

DISSERTATION

Aufbau und Betrieb eines Kontrollprobensystems zur Qualitätssicherung in der Wasseranalytik

Ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen
Grades eines Doktors der technischen Wissenschaften
unter der Leitung von

O. Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr. Manfred Grasserbauer
Ao. Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr. Rudolf Krska
Institut 151
Institut für Analytische Chemie
IFA-Tulln, Analytikzentrum

Eingereicht an der Technischen Universität Wien
Technisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

von

Dipl.-Ing. Wolfgang Kandler
Matr. Nr. 8826282
Alter Ziegelweg 37-39/36
A-3430 Tulln

Wien, im November 1999

meiner Tochter Julia

Diese Dissertation entstand im Rahmen eines vom Bundesministeriums für Land- und Forstwirtschaft vergebenen Auftrags. Für das große Vertrauen, welches im Voraus unserer Arbeit entgegengebracht wurde, möchte ich mich bei den Auftraggebern und bei Herrn Dipl.-Ing. Schwaiger an dieser Stelle bedanken.

Herrn O. Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr. Manfred Grasserbauer, dem wissenschaftlichen Betreuer dieser Arbeit möchte ich aufrichtig danken, dass er mir diese Dissertation ermöglicht hat und während ihrer Ausführung mir seine in jeder Hinsicht ausgezeichnete Betreuung zukommen ließ.

Unserem Abteilungsleiter Ao. Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr. Rudolf Krska danke ich für die rasche und genaue Durchsicht des Manuskripts.

Herrn Dr. Christian Rohrer danke ich dafür, dass er dieses Forschungsprojekt in genialer Voraussicht geplant und begonnen hat, mir jedoch von Anfang an die praktische Ausführung überlassen hat, wodurch die Weiterführung nach seinem Ausscheiden aus unserem Institut ohne Übergangsschwierigkeiten ermöglicht wurde.

Herrn Dr.-Ing. Michael Koch von der AQS Baden-Württemberg danke ich für die vielen wertvollen Hinweise, welche er als erfahrener Ringversuchsveranstalter in der Anfangsphase des Projekts uns bereitwillig auf den Weg mitgegeben hat.

Herrn Dr. Linsinger für den unglaublichen Elan beim Aufbau des Systems sowie der Weiterführung während meines Karenzjahres und den Lösungsansätzen von besonders seltsamen Problemen mittels Mails auch aus weiter Ferne.

Herrn Dr. Rainer Schuhmacher für die ausgiebige Beratung, zahlreichen Ideen und die Qualitätssicherung meines Manuskripts.

Allen Mitarbeitern des Analytikzentrums möchte ich für die angenehme Atmosphäre in unserer Abteilung danken, besonders den Mitarbeitern an diesem Projekt für ihren unermüdlichen Einsatz: Ing. Uta Kachelmeier, Dr. Fatemeh Philippi, cand. Ing. Manuela Beinrucker, cand. Ing. Susanne Roch und nicht zuletzt Renate Hörmann für die großartige Organisations- und Verwaltungsarbeit.

Ganz großen Dank verdienen auch meine liebe Frau Anna und meine drei wunderbaren, parallel zu dieser Dissertation entstandenen, Kinder.

Kurzfassung

Die Analytik von Wasser auf anorganische Parameter gehört zweifelsfrei zu den älteren Teilgebieten der analytischen Chemie. Sie mag daher auf den ersten Blick gut beherrscht und daher wenig anspruchsvoll erscheinen. Die technische Entwicklung der Analysengeräte in den letzten Jahrzehnten führte in der Wasseranalytik zu einem hohen Grad der Automatisierung. Die erzielten Verbesserungen betrafen hauptsächlich den Probendurchsatz, die Analysenkosten und die Manipulation der Proben im Labor, welche nun bei vielen Bestimmungen nur mehr aus dem Abfüllen der Probe und dem Beschicken des Analysengeräts besteht. Nicht unbedingt verbessert hat sich dadurch die Qualität der Messergebnisse, also die Richtigkeit und Vergleichbarkeit der so gewonnenen Daten. In der Umweltanalytik ist jedoch eine hohe Qualität der Analyseergebnisse von enormer Bedeutung. So gilt es Trends, wie ungünstige Veränderungen der Wasserqualität, so früh wie möglich sicher zu erkennen, um rechtzeitig eingreifen zu können. Andererseits sind Sanierungsmaßnahmen bei erfolgter Grenzwertüberschreitung ausgesprochen kostspielig und können nur auf der Grundlage vollkommen unanfechtbarer Analysen angeordnet werden. Laborvergleichsversuche stellen ein hervorragendes Instrument zur Erhebung der Analysenqualität dar und können diese bei regelmäßiger Durchführung günstig beeinflussen.

