

DIN EN ISO 5667-3

ICS 13.060.50

Ersatz für
DIN EN ISO 5667-3:1996-04

**Wasserbeschaffenheit –
Probenahme –
Teil 3: Anleitung zur Konservierung und Handhabung
von Wasserproben (ISO 5667-3:2003);
Deutsche Fassung EN ISO 5667-3:2003**

Water quality –
Sampling –
Part 3: Guidance on the preservation and handling of water samples
(ISO 5667-3:2003);
German version EN ISO 5667-3:2003

Qualité de l'eau –
Échantillonnage –
Partie 3: Lignes directrices pour la conservation et la manipulation des
échantillons d'eau (ISO 5667-3:2003);
Version allemande EN ISO 5667-3:2003

Gesamtumfang 49 Seiten

Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN

Die Europäische Norm EN ISO 5667-3:2003 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 Wasserproben (A 21).

Nationales Vorwort

Die Internationale Norm ISO 5667-3, die vom ISO/TC 147 „Wasserbeschaffenheit“ (Sekretariat: Deutschland) erarbeitet wurde, wurde vom CEN aufgrund der Ergebnisse der auf der Basis der Wiener Vereinbarung durchgeführten Parallelumfrage und der formellen Abstimmung 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 dem Wiley-VCH Verlag publiziert.

Alle für die Abwasserverordnung (AbwV) — enthalten in der neuen Verordnung zu § 7a des Gesetzes zur Ordnung des Wasserhaushaltes (WHG) über „Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer und zur Anpassung des Abwasserabgabengesetzes“ — relevanten Einheitsverfahren sind zusammen mit der AbwV und dem WHG und allen noch fortgeltenden Abwasserverwaltungsvorschriften als Loseblattsammlung „Analyseverfahren in der Abwasserverordnung — Rechtsvorschriften und Normen“ mit dem Ergänzungsband 1 (DIN-Normen), Ergänzungsband 2 (DIN-EN- und DIN-EN-ISO-Normen) und dem Ergänzungsband 3 (DIN-, DIN-EN- und DIN-EN-ISO-Normen) herausgegeben worden.

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)
Sensorische Verfahren (Gruppe B)	(DIN 38403)

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)

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

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 — 25 49, oder der Beuth Verlag GmbH, Burggrafenstraße 6, 10787 Berlin, Postanschrift 10772, Auskunft.

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

ISO 3696	siehe DIN ISO 3696
ISO 5667-1	siehe DIN EN 25667-1
ISO 5667-2	siehe DIN EN 25667-2
ISO 5667-16	siehe DIN EN ISO 5667-16

Änderungen

Gegenüber DIN EN ISO 5667-3:1996-04 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- Titel geändert;
- die Tabellen wurden entsprechend neuen Erkenntnissen bei der Probenkonservierung angepasst und die Festlegungen in neueren Normen berücksichtigt.

Frühere Ausgaben

DIN EN ISO 5667-3: 1996-04

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN EN 25667-1, *Wasserbeschaffenheit — Probenahme — Teil 1: Richtlinien zur Aufstellung von Probenahmeprogrammen (ISO 5667-1:1980); Deutsche Fassung EN 25667-1:1993.*

DIN EN 25667-2, *Wasserbeschaffenheit — Probenahme — Teil 2: Richtlinien zu Probenahmetechniken (ISO 5667-2:1991); Deutsche Fassung EN 25667-2:1993.*

DIN EN ISO 5667-16, *Wasserbeschaffenheit — Probenahme — Teil 16: Anleitung zur Probenahme und Durchführung biologischer Testverfahren (ISO 5667-16:1998); Deutsche Fassung EN ISO 5667-16:1998.*

DIN ISO 3696, *Wasser für analytische Zwecke — Anforderungen und Prüfungen; Identisch mit ISO 3696:1997.*

Deutsche Fassung

Wasserbeschaffenheit – Probenahme – Teil 3: Anleitung zur
Konservierung und Handhabung von Proben
(ISO 5667-3:2003)

Water quality – Sampling – Part 3: Guidance on the
preservation and handling of water samples
(ISO 5667-3:2003)

Qualité de l'eau – Échantillonnage – Partie 3: Lignes
directrices pour la conservation et la manipulation des
échantillons d'eau (ISO 5667-3:2003)

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 21. November 2003 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 Management-Zentrum 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 Management-Zentrum 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, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Portugal, Schweden, Schweiz, der Slowakei, Spanien, der Tschechischen Republik, Ungarn und dem Vereinigten Königreich.



EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG
EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION
COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION

Management-Zentrum: rue de Stassart, 36 B-1050 Brüssel

Inhalt

	Seite
Vorwort	2
Einleitung	3
1 Anwendungsbereich	3
2 Normative Verweisungen	4
3 Probenkonservierung	4
4 Empfehlungen	13
5 Probenkennzeichnung	14
6 Probentransport	14
7 Probeneingang im Labor	15
Anhang A (informativ) Niederländische Untersuchungen über verlängerte Aufbewahrungszeiten	41
Literaturhinweise	44
Anhang ZA (normativ) Normative Verweisungen auf internationale Publikationen mit ihren entsprechenden europäischen Publikationen	45

Vorwort

Dieses Dokument (EN ISO 5667-3:2003) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 147 „Wasserbeschaffenheit“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 230 „Wasseranalytik“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom DIN gehalten wird.

Diese Europäische Norm muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis Juni 2004, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Juni 2004 zurückgezogen werden.

Dieses Dokument ersetzt EN ISO 5667-3:1994.

Entsprechend der CEN/CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen: Belgien, Dänemark, Deutschland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Luxemburg, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Portugal, Schweden, Schweiz, Slowakei, Spanien, Tschechische Republik, Ungarn und Vereinigtes Königreich.

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO 5667-3:2003 wurde vom CEN als EN ISO 5667-3:2003 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

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

ISO 5667 enthält folgende Teile, unter dem allgemeinen Titel „Water quality — Sampling“:

- *Part 1: Guidance on the design of sampling programmes*
- *Part 2: Guidance on sampling techniques*
- *Part 3: Guidance on the preservation and handling of samples*
- *Part 4: Guidance on sampling from lakes, natural and man-made*
- *Part 5: Guidance on sampling of drinking water and water used for food and beverage processing*
- *Part 6: Guidance on sampling of rivers and streams*
- *Part 7: Guidance on sampling of water and steam in boiler plants*
- *Part 8: Guidance on the sampling of wet deposition*
- *Part 9: Guidance on sampling from marine waters*
- *Part 10: Guidance on sampling of waste waters*
- *Part 11: Guidance on sampling of ground waters*
- *Part 12: Guidance on sampling of bottom sediments*
- *Part 13: Guidance on sampling of sewage, waterworks and related sludges*
- *Part 14: Guidance of the quality assurance of environmental water sampling and handling*
- *Part 15: Guidance on preservation and handling of sludge and sediment samples*
- *Part 16: Guidance on biotesting of samples*
- *Part 17: Guidance on sampling of suspended sediments*
- *Part 18: Guidance on sampling of groundwater at contaminated sites*
- *Part 19: Guidance on sediment sampling in marine areas*

Einleitung

Dieser Teil der ISO 5667 ist dazu gedacht, im Zusammenhang mit ISO 5667-1 und ISO 5667-2 gelesen zu werden, die sich mit der Aufstellung von Probenahmeprogrammen und Probenahmetechniken befassen.

1 Anwendungsbereich

Dieser Teil von ISO 5667 gibt allgemeine Hinweise bezüglich der Vorkehrungen, die bei der Konservierung und dem Transport aller Wasserproben einschließlich derer für biologische Untersuchungen getroffen werden; Proben zur mikrobiologischen Untersuchung sind ausgeschlossen.

Diese Hinweise sind besonders für jene Proben (Einzel- oder Mischprobe) geeignet, die nicht unmittelbar vor Ort untersucht werden können und hierfür in das Labor gebracht werden müssen.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden zitierten Dokumente sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

ISO 3696:1987, *Water for analytical laboratory use — Specification and test methods*.

