

DIN EN ISO 5667-14



ICS 13.060.45

Entwurf

Einsprüche bis 2016-04-05
Vorgesehen als Ersatz für
DIN ISO 5667-14:2013-09

**Wasserbeschaffenheit –
Probenahme –****Teil 14: Anleitung zur Qualitätssicherung und Qualitätskontrolle bei der
Entnahme und Handhabung von umweltrelevanten Wasserproben
(ISO 5667-14:2014);
Deutsche und Englische Fassung FprEN ISO 5667-14:2016**

Water quality –

Sampling –

Part 14: Guidance on quality assurance and quality control of environmental water sampling and handling (ISO 5667-14:2014);

German and English version FprEN ISO 5667-14:2016

Qualité de l'eau –

Échantillonnage –

Partie 14: Lignes directrices pour le contrôle de la qualité dans l'échantillonnage et la manutention des eaux environnementales (ISO 5667-14:2014);

Version allemande et anglaise FprEN ISO 5667-14:2016

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2016-02-05 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfes besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal des DIN unter www.entwuerfe.din.de bzw. für Norm-Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter www.entwuerfe.normenbibliothek.de, sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an naw@din.de möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/stellungnahme oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an den DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW), 10772 Berlin (Hausanschrift: Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin).

Die Empfänger dieses Norm-Entwurfs werden gebeten, mit ihren Kommentaren jegliche relevanten Patentrechte, die sie kennen, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW)

Gesamtumfang 90 Seiten

Nationales Vorwort

Der Text von ISO 5667-14:2014 wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 147 „Water quality“ der Internationalen Organisation für Normung (ISO) erarbeitet und als FprEN ISO 5667-14:2014 durch das Technische Komitee CEN/TC 230 „Wasseranalytik“ übernommen, dessen Sekretariat vom DIN (Deutschland) gehalten wird.

Das zuständige deutsche Gremium ist der Arbeitskreis NA 119-01-03-01-01 AK „Probenahme“ des Arbeitsausschusses NA 119-01-03 AA „Wasseruntersuchung“ im DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW).

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung der FprEN ISO 5667-14 beigelegt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen Text.

Bezeichnung des Verfahrens:

Anleitung zur Qualitätssicherung und Qualitätskontrolle bei der Entnahme und Handhabung von umweltrelevanten Wasserproben (A 25):

Verfahren DIN EN ISO 5667-14 — A 25

Änderungen

Gegenüber DIN ISO 5667-14:2013-09 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Norm-Nummer und -Titel geändert;
- b) Erweiterung des Anwendungsbereichs um Qualitätskontrolle bei der manuellen Entnahme von Proben aus Oberflächenwasser, Trinkwasser, Abwasser, Meerwasser und Grundwasser;
- c) Struktur und Gliederung der Norm wurden erweitert;
- d) folgende Abschnitte mit neuen Anforderungen wurden aufgenommen;
 - Abschnitt 5 „Qualität der Probenahme“;
 - Abschnitt 6 „Strategie und Organisation“;
 - Abschnitt 7 „Entnahme und Handhabung der Probe“;
 - Abschnitt 12 „Analyse und Interpretation von Qualitätskontrolldaten“;
 - Abschnitt 13 „Unabhängige Audits“;
- e) in Abschnitt 11 (vorher Abschnitt 5) wurden Anforderungen an dotierte Proben und dotierte Umweltproben unterschieden und festgelegt;
- f) die informativen Anhänge A „Häufige Fehlerquellen der Probenahme“ und C „Probenteilung unter Anwendung eines Homogenisators“ wurden neu aufgenommen, der vormalige Anhang A ist nun Anhang B;
- g) die Norm wurde redaktionell überarbeitet.

Für die in diesem Dokument zitierten Internationalen Normen wird im Folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen hingewiesen:

ISO 3534-1	siehe DIN ISO 3534-1
ISO 3534-2	siehe DIN ISO 3534-2
ISO 5667-1	siehe DIN EN ISO 5667-1
ISO 5667-3	siehe DIN EN ISO 5667-3
ISO 7870-2	siehe DIN ISO 7870-2
ISO 11074	siehe DIN EN ISO 11074
ISO/TR 13530	siehe DIN 38402-60
ISO 15839	siehe DIN EN ISO 15839
ISO/IEC 17025	siehe DIN EN ISO/IEC 17025

Es ist erforderlich, bei den Untersuchungen nach dieser Norm Fachleute oder Facheinrichtungen einzuschalten und bestehende Sicherheitsvorschriften zu beachten.

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

Die vorliegende Norm enthält das vom DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW) und von der Wasserchemischen Gesellschaft – eine Fachgruppe in der Gesellschaft Deutscher Chemiker – gemeinsam erarbeitete Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung:

Anleitung zur Qualitätssicherung und Qualitätskontrolle bei der Entnahme und Handhabung von umweltrelevanten Wasserproben (A 25).

Die als DIN-Normen veröffentlichten Deutschen Einheitsverfahren sind bei der Beuth Verlag GmbH einzeln oder zusammengefasst erhältlich. Außerdem werden die genormten Deutschen Einheitsverfahren in der Loseblattsammlung „Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung“ gemeinsam von der Beuth Verlag GmbH und der Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA publiziert.

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

Allgemeine Angaben (Gruppe A)

Sensorische Verfahren (Gruppe B)

Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C)

Anionen (Gruppe D)

Kationen (Gruppe E)

Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F)

Gasförmige Bestandteile (Gruppe G)

Summarische Wirkungs- und Stoffkenngößen (Gruppe H)

Mikrobiologische Verfahren (Gruppe K)

Testverfahren mit Wasserorganismen (Gruppe L)

Biologisch-ökologische Gewässeruntersuchung (Gruppe M)

Einzelkomponenten (Gruppe P)

Schlamm und Sedimente (Gruppe S)

Suborganismische Testverfahren (Gruppe T)

Über die bisher erschienenen Teile dieser Normen gibt die Geschäftsstelle des Normenausschusses Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Telefon 030 2601-2448, oder die Beuth Verlag GmbH, 10772 Berlin (Hausanschrift: Am DIN-Platz, Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin), Auskunft.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN 38402-60, *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (Gruppe A) — Teil 60: Analytische Qualitätssicherung für die chemische und physikalisch-chemische Wasseruntersuchung (A 60)*

DIN EN ISO 5667-1, *Wasserbeschaffenheit — Probenahme — Teil 1: Anleitung zur Erstellung von Probenahmeprogrammen und Probenahmetechniken*

DIN EN ISO 5667-3, *Wasserbeschaffenheit — Probenahme — Teil 3: Anleitung zur Konservierung und Handhabung von Wasserproben*

DIN EN ISO 11074, *Bodenbeschaffenheit — Wörterbuch*

DIN EN ISO 15839, *Wasserbeschaffenheit — Online-Sensoren/Analysengeräte für Wasser - Spezifikationen und Leistungsprüfungen*

DIN EN ISO/IEC 17025, *Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien*

DIN ISO 3534-1, *Statistik — Begriffe und Formelzeichen — Teil 1: Wahrscheinlichkeit und allgemeine statistische Begriffe*

DIN ISO 3534-2, *Statistik — Begriffe und Formelzeichen — Teil 2: Angewandte Statistik*

DIN ISO 7870-2, *Regelkarten — Teil 2: Shewhart-Regelkarten*

— Leerseite —

Wasserbeschaffenheit — Probenahme — Teil 14: Anleitung zur Qualitätssicherung und Qualitätskontrolle bei der Entnahme und Handhabung von umweltrelevanten Wasserproben (ISO 5667-14:2014)

Qualité de l'eau — Échantillonnage — Partie 14: Lignes directrices pour le contrôle de la qualité dans l'échantillonnage et la manutention des eaux environnementales (ISO 5667-14:2014)

Water quality — Sampling — Part 14: Guidance on quality assurance and quality control of environmental water sampling and handling (ISO 5667-14:2014)