Diese Arbeit beschreibt den Aufbau und Betrieb eines Systems zur regelmäßigen (monatlichen) Durchführung von Laborvergleichsversuchen vor dem Hintergrund der österreichischen Wassergüte-Erhebung. In der Einleitung werden die bisher durchgeführten Maßnahmen zur Qualitätssicherung in der Wassergüte-Erhebung angesprochen und die Zusammensetzung und Besonderheiten natürlicher Wässer beschrieben. Danach wird die Planung und der Aufbau des Kontrollprobensystems unter den Gesichtspunkten des zeitlichen und organisatorischen Ablaufs, der Entwicklung des Parameterumfangs und des Teilnehmerkreises geschildert. Zentrale Bedeutung besitzen die Kontrollproben selbst. Verschiedene Arten von Kontrollproben sind für diesen Zweck geeignet. Am günstigsten erwiesen sich künstlich hergestellte realitätsnahe Wasserproben. Bei diesen Proben lassen sich gut abgesicherte Sollwerte aus den zur Herstellung verwendeten Substanzen und Standards ermitteln. Die Herstellung der Proben wird ausführlich beschrieben und die Unsicherheit ihrer Sollwerte bestimmt. Es wird gezeigt, wie es möglich ist, natürliche Wässer durch berechnete Einwaagen von Salzen nahezu perfekt nachzubilden und innerhalb der natürlichen Grenzen (Ladungsbilanz und Löslichkeiten) alle gewünschten Ionenkonzentrationen zu realisieren. Für die Sollwerte zur elektrischen Leitfähigkeit wurden

zwei Modelle zur theoretischen Berechnung entwickelt, mit welchen man die Leitfähigkeit eines Wassers auf wenige Prozent genau vorhersagen kann. Die Kontrollanalytik wurde gleichzeitig mit dem Kontrollprobensystem aufgebaut. Alle Verfahren wurden validiert und bei den meisten Bestimmungen die Richtigkeit der Messergebnisse durch die erfolgreiche Teilnahme an internationalen Ringversuchen bestätigt. Die Kontrollanalytik diente einerseits zur Überprüfung der Sollwerte der Kontrollproben und andererseits zur Untersuchung des Stabilitätsverhaltens der Proben. Bei den Parametern Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , B, As, Cd, Cr, Fe und Mn wurden im Untersuchungszeitraum von zwei Jahren keine nennenswerten Änderungen der Konzentrationen beobachtet. Bei DOC, NH_4^+ , NO_2^- , o-PO_4^{3-} und Hg wurde eine Abnahme der Konzentrationen beobachtet, bei Nitrit in einigen Proben auch eine Zunahme. Die Eignung der Proben als Kontrollproben wurde dadurch nicht eingeschränkt, da die Veränderungen erst nach der Zeit, welche den Labors für die Analyse zur Verfügung stand, ein bedeutendes Ausmaß annahmen.

Von den teilnehmenden Labors wurden in dem Zeitraum von etwa eineinhalb Jahren über 5000 numerische Messwerte zu den Kontrollproben erhalten und ausgewertet. Die im Lauf des Kontrollprobensystems durchgeführten Auswertungen werden kurz vorgestellt. In weiterer Folge wird die Übereinstimmung der Mittelwerte der Messwerte mit den Sollwerten statistisch überprüft. Im Wesentlichen war diese Übereinstimmung ausgezeichnet. Eindeutige Hinweise auf Abweichungen gab es nur bei den Parametern Hydrogencarbonat und Chlorid. In beiden Fällen wurden systematische Fehler bei den Bestimmungen als Ursache gefunden. Zur Beschreibung der durchschnittlichen Analysenqualität („Stand der Technik“) wurden aus allen Messwerten für jeden Parameter Gesamtstandardabweichungen ermittelt. Den Abschluss der Arbeit bildet die Betrachtung der Leistung von ausgewählten Labors, durch welche der abstrakte Begriff „Analysenqualität“ anschaulich wird. Ein kurzes Kapitel soll den Zugang zur Korrespondenz mit den Teilnehmern erleichtern. Diese ist im Anhang vollständig wiedergegeben. Ebenfalls im Anhang finden sich alle Arbeitsanweisungen zu den analytischen Bestimmungen und ausgewählte Beschreibungen der Herstellung von Kontrollproben.

1 EINFÜHRUNG	9
1.1 Rahmenbedingungen	9
1.2 Qualitätssichernde Maßnahmen in der Wassergüte-Erhebung	10
1.2.1 Vertragliche Verpflichtung der Auftragnehmer zu qualitätssichernden Maßnahmen	10
1.2.2 Überwachung der Auftraggeber	10
1.2.3 Doppelprobenprogramm	11
1.2.4 Einschleusen von Kontrollproben	12
1.2.5 Teilnahme an Laborvergleichsversuchen	12
1.3 Zusammensetzung natürlicher Wässer	14
1.3.1 Das „österreichische Durchschnittswasser“	15
1.3.2 Das „österreichische Grundwasser“	18
1.3.3 Das Wasser der österreichischen Fließgewässer	22
1.4 Die anorganischen Parameter der Wassergüte-Erhebung	22
2 AUFBAU DES KONTROLLPROBENSYSTEMS	25
2.1 Beschreibung des Angebots	25
2.1.1 Zielsetzung	25
2.1.2 Durchführung	26
2.1.3 Herstellung der Proben	26
2.1.4 Versand und Analyse der Kontrollproben in den Routinelabors	27
2.1.5 Protokolle der Labors	28
2.1.6 Berichte und Auswertungen	29
2.1.7 Sonstiges	29
2.2 Der Ablauf des Kontrollprobensystems	30
2.2.1 Der zeitliche Ablauf	30
2.2.2 Die Entwicklung des Parameterumfangs	35
2.2.3 Die Teilnehmer am Kontrollprobensystem	37