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 5667-14:1998, *Water quality — Sampling — Part 14: Guidance on the quality assurance of environmental water sampling and handling*.

ISO 5667-16:1998, *Water quality — Sampling — Part 16: Guidance on biotesting of samples*.

ISO Guide 34:2000, *General requirements for the competence of reference material procedures*.

3 Probenkonservierung

3.1 Allgemeines

Wässer, besonders Oberflächenwasser, Abwasser und Grundwasser, unterliegen Veränderungen aufgrund physikalischer, chemischer oder biologischer Reaktionen, die zwischen Probenahme und Analyse ablaufen können. Art und Umfang dieser Reaktionen, die beim Transport der Proben oder ihrer Aufbewahrung im Labor eintreten können, können für bestimmte Stoffe dazu führen, dass sich die Konzentration im Vergleich zum Zeitpunkt der Probenahme verändert, wenn nicht bestimmte Vorkehrungen getroffen werden.

Das Ausmaß dieser Veränderungen hängt von der chemischen und biologischen Eigenart der Probe ab, der Temperatur, der Lichteinwirkung, der die Probe ausgesetzt ist, der Beschaffenheit des Transportbehälters, der Zeit zwischen Probenahme und Analytik und den Bedingungen, denen die Probe ausgesetzt ist, z. B. Schütteln während des Transports. Einige spezifische Gründe für Abweichungen sind folgende:

- a) Bakterien, Algen und andere Organismen können bestimmte Inhaltsstoffe in der Probe verbrauchen. Sie können außerdem die Wasserinhaltsstoffe unter Bildung neuer Stoffe modifizieren. Diese biologische Aktivität beeinflusst z. B. den Gehalt an gelöstem Sauerstoff, gelöstem Kohlenstoffdioxid, Stickstoffverbindungen, Phosphor- und manchmal Siliciumverbindungen.
- b) Bestimmte Verbindungen können durch in der Probe vorhandenen gelösten Sauerstoff oder atmosphärischen Sauerstoff oxidiert werden (z. B. organische Verbindungen, Eisen(II)-Verbindungen oder Sulfide).
- c) Bestimmte Substanzen können ausgefällt werden [z. B. Calciumcarbonat oder metallische Verbindungen wie $\text{Al}(\text{OH})_3$] oder können in die Gasphase entweichen (z. B. Sauerstoff, Cyanide oder Quecksilber).

- d) Der pH-Wert und die elektrische Leitfähigkeit sowie der Gehalt an gelöstem Kohlenstoffdioxid können sich durch Absorption von Kohlenstoffdioxid aus der Luft verändern.
- e) Metallverbindungen, gelöst oder kolloidal, sowie bestimmte organische Verbindungen können adsorbiert werden oder sich irreversibel an der Oberfläche des Behältermaterials ablagern.
- f) Polymere können depolymerisieren, und umgekehrt können einfache Verbindungen polymerisieren.

Veränderungen in Bezug auf bestimmte Stoffe können sowohl im Ausmaß als auch in der Geschwindigkeit variieren, und dies nicht nur in Abhängigkeit von der Matrix, sondern auch von jahreszeitlichen Bedingungen.

Es sollte beachtet werden, dass diese Reaktionen oft so schnell verlaufen, dass die Probe sich innerhalb weniger Stunden erheblich verändert. Daher ist es in jedem Fall wichtig, diese Reaktionen weitgehend auszuschließen und, im Fall zahlreicher Determinanten, die Bestimmung innerhalb kurzer Zeit durchzuführen. Da die Veränderungen einer Wasserprobe vielfach die Folge biologischer Prozesse sind, ist es erforderlich, von den vielen Möglichkeiten der Konservierung jene zu wählen, die möglichst keine Kontamination hervorruft.