ICS:

Deskriptoren

Dokument-Typ: Europäische Norm
Dokument-Untertyp:
Dokument-Stage: Einstufiges Annahmeverfahren
Dokument-Sprache: D

STD Version 2.7g

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	4
Vorwort	5
Einleitung	7
1 Anwendungsbereich.....	8
2 Normative Verweisungen	8
3 Begriffe	8
4 Fehlerquellen der Probenahme	12
5 Qualität der Probenahme	13
5.1 Allgemeines	13
5.2 Technische und personelle Anforderungen	13
5.3 Probenahmeanleitung.....	14
5.4 Schulung des Probenahmepersonals	15
6 Strategie und Organisation	16
6.1 Zeit, Dauer und Häufigkeit der Probenahme	16
6.2 Probenahmestellen.....	16
7 Entnahme und Handhabung der Probe	16
7.1 Überprüfung der Ausrüstung und des Fahrzeuges vor der Durchführung eines Probenahmeprogramms.....	16
7.2 Vorbereitung für die Probenahme vor Ort.....	17
7.3 Vor-Ort-Messungen.....	17
7.4 Entnahme der Proben	18
8 Probenkennzeichnung/-identifizierung.....	21
9 Probenahmeprotokoll	22
10 Transport und Lagerung von Proben	22
11 Qualitätskontrolltechniken der Probenahme	22
11.1 Allgemeines	22
11.2 Parallelproben zur Qualitätskontrolle	24
11.3 Feldblindproben	27
11.4 Spülen der Ausrüstung (Probenahmegefäße)	28
11.5 Wiederfindung bei der Filtration	29
11.6 Technik 1 — Dotierte Proben	31
11.7 Technik 2 — Dotierte Umweltproben.....	33
12 Analyse und Interpretation von Qualitätskontrolldaten.....	34
12.1 Shewhart-Regelkarte	34
12.2 Erstellung von Differenzenkarten	34
13 Unabhängige Audits.....	34
Anhang A (informativ) Häufige Fehlerquellen der Probenahme [7]	36
A.1 Allgemeiner Fehler	36
A.2 Kontamination durch Eintrag von Stoffen in die Probe	36
A.3 Verlust durch Austrag von Schadstoffen aus der Probe	37
Anhang B (informativ) Regelkarten	38

B.1	Beispiel einer Regelkarte für Doppelbestimmungen (Bild B.1)	38
B.2	Beispiel einer Regelkarte für Wiederfindung (Bild B.2).....	40
Anhang C (informativ) Probenteilung unter Anwendung eines Homogenisators		42
C.1	Ziele	42
C.2	Auswahl der Ausrüstung.....	42
C.3	Kontrolle der Ausrüstung.....	44
Literaturhinweise.....		45

Europäisches Vorwort

Der Text von ISO 5667-14:2014 wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 147 „Water quality“ der Internationalen Organisation für Normung (ISO) erarbeitet und als FprEN ISO 5667-14:2014 durch das Technische Komitee CEN/TC 230 „Wasseranalytik“ übernommen, dessen Sekretariat vom DIN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zum einstufigen Annahmeverfahren vorgelegt.

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO 5667-14:2014 wurde vom CEN als FprEN ISO 5667-14:2016 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

Vorwort

ISO (die Internationale Organisation für Normung) ist eine weltweite Vereinigung von Nationalen Normungsorganisationen (ISO-Mitgliedsorganisationen). Die Erstellung von Internationalen Normen wird normalerweise von ISO Technischen Komitees durchgeführt. Jede Mitgliedsorganisation, die Interesse an einem Thema hat, für welches ein Technisches Komitee gegründet wurde, hat das Recht, in diesem Komitee vertreten zu sein. Internationale Organisationen, staatlich und nicht-staatlich, in Liaison mit ISO, nehmen ebenfalls an der Arbeit teil. ISO arbeitet eng mit der Internationalen Elektrotechnischen Kommission (IEC) bei allen elektrotechnischen Themen zusammen.

Die Verfahren, die bei der Entwicklung dieses Dokuments angewendet wurden und die für die weitere Pflege vorgesehen sind, werden in den ISO/IEC-Direktiven, Teil 1 beschrieben. Im Besonderen sollten die für die verschiedenen ISO-Dokumentenarten notwendigen Annahmekriterien beachtet werden. Dieses Dokument wurde in Übereinstimmung mit den Gestaltungsregeln der ISO/IEC-Direktiven, Teil 2 erarbeitet (siehe www.iso.org/directives).

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. ISO ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren. Details zu allen während der Entwicklung des Dokuments identifizierten Patentrechten finden sich in der Einleitung und/oder in der ISO-Liste der empfangenen Patenterklärungen (siehe www.iso.org/patents).

Jeder in diesem Dokument verwendete Handelsname wird als Information zum Nutzen der Anwender angegeben und stellt keine Anerkennung dar.

Eine Erläuterung der Bedeutung ISO-spezifischer Benennungen und Ausdrücke, die sich auf Konformitätsbewertung beziehen, sowie Informationen über die Beachtung der WTO-Grundsätze zu technischen Handelshemmnissen (TBT, en: Technical Barriers to Trade) durch ISO enthält der folgende Link: Foreword - Supplementary information.

Diese zweite Ausgabe ersetzt die erste Ausgabe (ISO 5667-14:1998), die technisch überarbeitet wurde.

ISO 5667 besteht unter dem allgemeinen Titel *Water quality — Sampling* aus folgenden Teilen:

- *Part 1: Guidance on the design of sampling programmes and sampling techniques*
- *Part 3: Preservation and handling of water samples*
- *Part 4: Guidance on sampling from lakes*
- *Part 5: Guidance on sampling of drinking water*
- *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 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 groundwaters*

- *Part 12: Guidance on sampling of bottom sediments;*
- *Part 13: Guidance on sampling of water, waste water and related sludges*
- *Part 14: Guidance on quality assurance and quality control 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 19: Guidance on sampling of marine sediments*
- *Part 20: Guidance on the use of sampling data for decision making — Compliance with thresholds and classification systems*
- *Part 21: Guidance on sampling of drinking water distributed by tankers or means other than distribution pipes*
- *Part 22: Guidance on design and installation of groundwater sample points*
- *Part 23: Guidance on passive sampling in surface waters*

Einleitung

Die Probenahme ist der erste Arbeitsschritt bei der Durchführung von chemischen, physikalischen und biologischen Untersuchungen. Deshalb sollte das Ziel der Probenahme darin bestehen, eine für die Fragestellung repräsentative Probe zu erhalten und diese ordnungsgemäß dem Laboratorium zur Verfügung zu stellen. Fehler, die sich durch die unsachgemäße Probenahme, Probenvorbereitung, Transport sowie Lagerung ergeben, können nicht korrigiert werden.

Dieser Teil von ISO 5667 legt Qualitätssicherungs- und -kontrollmaßnahmen fest und gibt ergänzende Hinweise zur Probenahme auf der Grundlage der wasserartenspezifischen Normen der Reihe von ISO 5667.

Für die Entnahme von umweltrelevanten Wasserproben sind Qualitätskontrollverfahren aus den folgenden Gründen notwendig:

- a) zur Überwachung der Wirksamkeit der Probenahmemethodik;
- b) zum Nachweis, dass die verschiedenen Schritte bei der Durchführung der Probenahme ausreichend kontrolliert werden und für den beabsichtigten Zweck geeignet sind, einschließlich einer angemessenen Kontrolle über Fehlerquellen wie Probenkontamination, Verlust von Analyten und Probeninstabilität. Um dies zu erreichen, sollten die Qualitätskontrollverfahren ein Mittel zur Erkennung von Probenahme-
fehlern und damit ein Mittel zum Ausschluss ungültiger oder irreführender Daten bieten, die sich aus dem Probenahmeverfahren ergeben;
- c) zur Quantifizierung und Kontrolle der Herkunft des Probenahmefehlers. Die Quantifizierung ergibt einen Richtwert für die Bedeutung, die die Probenahme in der gesamten Genauigkeit der Daten spielt; und
- d) zur Bereitstellung von Informationen über angemessen verkürzte Qualitätssicherungsverfahren, die für kurzfristige Probenahmeeinsätze, z. B. bei Umweltschadensereignissen oder Grundwasseruntersuchungen, angewendet werden könnten.

