

Wasserbeschaffenheit Probenahme

Teil 3: Anleitung zur Konservierung und Handhabung von Proben
(ISO 5667-3 : 1994) Deutsche Fassung EN ISO 5667-3 : 1995

DIN

EN ISO 5667-3

ICS 13.060.40

Deskriptoren: Wasserbeschaffenheit, Probenahme, Probe, Konservierung, Handhabung

Water quality, Sampling — Part 3: Guidance on the preservation and handling of samples (ISO 5667-3 : 1994); German version EN ISO 5667-3 : 1995

Qualité de l'eau, Échantillonnage — Partie 3: Guide général pour la conservation et la manipulation des échantillons (ISO 5667-3 : 1994);

Version allemande EN ISO 5667-3 : 1995

Die Europäische Norm EN ISO 5667-3 : 1995 hat den Status einer Deutschen Norm.

Diese Norm ist Bestandteil der Reihe

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Allgemeine Angaben (Gruppe A)

und beschreibt das Verfahren

Anleitung zur Konservierung und Handhabung von Proben (A 21)

Nationales Vorwort

Die Internationale Norm ISO 5667-3, die vom ISO/TC 147 "Wasserbeschaffenheit" (Sekretariat: Deutschland) erarbeitet wurde, wurde von CEN aufgrund der Ergebnisse des Einstufigen Annahmeverfahrens (UAP) ohne Änderungen als Europäische Norm EN ISO 5667-3 übernommen.

Es ist erforderlich, bei den Untersuchungen nach dieser Norm Fachleute oder Facheinrichtungen einzuschalten.

Bei Anwendung der Norm ist im Einzelfall je nach Aufgabenstellung zu prüfen, ob und inwieweit die Festlegung von zusätzlichen Randbedingungen erforderlich ist.

Die als DIN-Normen veröffentlichten Einheitsverfahren sind beim Beuth Verlag einzeln oder zusammengefaßt erhältlich. Außerdem werden die genormten Einheitsverfahren in der Loseblatt-Sammlung "Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung" gemeinsam vom Beuth Verlag GmbH und von der VCH Verlagsgesellschaft Weinheim publiziert.

Die für das Wasserhaushaltsgesetz (WHG) relevanten Einheitsverfahren sind zusammen mit dem WHG und allen bisher erschienenen Abwasserverwaltungsvorschriften als DIN-Taschenbuch (DIN-TAB 230) herausgegeben worden.

Fortsetzung Seite 2
und 42 Seiten EN

Normenausschuß Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.

Außer den in der Reihe DIN 38402 bis DIN 38415 genormten Untersuchungsverfahren liegen eine Reihe Europäischer Normen als DIN-EN- und DIN-EN-ISO-Normen vor, die ebenfalls Bestandteil der "Deutschen Einheitsverfahren" sind.

Normen oder Norm-Entwürfe mit dem Gruppentitel „Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung“ sind in folgende Gebiete (Haupttitel) aufgeteilt:

Allgemeine Angaben (Gruppe A)	(DIN 38402)
Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C)	(DIN 38404)
Anionen (Gruppe D)	(DIN 38405)
Kationen (Gruppe E)	(DIN 38406)
Gemeinsam erfaßbare Stoffgruppen (Gruppe F)	(DIN 38407)
Gasförmige Bestandteile (Gruppe G)	(DIN 38408)
Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H)	(DIN 38409)
Biologisch-ökologische Gewässeruntersuchung (Gruppe M)	(DIN 38410)
Mikrobiologische Verfahren (Gruppe K)	(DIN 38411)
Testverfahren mit Wasserorganismen (Gruppe L)	(DIN 38412)
Einzelkomponenten (Gruppe P)	(DIN 38413)
Schlamm und Sedimente (Gruppe S)	(DIN 38414)
Suborganismische Testverfahren (Gruppe T)	(DIN 38415)

Über die bisher erschienenen Teile dieser Normen gibt die Geschäftsstelle des Normenausschusses Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Telefon (0 30) 26 01 – 24 23, oder der Beuth Verlag GmbH, Burggrafenstraße 6, 10787 Berlin, Auskunft.