2.3 Die Kontrollproben	40
2.3.1 Zertifizierte Referenzmaterialien	41
2.3.2 Aufgestockte Realproben	44
2.3.3 Künstlich hergestellte Wasserproben	46
2.3.4 Die Dokumentation der Kontrollprobenherstellung	59
2.4 Sollwerte	61
2.4.1 Sollwerte durch Einwaage von Salzen	61
2.4.2 Unsicherheit der Sollwerte	61
2.4.3 Berechnung des Sollwertes der elektrischen Leitfähigkeit	71
2.5 Kontrollanalytik	75
2.5.1 Validierung der Verfahren	75
2.5.2 Internationale Anbindung	79
3 DISKUSSION	83
3.1 Ergebnisse der am IFA durchgeführten Messungen	83
3.1.1 Ergebnisse der Stabilitätsuntersuchungen	84
3.1.2 Zusammenfassung der Ergebnisse der Stabilitätsuntersuchungen	100
3.1.3 Weitere Auswertung der Stabilitätsuntersuchungen	100
3.2 Messungen der teilnehmenden Labors	104
3.2.1 Laufende Auswertungen	104
3.2.2 Bestätigung der Sollwerte aus den Messungen der Labors	114
3.2.3 Die Standardabweichung zwischen den Messwerten der Labors	126
3.2.4 Sollwerte und konventionelle Mittelwerte	129
3.2.5 Leistung einiger ausgewählter Labors	130
3.3 Korrespondenz mit den Labors	140
4 SCHLUSSBETRACHTUNG	143
4.1 Conclusio	143
4.2 Weitere Entwicklung des Kontrollprobensystems	146

1 Einführung

1.1 Rahmenbedingungen

Das Hydrographiegesetz [1] in der Fassung der Wasserrechtsgesetz-Novelle 1990 [2] sieht die Erhebung der Wassergüte von Österreichs Grundwässern und Fließgewässern vor. Die fachlichen und administrativen Details regelt die Wassergüte-Erhebungsverordnung von 1991 [3], welche im Folgenden immer kurz als WGEV bezeichnet wird [4]. Es wurde ein Messstellennetz aufgebaut, welches seit dem Endausbau im Jahr 1996 aus 2055 Grundwassergütemessstellen und 244 Wassergütemessstellen an Fließgewässern besteht. Die Wasseranalysen werden von privaten und öffentlichen Auftragnehmern durchgeführt. Ziel des gesamten Programmes ist die Erfassung des Zustandes der Grundwässer und Fließgewässer Österreichs sowie allfälliger Trends, um im Falle festgestellter Belastungen gegensteuernde Maßnahmen auf der Grundlage einer gesicherten Datenbasis ergreifen zu können. Beides setzt voraus, dass die erhobenen Messdaten von hoher analytischer Qualität sein müssen. Dem wird in der WGEV dadurch Rechnung getragen, dass die zur Kontrolle der Analysengenauigkeit erforderlichen qualitätssichernden Maßnahmen ausdrücklich gefordert werden (§1.(8) 9.). Diesem Punkt kommt eine besondere Bedeutung zu, da die Analysenaufträge anhand einer öffentlichen Ausschreibung vergeben werden. Der Konkurrenzkampf der Analysenanbieter untereinander führte in den letzten fünf Jahren zu stark fallenden Analysenpreisen [5]. Durch das niedrige Preisniveau wird jedoch der Handlungsspielraum der Auftragnehmer zunehmend eingeschränkt, wodurch ein Absinken der Analysenqualität zu befürchten war. Andererseits brachte der Preisverfall eine erhebliche Kosteneinsparung für den Auftraggeber, wodurch wiederum finanzielle Mittel frei wurden, welche für die externe Qualitätssicherung verwendet werden konnten. Bei der Wassergüte-Erhebung liegt also jener Fall vor, dass nicht nur die Analysenlabors, sondern auch der Auftraggeber finanziell für die qualitätssichernden Maßnahmen aufkommt. Unter diesen Rahmenbedingungen konnte das vorliegende Kontrollprobensystem aufgebaut werden. Es ist nicht primär auf den Verkauf, sondern auf die Bereitstellung von Proben zur Qualitätssicherung ausgerichtet. Diese Proben sind in die Routineanalytik voll integrierbar.

1.2 Qualitätssichernde Maßnahmen in der Wassergüte-Erhebung

Schon seit dem Beginn der Wassergüte-Erhebung 1991 wurden vom Auftraggeber qualitätssichernde Maßnahmen angeordnet. Da sie nicht zuletzt zur Errichtung des Kontrollprobensystems führten, sollen sie hier erwähnt werden [6]:

1.2.1 Vertragliche Verpflichtung der Auftragnehmer zu qualitätssichernden Maßnahmen

Mit der Übernahme der ausgeschriebenen Leistungen verpflichten sich die Auftragnehmer zur Führung und Auflage eines Qualitätssicherungshandbuchs. Die Verfahrenskenndaten der Analysenmethoden müssen schon zusammen mit dem Angebot bei der Bewerbung um die Aufträge dem BMLF übersendet werden. Die Auftragnehmer sind verpflichtet, die Vorgaben der Chemikalien-Prüfstellenverordnung [7] sinngemäß einzuhalten. In dieser Verordnung wird die Einhaltung der Grundsätze der Guten Laborpraxis (GLP) gefordert. Weiters müssen Maßnahmen zur internen Qualitätssicherung durchgeführt werden, wie zum Beispiel die Durchführung problemorientierter Kalibrierungen, Blindwertüberprüfungen, Überprüfung der Wiederfindungen, Kontrolle mit zertifizierten Standards, Mehrfachbestimmungen, Plausibilitätskontrollen und Dokumentation der internen Qualitätssicherung auf mindestens drei Jahre. Formale Kriterien, wie die staatliche Autorisierung gemäß §50 des Lebensmittelgesetzes [8], nach der „Lex Exner“ [9] oder Akkreditierung [10] werden hingegen nicht gefordert. Die Erfahrung zeigte, dass autorisierte Labors bezüglich der tatsächlich ausgeführten internen Qualitätssicherungsmaßnahmen anderen bisher nicht autorisierten Labors keineswegs überlegen sind. Die Autorisierung gemäß „Lex Exner“ läuft derzeit aus und soll durch die Akkreditierung ersetzt werden. Da die von den Auftragnehmern der Wassergüte-Erhebung durchgeführten Qualitätssicherungsmaßnahmen ebenfalls Voraussetzung für die Akkreditierung sind, ist zu erwarten, dass die beauftragten Labors letztlich die Akkreditierung anstreben werden.

1.2.2 Überwachung der Auftraggeber

Im Zuge der Wassergüte-Erhebung sind rigorose Kontrollen der Auftragnehmer durch den Auftraggeber vorgesehen. Bei der Überprüfung der Labors kann anhand des vorhandenen Dokumentationsmaterials das tatsächliche Ausmaß der Qualitätssicherungsmaßnahmen festgestellt werden. Diese Besichtigungen werden in unterschiedlichen Zeitabständen

durchgeführt. Vor der Vergabe eines Auftrages an einen neuen Anbieter wird dessen personelle und materielle Infrastruktur geprüft, um einen unkontrollierten Probenhandel, d.h. die Weitergabe der Proben an Drittlabors, im vorhinein zu unterbinden.

1.2.3 Doppelprobenprogramm

In der Anfangszeit der Wassergüte-Erhebung wurden zur Kontrolle der Auftragnehmer 5 % bis 10 % aller Proben doppelt genommen und mit verschiedenen Bezeichnungen den Labors zur Analyse übergeben (verdeckte Doppelproben). Diese Vorgangsweise erwies sich jedoch bald als ungeeignetes Instrument zur Kontrolle der Analysengenauigkeit. In der Wassergüte-Erhebung werden relativ viele Parameter beobachtet, bei denen die Konzentrationsniveaus im Normalfall unter den Nachweisgrenzen liegen, wie zum Beispiel bei Schwermetallen, Pestiziden, CKW etc. Die zweifache Analyse solcher Proben sagt nichts darüber aus, ob die betreffenden Substanzen gegebenenfalls nachgewiesen und befriedigend bestimmt werden können. Das nächste Problem trat auf, sobald Unstimmigkeiten in den Analysenergebnissen der Doppelproben auftraten. Die tatsächliche Identität von Doppelproben lässt sich nämlich nicht gesicherter belegen, als Analysenergebnisse, wodurch Aussage gegen Aussage stand. Ein weiteres Problem bestand darin, dass Doppelproben in den Labors als solche erkannt wurden. Begünstigt wurde dies durch den Umstand, dass bestimmte Parameter (vor allem des Parameterblocks 1) innerhalb von 24 Stunden gemessen werden müssen. Die Doppelproben mussten somit am gleichen Tag in den Labors eintreffen. Da die Anzahl der Proben, welche an einem Tag in dem selben Labor einlangen aus dem gleichen Grund relativ klein sein muss, stand dem Erkennen von Doppelproben über leicht zu bestimmende Parameter wie zum Beispiel die elektrische Leitfähigkeit nichts im Weg. Generell ist zu sagen, dass die Aussagen, welche aus der Vergabe und Analyse von verdeckten Doppelproben gewonnen werden können stark limitiert sind. Letztlich wird durch diese Vorgangsweise nur die Wiederholbarkeit und die Zuordnung der Ergebnisse zu den Proben getestet. Man erhält hingegen keine Aussagen über die Richtigkeit oder Vergleichbarkeit der Ergebnisse.