Dieser Teil von ISO 5667 ist einer aus der internationalen Normenreihe, die sich mit der Probenahme von Wasser befasst und sollte in Verbindung mit den anderen Teilen von ISO 5667 und insbesondere mit den Teilen 1 und 3 gelesen werden.

Die allgemeine Terminologie steht im Einklang mit der veröffentlichten Terminologie.

WARNUNG — Etwaige Risiken sind zu berücksichtigen sowie auf ein Mindestmaß zu verringern und die Sicherheitsvorschriften sind zu befolgen. Siehe ISO 5667-1 für bestimmte Vorsichtsmaßnahmen, einschließlich der Probenahme aus Booten und von eisbedeckten Gewässern.

1 Anwendungsbereich

Dieser Teil von ISO 5667 enthält eine Anleitung für die Auswahl und Anwendung verschiedener Verfahren der Qualitätssicherung und Qualitätskontrolle zur manuellen Entnahme von Proben aus Oberflächenwasser, Trinkwasser, Abwasser, Meerwasser und Grundwasser.

ANMERKUNG Die in diesem Teil von ISO 5667 dargelegten allgemeinen Grundsätze sind in einigen Fällen für die Probenahme von Schlamm und Sediment anwendbar.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente, die in diesem Dokument teilweise oder als Ganzes zitiert werden, 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 5667-1:2006, *Water quality — Sampling — Part 1: Guidance on the design of sampling programmes and sampling techniques*

ISO 5667-3:2012, *Water quality — Sampling — Part 3: Preservation and handling of water samples*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

3.1 Genauigkeit
Grad der Übereinstimmung zwischen einem Ermittlungsergebnis oder einem Messergebnis und dem wahren Wert

Anmerkung 1 zum Begriff: In der Praxis wird der wahre Wert durch den akzeptierten Bezugswert ersetzt.

Anmerkung 2 zum Begriff: Wenn der Ausdruck Genauigkeit auf eine Reihe von Ermittlungsergebnissen oder Messergebnissen angewendet wird, umfasst er eine Kombination aus zufälligen Komponenten und einer Komponente für den gewöhnlichen systematischen Fehler oder die systematische Abweichung.

Anmerkung 3 zum Begriff: Genauigkeit bezieht sich auf eine Kombination aus Richtigkeit und Präzision.

[ISO 3534-2:2006, 3.3.1]

3.2 systematische Abweichung
Bias

Differenz zwischen dem Erwartungswert eines Ermittlungsergebnisses oder eines Messergebnisses und dem wahren Wert

Anmerkung 1 zum Begriff: Die systematische Abweichung ist der gesamte systematische Fehler im Gegensatz zum zufälligen Fehler. Eine oder mehrere Komponenten des systematischen Fehlers können zu der systematischen Abweichung beitragen. Eine größere systematische Differenz zum wahren Wert äußert sich durch einen größeren Wert der systematischen Abweichung.

Anmerkung 2 zum Begriff: Die systematische Abweichung eines Messinstruments (Richtigkeitsfehler) wird normalerweise geschätzt durch Berechnung des mittleren Anzeigefehlers aus einer hinreichenden Anzahl von Wiederholungsmessungen. Der Anzeigefehler ist die Anzeige eines Messinstruments minus dem wahren Wert der zugehörigen Eingangsgröße.

Anmerkung 3 zum Begriff: In der Praxis wird der wahre Wert durch den akzeptierten Bezugswert ersetzt.

[ISO 3534-2:2006, 3.3.2]

3.3

Präzision

Grad der Übereinstimmung zwischen voneinander unabhängigen Ergebnissen die unter vorgegebenen Bedingungen ermittelt wurden

Anmerkung 1 zum Begriff: Die Präzision hängt nur von der Verteilung der zufälligen Fehler ab. Sie bezieht sich nicht auf den wahren Wert oder den angegebenen Wert.

Anmerkung 2 zum Begriff: Als Maß für die Präzision wird im Allgemeinen die Unpräzision gewählt, die berechnet wird als Standardabweichung des Ermittlungsergebnisses oder des Messergebnisses. Eine kleinere Präzision äußert sich durch eine größere Standardabweichung.

Anmerkung 3 zum Begriff: Quantitative Maße für die Präzision hängen entscheidend von den vereinbarten Bedingungen ab. Wiederholbedingungen und Vergleichbedingungen sind besondere Sätze von äußerst genau vereinbarten Bedingungen.

[ISO 3534-2:2006, 3.3.4]

3.4

Repräsentativität

Ausmaß, in dem der Zustand aller Proben, die von einem Wasserkörper genommen wurden, dem Zustand des zu analysierenden Wassers entspricht

3.5

Blindwert

gemessener Wert, der erhalten wird, wenn die Messung an einer Probe durchgeführt wird, die identisch mit der zu analysierenden Probe ist, jedoch ohne enthaltenen Analyten

Anmerkung 1 zum Begriff: Entionisiertes (vollentsalztes) Wasser; vor der Probenahme im Laboratorium hergestelltes destilliertes Wasser kann für Blindwertproben verwendet werden.

3.6

Feldblindwertprobe

im Laboratorium vorbereiteter Behälter mit Wasser oder anderer Blindwertmatrix, der durch das Probenahmepersonal während der Probenahme am Ort der Probenahme aufgestellt wird, um mögliche Kontaminationen aus der Umwelt nachzuweisen

[ISO 11074:2005, 4.5.3]

3.7

Dotierung

Aufstockung

bekannte Menge eines Analyten (Standard), die zu einer Probe hinzugefügt wird, in der Regel zum Zwecke der Abschätzung der systematischen Abweichung eines analytischen Systems mithilfe von Wiederfindungstests

3.8

Wiederfindung

Ausmaß bis zu dem eine bekannte Menge eines Analyten, die einer Probe hinzugefügt wurde, durch ein analytisches Verfahren gemessen werden kann

Anmerkung 1 zum Begriff: Die Wiederfindung wird aus der Differenz zwischen den Ergebnissen aus einem *dotierten* (3.7) und einem nicht dotierten Aliquoten der Probe berechnet und üblicherweise in Prozent angegeben.

3.9

Regelkarte

graphische Darstellung, in der die Werte einer statistischen Kenngröße für eine Folge von Stichproben in einer bestimmten Ordnung eingetragen sind, um den Prozess in Bezug auf diese Kenngröße zu regeln, und um die Streuung zu vermindern

Anmerkung 1 zum Begriff: Die bestimmte Ordnung ist im Allgemeinen eine zeitliche Reihenfolge oder eine Reihenfolge nach der Nummer der Stichprobe.

Anmerkung 2 zum Begriff: Die Regelkarte ist am wirksamsten, wenn die Kenngröße eine Prozessvariable ist, die mit dem Merkmal eines Endproduktes oder einer Dienstleistung korreliert.

[ISO 3534-2:2006, 2.3.1]

3.10

Shewhart-Regelkarte

Regelkarte mit Shewhart-Regelgrenzen, die in erster Linie dafür vorgesehen ist, bei den eingetragenen Werten zwischen deren Streuung wegen zufälliger Streuungsursachen einerseits und wegen systematischer Streuungsursachen andererseits zu unterscheiden

Anmerkung 1 zum Begriff: Diese Regelkarte könnte ein Diagramm unter Anwendung von Eigenschaften (z. B. fehlerhafter Anteil), oder unter Anwendung von Variablen (z. B. Mittelwert und Spannweite) für die Bewertung eines Prozesses sein. Beispiele sind:

- a) X-bar-Karte — die Mittelwerte der Probe werden aufgetragen, um den Mittelwert einer Variablen zu kontrollieren;
- b) R-Karte — die Spannweiten der Probe werden aufgetragen, um die Variabilität einer Variablen zu kontrollieren;
- c) s-Karte — die Standardabweichungen der Probe werden aufgetragen, um die Variabilität einer Variablen zu kontrollieren;
- d) s^2 -Karte — die Varianzen der Probe werden aufgetragen, um die Variabilität einer Variablen zu kontrollieren;
- e) C-Karte — die Anzahl der Defekte (je Charge, je Tag, je Maschine, usw.) wird aufgetragen.