Oberflächenwasser und Grundwasser können wirkungsvoller stabilisiert werden als Abwasser. Im Fall von Trinkwasser können Aufbewahrungsprobleme noch leichter bewältigt werden, da dessen Neigung zu chemischen oder biologischen Reaktionen gering ist.

Werden Proben innerhalb eines Tages analysiert, so reicht im Allgemeinen eine Kühlung auf 1 °C bis 5 °C aus. Wasserproben aus einer kommunalen oder industriellen Kläranlage sollten wegen der biologischen Aktivität stets unmittelbar nach der Probenahme konserviert werden.

Dieser Teil von ISO 5667 beschreibt die gebräuchlichsten Konservierungstechniken und Aufbewahrungszeitspannen.

Trotz der in [4] vorgenommenen Untersuchungen zur möglichen Empfehlung bestimmter Verfahren im Hinblick auf die Lagerung von Proben ohne das Risiko ihrer Veränderung ist es unmöglich, Regeln zu erstellen, die alle Fälle und alle Situationen abdecken. Anwenden einzelner Testverfahren und Analysentechniken aus Internationalen Normen des ISO/TC 147 wird empfohlen, die in diesem Teil von ISO 5667 zur Verfügung gestellte Anleitung zu berücksichtigen, wenn Entscheidungen zur Konservierung und Handhabung von Proben zu treffen sind.

3.2 Mögliche Vorkehrungen

3.2.1 Wahl geeigneter Probenbehälter

Die Auswahl und Vorbehandlung eines Behälters können von großem Einfluss sein. Für diesbezügliche Anleitungen siehe ISO 5667-2. Einzelheiten zu den zu verwendenden Behältern für die Probenahme und Aufbewahrung sind in den Tabellen 1 bis 4 angegeben. Die gleiche Sorgfalt, die der Auswahl des Behältermaterials gilt, sollte auch für das Verschlussmaterial aufgewandt werden. Die hier gegebene Anleitung soll bei der Auswahl behilflich sein.

Die zur Probenahme und zur Aufbewahrung verwendeten Behälter sollten nach Berücksichtigung der folgenden Kriterien (vor allem, wenn es sich bei den Analyten um Spurenstoffe handelt) ausgewählt werden.

- a) Minimierung einer Probenkontamination durch das Behälter- oder Verschlussmaterial, z. B. durch Eluierung anorganischer Bestandteile aus Glas (vor allem Natriumglas) und organischer Verbindungen und Metalle aus Kunststoffen. Einige farbige Kunststoffkappen können beträchtliche Gehalte an Schwermetallen enthalten.
- b) Möglichkeiten, die Behälterwände zu reinigen oder zu behandeln, um einer Oberflächenkontamination durch Spurenelemente wie Schwermetalle oder Radionuklide zu minimieren.
- c) Chemisch und biologisch inertes Verhalten des Behälter- und Verschlussmaterials, um Reaktionen zwischen Probeninhaltsstoffen und Behälter zu minimieren.
- d) Behälter können auch die Ursache für Konzentrationsänderungen nach Adsorption oder Absorption sein. Spurenelemente sind hier besonders anfällig, andere Analyte (zum Beispiel Detergenzien, Pestizide, Phosphate) können auch betroffen sein.

Bei der Auswahl von Probenbehältern und Probenahmeausrüstung sollte die Untersuchungsstelle beratend mitwirken.

Andere Faktoren sollten ebenfalls berücksichtigt werden, z. B. Resistenz gegenüber extremen Temperaturen, Bruchfestigkeit, sichere Verschließ- und Öffnungsmöglichkeit, Größe, Form, Masse, Verfügbarkeit, Kosten, Reinigungs- und Wiederverwendungsmöglichkeit und so weiter.

Behälter-Blindwerte sollten unter Berücksichtigung des Konservierungs- und Bestimmungsschritts immer untersucht werden (siehe 5667-14).

3.2.2 Behältervorbereitung

3.2.2.1 Allgemeines

Alle Vorbereitungsverfahren sollten validiert werden, um sicherzustellen, dass keine Über- oder Unterbefunde erhalten werden. Diese sollten zumindest Folgendes umfassen:

- a) Blindwertuntersuchung;
- b) Untersuchung von Proben mit bekannten Gehalten an wichtigen Analyten.