Für die im Abschnitt 2 zitierten Internationalen Normen wird im folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen hingewiesen:

ISO 5667-1 siehe DIN EN 25667-1

ISO 5667-2 siehe DIN EN 25667-2

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN EN 25667-1

Wasserbeschaffenheit — Probenahme — Teil 1: Anleitung und Aufstellung von Probenahmeprogrammen (ISO 5667-1 : 1980);
Deutsche Fassung EN 25667-1 : 1993

DIN EN 25667-2

Wasserbeschaffenheit — Probenahme — Teil 2: Anleitung zur Probenahmetechnik (ISO 5667-2 : 1991); Deutsche Fassung EN 25667-2 : 1993

ICS 13.060.40

Deskriptoren: Wasser, Qualität, Probenahme, Prüfstücke, Konservierung, Allgemeine Konditionen

Deutsche Fassung

**Wasserbeschaffenheit
Probenahme**

Teil 3: Anleitung zur Konservierung und Handhabung von Proben
(ISO 5667-3 : 1994)

Water quality, Sampling — Part 3: Guidance on the preservation and handling of samples (ISO 5667-3 : 1994)

Qualité de l'eau, Échantillonnage — Partie 3: Guide général pour la conservation et la manipulation des échantillons (ISO 5667-3 : 1994)

Diese Europäische Norm wurde von CEN am 1995-10-11 angenommen.

Die CEN-Mitglieder sind gehalten, die CEN/CENELEC-Geschäftsordnung zu erfüllen, in der die Bedingungen festgelegt sind, unter denen dieser Europäischen Norm ohne jede Änderung der Status einer nationalen Norm zu geben ist.

Auf dem letzten Stand befindliche Listen dieser nationalen Normen mit ihren bibliographischen Angaben sind beim Zentralsekretariat oder bei jedem CEN-Mitglied auf Anfrage erhältlich.

Diese Europäische Norm besteht in drei offiziellen Fassungen (Deutsch, Englisch, Französisch). Eine Fassung in einer anderen Sprache, die von einem CEN-Mitglied in eigener Verantwortung durch Übersetzung in seine Landessprache gemacht und dem Zentralsekretariat mitgeteilt worden ist, hat den gleichen Status wie die offiziellen Fassungen.

CEN-Mitglieder sind die nationalen Normungsinstitute von Belgien, Dänemark, Deutschland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Luxemburg, Niederlande, Norwegen, Österreich, Portugal, Schweden, Schweiz, Spanien und dem Vereinigten Königreich.

CEN

EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG

European Committee for Standardization

Comité Européen de Normalisation

Zentralsekretariat: rue de Stassart 36, B-1050 Brüssel

Vorwort

Der Text der Internationalen Norm vom ISO/TC 147 "Water quality" der "International Organization for Standardization" (ISO) wurde als Europäische Norm durch das Technische Komitee CEN/TC 230 "Wasseranalytik" übernommen.

ISO 5667 besteht aus folgenden Teilen unter dem Titel "Wasserbeschaffenheit — Probenahme":

- Teil 1: Anleitung zur Aufstellung von Probenahmeprogrammen
- Teil 2: Anleitung zur Probenahmetechnik
- Teil 3: Anleitung zur Konservierung und Handhabung von Proben
- Teil 4: Anleitung zur Probenahme aus Talsperren und Seen
- Teil 5: Anleitung zur Probenahme von Trinkwasser und Wasser zur Herstellung von Nahrungsmitteln und Getränken
- Teil 6: Anleitung zur Probenahme aus Flüssen und Bächen
- Teil 7: Anleitung zur Probenahme von Wasser und Dampf in Kraftwerken
- Teil 8: Anleitung zur Probenahme von nassen Niederschlägen
- Teil 9: Anleitung zur Probenahme von Meerwasser
- Teil 10: Anleitung zur Probenahme von Abwasser
- Teil 11: Anleitung zur Probenahme von Grundwasser
- Teil 12: Anleitung zur Probenahme von Bodensedimenten
- Teil 13: Anleitung zur Probenahme von Schlämmen.

Anhang A dieses Teils ist informativ.

Anhang ZA dieses Teils ist normativ.

Diese Europäische Norm muß den Status einer nationalen Norm erhalten; entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis Juni 1996, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Juni 1996 zurückgezogen werden.

Entsprechend der CEN/CENELEC-Geschäftsordnung sind folgende Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen:

Belgien, Dänemark, Deutschland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Luxemburg, Niederlande, Norwegen, Österreich, Portugal, Schweden, Schweiz, Spanien und das Vereinigte Königreich.

Anerkennungsnotiz

Der Text der Internationalen Norm ISO 5667-3 : 1994 wurde von CEN als Europäische Norm ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

ANMERKUNG: Die normativen Verweisungen auf Internationale Publikationen sind im Anhang ZA (normativ) aufgeführt.

1 Anwendungsbereich

Dieser Teil der ISO 5667 gibt allgemeine Hinweise, die bei der Probenkonservierung und beim Probentransport zu beachten sind.