[ISO 3534-2:2006, 2.3.2, modifiziert — Anmerkung 1 zum Begriff wurde hinzugefügt.]

3.11

Eingriffsgrenzen

Regelgrenzen, zwischen denen die betrachtete Kenngröße mit einer sehr hohen Wahrscheinlichkeit liegt, wenn der Prozess beherrscht ist

Anmerkung 1 zum Begriff: Auf einer Regelkarte werden Eingriffsgrenzen als Eingriffslinien dargestellt.

Anmerkung 2 zum Begriff: Wenn der Wert der dargestellten Kenngröße außerhalb einer Eingriffsgrenze liegt, wird eine geeignete Korrekturmaßnahme für den Prozess ergriffen.

Anmerkung 3 zum Begriff: Diese Grenzwerte basieren auf der Annahme, dass nur 0,3 % der normalverteilten Ergebnisse außerhalb dieser Grenzen liegen werden. Ein solches Ereignis würde stark darauf hindeuten, dass zusätzliche, zurechenbare Ursachen der Abweichungen vorhanden sein könnten und dass Maßnahmen zur ihrer Identifizierung und Reduzierung erforderlich werden könnten.

[ISO 3534-2:2006, 2.4.4, modifiziert — Anmerkung 3 zum Begriff wurde hinzugefügt.]

3.12

Warngrenzen

Regelgrenzen, zwischen denen die betrachtete Kenngröße mit einer hohen Wahrscheinlichkeit liegt, wenn der Prozess beherrscht ist

Anmerkung 1 zum Begriff: Auf einer Regelkarte werden Warngrenzen als Warnlinien dargestellt.

Anmerkung 2 zum Begriff: Wenn der Wert der dargestellten Kenngröße außerhalb der Warngrenzen, aber innerhalb der Eingriffsgrenzen liegt, wird der Prozess mit erhöhter Aufmerksamkeit nach vorgegebenen Anweisungen überwacht.

Anmerkung 3 zum Begriff: Die Grenzwerte werden aus der Standardabweichung der zu betrachtenden Kenngröße von mindestens 10 Proben berechnet. Die Warn- und Eingriffskontrollgrenzen sind auf die einzelnen Probenahme-Ergebnisse bezogen.

[ISO 3534-2:2006, 2.4.3, modifiziert — Anmerkung 3 zum Begriff wurde hinzugefügt.]

3.13

Unsicherheit

Messunsicherheit

Parameter in Verbindung mit dem Ergebnis einer Messung, der die Streuung der Werte abbildet, die dem Messwert vernünftigerweise zugeordnet werden kann

[ISO/IEC Guide 99:99:2007, 2.26, modifiziert — die Anmerkungen zum Begriff sind hier nicht enthalten.]

3.14

wahrer Wert

Wert, der eine Größe oder ein quantitatives Merkmal charakterisiert, und der unter denjenigen Bedingungen vollständig definiert ist, die bei der Betrachtung der Größe oder des quantitativen Merkmals vorliegen

Anmerkung 1 zum Begriff: Der wahre Wert einer Größe oder eines quantitativen Merkmals ist ein theoretischer Begriff und im Allgemeinen nicht genau bekannt.

[ISO 3534-2:2006, 3.2.5, modifiziert — Anmerkung 2 zum Begriff ist hier nicht enthalten.]

3.15

akzeptierter Bezugswert

Wert, der als vereinbarter Bezugswert für einen Vergleich dient

Anmerkung 1 zum Begriff: Der anerkannte Bezugswert wird hergeleitet als:

- a) theoretischer oder feststehender Wert, der auf wissenschaftlicher Grundlage beruht;
- b) festgesetzter oder anerkannter Wert, der auf der Arbeit einer nationalen oder internationalen Organisation beruht;
- c) ein Konsens oder ein anerkannter Wert, der auf gemeinsamen Untersuchungen unter Aufsicht einer wissenschaftlichen oder technischen Arbeitsgruppe beruht;
- d) Erwartungswert, also als Mittelwert einer genau angegebenen Messreihe, falls a), b) und c) nicht vorliegen.

[ISO 3534-2:2006, 3.2.7]

4 Fehlerquellen der Probenahme

Zu den Fehlerquellen des Probenahme gehören die folgenden:

a) Kontamination:

Kontamination kann durch Materialien der Probenahmeausrüstung (Probenahmegefäße und Probenbehälter) durch Kreuzkontamination zwischen den Proben und bei der Probenkonservierung sowie durch unsachgemäße Lagerung und Transport verursacht werden.

b) Probeninstabilität:

Die Art der verwendeten Probenahmegefäße und Probenbehälter kann die Stabilität des Analyten zwischen Probenahme und Analyse aufgrund der Eigeninstabilität der Probe selbst und der Bedingungen, unter denen Proben gelagert und transportiert werden, beeinflussen.

c) Unsachgemäße Konservierung:

Die Auswahl der Probenahmegefäße und Probenbehälter wirkt sich auf die Beschaffenheit des Analyten und die verfügbaren Konservierungsmöglichkeiten aus, Einzelheiten siehe ISO 5667-3.

d) Unsachgemäße Probenahme:

Eine Abweichung von der Probenahme-Arbeitsanweisung oder die Durchführung selbst könnte eine Fehlerquelle sein.

e) Probenahme aus nicht homogenen Wasserkörpern;

f) Probentransport.

Bild 1 zeigt verschiedene Fehlerquellen des Probenahme: Umwelt, Personal, Materialien, Verfahren, Konservierung und Transport. Weitere Beispiele für gemeinsame Fehlerquellen des Probenahme enthält Anhang A.