1.2.4 Einschleusen von Kontrollproben

Um auch die Bestimmung von Substanzen zu testen, deren Konzentrationsniveaus im Regelfall unter den Nachweisgrenzen liegen, wurden Kontrollproben hergestellt und von den Realproben ununterscheidbar zusammen mit diesen den Labors zugestellt. Obgleich diese Vorgangsweise auf den ersten Blick als ideales Instrument zur Überwachung der Analysenqualität erscheint, erwies sie sich in der Praxis als problematisch. Zum Beispiel wurden die Messergebnisse dadurch, dass die Proben eine reale Kennung haben mussten, in die Datenbank der Wassergüte-Erhebung übernommen. Bei den riesigen anfallenden Datenmengen war es sehr aufwändig diese Ergebnisse wieder zu extrahieren. Die Auswertung wurde also dadurch wesentlich erschwert und eine zusätzliche potenzielle Fehlerquelle in das gesamte System der Wassergüte-Erhebung eingebracht. Aus praktischer Sicht ist es außerdem kaum möglich, die erforderliche Geheimhaltung aufrechtzuerhalten, wodurch Kontrollproben schließlich auch als solche erkannt werden. Weiters ist es oft auch analytisch möglich Kontrollproben zu identifizieren, zum Beispiel anhand des Lösungsvermittlers bei organischen Kontrollproben. Wegen dieser Erfahrungen ging der Auftraggeber dazu über, die beauftragten Labors vertraglich zu verpflichten, Kontrollproben genauso wie Realproben zu analysieren. Im Zuge der regelmäßig durchgeführten Laborüberprüfungen kann anhand der Originalausdrücke kontrolliert werden, ob dies tatsächlich der Fall ist. Andererseits müssen die Kontrollproben selbst so beschaffen sein, dass ein müheloses Einschleusen in den Routinebetrieb möglich ist.

1.2.5 Teilnahme an Laborvergleichsversuchen

Auf Grund der vertraglichen Verpflichtungen können die Auftragnehmer vom Auftraggeber verpflichtet werden, an Laborvergleichsversuchen teilzunehmen. Dadurch kann die Vergleichbarkeit der von den Labors gemessenen Werten überprüft werden. Da Ringversuche zur Wasseranalytik mit den für die Wassergüte-Erhebung relevanten Parametern vergleichsweise selten durchgeführt werden, wurden einige Laborvergleichsversuche vom BMLF in Zusammenarbeit mit anderen Ministerien in Auftrag gegeben. Seit Beginn der Wassergüte-Erhebung nahmen die Auftragnehmer an folgenden Laborvergleichstests auf dem Gebiet der anorganischen Parameter teil:

- Offener „Ringversuch zur Bestimmung verschiedener Anionen und Kationen des Parameterblocks 1 der Wassergüte-Erhebungsverordnung“ mit 57 Teilnehmern. Veranstaltet von Dr. Schaber et. al, Amt der Salzburger Landesregierung, 1992, Bericht [11].
- Offener „Zweiter Ringversuch Parameterblock 1“, mit 86 Teilnehmern. Veranstaltet von Dr. Schaber et. al., Amt der Salzburger Landesregierung, 1993, Bericht [12].
- Verdeckter Ringversuch „IMEP-3, The International Measurement Evaluation Programme, Trace Elements in Synthetical and Natural Water“ mit 70 internationalen Teilnehmern. Veranstaltet von Dr. A. Lamberty et. al, Institute for Reference Materials and Measurements, Belgien, 1992, Bericht [13].
- Verdeckter Ringversuch „IMEP-6: Trace Elements in Water“ mit 165 internationalen Teilnehmern. Veranstaltet von Prof. Dr. P. De Bièvre, Institute for Reference Materials and Measurements, Belgien, 1995, Bericht [14]
- Verdeckter „Ringversuch zum Parameterblock 1“, mit 78 Teilnehmern. Veranstaltet von Prof. Dr. M. Grasserbauer, IFA-Tulln, 1995, Bericht [15]

Die Ergebnisse der Laborvergleichstests zeigten regelmäßig die überdurchschnittliche Güte der mit der Wassergüte-Erhebung beauftragten Labors.

1.3 Zusammensetzung natürlicher Wässer

Da die Kontrollproben in die Routineanalytik voll integrierbar sein sollen, ist es wünschenswert, dass sie sich in chemischer Hinsicht möglichst wenig von den Realproben unterscheiden. Beim Aufbau des Kontrollprobensystems wurde von Anfang an großer Wert darauf gelegt, möglichst realitätsnahe Kontrollproben zu erzeugen. Dazu war es notwendig, die Zusammensetzung natürlicher Wässer und die Besonderheiten der österreichischen Grund- und Oberflächenwässer zu berücksichtigen. Entsprechende Informationen finden sich in den regelmäßig vom BMLF veröffentlichten Berichten „Wassergüte in Österreich“ [6], [16] und „Wassergüte der Donau“ [17]. Im Folgenden werden die für die Entwicklung der Kontrollproben wesentlichen Punkte kurz dargestellt.

Anders als die in Österreich vorherrschende geologische Mannigfaltigkeit erwarten ließe, ist die chemische Beschaffenheit der Grund- und Oberflächenwässer in Hinblick auf die Ionen des Parameterblocks 1 erstaunlich einheitlich. In der Regel bewegen sich die Zahlenwerte der Ionenkonzentrationen in einem relativ engem Bereich, welcher sich größenordnungsmäßig meist etwa um nur eine Zehnerpotenz oder sogar weniger erstreckt. Die Ionen im mg/l-Bereich stehen oft in bestimmten Konzentrationsverhältnissen oder Zusammenhängen. Auf Grund von geologischen Besonderheiten gibt es auch Wässer, welche in manchen Parametern stärker abweichen. Letzteres stellt jedoch viel mehr eine Ausnahme als die Regel dar. Ebenso sind vom Menschen verursachte starke Abweichungen von den üblicherweise gefundenen Konzentrationsverhältnissen möglich. Die Messstellen der Wassergüte-Erhebung wurden jedoch im Hinblick auf die Zielsetzung bewusst fern von potenziellen und tatsächlichen Emittenten angelegt. Dadurch stellen derartige belastete Wässer im Bereich der Wassergüte-Erhebung ebenfalls eine Ausnahme dar.