Werden Einweg-Behälter nicht verwendet, ist es vorzuziehen, einen Behälter-Set für einen bestimmten Parameter zu reservieren, um hierdurch Verschleppungseffekte zu minimieren. Ein Behälter, der zuvor eine Probe mit einer hohen Konzentration eines zu bestimmenden Parameters enthalten hat, sollte nicht anschließend für eine niedrige Konzentrationsbestimmung eingesetzt werden.

Es kann notwendig sein, neue Behälter vor Gebrauch mit Tensid-haltigem Wasser, gefolgt von Spülen mit Wasser angemessener Reinheit, zu waschen, um Staub oder Reste des Verpackungsmaterials zu entfernen. Die Verwendung von Reinigungs- und Lösemitteln kann Störungen verursachen, z. B. eine Kontamination durch phosphathaltige Detergenzien bei der Untersuchung auf Nährstoffe.

Alle Reinigungsreagenzien und Lösemittel sollten von ausreichender Qualität sein. Für die Bestimmung von Silicium, Bor und oberflächenaktiven Stoffen sollten Detergenzien nicht als Reinigungsmittel eingesetzt werden.

3.2.2.2 Behälter aus Glas oder Kunststoffen, mit Detergenzien gereinigt

Das Verfahren sollte wie folgt aussehen:

- a) Den Behälter und den Verschluss mit einer verdünnten Detergens-Lösung und Wasser waschen.
- b) Sorgfältig mit Trinkwasser spülen.
- c) Anschließend zweimal mit Wasser geeigneter Qualität spülen.
- d) Sorgfältig abtropfen lassen und verschließen.

Automatische Spülmaschinen können hierfür eingesetzt werden.

3.2.2.3 Mit Lösemittel gewaschene Probenbehälter

WARNUNG — Organische Lösemittel können gefährlich sein. Geeignete Ausrüstung bereitstellen und mit Vorsicht handhaben.

Das Verfahren sollte wie folgt aussehen:

- a) Den Behälter und den Verschluss mit einer verdünnten Detergens-Lösung und Trinkwasser waschen.
- b) Sorgfältig mit Trinkwasser spülen.
- c) Anschließend zweimal mit Wasser geeigneter Qualität ausspülen und trocknen.
- d) Mit Aceton geeigneter Qualität spülen und abtropfen lassen.
- e) Mit einem geeigneten Lösemittel entsprechender Qualität spülen, trocknen und den Verschluss sofort aufsetzen.

Das Lösemittel sollte auf die Analyten und das angewandte Analysenverfahren abgestimmt sein.

3.2.2.4 Säure-gewaschene Kunststoff- oder Glasbehälter

Das Verfahren sollte wie folgt aussehen:

- a) Den Behälter und den Verschluss mit einer verdünnten Detergens-Lösung und Trinkwasser waschen.
- b) Sorgfältig mit Trinkwasser spülen.
- c) Mit einer 10-prozentigen Salpetersäure spülen.
- d) Abtropfen lassen und vollständig mit einer 10-prozentigen Salpetersäure füllen.
- e) Den Verschluss aufsetzen und mindestens einen Tag stehen lassen.
- f) Den Behälter leeren, mit Wasser geeigneter Qualität spülen und den Verschluss sofort wieder aufsetzen.

Einige Hersteller liefern Behälter mit einem Reinheits-Zertifikat. Diese Behälter benötigen keine Reinigung und kein Ausspülen, vorausgesetzt, der Hersteller hat sie verschlossen geliefert.

Automatische Geräte zum Heißwaschen mit Säure können verwendet werden.

3.2.3 Füllen der Probengefäße

Eine einfache Vorbeugemaßnahme, um bei der Bestimmung physikalisch-chemischer Determinanten Probenveränderungen entgegenzuwirken, besteht darin, die Probenbehälter randvoll zu füllen und luftblasenfrei zu verschließen. Dies verringert den Austausch mit der Gasphase und etwaiges Aufschütteln während des Transports.