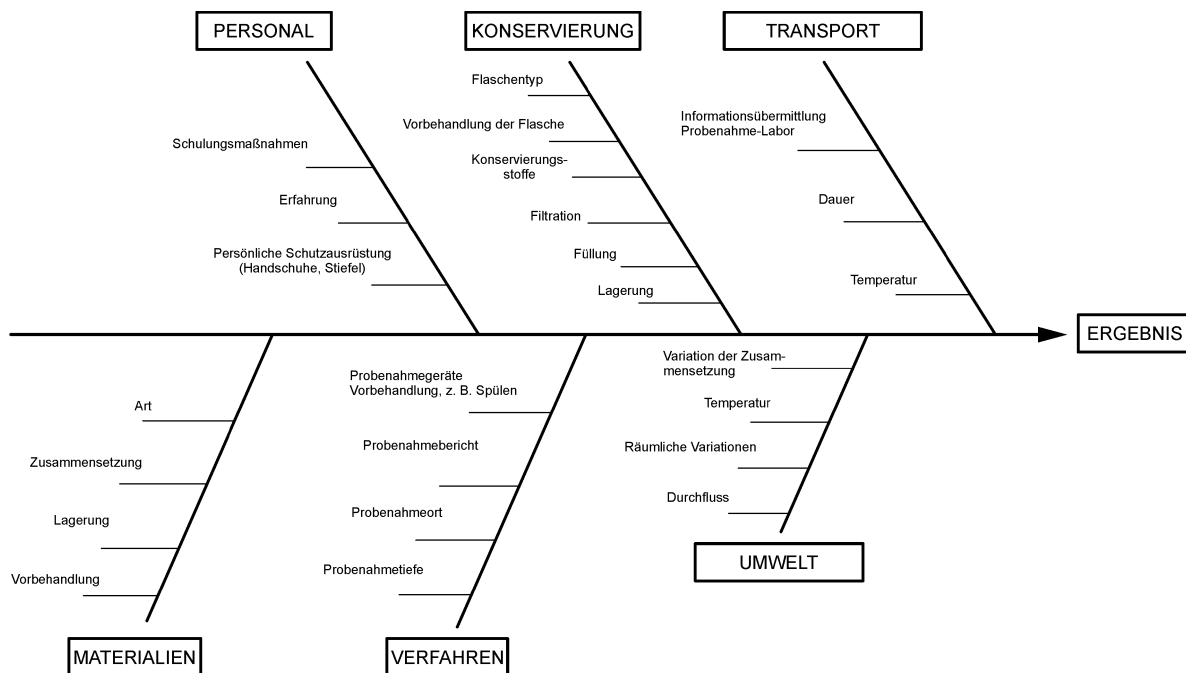


Bild 1 — Fehlerquellen der Probenahme

5 Qualität der Probenahme

5.1 Allgemeines

Für jede Probenserie sollte ein Programm zur Feststellung der Qualität der Probenahme erstellt werden, um sicherzustellen, dass die aus den Probenahmeprogrammen ermittelten Daten sowohl vertrauenswürdig als auch wissenschaftlich zuverlässig sind. Fehlentscheidungen bei jedem Arbeitsschritt des Probenahmeverfahrens können zu wesentlichen Fehlern innerhalb der ermittelten Daten führen.

Untersuchungslaboratorien haben üblicherweise entsprechend den Anforderungen nationaler Festlegungen und in Übereinstimmung mit ISO/IEC 17025 strenge Programme der Qualitätssicherung und Qualitätskontrolle (QS/QK). Jedoch können derartige Laborprogramme der QS/QK die strengen Qualitätsprogramme der Probenahme nicht ersetzen, die für die Entnahme und Handhabung von Proben vor der Lieferung an Untersuchungslaboratorien erforderlich sind.

Die Qualitätsprogramme für die Probenahme umfassen sämtliche Arbeitsschritte zum Erhalt gültiger Ergebnisse. Die Qualitätsprogramme für die Probenahme enthalten den dokumentierten Nachweis zur Ausbildung und Kompetenz des Probenahmepersonals, dass geeignete Verfahren zur Probenahme und Probenhandhabung eingesetzt wurden, dass die Ausrüstung gewartet und kalibriert wurden, dass korrekte Verfahrensweisen eingehalten wurden und dass die Aufzeichnungen sowohl vollständig als auch verlässlich sind. Es ist wichtig, ein Qualitätssicherungsprogramm und die Qualitätskontrolle zu etablieren, die für die Charakterisierung und Reduzierung von Fehlern wirksam sind. Abhängig von der Zielsetzung (z. B. zur Überprüfung in Bezug auf eine Kontamination der Probe an verschiedenen Punkten des Probenahmeverfahrens und der Identifizierung potentieller Probleme) wird die Qualitätskontrolle unterschiedlich sein. Siehe Tabelle 1.

Tabelle 1 — Mittel der Qualitätskontrolle für verschiedene Zielsetzungen

Zielsetzung	Mittel zur Umsetzung
Überprüfung des Nichtvorhandenseins von Kontamination	Umgebungsblindprobe, Feldblindprobe, Transportblindprobe, Blindprobe der Ausrüstung und des Filters
Berechnung der Präzision der Probenahme	Doppelprobe
Überprüfung der Stabilität der Probe	Dotierung

Besondere Bedeutung sollte den sorgfältig durchgeführten vor-Ort-Messungen und der korrekten Aufzeichnung der bestimmten Ergebnisse zukommen. In Bezug auf die analytische Qualitätssicherung für die Wasseruntersuchung sollte auf ISO/TS 13530 und hinsichtlich der Online-Sensoren/Analysengeräte für Wasser sollte auf ISO 15839 verwiesen werden.

Da die analysierenden Laboratorien in Bezug auf die QS/QK über Fachkenntnisse verfügen, wird vorgeschlagen, dass sie sich aktiv bei der Gestaltung und Bewertung von Qualitätsprogrammen für die Probenahme beteiligen.

5.2 Technische und personelle Anforderungen

Um eine Probe ordnungsgemäß zu entnehmen, sollte eine geeignete und gereinigte Ausrüstung [wie z. B. Probenbehälter, Probenahmegeräte, Filtrationsgerät, ein Homogenisator, ein Zwischenbehälter (Trichter, Probenschöpfer) sowie eine Messausrüstung für die Vor-Ort-Analyse] in ausreichender Anzahl vorhanden sein. Die regelmäßige Wartung der gesamten Ausrüstung sollte garantiert sein.

Das Probenahmefahrzeug und die Einrichtung sollten entsprechend den Anforderungen an die Probenahme (Laborfahrzeug) ausgerüstet sein.

Das Probenahmepersonal sollte über eine entsprechende professionelle Ausbildung verfügen, z.B. abgeschlossene Berufsausbildung als Chemielaborant oder als Fachkraft für Abwassertechnik. Eine wesentliche Voraussetzung ist eine entsprechende Einweisung und die regelmäßige Schulung des Probenahmepersonals. Die Teilnahme an internen und/oder externen Schulungen sollte dokumentiert werden (siehe 5.4).

Ein regelmäßiger Informationsaustausch zwischen Auftraggeber, Probenahme- und Laborpersonal verbessert die Qualität der Probenahme und Untersuchung. Sämtliche notwendigen Informationen in Bezug auf eine qualitätsgesicherte Probenahme sollten in der Anweisung für das Probenahmepersonal [7] enthalten sein.

5.3 Probenahmeanleitung

5.3.1 Bei der Probenahme sollten die allgemeinen Anforderungen in Bezug auf die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien gelten.

Verfahrens- oder Arbeitsanweisungen sollten erstellt werden und sollten die folgenden Aspekte enthalten: [7]

- a) Probenahme (matrix-basiert);
- b) Vor-Ort-Messung;
- c) Probenvorbehandlung;
- d) Probenkonservierung (parameter-bezogen);
- e) Probentransport, -lagerung und Probenübergabe/-eingang.

Jede für die Entnahme von Wasserproben verantwortliche Person sollte vor Ort über eine aktuelle Probenahmeanleitung verfügen. Diese sollte spezifische Anleitungen für anzuwendende Probenahmeverfahren, Probenhandhabung und -konservierung, Vor-Ort-Analysenverfahren, zu befolgende Techniken beim Probentransport und zu Einzelheiten des Verfahrens bieten, die ein anzuwendendes Gerät mit einem kontinuierlichen Online-Sensor betreffen. Es wird empfohlen, zusätzliche Einzelheiten in die Probenahmeanleitung zu sämtlichen Verfahren aufzunehmen, die zur Qualitätssicherung bei der Probenahme, bei der Durchführung von Vor-Ort-Messungen, beim Transport von Proben zum Laboratorium sowie bei der Anwendung oder Überprüfung kontinuierlich arbeitender Überwachungseinrichtungen anzuwenden sind.

5.3.2 Die Probenahmeanleitung sollte Folgendes festlegen:

- a) die Arten der Flaschen oder Behälter, deren Verschlüsse und die speziellen Zwecke, für die sie einzusetzen sind;
- b) falls zutreffend, das Reinigungsverfahren und die Haltbarkeitsdauer der für jeden Parameter verwendeten Flaschen, Behälter und Verschlüsse, einschließlich der Menge und Art des zuzugebenden Konservierungsmittels (z. B. erster Auszug, gespült, Stagnation) und das Verfahren zur Entnahme von Proben für verschiedene Parameter;
- c) das Probenahmeverfahren für jeden Parameter einschließlich der zu entnehmenden Probenart;
- d) die Häufigkeit und die Reihenfolge der Probenahme;
- e) die Bedingungen für die Lagerung und den Transport von Proben und die maximale Zeit, die vergehen kann, bis die Analyse für jeden Parameter beginnen sollte; und

- f) die Beschreibung der Konservierungsmittel (einschließlich der üblichen Farbe) und die geeigneten Sicherheitsmaßnahmen im Fall von Verschütten oder von Kontakt mit der Haut oder den Augen.