Diese Hinweise gelten besonders für jene Proben (Einzel- oder zusammengesetzte Proben), die nicht unmittelbar vor Ort untersucht werden können und hierfür ins Labor gebracht werden müssen.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Normen enthalten Festlegungen, die, durch die Verweisung in diesem Text, auch für diesen Teil der ISO 5667 gelten. Zum Zeitpunkt der Veröffentlichung waren die angegebenen Ausgaben gültig. Alle Normen unterliegen der Überarbeitung. Vertragspartner, deren Vereinbarungen auf diesem Teil der ISO 5667 basieren, sind gehalten, nach Möglichkeit die neuesten Ausgaben der nachfolgend aufgeführten Normen anzuwenden. IEC- und ISO-Mitglieder verfügen über Verzeichnisse der gegenwärtig gültigen Internationalen Normen.

ISO 5667-1 : 1980

Water quality — Sampling — Part 1: Guidance on the design of sampling programmes

ISO 5667-2 : 1991

Water quality — Sampling — Part 2: Guidance on sampling techniques

ISO 5667-8 : 1993

Water quality — Sampling — Part 8: Guidance on the sampling of wet deposition

3 Probenkonservierung

3.1 Allgemeines

Wässer, besonders Oberflächenwässer und vor allem Abwässer, unterliegen in unterschiedlichem Maße Veränderungen aufgrund physikalischer, chemischer oder biologischer Vorgänge, die zwischen Probenahme und analytischer Aufarbeitung ablaufen können. Natur und Umfang dieser Reaktionen, die beim Transport der Proben oder ihrer Aufbewahrung im Labor eintreten können und denen nicht durch geeignete Maßnahmen entgegengewirkt wird, können verursachen, daß das Ergebnis der nachfolgenden Untersuchung häufig verschieden ist von dem, das sofort, d. h. zum Zeitpunkt der Probenahme, erhalten worden wäre.

Es muß betont werden, daß, vor allem bei zweifelhaften Ergebnissen, der Analytiker und der Fachmann zu Rate gezogen werden müssen, bevor eine Maßnahme zur Handhabung und Konservierung der Probe getroffen wird.

Die Gründe für Abweichungen sind zahlreich, einige sind

— Bakterien, Algen und andere Organismen können bestimmte Inhaltsstoffe der Proben abbauen oder in ihrer Art verändern. Diese biologische Aktivität beeinflusst so z. B. die Konzentrationen an gelöstem Sauerstoff und Kohlenstoffdioxid sowie an Stickstoff-, Phosphor- und manchmal Siliciumverbindungen.

- Bestimmte Inhaltsstoffe können sowohl durch den in der Probe vorhandenen gelösten Sauerstoff als auch durch Luftsauerstoff oxidiert werden (z. B. organische Stoffe, Eisen(II)-Verbindungen und Sulfide).
- Bestimmte Stoffe können ausgefällt werden (z. B. Calciumcarbonat, Metalle, metallische Verbindungen wie $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ oder ausgasen (z. B. gelöster Sauerstoff, Cyanide, Quecksilber).
- pH-Wert, Leitfähigkeit, Kohlenstoffdioxidkonzentration usw. können durch Aufnahme von Kohlenstoffdioxid aus der Atmosphäre verändert werden.
- Echt oder kolloidal gelöste Metallverbindungen können in gleicher Weise wie bestimmte Substanzen irreversibel an das Behältermaterial oder an Feststoffe in der Probe adsorbiert oder hiervon desorbiert werden.
- Polymere können depolymerisieren, und umgekehrt können einfache Verbindungen polymerisieren.

Das Ausmaß dieser Reaktionen hängt ab von der chemischen oder biologischen Beschaffenheit der Probe, ihrer Temperatur, der Lichteinwirkung, dem Behältermaterial, der Zeit zwischen Probenahme und Untersuchung und den äußeren Bedingungen (z. B. bei der Lagerung oder durch Veränderungen während des Transportes) usw.

Es zeigt sich so, daß Ausmaß und Geschwindigkeit der Veränderung bestimmter Inhaltsstoffe in der Probe nicht nur von der Matrix, sondern bei gleicher Matrix auch von den jahreszeitlichen Bedingungen abhängen. Zudem muß nachdrücklich darauf hingewiesen werden, daß diese Reaktionen häufig so schnell verlaufen, daß sich die Proben bereits in wenigen Stunden beträchtlich verändern.

Es ist daher in jedem Fall wichtig, Vorkehrungen zur Minimierung dieser Reaktionen zu treffen und bei vielen Parametern die Bestimmung kurzfristig vorzunehmen.

Da die Veränderungen einer Wasserprobe vielfach die Folge biologischer Prozesse sind, ist es allgemein erforderlich, von den vielen Möglichkeiten der Konservierung jene zu wählen, die eine unzulässige Kontaminierung ausschließt.