Probenbehälter, deren Inhalt zur Konservierung tiefgefroren ist, sollten nicht vollständig gefüllt werden (siehe 3.2.6).

3.2.4 Handhabung und Konservierung von Proben für biologische Untersuchung

Die Handhabung von Proben für eine biologische Untersuchung unterscheidet sich von der Vorbehandlung einer Probe für chemische Untersuchungen. Das Konservierungsmittel kann für eine Fixierung oder eine Konservierung der Proben eingesetzt werden. Der Begriff **Fixierung** wird verwendet, um den Erhalt morphologischer Strukturen zu beschreiben, der Begriff **Konservierung**, um den Schutz vor biochemischem oder chemischem Abbau zu beschreiben. Definitionsgemäß sind Konservierungsmittel toxisch. Ihr Zusatz kann den Tod lebender Organismen bewirken. Durch die chemische Reizung können besonders empfindliche Organismen, die nicht über stabile Zellwände verfügen, zusammenbrechen, bevor die Fixierung abgeschlossen ist. Um diesen Effekt zu minimieren, ist es wichtig, dass das Fixierungsagens schnell in die Zelle eindringt. Einige Mittel, z. B. saure Lugol'sche Lösungen, können gegebenenfalls zum Verlust einiger Organismengruppen führen; dies kann in manchen Gegenden zu bestimmten Jahreszeiten zu Problemen führen. Hier kann z. B. der Einsatz einer basischen Lugol'schen Lösung während der Sommermonate und des Auftretens von Flagellaten vorteilhaft sein.

Die Konservierung biologischer Proben sollte folgenden Bedingungen genügen:

- a) Es sollte vorher bekannt sein, ob das Agens aufgrund seiner chemischen Wirkung oder auf andere Weise zum Verlust von Organismen führt.
- b) Das Agens sollte einen mikrobiologischen Abbau zuverlässig verhindern, zumindest während der Aufbewahrungszeit der Proben.
- c) Das Agens sollte, zumindest während der Aufbewahrungszeit der Probe, eine gute Bestimmung der Taxa sicherstellen.

3.2.5 Handhabung und Konservierung von Proben für radiochemische Untersuchung

WARNUNG — Sicherheitsvorkehrungen und Schutzmaßnahmen sind von der Aktivität der Probe abhängig.

Die Handhabung von Proben für radiochemische Untersuchungen unterscheidet sich kaum von der zur physikalisch-chemischen Analyse. Die Sicherheitsvorkehrungen hängen von der Radioaktivität der Proben ab. Die Haltbarkeit der Proben hängt von der Ausgangssubstanz und der Halbwertszeit der zu bestimmenden Radionuklide ab.

3.2.6 Kühlen oder Tiefgefrieren von Proben

Kühlen oder Tiefgefrieren ist nur dann wirklich effektiv, wenn dies unmittelbar nach der Probenahme vorgenommen wird. Dies bedeutet den Einsatz von Kühlboxen oder Kühlschränken am Probenahmeort. Wenn eine Temperatur für das Kühlen angegeben ist, so bezieht sich diese Angabe auf die Probenumgebung und nicht auf die Probe selbst.

Einfaches Kühlen (im Eisbad oder im Kühlschrank bei Temperaturen von 1 °C bis 5 °C) und Aufbewahren der Proben im Dunkeln reichen in den meisten Fällen aus, um die Probe während des Transports ins Labor und für relativ kurze Zeit vor der Analyse zu konservieren. Kühlen kann nicht als Langzeitkonservierung angesehen werden, besonders nicht, wenn es sich um Abwasserproben handelt (siehe Tabelle 1). Die Probe sollte bei einer Temperatur aufbewahrt werden, die geringer ist als die, die während des Füllvorgangs geherrscht hat.