Es wird empfohlen, zusätzliche Informationen zur Probenahmeanleitung bereit zu halten, wie für Probenahmen unter ungewöhnlichen Bedingungen oder einen Notfallplan bei unvorhergesehenen Ereignissen.

ANMERKUNG Sofern Laptops an der Probenahmestelle angewendet werden, ist es zweckmäßig, elektronische Versionen der Probenahmeanleitung zu haben. Die Anwendung von elektronischen Dokumentvorlagen und Arbeitsblättern kann die Fehler bei der Aufzeichnung der Informationen verringern und automatische Berechnungen zur Verfügung stellen.

5.4 Schulung des Probenahmepersonals

Das Probenahmepersonal sollte, bevor ihm das unbeaufsichtigte Arbeiten ermöglicht wird, gründlich geschult sein. Die Schulung sollte gegebenenfalls Folgendes enthalten:

- a) Grundlagen und Praktiken der Wasserversorgung und -verteilung;
- b) Grundlagen und Praktiken der Hygiene der Wasserversorgung;
- c) einführende Kenntnis der Wasserchemie und der Mikrobiologie;
- d) Kenntnis über die Schwachstellen der Wasserversorgung hinsichtlich der Kontamination einschließlich von Fallstudien wirklicher Kontaminationsereignisse mit dem Schwerpunkt auf Fäkalkontamination;
- e) Erfahrungen zu allen Aspekten der Probenahme;
- f) Arbeitserfahrung mit Labortechniken unter Aufsicht, falls vom Personal erwartet wird, analytische Messungen durchzuführen oder die Online-Überwachungseinrichtungen zu bedienen;
- g) den Überblick über diesen Teil von ISO 5667 und den Überblick über die zutreffenden Abschnitte von Referenznormen; und
- h) den vollständigen Inhalt der Probenahmeanleitung mit dem besonderen Schwerpunkt auf die Identifizierung und sichere Bewältigung oder Vermeidung von potentiellen Gefährdungen.

Sobald das Personal geschult ist, sollte die Leistung des gesamten Probenahmepersonals Gegenstand einer regelmäßigen Überprüfung sein. Die Überwachungs- und Begutachtungsverfahren, die Kriterien einer zufriedenstellenden Leistung und der Teilnahme an Fortbildungsmaßnahmen sollten dokumentiert werden. Diese Schulung sollte regelmäßig aktualisiert werden. Detailliertere Informationen über die Anforderungen in Bezug auf die Schulung des Personals sind in ISO/IEC 17025 enthalten.

Für jeden Probenehmer sollte ein Ausbildungsbericht erstellt werden, in dem die durchgeführte Schulung detailliert dargestellt ist, mit Daten und Bewertung der Kompetenz, Ergebnissen der Bewertung von Begutachtungen, Fortbildung und zusätzlich erhaltener Ausbildung und jeglicher erneuter Beurteilung der Kompetenz. Eine jährliche Überprüfung einer derartigen Schulung wird als Minimum angesehen.

6 Strategie und Organisation

6.1 Zeit, Dauer und Häufigkeit der Probenahme

Der Zweck der Probenahme besteht darin, eine für das Untersuchungsziel repräsentative Probe zu erhalten. Dieses bezieht sich auf:

- a) die zeitliche Repräsentativität;
- b) die örtliche Repräsentativität und
- c) das geeignete Probenahmeverfahren.

Dieses setzt voraus, dass die Probenahme sorgfältig hinsichtlich sowohl des Zeitaufwandes, des geeigneten Fahrzeuges und der geeigneten Ausrüstung als auch des erforderlichen, fachlich qualifizierten Personals geplant wird. [7]

Zeit, Dauer und Häufigkeit können bei der Untersuchung beispielsweise von Abwasser, Oberflächenwasser und Grundwasser weitgehend variieren. Deren Festlegungen beruhen auf Rechtsvorschriften, Fragestellungen und sonstigen Gegebenheiten. Für weitere Informationen siehe ISO 5667-1 und die wasserartenspezifischen Normen der Reihe ISO 5667.

6.2 Probenahmestellen

Um erste Vorstellungen von der Probenahmestelle zu erhalten, ist es sinnvoll, sich einen Überblick über die vorhandene Dokumentation zu verschaffen. Die Dokumentation wird durch die Lagekoordinaten (Ost- und Nordwert) definiert. Sie umfasst Karten (Überblick und Detail) sowie Fotografien (falls erforderlich, zu unterschiedlichen Jahreszeiten aufgenommen). In der Praxis haben sich Mobiltelefone mit topographischen Karten für die GPS-Navigation als nützlich erwiesen. [7] Für weitere Informationen siehe ISO 5667-1 und die wasserartenspezifischen Normen der Reihe ISO 5667.

Es ist absolut notwendig, die Probenahmestelle entsprechend den örtlichen Umständen zu überprüfen. Nur vor Ort ist es möglich, zu beurteilen, ob eine Probenahmestelle repräsentativ für den zu untersuchenden Bereich und die betreffende Fragestellung ist und ob die Probenahmestelle leicht zugänglich ist.

7 Entnahme und Handhabung der Probe

7.1 Überprüfung der Ausrüstung und des Fahrzeuges vor der Durchführung eines Probenahmeprogramms

Das Probenahmepersonal sollte einen eindeutig formulierten Probenahmeauftrag erhalten. Anschließend wird die Probenahme auf der Grundlage der Arbeitsanweisungen vorbereitet. Zur Bereitstellung sowohl der Materialien und Ausrüstung als auch in Bezug auf deren Vorbereitung für die Probenahme sollten die Verantwortlichkeiten zwischen Auftraggeber, Labor- und Probenahmepersonal eindeutig festgelegt sein. [8]

Die wesentlichen Arbeitsschritte bei der Vorbereitung der Probenahme sind: [7]

- a) Bereitstellung der gereinigten Probenahmegeräte, Zwischenbehältern und Geräte zur Probenvorbehandlung vor Ort (Homogenisierung, Filtration);
- b) Bereitstellung von gereinigten Probenbehältern und deren Verschlüssen in ausreichender Anzahl entsprechend den zu analysierenden Parametern/Parametergruppen. Es sollte sichergestellt werden, dass die Behälter während des Transportes verschlossen sind und durch das Behältermaterial keine Veränderungen hinsichtlich der zu analysierenden Parameter/Parametergruppen durch Kontamination, Adsorption, Diffusion oder Ausgasung auftreten;

- c) Bereitstellung von Materialien (z. B. Etiketten zur Kennzeichnung der Probenbehälter);
- d) Bereitstellung von Materialien für die Probenkonservierung und die erforderlichen Dosiergeräte;
- e) Bereitstellung von Probenahmedokumenten, bestehend aus dem Probenahmeauftrag, Probenahmeprotokoll und Dokumentation der Probenahmestelle;
- f) Bereitstellung und Vorbereitung der Ausrüstung für die Vor-Ort-Messungen (z. B. Temperatur, Sauerstoff, pH-Wert, Leitfähigkeit, Trübung und Prüflösungen, die für die Untersuchungen vor Ort erforderlich sind);
- g) Bereitstellung von geeigneter Schutz- und Sicherheitsausrüstung;
- h) Bereitstellung gültiger Zutrittsberechtigungen (z. B. Ausnahmegenehmigungen, Berechtigungen für die Befahrbarkeit, Dienstaussweise, Schlüssel);
- i) Vorbereitung des Probenahmefahrzeuges in Bezug auf die Betriebs- und Fahrsicherheit, die Sauberkeit und das Kühlaggregat des Fahrzeuges;
- j) Rutsch- und bruchfeste Verladung von Geräten und Ausrüstung in die Verstaueinrichtungen des Probenahmefahrzeuges (wie Vor-Ort-Messgeräte, Kisten, ...) bei gleichmäßiger Verteilung im Fahrzeug (Ladungssicherung).