Zur Erläuterungen der oben erwähnten Regelmäßigkeiten eignet sich beispielsweise die Analyse von Donauwasser (rechtes Ufer, Wien Nußdorf, 5.7.95, aus [17]) ausgezeichnet. Da der Großteil des Staatsgebiets über die Donau entwässert wird, handelt es sich bei dieser Probe sozusagen um ein österreichisches Durchschnittswasser. Vereinfacht gesagt besteht Flusswasser aus einer Mischung von Grundwasser und Niederschlagswasser. Die Grundwasserkörper werden über die Flüsse entwässert. Ein Teil des Wassers aus den Niederschlägen fließt immer mehr oder weniger direkt über die Flüsse ab. Abhängig von der Wetterlage variiert das Mischungsverhältnis. Nach langen Trockenperioden fließt durch die Flüsse hauptsächlich Grundwasser ab, während bei starken Regenfällen der Anteil an

Niederschlagswasser entsprechend hoch wird. Somit müssen Grund- und Oberflächenwässer zu einem gewissen Grad ähnlich sein. Es gibt jedoch in chemischer Hinsicht auch einige recht gravierende Unterschiede, welche noch dargelegt werden.

1.3.1 Das „österreichische Durchschnittswasser“

Betrachten wir zuerst die Analyse der oben erwähnten Wasserprobe aus der Donau (Tab. 1).

Tab. 1: Donau, r. U., Wien Nußdorf, 5.7.1995 [17]

eL	298	µS/cm		
Ges.Härte	8,8	°d		
pH	8,0			
Ca ²⁺	48,4	mg/l		
Mg ²⁺	9,0	mg/l		
Na ⁺	6,5	mg/l		
K ⁺	2,0	mg/l		
HCO ₃ ⁻	166	mg/l		
SO ₄ ²⁻	21,0	mg/l		
Cl ⁻	10,0	mg/l		
NO ₃ ⁻	6,6	mg/l		
DOC	2,6	mg/l	272	99,7%
NH ₄ ⁺	0,06	mg/l		
NO ₂ ⁻	0,04	mg/l		
o-PO ₄	0,048	mg/l		
B	0,02	mg/l		
F ⁻	0,14	mg/l		
As	0,0015	mg/l		
Cd	0,00005	mg/l		
Cr	0,001	mg/l		
Hg	<0,0002	mg/l		
Cu	0,003	mg/l		
Ni	0,003	mg/l		
Zn	0,004	mg/l		
Fe	0,53	mg/l		
Mn	0,04	mg/l		
Pb	0,0024	mg/l		
Summe:	273	mg/l	H ₂ O:	99,97%

Betrachtet man die Summe, so erkennt man unter Berücksichtigung des Umstands, dass in der Analyse nicht erfasste Stoffe zahlenwertmäßig praktisch nicht mehr zu dieser beitragen, dass der Gehalt an gelösten Stoffen nur 0,03%, bzw. die Reinheit des filtrierten Donauwassers 99,97% beträgt. Bei allen betrachteten Parametern handelt es sich somit um echte Spurenparameter, obwohl der Wasseranalytiker oft versucht ist, die Ionen im mg/l-Bereich als Haupt-, die restlichen Ionen als Spurenbestandteile des Wassers zu sehen.

Bezogen auf alle in dem Wasser enthaltenen gelösten Stoffe machen vier Kationen und vier Anionen zusammen mit den gelösten organischen Verbindungen bereits 99,7% aus. Der Salzgehalt eines Wassers lässt sich also beinahe zur Gänze auf nur acht Ionen zurückführen. In einem natürlichen, also schwach belasteten österreichischen Wasser - im Hinblick auf die jetzt betrachteten Parameter kann Donauwasser als solches angesehen werden - nehmen die Ionenkonzentrationen in folgender Reihenfolge ab:

Kationen: $c(\text{Ca}^{2+}) > c(\text{Mg}^{2+}) > c(\text{Na}^+) > c(\text{K}^+)$

Anionen: $c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{SO}_4^{2-}) > c(\text{Cl}^-) > c(\text{NO}_3^-)$

Ca^{2+} ist also das konzentrationsmäßig vorherrschende Kation. Das Verhältnis von Ca^{2+} und Mg^{2+} beträgt auf mg/l bezogen normalerweise etwa 4:1 bis 5:1 [18]. Dieses Konzentrationsverhältnis ist selbst bei verschiedensten Wässern erstaunlich starr. Es wird aus der geogenen Häufigkeit der beiden immer zusammen auftretenden Elemente in Gesteinen und den unterschiedlichen Löslichkeiten ihrer Salze erklärt. Der Mechanismus des Eintrags von Calcium und Magnesium wird im nächsten Kapitel beschrieben. Das Konzentrationsverhältnis von Na^+ und K^+ beträgt auf mg/l bezogen normalerweise etwa 3:1 bis 10:1. Na^+ wird also in der Regel in höheren Konzentrationen gefunden als K^+ . Bedingt durch die relativ gute Wasserlöslichkeit der Alkalimetallsalze sind in unserem humiden Klima die Mengen dieser Salze an der Erdoberfläche gering. Alkalimetallsalze finden sich hauptsächlich in den Meeren oder in wassergeschützten Lagerstätten. Entsprechend gering sind auch die Konzentrationen in den österreichischen Oberflächen- und Grundwässern [18].