Ein kleines Eisvolumen wird für ein größeres warmes Wasservolumen nur einen geringfügig kühlenden Einfluss haben. Bei Proben mit Inhaltsstoffen, die durch eine etwaige biologische Aktivität beeinflusst werden können und deren Konservierung vor Ort nicht möglich ist, sollte die Temperatur sofort nach Eintreffen im Labor bestimmt werden, vor allem, wenn der Transport einige Stunden gedauert hat. Die Proben sollten sofort analysiert oder sofort gekühlt werden. Während des Transports sollte die Temperatur im Kühlgefäß oder in der Kühleinheit überwacht werden.

Generell erlaubt ein Tiefgefrieren unter –20 °C eine verlängerte Aufbewahrungszeit. Sollen Proben eingefroren werden, so sollte der Behälter aus Kunststoff bestehen und nicht vollständig gefüllt werden. Dies reduziert das Risiko, dass der Probenbehälter beschädigt wird. Für einige Analyten, so z. B. Nährstoffe, ist Tiefgefrieren das Verfahren der Wahl. In diesen Fällen ist ein Schockgefrieren mit Trockeneis ein zufrieden stellendes Verfahren. Das Gefrieren ist nicht angemessen, wenn die Proben auf flüchtige Stoffe untersucht werden sollen oder Lebzellen, Bakterien oder Mikroalgen enthalten, die zusammenbrechen und aus den Zellen Stoffe freisetzen können. In jedem Fall ist es notwendig, den Gefrier- und Auftauprozess zu kontrollieren, um sicherzustellen, dass die Probe nach dem Auftauen ihr ursprüngliches Gleichgewicht wiedererlangt. Für diese Fälle ist die Verwendung von Kunststoffbehältern (z. B. Polyvinylchlorid oder Polyethen) dringend empfohlen. Zum Auftauen von Proben siehe ISO 5667-16.

3.2.7 Filtration oder Zentrifugation

Sink- und Schwebstoffe, Algen und andere Mikroorganismen dürfen unmittelbar bei der Probenahme oder sofort danach durch Filtration über Filtermaterial (Papier, Polytetrafluorethen, Membranfilter, Glas u. a.) oder durch Zentrifugieren aus der Probe entfernt werden. Die Filtration wird natürlich nicht angewendet, wenn der Verdacht besteht, dass das Filtermaterial einen oder mehrere der zu bestimmenden Inhaltsstoffe zurückhält. Gleichermassen ist es unbedingt notwendig, dass das Filtrationsgerät die Probe nicht kontaminiert und sorgfältig vor dem Einsatz derart gespült wird, dass die spätere Analyse nicht gestört wird.

Die Filtration kann andererseits auch erforderlich werden, wenn ungelöste und gelöste Anteile ein und desselben Stoffes bestimmt werden sollen (z. B. eines Metalls).

Dekantieren als Alternative zur Filtration wird nicht empfohlen.

Membranfilter sollten mit Vorsicht verwendet werden, da verschiedene Schwermetalle und organische Materialien an der Membranoberfläche adsorbiert werden können und lösliche Komponenten (z. B. Tenside) herausgelöst und in die Probe gelangen können.

3.2.8 Zusatz von Konservierungsmitteln

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

Einzelne Reagenzien, die für die Konservierung bestimmter Inhaltsstoffe (z. B. für die Bestimmung von Sauerstoff, Gesamtcyanid oder Sulfide) notwendig sind, erfordern die vorhergehende Konservierung vor Ort.

Wesentlich ist, dass die verwendeten Konservierungsmittel die analytische Bestimmung nicht stören; in Zweifelsfällen muss dies durch entsprechende Voruntersuchungen belegt werden. Jede Verdünnung der Probe durch den Konservierungszusatz sollte sowohl bei der Analysendurchführung wie auch bei der Berechnung des Ergebnisses berücksichtigt werden. Zweckmäßigerweise sollte das Konservierungsmittel in einer solchen Konzentration zugesetzt werden, dass nur geringe Volumina benötigt werden; dadurch kann in den meisten Fällen auf eine Volumenkorrektur verzichtet werden. Die Verwendung fester Konservierungsmittel wie Natriumhydroxid ist zu vermeiden, da lokale Überhitzung eintreten kann, die zu Probenänderungen führen kann.