Auch die Zeitspanne, über die eine konservierte Probe vor Durchführung der Analyse aufbewahrt werden kann, ist unterschiedlich.

Im allgemeinen sind Verfahren zur Konservierung weniger wirksam bei Rohabwässern als bei gereinigten Abwässern (Abläufen biologischer Kläranlagen). Ebenso bleibt festzuhalten, daß sich Abwasserproben bei der Aufbewahrung unterschiedlich verhalten, je nachdem, ob sie kommunalen oder industriellen Kläranlagen entstammen.

Andererseits können Oberflächen- und Grundwässer meist ohne größere Schwierigkeiten aufbewahrt werden. Das Problem bei Trinkwässern ist noch leichter zu lösen, da hier die Neigung zu chemischen und biologischen Reaktionsabläufen gering ist.

In Anbetracht aller dieser Möglichkeiten der Probenveränderung kann es erforderlich sein, für gewisse Bestimmungen anstatt einer Sammelprobe eine Einzelprobe zu entnehmen und sie sofort an Ort und Stelle zu untersuchen. Die langfristige Aufbewahrung von Proben ist nur zur Bestimmung einer begrenzten Anzahl von Parametern möglich.

Trotz vieler Untersuchungen, die Empfehlungen zum Ziel hatten, wie Wasserproben ohne Veränderungen ihrer Inhaltsstoffe aufbewahrt werden könnten, ist es nicht möglich, absolute Regeln hierfür aufzustellen, die alle Fälle und alle Situationen ausnahmslos abdecken.

In jedem Fall sollte die Probenaufbewahrung an das jeweilige Analyseverfahren angepaßt sein. Es ist Ziel dieses Teils der ISO 5667, die gebräuchlichsten Verfahren zu beschreiben.

3.2 Mögliche Vorkehrungen

3.2.1 Füllen der Probengefäße

Eine einfache Vorbeugemaßnahme, um bei der Bestimmung physikalisch-chemischer Parameter Probenveränderungen entgegenzuwirken, die allerdings nicht in allen Fällen anwendbar ist, besteht darin, das Probengefäß randvoll zu füllen und es luftblasenfrei zu verschließen.

Hierdurch werden Wechselwirkungen mit der Gasphase und Schütteleffekte beim Transport weitgehend unterbunden (und so Veränderungen der Kohlenstoffdioxidkonzentration und damit des pH-Wertes vermieden; Hydrogencarbonate werden nicht als Carbonate ausgefällt, Eisen nur in geringem Umfang oxidiert, Farbveränderungen unterbunden usw.).

Für mikrobiologische Untersuchungen sollten die Probengefäße nicht randvoll gefüllt werden, so daß nach Aufsetzen des Stopfens ein Luftraum verbleibt. Dies erleichtert das Mischen vor der Untersuchung und verhindert unabsichtliche Kontamination.

Probenbehälter, deren Inhalt zur Konservierung tiefgefroren wird, sollten nicht vollständig gefüllt werden (siehe 3.2.4).

3.2.2 Wahl geeigneter Probenbehälter

Auswahl und Vorbehandlung der Probenbehälter können von großem Einfluß sein (siehe hierzu auch ISO 5667-2).

Es sollte berücksichtigt werden, daß der Probenbehälter und sein Verschuß keineswegs

- eine Probe verunreinigen (Flaschen aus Borsilicat- oder Kalksodaglas vermögen z. B. den Gehalt der Probe an Silicium oder Natrium zu erhöhen);
- die zu bestimmenden Inhaltsstoffe der Probe absorbieren oder adsorbieren (Kohlenwasserstoffe können z. B. durch Polyethen als Behältermaterial absorbiert, Metallspuren an der Innenwandung einer Glasflasche adsorbiert werden, was jedoch durch Ansäuern metallischer Proben vermieden wird);
- mit bestimmten Inhaltsstoffen der Probe reagieren (z. B. reagieren Fluoride mit Glas) dürfen.

Es sollte berücksichtigt werden, daß Behälter aus lichtundurchlässigem Material oder Flaschen aus Braunglas (aktinidfrei) photosensitive Prozesse weitgehend vermindern können.

Vorzugsweise sollten Behälter ausschließlich für einen bestimmten Determinanten verwendet werden, um dadurch das Verschmutzungsrisiko zu minimieren, jedoch muß in jedem Fall Sorge getragen werden, daß Behälter, die zuvor mit

hohen Konzentrationen des Determinanten in Berührung gekommen sind, nachfolgende Wasserproben nicht verunreinigen. Der Einsatz von Einwegbehältern sollte aus diesem Grund bedacht werden, jedoch sind diese nicht geeignet für spezielle Parameter wie Organochlorpestizide.