7.2 Vorbereitung für die Probenahme vor Ort

Es ist wichtig:

- a) die Richtigkeit der Probenahmestelle zu prüfen (Koordinaten, Messstellennummer, genaue Position [z. B. Ufer (linkes/rechtes), Flussmitte]);
- b) die Probenahmebedingungen zu protokollieren (Datum, Zeit, Wetter, Besonderheiten am und im Gewässer, falls erforderlich Aufzeichnung von Wasserstand und Durchfluss);
- c) Probenahmeausrüstung und Probenbehälter nach Art und Material auszuwählen;
- d) sicherzustellen, dass stets gereinigte Gerätschaften bei jeder Probenahme eingesetzt werden, ausreichend viele Gerätschaften wie Probenschöpfer mitzuführen sind. Ist dieses nicht möglich, sollten die Probenahmegeräte durch Vorspülen mit dem Probenmaterial oder deionisiertem Wasser gereinigt werden, um jede Verschleppung von Probeninhaltsstoffen zu verhindern. In bestimmten Fällen (z. B. hohe Konzentration von Feststoffen oder sichtbares Vorhandensein von Ölen und Fetten) dürfen die Probenahmegeräte nicht mit dem Probenmaterial vorgespült werden;
- e) die gekennzeichneten Probenbehälter auf Richtigkeit und Vollständigkeit zu prüfen und dauerhaft zu kennzeichnen.

7.3 Vor-Ort-Messungen

Die Vor-Ort-Messungen sollten vor der eigentlichen Probenahme erfolgen, da sie möglicherweise noch Hinweise geben könnten, die bei der Probenahme beachtet werden sollten. Die Messungen können entweder direkt in dem zu beprobenden Medium erfolgen oder in einer Stichprobe, die nach der Messung zu verwerfen ist. In dem Schöpfgefäß oder in den Probensammelgefäßen sollten keine Messfühler oder Elektroden in Kombination angewendet werden, weil die Anwendung mehrerer Sensoren zur Kontamination der Probe beitragen könnte. [8]

Es ist wichtig, sicherzustellen, dass die Vor-Ort-Messgeräte regelmäßig kalibriert werden. Sowohl Funktionsprüfungen und Kalibrierungen als auch die Art der Dokumentation werden für jeden Parameter in der Arbeitsanweisung festgelegt. Eine Überprüfung der Messgeräte sollte vor Ort vor den Messungen und nach einer Serie von Messungen durchgeführt werden.

Die Temperatur der Probe wird vor Ort gemessen und aufgezeichnet. Physikalische Parameter (beispielsweise pH-Wert, gelöste Gase, suspendierte Feststoffe) sollten vor Ort oder so bald wie möglich bestimmt werden. Die Messung des pH-Werts in ionenarmen Wasser mit geringer Pufferkapazität oder in Salzwasser erfordert besondere Messbedingungen. Bei einigen Sauerstoffsensoren sollte ein Minstdurchfluss oder eine -bewegung garantiert sein. Für den Fall von Bruchschaden sind alternative Sensoren bereitzustellen.

Die Ergebnisse dieser Arbeitsgänge (messtechnische Kontrolle der Vor-Ort-Messgeräte, Handhabung der Kalibrierlösungen) sollten aufgezeichnet und aufbewahrt werden.

7.4 Entnahme der Proben

7.4.1 Stichproben

Stichproben werden zur Erfassung des momentanen Zustands in Bezug auf die Zeit und/oder die Stelle in einem Wasserkörper benötigt. Sie sollten insbesondere entnommen werden, wenn eine kurzzeitige Veränderung in der Konzentration der zu bestimmenden Analyten in der Probe anzunehmen ist. Die Gründe dafür können starke Ausgasungen, schneller Abbau, Adsorption oder Kontamination sein. Beim Schöpfen der Probe unter Anwendung geeigneter Geräte werden diese Effekte verringert.

Das direkte Einfüllen der Stichprobe in den Probenbehälter sollte bevorzugt werden. Das Material des verwendeten Gefäßes sollte entsprechend den Untersuchungsparametern ausgewählt werden. Eine Kontamination der Probe durch flüssige oder feste Rückstände an den Probenahmegeräten sollte ausgeschlossen werden.

Für weitere Informationen siehe ISO 5667-1 und die wasserartenspezifischen Normen der Reihe ISO 5667.

In einigen Fällen sollte der Probenbehälter nach dem Befüllen luftdicht und ohne Gasraum oberhalb der Flüssigkeit verschlossen werden.

7.4.2 Mischproben

Zur Entnahme einer Mischprobe werden mehrere Stichproben über einen bestimmten Zeitraum von Hand gemischt oder durch ein automatisches Probenahmegerät, das kontinuierlich oder diskontinuierlich gesammelt. Bei Anwendung eines automatischen Probenahmesystems sollte darauf geachtet werden, dass sich keine Stoffe in dem Leitungssystem absetzen. Sämtliche wasserführenden Teile der Pumpe, die Schläuche oder Rohre und die daran angeschlossene Probenahmeausrüstung sollten aus einem Material hergestellt sein, das die Probe hinsichtlich der zu bestimmenden Analyten nicht verändert.

Druckseitig wirkende Pumpen (Tauchmotorpumpen) sollten Vakuumsystemen vorgezogen werden, um ein Ausgasen von flüchtigen Substanzen auf ein Mindestmaß zu verringern. Um die Leckage des Schmiermittels in das Wasser oder in die Probe zu verhindern, sollte die Pumpe selbstschmierend sein.

Bei der automatischen Probenahme mit kontinuierlich oder diskontinuierlich arbeitenden Einrichtungen vor Ort sollten spezifische Verfahren der Qualitätssicherung durch den Betreiber festgelegt werden, z. B. wie nachstehend angegeben: [7]

- a) Position der Wasserentnahmestelle;
- b) Art der Pumpe (Ansaug- oder Druckpumpe);
- c) Material der wasserführenden Teile (Pumpe, Rohre/Schläuche einschließlich Kupplungen, Probenahmegerät);
- d) Zeitintervalle und Probenvolumina von Einzelproben;
- e) Kühlung/Einfrieren/Konservierung;
- f) Umfüllen der Mischproben nach Homogenisierung in die Probenbehälter und
- g) Reinigung und Wartung der Ausrüstung.

7.4.3 Probenvorbehandlung

Da Wasserproben infolge der biologischen Aktivität und der chemischen Reaktionsprozesse ihrer Bestandteile einer sehr schnellen Veränderung unterliegen können, sollten unmittelbar nach der Probenahme geeignete Konservierungs- oder Vorbehandlungsmaßnahmen durchgeführt werden. Die Art der Probenvorbehandlung und -konservierung sollte für jeden Parameter oder jede Parametergruppe in einem „Behälter- und Konservierungsplan“ festgelegt werden und im Standardarbeitsverfahren enthalten sein. Das Probenahmepersonal sollte die vom Laboratorium vorgegebenen Konservierungsanleitungen einhalten.

7.4.4 Homogenisierung und Probenteilung

Wenn das erforderliche Probenvolumen so groß ist, dass mehrere Entnahmen mit einer Pumpe notwendig sind und/oder andere Probenbehälter mit einer Probe gefüllt werden müssen, sollte die Homogenität der Probe sichergestellt werden. Das ist besonders bei partikelhaltigen Proben und der Bestimmung von an Feststoffpartikeln angereicherten Analyten zu beachten.

Bei großen Probenvolumina sollten Homogenisatoren mit transportablen Probengefäßen und mit einem Magnetrührer oder mechanischem Rührer bei der Probenahme von Abwasser eingesetzt werden.

