf zu achten, dass die Kühlkette nicht unterbrochen wird. Gleiches gilt für die Lagerung der Bakterien im Labor.

Anmerkung 4: Bei der Bestellung von Bakterien bei der DSMZ kann es u.U. im Sommer zu Problemen kommen, da die Bakterien auf Schrägagar ungekühlt verschickt werden.

Mehrfach fraktionierte Ausstriche sind für die Gewinnung einer Reinkultur leuchtender Bakterien notwendig.

2.3.2 Testkulturen

Die Herkunft der Leuchtbakterien sowie bei Verwendung flüssiggetrockneter Bakterien Präparatenamen, Chargennummer sowie das Bezugs- und Verfallsdatum und die Lagerungsbedingungen sind anzugeben.

Der Hersteller bzw. Vertreiber sowie die Charge und das Bezugsdatum des verwendeten Rinderserumalbumins, des Casein-Peptons und des Hefeextraktes sind aufgrund der Anmerkung in der Norm (Punkt 6.1 und 6.3) anzugeben.

Bewährt haben sich Bacto-Pepton (0118-17-0) und Hefeextrakt (0127-01) der Fa. DIFCO, Augsburg, sowie Rinderserumalbumin der Fa. Sigma (A - 2153).

Anmerkung 5: Es hat sich bewährt, die Platten nicht länger als 3 Tage (z.B. von Freitag bis Montag) zu inkubieren, wenn sie für Anzuchten (Flüssigkultur) verwendet werden sollen.

Für die nach 7.2 und 7.3 der Norm geforderte Trübungsmessung ist die DIN EN 72027 zu beachten.

Es ist unbedingt darauf zu achten, dass das Schutzmedium vorgekühlt ist.

Bei Passagen zwischen Vor- und Hauptkultur sollten Temperatursprünge zwischen den Medien vermieden werden.

Anmerkung 6: In der Norm DIN 38412-341, Ausgabe Oktober 1993 wurde bei der 32. Nachlieferung der DEV unter Punkt 7.4, Anmerkung 1 die dort genannte Natriumhydroxid-Lösung in Natriumchlorid-Lösung geändert.

2.4 Testdurchführung

Der Zeitpunkt des Auftauens flüssiggetrockneter oder gefrorener Bakterien (s. Punkt 7.5 der Norm) ist zu dokumentieren.

Der Zeitpunkt des Testbeginns ist zu dokumentieren.

Die Angleichzeit nach Herstellung der Testsuspensionen muss mindestens 15 Minuten betragen und sollte 30 Minuten nicht überschreiten.

Verkratzte oder beschlagene Küvetten können zu fehlerhaften Messwerten führen. Auf die korrekte Positionierung der Küvette im Messgerät ist zu achten.

Wenn bei gefärbten Proben in den beiden den GL-Wert bestimmenden Verdünnungsstufen noch eine farbbedingte Beeinflussung des Messergebnisses möglich erscheint, ist eine Farbkorrektur, z.B. mit speziellen Farbkorrekturküvetten (S. [10], [15], [16]) durchzuführen.

3. Maßnahmen zur analytischen Qualitätssicherung

3.1 Referenzsubstanzen

Bei jeder hergestellten oder gelieferten Bakteriencharge sind Testansätze mit 3 Referenzsubstanzen zu testen.

Zusätzlich ist parallel zu jedem Test mindestens eine der drei Referenzsubstanzen mit zu testen:

Für Referenzansätze mit jeweils einer Konzentration (Endkonzentration im Test) von

25 mg/l Zn^{2+} als Zinksulfat Heptahydrat ($ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$, p.A.),

oder 6 mg/l 3,5-Dichlorphenol ($C_6H_4OCl_2$, p.A.),

oder 4 mg/l Cr(VI) als Kaliumdichromat ($K_2Cr_2O_7$, p.A.)

(Lösungen nicht neutralisiert; einzeln prüfen)

muss die Hemmung der Lichtemission nach 30 Minuten Kontaktzeit zwischen 20% und 80% liegen.

Es wird empfohlen, die Stammansätze der Referenzsubstanz-Lösungen mit Titerlösungen herzustellen.

3.2 Weitere Anforderungen

Der fK-Wert muss mindestens den Wert 0,6 erreichen und darf den Wert 1,8 nicht übersteigen.

Die Abweichungen der Parallelbestimmungen von ihrem Mittelwert dürfen sowohl bei den Kontrollansätzen als auch bei den den G_L -Wert bestimmenden Testansätzen (letzte Verdünnungsstufe mit Hemmungen > 20% und erste Verdünnungsstufe mit Hemmungen < 20%) nicht mehr als 3% bzw. 3 Prozentpunkte betragen. (Beispiel für nicht erfülltes Gültigkeitskriterium: s. Beiblatt)

Anmerkung 7: Bei hohen Raumtemperaturen können deutliche Temperaturunterschiede zwischen einzelnen Stellplätzen im Thermoblock auftreten.