Blindproben sollten eingefüllt, konserviert und analysiert werden, um die Eignung des gewählten Behältermaterials und des Reinigungsverfahrens zu prüfen.

Bei der Probenahme von festen oder halbfesten Proben sollten Behälter oder Flaschen mit weiten Öffnungen verwendet werden.

3.2.3 Vorbereitung der Probenbehälter

3.2.3.1 Proben für die chemische Untersuchung

Zur Spurenanalyse chemischer Inhaltsstoffe in Oberflächengewässern und Abwässern ist es üblich, neue Behälter gründlich zu reinigen, um Verunreinigungen der Probe zu vermeiden; das Reinigungsmittel sowie das Behältermaterial hängen von dem zu analysierenden Inhaltsstoff ab.

Im Regelfall sollten neue Glasflaschen, um Staub und Verpackungsreste zu entfernen, zunächst mit detergentienhaltigem Wasser, dann gründlich mit destilliertem oder deionisiertem Wasser nachgespült werden; die Art des Reinigungsmittels richtet sich nach den Determinanten und dem Behältermaterial.

Für die generelle Spurenanalyse sollten die Flaschen mit einer Lösung von 1 mol/l Salpetersäure oder Salzsäure gefüllt und mindestens einen Tag stehen gelassen werden, bevor sie mit destilliertem oder deionisiertem Wasser gespült werden.

Für die Bestimmung von Phosphat, Silicat, Bor oder Tensiden sollten Detergentien, die möglicherweise Phosphat enthalten, nicht für Reinigungszwecke eingesetzt werden. Für die Spurenanalyse von organischem Material können spezielle Vorreinigungsmaßnahmen für das Flaschenmaterial notwendig sein; hierfür wird auf die jeweilige Internationale Norm verwiesen (siehe 3.2.3.2).

3.2.3.2 Proben, in denen Pestizide, Herbizide und ihre Rückstände bestimmt werden

Generell sollten Glasflaschen (vorzugsweise Braunglas) eingesetzt werden, da Kunststoffflaschen mit Ausnahme solcher aus Polytetrafluorethen (PTFE) Störungen verursachen können, die im Fall der Spurenanalyse relevant sein können.

Alle Behälter sollten mit Wasser und einem Detergens, gefolgt von gründlichem Spülen mit destilliertem oder deionisiertem Wasser, gereinigt und anschließend im Ofen getrocknet werden, bevor sie mit Hexan oder Petrolether ausgespült werden. Schließlich sollten sie in einem sorgfältig gereinigten Luft- oder Stickstoffstrom getrocknet werden.

Zusätzlich sollte im Fall von bereits verwendeten Behältern eine 12stündige Extraktion mit Aceton, gefolgt von einer Hexanspülung und einer Trocknung wie oben beschrieben, vorgenommen werden.

3.2.3.3 Proben zur mikrobiologischen Analyse

Das Material der Probenbehälter sollte der Sterilisierung bei 175 °C für die Dauer von 1 h widerstehen und sollte bei dieser Temperatur weder Stoffe freisetzen noch bilden, welche die biologische Aktivität hemmen und biologisches Wachstum verhindern oder fördern.

Bei niedrigeren Sterilisierungstemperaturen (Verwendung von gespanntem Dampf) dürfen Polycarbonat- und hitzebeständige Polypropylen-Behälter eingesetzt werden. Stopfen und andere Verschlüsse sollten derselben Sterilisationstemperatur standhalten wie die Behälter.

Die Behälter dürfen keine Säuren, Basen oder toxische Verbindungen enthalten. Glasflaschen sollten mit detergentienhaltigem Wasser gereinigt und nachfolgend mit destilliertem oder deionisiertem Wasser gründlich gespült werden. Darauf sollte mit Salpetersäure (HNO_3) (10 % Volumenanteil), dann erneut mit destilliertem Wasser nachgespült werden, um Spuren anhaftender Schwermetalle oder Chromate zu entfernen.

Wenn die Proben Chlor enthalten, kann vor dem Sterilisieren Natriumthiosulfat-Lösung ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) zugesetzt werden (siehe Tabelle 3). Dadurch wird eine Hemmwirkung auf Bakterien durch Chlor ausgeschlossen.

3.2.4 Kühlen oder Tiefgefrieren von Proben

Die Probe sollte bei einer niedrigeren Temperatur als während des Füllens gehalten werden. Probengefäße sollten nahezu vollständig gefüllt werden.

Es muß darauf hingewiesen werden, daß Kühlen und Tiefgefrieren nur dann wirklich effektiv ist, wenn es unmittelbar nach der Probenahme vorgenommen wird. Gegebenenfalls macht dies den Einsatz von Kühlboxen oder Kühlschränken in den Probenahmefahrzeugen erforderlich.