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. Zum Beispiel kann das Ansäuern kolloid oder ungelöst vorliegende Stoffe lösen, daher sollte diese Konservierung mit Vorsicht eingesetzt werden. Für die Bestimmung gelöster Stoffe ist die Filtration vor der Zugabe des Konservierungsmittels notwendig. Vorsicht ist geboten, wenn die Untersuchung dazu dienen soll, die Toxizität gegenüber Wasserorganismen zu bestimmen, da bestimmte Komponenten, vor allem Schwermetalle, in der ionischen Form giftiger sind als in den Verbindungen. Deshalb sollten die Proben hier so bald wie möglich analysiert werden.

Es ist notwendig, Blindwertuntersuchungen durchzuführen, insbesondere bei der Bestimmung von Spurenstoffen, 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 solchen Fällen sollte das zu untersuchende Labor auch Proben des Konservierungsmittels zur Durchführung von Blindwertuntersuchungen zurückstellen.

3.3 Reagenzien

WARNUNG — Es ist notwendig, bestimmte Konservierungsmittel (z. B. Säuren, Laugen, Formaldehyd) unter Berücksichtigung möglicher Gefahren mit Vorsicht zu handhaben. Das Probenahmepersonal sollte entsprechend instruiert sein, und Sicherheitsvorkehrungen sollten befolgt werden.

Die nachfolgend aufgeführten Reagenzien werden als Konservierungsmittel verwendet und müssen entsprechend den Probenahmebedingungen hergestellt werden. Alle Reagenzien sollten, wenn nicht anders angegeben, mindestens der Qualität „zur Analyse“ entsprechen; als Wasser sollte mindestens Wasser der Qualität 2 nach ISO 3696:1987 eingesetzt werden. Bei den in diesem Teil von ISO 5667 aufgeführten Säuren handelt es sich um handelsübliche „konzentrierte“ Säuren.

Alle Reagenzien sollten mit einem Haltbarkeitsdatum versehen sein, das nicht überschritten werden sollte. Das Haltbarkeitsdatum gibt die Information, bis zu welchem Zeitpunkt das Reagenz verwendet werden kann, vorausgesetzt, es wird angemessen gelagert. Solche Reagenzien, die zum Verfallsdatum nicht völlig aufgebraucht sind oder deren Haltbarkeitsdatum überschritten ist, sollten verworfen werden.

Die Reagenziendispenser regelmäßig prüfen und Reagenzien verwerfen, wenn die Dispenser nicht mehr geeignet sind.

Zwischen dem Einsatz vor Ort sicherstellen, dass die Reagenzien in sauberen, sicheren Behältern gelagert sind, um versehentliche Kontaminationen zu vermeiden.

Es ist notwendig, dass alle Proben, in denen der gleiche Determinant untersucht werden soll, gleichzeitig konserviert werden.

Jede Probe sollte markiert werden, nachdem das Konservierungsmittel zugesetzt wurde, da es üblicherweise nicht zu erkennen ist, welche Probe konserviert wurde und welche nicht.

3.3.1 Feststoffe

3.3.1.1 Natriumthiosulfat-Pentahydrat, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$.

3.3.1.2 Ascorbinsäure, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$.

3.3.1.3 Natriumhydroxid, NaOH .

3.3.1.4 Kaliumdichromat, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

3.3.1.5 Kupfersulfat, CuSO_4 .

3.3.1.6 Natriumtetraborat-Dekahydrat, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$.

3.3.1.7 Hexamethylenetetramin (Hexamin, Urotropin), $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.

3.3.2 Lösungen

3.3.2.1 Zinkacetat-Lösung, $\rho(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4 \text{ Zn}) = 0,10 \text{ g/ml}$.

3.3.2.2 Orthophosphorsäure, $\rho(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1,7 \text{ g/ml}$.

3.3.2.3 Salzsäure, $\rho(\text{HCl}) = 1,16 \text{ g/ml}$.