Abhängig vom Untersuchungsumfang ergeben sich die folgenden Varianten: [7]

- a) Probenteilung aus einem Eimer

In der Praxis hat sich die Probenahme mit einem Eimer als leicht durchführbar erwiesen. Eine Voraussetzung besteht darin, dass alle Teilproben in den Eimer gefüllt werden können und dass keine Inhomogenität in der Stichprobe vorhanden ist. Die Probe wird mit einem geeigneten Gefäß entnommen und anschließend in mehrere Probenbehälter verteilt. Die Teilproben für die Parameter, bei denen eine Abhängigkeit von den suspendierten Stoffen vorhanden ist (wie z. B. Schwermetalle, Gesamtphosphor) werden vorrangig in Flaschen abgefüllt. Falls erforderlich sollte die geschöpfte Probe zwischen den einzelnen Abfüllvorgängen unter Anwendung eines geeigneten Rührstabes vorsichtig homogenisiert werden.

b) Probenteilung unter Verwendung eines Homogenisiergefäßes

Die einzelnen Schöpfproben werden zuerst in ein ausreichend großes Sammelgefäß gegeben, aus dem die verschiedenen Probenbehälter (Teilproben) nach dem vorsichtigen, kontinuierlichen und vollständigen Durchmischen über einen Entnahmehahn abgefüllt werden.

Zum Sammeln, Mischen und Abfüllen ist bei großen Probenvolumina ein Homogenisiergefäß mit Magnetrührwerk oder einem mechanischen Rührer gut geeignet, wie es bei der Probenahme von Abwasser verwendet wird. Während des Abfüllens der Probenbehälter sollte das vorsichtige Rühren fortgesetzt werden, dabei sollte ein Gasaustausch vermieden werden.

Zum Nachweis der Homogenität der Probe im Behälter werden die physikalisch-chemischen Parameter (z. B. suspendierte Stoffe, Metalle, organische Bestandteile) mit Proben überwacht, die aus unterschiedlichen Höhen im Behälter entnommen werden:

- zur Bestimmung der Dauer der Homogenisierung, um eine homogene Zusammensetzung beim Abfüllen in den Behälter zu erreichen, und
- um die Repräsentativität der Probe sicherzustellen.

Die höchste Abweichung zwischen zwei Messungen für den zur Erfüllung des Kriteriums der Homogenität ausgewählten Parameter sollte möglichst < 20 % sein. Für Einzelheiten siehe das Beispiel in Anhang C.

Zur Vermeidung von Veränderungen durch übermäßigen Luftereintrag sollten die Probenbehälter für die Bestimmung von bestimmten flüchtigen Parametern gefüllt werden bis sie überlaufen, dabei sind mindestens zwei Volumina überfließen zu lassen und anschließend der Behälter sofort zu verschließen, um sicherzustellen, dass keine Luftblasen vorhanden sind.

7.4.5 Filtration

In einigen Fällen ist das Ziel der Probenahme die Bestimmung der löslichen Bestandteile (z. B. Metalle, Nährstoffe, gelöster organischer Kohlenstoff (DOC)). Einige Anforderungen sind in ISO 5667-3:2012, 6.2 (*Filtration vor Ort*), angegeben. Dafür ist es ratsam, den „gelösten“ Bestandteil von den „partikelförmigen“ Bestandteilen bereits an der Probenahmestelle vor dem Transport zum Laboratorium zu trennen. Dadurch können Veränderungen in der Zusammensetzung, die ansonsten nach der Probenahme vor jeder Behandlung im Laboratorium oder vor der Analyse auftreten könnten, auf ein Mindestmaß verringert werden. Ist die Filtration vor Ort nicht möglich, sollten die Proben sofort nach dem Eingang der Probe im Laboratorium filtriert werden. Sind Maßnahmen zur Feststoffabtrennung (z. B. Filtration, Sedimentation, Zentrifugation) durchzuführen, sollten diese grundsätzlich vor der Konservierung erfolgen.

Die Auswahl der Filtrationsverfahren ist vom Untersuchungsspektrum abhängig. Die entsprechenden Anleitungen der einzelnen Normen sollten berücksichtigt werden.

Bei der Filtration vor Ort werden tragbare Filtriereinrichtungen mit Membranfiltern (z. B. 0,45 µm) zusammen mit Einwegspritzen angewendet. Das Spülen des Filters im Laboratorium oder vor Ort ist bei bestimmten Parametern notwendig, die materialbedingt im Filter enthalten sein könnten. [8] Das Filtermaterial sollte vor dem Einsatz zur Probenahme regelmäßig auf Blindwerte geprüft werden.

Für das Monitoring der gelösten prioritären Metallen wird empfohlen, dass die Filtration von Wasserproben unter standardisierten Bedingungen vor Ort unmittelbar nach der Probenahme erfolgt, weil die Verluste durch Adsorption an Behälterwandungen wahrscheinlich in einer sehr kurzen Zeitspanne auftreten werden, besonders bei Proben mit einem hohen Gehalt an suspendierten Stoffen. [9]

7.4.6 Probenkonservierung

Die Anforderungen an die Konservierung bei den einzelnen zu messenden Analyten sind in ISO 5667-3 dokumentiert. Diese bilden die Grundlage für die Erstellung eines „Behälter- und Konservierungsplans“. Die Spezifikationen von ISO 5667-3 gelten, sofern sie nicht von in anderen Normen angegebenen Spezifikationen abweichen.

Bei Proben, die nicht mit Konservierungsmitteln behandelt werden, sollten die Probenbehälter sofort gefüllt und verschlossen werden, um eine Querkontamination aus externen Quellen auf ein Mindestmaß zu verringern (siehe nachstehenden Absatz).

Es ist wesentlich, sicherzustellen, dass die Konservierungsmittel korrekt vorbereitet und dosiert werden. Die Probenbehälter für die chemisch konservierten Proben sollten ausschließlich für die gleichen Untersuchungen eingesetzt und entsprechend gekennzeichnet werden. Unübersichtliche Beschriftung und Kontamination der Verschlüsse sind zu vermeiden. Auf die Haltbarkeit des Konservierungsmittels sollte sorgfältig geachtet werden.

Bei der Vorbereitung von Flaschen, die Konservierungsmittel enthalten, wird empfohlen, dass die Vorbereitung von Behältern in einer Reihenfolge erfolgt, die das Risiko des Einschleppens einer systematischen Abweichung (Bias) infolge von Kontamination des zu untersuchenden Analyten durch die für die Konservierung anderer Analyten verwendete Substanz in der Folge der Analyse auf ein Mindestmaß verringert wird. Beispielsweise sollte kein Chloroform als ein biozider Wirkstoff bei der Konservierung von Proben für spezifische Anwendungen in der gleichen Umgebung verwendet werden, in der Flaschen für die Entnahme von Proben für das Screening auf chlorierte Lösemittel gefordert werden.

Qualitätssicherungsproben, die für den Transport, die Stabilisierung und die Lagerung genutzt werden, sollten mit demselben Verfahren wie die Prüfproben behandelt werden. Weiterhin sollten die Angaben auf den Probenetiketten der Qualitätssicherungsproben die Anonymität als Qualitätssicherungsproben sicherstellen.

8 Probenkennzeichnung/-identifizierung

Jeder Probenbehälter sollte eindeutig und dauerhaft gekennzeichnet sein. Markierungsstifte mit Lösemitteln sind nicht anzuwenden (Risiko der Kontamination der Probe). Das Etikett kann beispielsweise die folgenden Angaben umfassen:

- a) Probennummer;
- b) Probenahmestelle;
- c) Datum und Zeit;
- d) Konservierungsmittel, gegebenenfalls Angabe zur Art und zugefügten Menge und
- e) Vorbehandlung der Probe vor Ort (z. B. filtriert).

Bei bestimmten Parametern (Gruppen) ist es sinnvoll, deutlich erkennbare Sätze von Probenbehältern anzuwenden, um Querkontamination zu vermeiden.