Wenn das Gültigkeitskriterium "Abweichung der Parallelbestimmungen von ihrem Mittelwert" mehr als 3% bzw. 3 Prozentpunkte beträgt, dann sollte zunächst die Temperatur im Thermoblock überprüft werden.

3.3 Analysenbericht

Zur Dokumentation der Probenkonservierung, der Testdurchführung und der Qualitätssicherungsmaßnahmen ist ein entsprechendes Testprotokoll (z. B. Musterprotokoll, s. Anhang) anzufertigen.

Anhang

Musterformulare für den Test und Beispielprotokoll

Literatur

- [1] DIN 38402-11: Probenahme von Abwasser (A 11)
1995-12
- [2] DIN 38402-30: Vorbehandlung, Teilung und Homogenisierung heterogener Wasserproben (A 30)
1998-06
- [3] DIN-EN-ISO 5667-16: Anleitung zur Probenahme und Durchführung biologischer Testverfahren (L 1)
1999-02
- [4] DIN EN 27027: Bestimmung der Trübung
1994-03
- [5] DIN 38412-34: Bestimmung der Hemmwirkung von Abwasser auf die Lichtemission von Photobacterium phosphoreum - Leuchtbakterien-Abwassertest mit konservierten Bakterien (L 34)
1997-07
- [6] DIN 38412-341: Bestimmung der Hemmwirkung von Abwasser auf die Lichtemission von Photobacterium phosphoreum – Leuchtbakterien-Abwassertest, Erweiterung des Verfahrens DIN 38412-341 (L 341) (30. Lief. 1994 und Berichtigungsblatt für S. 5/6 der 32. Lief. 1995)
1993-10
- [7] AQS-Merkblätter für die Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung
Herausgegeben von der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA)
Erich Schmidt Verlag GmbH & Co., Berlin 1991
- [8] BECKMAN Instructions 015-555879 = Beckman Microtox System Operating Manual, 1982.
- [9] BIRKENBEIL, H. (1983): Einführung in die praktische Mikrobiologie. Laborbücher Biologie, Diesterweg-Salle-Sauerländer, Frankfurt/M und Aarau.
- [9] FRIES, R. (1995): Qualitätssicherung im bakteriologischen Labor. Enke Verlag, Stuttgart 1995.
- [10] GRABERT, E: Korrektur der absorptiven Hemmung im Leuchtbakterientest durch ein kombiniertes luminometrisches/photometrisches Verfahren. Technische Universität Berlin, Schriftenreihe Biologische Abwasserreinigung, Heft 8; „Neue Anwendungen der Lumineszenz in der wirkungsbezogenen Analytik“ Berlin 1997, S. 37-44.

- [11] GRABERT, E. & F. KÖSSLER: About the effect of nutrients on the luminescent bacteria test. 9th International Symposium on Bioluminescence & Chemiluminescence; Proceedings Volume Bioluminescence and Chemiluminescence: Molecular Reporting with Photons. Eds.: Hasting J.W., L.J. Kricka, P.E. Stanley 1997, S. 291.
- [12] ISO/DISS 11348-1 "Water quality - Determination of the inhibitory effect of water samples on the light emission of *Vibrio fischeri* (Luminescent bacteria test)" Part 1: Method using freshly prepared bacteria.
- [13] ISO/DISS 11348-2 "Water quality - Determination of the inhibitory effect of water samples on the light emission of *Vibrio fischeri* (Luminescent bacteria test)" Part 2: Method using liquid-dried bacteria.
- [14] KLEIN, B. (1992/1993): Die Rolle des Kaliums bei Toxizitätstests mit Leuchtbakterien. Zeitschrift für angewandte Zoologie, 79. Jg., Heft 2, S. 199 - 219)
- [15] KLEIN, B. (1990): Möglichkeiten und Grenzen der Farbkorrektur im Leuchtbakterientest mit Hilfe von Absorptions-Korrektur-Küvetten. Z. Wasser-Abwasser-Forsch. 23, 70-74.
- [16] Microbics 113 (1989): Microtox absorbance correction.- Microtox Application Note M 113, Microbics Corporation, Carlsbad, California, U.S.A.:1-2.

Anhang

Beispiel für eine Nicht-Erfüllung der Gültigkeitskriterien bezüglich der zulässigen Abweichungen (3% bzw. 3 Prozentpunkte) der Parallelansätze.