3.2.4.1 Einfaches Kühlen (im Eisbad oder im Kühlschrank bei 2 °C bis 5 °C) und Aufbewahren der Proben im Dunkeln reicht in den meisten Fällen aus, um die Probe während des Transports ins Labor und für relativ kurze Zeit vor Durchführung der Analyse zu konservieren. Kühlen kann nicht als Langzeitkonservierung angesehen werden, besonders nicht, wenn es sich um Abwasserproben handelt (siehe Tabelle 1).

3.2.4.2 Tiefgefrieren (–20 °C) erlaubt in der Regel längere Aufbewahrungszeiten der Probe. Nichtsdestoweniger ist es erforderlich, durch die Technik des Gefrierens und Auftauens sicherzustellen, daß die Probe nach dem Auftauen ihrem Ursprungszustand entspricht. Kunststoffflaschen, besonders solche aus Polyvinylchlorid, sind in diesem Fall besonders zu empfehlen.

Glasflaschen sind zum Tiefgefrieren nicht geeignet. Proben zur nachfolgenden mikrobiologischen Analyse sollten nicht tiefgefroren werden.

3.2.5 Filtrieren und Zentrifugieren von Proben

Sink- und Schwebstoffe, Algen und andere Mikroorganismen dürfen unmittelbar bei der Probenahme oder sofort danach durch Filtration über Papier- oder Membranfilter oder durch Zentrifugieren aus der Probe entfernt werden.

Die Filtration scheidet natürlich aus, wenn das Filter Inhaltsstoffe zurückhält, die es zu bestimmen gilt. In gleicher Weise darf er keine Stoffe abgeben, die zu einer Kontaminierung der Probe führen. Es muß daher vorher gründlich ausgewaschen werden, und zwar in einer Weise, die mit der späteren Bestimmung vereinbar ist.

Die Filtration kann andererseits auch erforderlich werden, wenn es gilt, den ungelösten und gelösten Anteil ein und desselben Stoffes zu bestimmen (z. B. eines Metalls).

Membranfilter sollten mit Vorsicht verwendet werden, da verschiedene Schwermetalle und organische Materialien aus der Membranoberfläche adsorbiert werden können, und lösliche Komponenten aus der Membran herausgelöst und in die Probe gelangen können.

3.2.6 Zusatz von Konservierungsmitteln

Bestimmte physikalische und chemische Parameter in Wasserproben können durch Zusatz von Chemikalien konserviert werden, die entweder nach der Probenahme zugegeben oder im noch leeren Probenbehälter vorgelegt werden.

Unterschiedliche Chemikalien in unterschiedlichen Konzentrationen werden vorgeschlagen.

Im allgemeinen werden zumeist angewendet

- Säuren;
- alkalische Lösungen;
- Biozide;
- besondere Reagenzien, wie sie für die spezielle Konservierung bestimmter Inhaltsstoffe benötigt werden. Zum Beispiel erfordert die Bestimmung von Sauerstoff, Gesamtcyanid und Sulfid eine vorhergehende Probenkonservierung vor Ort (siehe die entsprechenden Analysevorschriften).

WARNUNG: Die Verwendung von Quecksilber(II)chlorid (HgCl_2) und Phenylquecksilberacetat ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{HgC}_6\text{H}_5$) sollte vermieden werden.

Einige Konservierungsmittel (z. B. Säuren, Chloroform) verlangen angesichts ihrer Gefährlichkeit besondere Vorsicht im Umgang damit. Anwender müssen über die Gefährdungen und die entsprechenden Schutzmöglichkeiten informiert werden.

Sehr wesentlich ist es, daß die verwendeten Konservierungsmittel die analytische Bestimmung nicht stören; in Zweifelsfällen muß dies durch entsprechende Voruntersuchungen belegt sein. Jede Verdünnung der Probe durch den Konservierungszusatz muß sowohl bei der Durchführung der Analyse wie auch in der Angabe des Ergebnisses berücksichtigt werden.

Zweckmäßigerweise sollte das Konservierungsmittel in einer solchen Konzentration zugesetzt werden, daß nur geringe Volumina benötigt werden. Hierdurch kann in den meisten Fällen auf eine Volumenkorrektur verzichtet werden.