HCO_3^- ist das konzentrationsmäßig vorherrschende Anion. Man kann es als Gegenion zu Ca^{2+} und Mg^{2+} auffassen. Die SO_4^{2-} -Konzentrationen können je nach Herkunft eines Wassers in einem relativ weiten Bereich liegen. Sie sind jedoch normalerweise deutlich geringer als die HCO_3^- -Konzentrationen. Cl^- lässt sich als Gegenion zu Na^+ und K^+ auffassen. Für die meisten Wässer findet man für die molaren Konzentrationen $c(\text{Cl}^-) \approx c(\text{Na}^+) + c(\text{K}^+)$. In einem unbelasteten natürlichen Wasser liegen die NO_3^- -Konzentrationen meist nur bei einigen mg/l.

In vielen österreichischen Grundwässern findet man jedoch deutlich erhöhte Werte (bis etwa 100 mg/l), welche auf Einträge aus der Landwirtschaft zurückgeführt werden.

Da der Beitrag von anderen Ionen als den acht hier beschriebenen meist gering ist, muss aus der Ladungsbilanz näherungsweise folgender Zusammenhang der molaren Konzentrationen gelten:



Die Leitfähigkeit ist ein sehr leistungsfähiger Summenparameter, aus welchem ein Schätzwert für die Gesamtmineralisierung [18] eines Wassers und damit sogar grob für dessen Härte abgelesen werden kann. Es gilt als grobe Schätzung: $eL(\mu\text{S}/\text{cm}) \approx \text{Summe der gelösten Stoffe}(\text{mg}/\text{l})$. Die Erklärung dafür ist, dass sowohl die molaren Leitfähigkeiten mit $44 \text{ Scm}^2/\text{mol}$ bis $80 \text{ Scm}^2/\text{mol}$ als auch die Molmassen mit 23 bis 96 zahlenwertmäßig im gleichen Bereich liegen [19].

Die anderen in Tab. 1 angeführten Parameter liegen normalerweise im Bereich unter 1 mg/l und können je nach Herkunft des Wassers stärker voneinander abweichen. Sie werden in den folgenden Kapiteln über die verschiedenen Wassertypen anhand von Beispielen genauer erläutert.

Mit den hier beschriebenen Zusammenhängen lässt sich in Verbindung mit der Kenntnis der üblichen Bereiche, welche die Zahlenwerte der Parameter bei natürlichen Wässern annehmen, die Überprüfung der Plausibilität von Wasseranalysen durchführen. Größere Abweichungen einer Wasseranalyse von den oben geschilderten Zusammenhängen deuten auf geologische Besonderheiten, anthropogene Beeinflussung des Wassers oder nicht zuletzt auf eine fehlerhafte Analyse. Beim Aufbau des Kontrollprobensystems wurde versucht, die Kontrollproben diesen Zusammenhängen genügen zu lassen.

1.3.2 Das „österreichische Grundwasser“

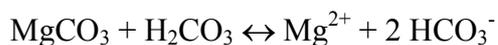
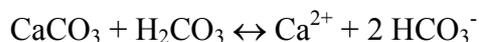
In Tab. 2 sind Analysen von Grundwässern aus verschiedenen österreichischen Regionen einander gegenübergestellt. Die Wässer wurden nach der Leitfähigkeit bzw. nach der Gesamthärte geordnet.

Tab. 2: Österreichische Grundwässer

Parameter	Sauwald	Linzer Sande	Südl. Wiener Becken A	Atzbacher Sande	Tullnerfeld	Einheit
eL	100	280	510	670	1811	µS/cm
pH	6	6,5	7,5	7,5		
Ges.Härte	1,8	6,5	16	20	44	°d
Ca ²⁺	8,5	35	81	100	220	mg/l
Mg ²⁺	2,5	8	21	28	58	mg/l
Na ⁺	4	10	6	4	68	mg/l
K ⁺	<2	<2	1	1,5	4,5	mg/l
HCO ₃ ⁻	17	135	256	370	460	mg/l
SO ₄ ²⁻	20	23	64	50	117	mg/l
Cl ⁻	2,5	5	7	15	254	mg/l
NO ₃ ⁻	8	2	15	<1	106	mg/l
DOC					1,4	mg/l
NH ₄ ⁺					0,07	mg/l
NO ₂ ⁻					0,025	mg/l
o-PO ₄					0,03	mg/l
B					0,024	mg/l
As	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	mg/l
Cd	<0,0002	<0,0002	<0,001	<0,5	0,0001	mg/l
Cr	<0,001	<0,001	0,005	<n.a.	0,0016	mg/l
Hg	<0,0002	<0,0002	<0,001	<0,0005	<0,0002	mg/l
Fe	<0,02	<0,02	0,02	1,3	0,10	mg/l
Mn	<0,02	<0,02	<0,01	0,4	0,024	mg/l
Pb	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,0025	mg/l