Kontrollansätze								
Ansätze	Messwerte			\bar{f}_{K30}	Gültigkeitskontrolle			
	I_0	I_{K30}	I_{K30}/I_0		Abweichung vom Mittelwert $f_{K30} (%)^1$	erfüllt ?		
50%	295	265	0,8983	0,8508	5,6	nein		
	305	245	0,8033					
Testansätze								
Ansätze	G-Wert	Messwerte			$H_{30} \%$	$\bar{H}_{30} \%$	Gültigkeitskontrolle	
		I_0	I_{T30}	I_{C30}			Abweichung vom Mittelwert in %-Punkten ²⁾	erfüllt ?
50%								
3	2	292	195	248,4	21,5	25,1	3,6	nein
4		285	173	242,5	28,7			
5	3	303	228	257,8	11,6	7,55	4,1	nein
6		302	248	256,9	3,5			
<p>1) Die prozentuale Abweichung der f_{K30}-Werte der Parallelansätze von ihrem Mittelwert $((\bar{f}_{K30} - I_{K30}/I_0) / \bar{f}_{K30}) \cdot 100$ ist ein Maß für die Schwankungsbreite der Kontrollansätze.</p> <p>2) Die Abweichung der H_{30}-Werte der Parallelansätze in Prozentpunkten von ihrem Mittelwert $(\bar{H}_{30} - H_{30})$ ist ein Maß für die Schwankungsbreite der Testansätze.</p>								

TESTPROTOKOLL (Mindestangaben)

LEUCHTBAKTERIENTEST nach DIN 38412-341 (L 341)

(mit frisch gezüchteten oder flüssiggetrockneten Bakterien)

Untersuchungsstelle

Angaben zur Probe:	
Probenahmestelle: *)	
Probenehmer*):	Proben-Nummer:
Probenahme-Datum:	Probenahme-Uhrzeit:
Sonstige Angaben zur Probe (z.B. pH, Leitfähigkeit, Geruch, Trübung, Färbung, Osmolarität):	

*) soweit nicht anderweitig dokumentiert

Probenvorbereitung:					
Konservierung der Probe:				pH-Wert:	
keine	gekühlt	eingefroren am:	aufgetaut am:	pH-Einstellung auf:	pH-Einstellung mit:
Homogenisierung der Probe durch:				Abgesetzt:	<input type="checkbox"/> nein <input type="checkbox"/> ja
Aufsalzung:	<input type="checkbox"/> 20 g/l NaCl				
andere Verfahren:					

Leuchtbakterien(präparat):		
Bezugsquelle:		Bezugsdatum:
Präparatenamen:		Chargennummer:
		Verfallsdatum:
Aufbewahrungstemperatur im Gefrierschrank:		
Überprüfung der Bakteriencharge mit 3 Referenzsubstanzen am:		
Herstellung der Vorkultur	Herstellung der Hauptkultur (Ernte)	TE/F (=FNU)
Datum:	Datum/Uhrzeit:	
Aufbewahrungstemperatur und -dauer im Gefrierschrank:		

Inkubator-Check:
Parameter, ggf. Geräteeinstellungen:
Letzte Überprüfung der Testtemperatur im Inkubator am :

Referenzsubstanzen im Test:		
Zinksulfat-heptahydrat	3,5-Dichlorphenol	Kaliumdichromat
(Titer)lösung:	(Titer)lösung:	(Titer)lösung:
Konzentration (mg/l):	Konzentration (mg/l):	Konzentration (mg/l):
Ansatzdatum:	Ansatzdatum:	Ansatzdatum:
Zwischenverdünnung (mg/l):	Zwischenverdünnung (mg/l)	Zwischenverdünnung (mg/l)
Datum:	Datum:	Datum:

Handzeichen:

LEUCHTBAKTERIENTEST nach DIN 38412-341 (L 341)

(mit frisch gezüchteten oder flüssiggetrockneten Bakterien)

Testdurchführung:

ggf. Datum und Zeitpunkt des Auftauens der Bakterien:

Testbeginn (I_0 -Messung): Uhrzeit:

Kontrollansätze								
Ansätze	Messwerte			\bar{f}_{K30}	Gültigkeitskontrolle			
	I_0	I_{K30}	I_{K30}/I_0		Abweichung vom Mittelwert $f_{K30} (\%)^{1)}$	erfüllt ?		
80%								
50%								
Testansätze								
Ansätze	G-Wert	Messwerte			$H_{30} \%$	$\bar{H}_{30} \%$	Gültigkeitskontrolle	
		I_0	I_{T30}	I_{C30}			Abweichung vom Mittelwert in %-Punkten ²⁾	erfüllt ?
80%								
1	1							
2								
50%								
3	2							
4								
5	3							
6								
Referenzansätze (Endkonzentration im Test)								
Zn ²⁺ 25 mg/l								
3,5-DCP 6 mg/l								
Cr(IV) 4 mg/l								
1) Volumen der Testsuspension: 0,2 oder 0,5 ml								
2) Volumen des Testansatzes: 1 ml								

Gültigkeitskriterien (nach 9.1 und 9.2) erfüllt: ja nein

Bemerkungen: _____

Ergebnis: $G_L =$

- frisch gezüchtete Bakterien
- fr. gez. tiefgefrorene Bakterien
- flüssiggetrocknete Bakterien

Datum / Unterschrift