Die Zugabe der Konservierungsmittel kann die chemische oder physikalische Beschaffenheit der Probeninhaltsstoffe verändern, und es ist daher erforderlich, daß diese Veränderungen nicht die spätere Bestimmung beeinflussen (z. B. kann das Ansäuern kolloid oder ungelöst vorliegende Stoffe lösen. Diese

Möglichkeit der Konservierung sollte infolgedessen mit Vorsicht eingesetzt werden, wenn es um die analytische Erfassung gelöster Stoffe geht. Sollte die Untersuchung dazu dienen, die Toxizität gegenüber Wasserorganismen zu bestimmen, so muß die Auflösung bestimmter Komponenten, besonders der in ionischer Form giftigen Schwermetalle, vermieden werden. Deshalb sollten die Proben hier sobald als möglich analysiert werden).

Bei manchen Bestimmungen, besonders in der Spurenanalytik, müssen Blindproben angesetzt werden, um die Möglichkeit des Einbringens des zu bestimmenden Stoffes durch das Konservierungsmittel zu kontrollieren (z. B. kann ein Säurezusatz eine nicht unbeträchtliche Kontaminierung mit Arsen, Blei und Quecksilber verursachen). In einem solchen Fall sollte das untersuchende Labor auch Proben des Konservierungsmittels zur Durchführung von Blindwertuntersuchungen erhalten.

3.3 Empfehlungen

Wie bereits in Abschnitt 3.1 festgelegt, ist es nicht möglich, absolute Regeln für die Probenkonservierung aufzustellen: Konservierungsdauer, das Material der Probengefäße und die Wirksamkeit der Konservierung hängen nicht allein von den zu bestimmenden Inhaltsstoffen und ihrer Konzentration ab, sondern auch von Art und Beschaffenheit der Probe. Die Tabellen sollten daher nur Empfehlungen geben.

In jedem Fall darf kein Unterschied zwischen dem Ergebnis der Sofortbestimmung und der Bestimmung nach Konservierung eintreten. Jeder Analytiker sollte daher in Kenntnis des von ihm gewählten Analysenverfahrens prüfen, ob die in den Tabellen 1 bis 5 gegebenen Empfehlungen zur Konservierung für die ihm vorliegende Probe geeignet sind.

In gleicher Weise sollten Internationale Normen, die das Analysenverfahren beschreiben, nach Möglichkeit auch Hinweise auf empfehlenswerte Konservierungen geben.

Sollte die Bestimmung und die verschiedenen möglichen Konservierungsmittel und Behältermaterialien unvereinbar sein, müssen oftmals mehrere Proben des gleichen Wassers entnommen und in einer der jeweils durchzuführenden Analyse angepaßten Formen vorbehandelt werden. Dies mag zu einem Kompromiß in der Wahl der für jeden Einzelfall am geeignetsten erscheinenden Konservierungstechniken führen. Die Wahl der geeigneten Konservierung sollte stets in Absprache mit dem Analytiker getroffen werden.

4 Kennzeichnung der Proben

Probenbehälter sollten in lesbarer und dauerhafter Weise gekennzeichnet sein, um eine eindeutige Identifizierung zu erlauben.

Weiterhin ist es erforderlich, unmittelbar bei der Probenahme zahlreiche Einzelheiten zu protokollieren, die zu einer weitergehenden Interpretation der Analysenergebnisse führen können (Zeitpunkt der Probenahme, Art und Menge eines Konservierungszusatzes usw.). In der Praxis gibt es hierzu unterschiedliche Hilfsmittel (Etiketten, Formulare usw.).

Spezielle Proben mit ungewöhnlichem Material sollten klar gekennzeichnet und von einer Beschreibung der beobachteten Anomalie begleitet sein. Proben, die gefährliche oder möglicherweise gefährdende Stoffe enthalten, wie z. B. Säuren, sind klar als solche zu kennzeichnen.

5 Probentransport

Selbstverständlich müssen die Proben in ihren Gefäßen so verschlossen und geschützt werden, daß keine Verunreinigung und kein auch nur teilweiser Verlust auf dem Transport eintritt. Das Probengefäß muß durch entsprechende Verpackung vor äußerer Verschmutzung, besonders im Bereich seiner Einfüllöffnung, geschützt werden. Die Verpackung selbst sollte aber nicht Ursache irgendeiner Kontaminierung sein. Die Proben sollten so kühl wie praktikabel und dunkel transportiert werden, und, soweit möglich, sollte jede Probe in einer eigenen wasserdichten Verpackung transportiert werden.

Übersteigt die Transportzeit die empfohlene Zeitspanne, sollten die Proben nach Rücksprache mit dem Analytiker, der die Bewertung vornimmt, trotzdem analysiert und die Zeitspanne zwischen Probenahme und Analyse protokolliert werden.

6 Probeneingang im Labor

Sofern eine sofortige Untersuchung nach Probeneingang nicht möglich ist, müssen die Probengefäße bei ihrer Ankunft im Labor so aufbewahrt werden, daß Verschmutzungen vermieden werden und einer Veränderung des Inhalts vorgebeugt ist.

Hierzu ist dringend die Aufbewahrung in Kühlschränken oder in kalten, dunklen Räumen zu empfehlen.

In allen Fällen, insbesondere wenn eine Untersuchungsreihe durchgeführt wird, wird empfohlen, die Probenbehälter zu zählen und mit der Anzahl der Probenbehälter, die zur Analyse abgegeben worden sind, zu vergleichen.

**Tabelle 1: Verfahrensvorschläge zur Probenkonservierung —
Physikochemische und chemische Analyse**

(Die Angaben in der Tabelle 1 sind lediglich allgemeine Hinweise zur Probenkonservierung. Die Mannigfaltigkeit bei natürlichen Wässern und Abwässern erfordert es, daß sich vor der Analyse von der Wirksamkeit der Konservierung einer Probe aufgrund des vorgeschlagenen Verfahrens überzeugt wird.)

Zu bestimmender Parameter	Material des Probenbehälters P Kunststoff, z. B. Polyethen oder PTFE G Glas BG Borsilicatglas	Konservierungsverfahren	Durchführung der Analyse	Höchste empfohlene Konservierungsdauer (sofern keine Dauer angegeben ist, ist die Zeit unwichtig. "Ein Monat" bedeutet eine problemlose Konservierung.)	Bemerkungen	Internationale Norm (Die Nummern beziehen sich auf Anhang A.)
Acidität und Alkalinität	P oder G	Kühlen auf 2 °C bis 5 °C	Labor	24 h	Proben sollen bevorzugt vor Ort untersucht werden (besonders bei hohem Gehalt gelöster Gase).	
Aluminium gelöst ¹⁾	P	Filtration vor Ort und ansäuern des Filtrats auf pH-Wert < 2	Labor	1 Monat	Das gelöste ¹⁾ und das in der Suspension zurückgehaltene Aluminium können auch aus derselben Probe bestimmt werden.	
gesamt		Ansäuern auf pH-Wert < 2	Labor	1 Monat		
Ammonium frei und ionogen gebunden	P oder G	Ansäuern auf pH-Wert < 2 mit H ₂ SO ₄ und kühlen auf 2 °C bis 5 °C	Labor	24 h		ISO 5664 ^[2] ISO 6778 ^[23] ISO 7150 ^[26] ^[27]
		Kühlen auf 2 °C bis 5 °C	Labor	6 h		
¹⁾ Filtrierbar: Angabe des Anteils, der das Filter passiert (fortgesetzt)						

Tabelle 1 (fortgesetzt)

Zu bestimmender Parameter	Material des Probenbehälters P Kunststoff, z. B. Polyethen oder PTFE G Glas BG Borsilicatglas	Konservierungsverfahren	Durchführung der Analyse	Höchste empfohlene Konservierungsdauer (sofern keine Dauer angegeben ist, ist die Zeit unwichtig. "Ein Monat" bedeutet eine problemlose Konservierung.)	Bemerkungen	Internationale Norm (Die Nummern beziehen sich auf Anhang A.)
AOX adsorbierbare organische Halogenverbindungen	G	Ansäuern auf pH-Wert < 2 mit Salpetersäure, kühlen auf 2 °C bis 5 °C, aufbewahren im Dunkeln	Labor	3 Tage	Sobald wie möglich analysieren. Siehe entsprechende Internationale Norm bezüglich Einzelheiten für bestimmte Wassertypen.	ISO 9562 ^[55]
Arsen	P oder G	Ansäuern auf pH-Wert < 2	Labor	1 Monat	Im Fall der Hydridtechnik sollte HCl verwendet werden.	ISO 6595 ^[19]
Barium	P oder BG	siehe Aluminium				
BSB (Biochemischer Sauerstoffbedarf)	P oder G (Glas vorzugsweise bei niedrigen BSB-Werten)	Kühlen auf 2 °C bis 5 °C, aufbewahren im Dunkeln	Labor	24 h		ISO 5815 ^[8]
Bor und Borate	P		Labor	1 Monat		ISO 9390 ^[52]
Bromide und Bromverbindungen	P oder G	Kühlen auf 2 °C bis 5 °C	Labor		Die Proben sollten vor direkter Sonneneinstrahlung geschützt werden.	
Cadmium	P oder BG	siehe Aluminium				ISO 5961 ^[9]
Calcium	P oder G	—	Labor	24 h	48 h sind möglich, Vorsicht ist geboten bei Proben mit Leitfähigkeit über 70 mS/m.	ISO 6058 ^[10]

(fortgesetzt)