Die ersten vier Analysen stammen aus [16]. Die beobachteten Wässer sind durchaus anthropogen beeinflusst, jedoch nicht ausgesprochen stark. Die letzte Analyse wurde am IFA durchgeführt. Es handelte sich um ein Brunnenwasser aus dem Tullnerfeld, welches ausgesprochen belastet ist. Aus den Herkunftsangaben (der Brunnen befindet sich in der Nähe einer Landstraße und einer Geflügelfarm) kann man schließen, dass es sich um eine typische punktuelle Belastung handelt. Derartige Messstellen werden im Zuge der Wassergüte-

Erhebung bewusst vermieden. Anhand der Analyse lässt sich jedoch die Bedeutung der sogenannten Verschmutzungsindikatoren ausgezeichnet darlegen, weshalb sie hier aufgenommen wurde. Wendet man die im vorigen Kapitel beschriebenen Zusammenhänge auf die ersten vier Analysen an, so erkennt man, dass alle beschriebenen Punkte zutreffen. Die Leitfähigkeit bewegt sich im Bereich von 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ bis 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, Ca^{2+} von etwa 10 mg/l bis 100 mg/l, Mg^{2+} immer entsprechend dem oben erwähnten Verhältnis im Bereich von etwa 2 mg/l bis 30 mg/l, Na^+ von 4 mg/l bis 10 mg/l und K^+ um etwa 1 mg/l. HCO_3^- liegt mit Ausnahme des sehr weichen Wassers aus dem Sauwald bezüglich der Konzentration an erster Stelle, die anderen Anionen kommen in der Eingangs erwähnten Reihenfolge in kleineren Konzentrationen vor. Lediglich die NO_3^- -Konzentration ist bei dem Wasser aus der Messstelle im südlichen Wiener Becken etwas höher. Hier liegt wahrscheinlich eine Belastung aus der Landwirtschaft vor. Bei den Schwermetallen wurden keine Belastungen festgestellt. Die Messwerte lagen durchaus unter den Bestimmungsgrenzen. Dies ist ebenfalls typisch für die Situation in Österreich. Belastungen der Grundwässer mit Schwermetallen treten in Österreich selten und eher punktuell auf. Betrachtet man die Wässer im Hinblick der Geologie ihrer Herkunftsregionen, so stammen die ersten beiden aus einem Gebiet mit vorwiegend kristallinem Gestein (der Böhmisches Masse). Erwartungsgemäß sind die Gesamthärte, die HCO_3^- Konzentration und der pH-Wert der beiden Wässer deutlich niedriger, als jene der anderen beiden schwach belasteten Wässer. Die Konzentrationen von Na^+ , K^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} und Cl^- nehmen bei den vier Analysen hingegen ähnliche Werte an. Dies leitet zum wichtigsten Mechanismus der natürlichen Mineralisierung von Wässern, der Aufhärtung über. Kalkgestein wird von Wasser und Kohlensäure langsam angegriffen, also gelöst, wodurch das Wasser zunehmend härter wird:



Der Mechanismus der zweiten Reaktion ist übrigens nicht ganz sicher geklärt. Sie wird oft als Säureangriff der mittelschwachen Säure Kohlensäure auf den basischen Kalk dargestellt, jedoch ist die Hydroniumionenkonzentration des Reaktionsmediums bei den natürlichen Bedingungen, also pH 7 nur verschwindend klein. Oft wird der zweite Reaktionspartner, die Kohlensäure, sozusagen „übersehen“ und hartes Wasser unwillkürlich mit Kalkgestein in Verbindung gebracht. Tatsächlich kann das Wasser in vegetationsarmen Kalkgebieten (z. Bsp. in Karstgebieten) sehr weich sein. Die im Niederschlagswasser gelöste Kohlensäure aus der

Luft reicht zu einer nennenswerten Aufhärtung nicht aus. Es ist praktisch immer Kohlensäure aus biologischen Prozessen, die letztlich zu einer Aufhärtung führt. Die härtesten Wässer findet man in Österreich im Flachland, wo der Grund aus Kalkschotter besteht, welcher von einer dicken Humusschicht bedeckt ist. Übrigens führt menschliche Aktivität, wie zum Beispiel die Änderung der ursprünglichen Vegetation oft indirekt zu einer Aufhärtung des Wassers.

Das Wasser aus den Atzbacher Sanden ist ein sogenanntes reduziertes Grundwasser. Von reduzierten Wässern spricht man, wenn durch chemische und mikrobiologische Vorgänge der Sauerstoff aufgebraucht ist oder die Konzentration an gelöstem Sauerstoff nur mehr einige mg/l beträgt. In diesem Zusammenhang wird oft der Begriff „Tiefenwasser“ verwendet, da besonders in größeren Tiefen derartige Bedingungen vorherrschen. Wesentlich sind jedoch weniger die Tiefenlage des Grundwassers, sondern die dichte Überdeckung und hohe Verweilzeiten [18]. In derartigen Wässern findet man meist nennenswerte Konzentrationen von Eisen und Mangan als Fe^{2+} und Mn^{2+} . Die Eisenkonzentrationen liegen praktisch immer deutlich über den Mangankonzentrationen und bewegen sich im Bereich von etwa 100 $\mu\text{g/l}$ bis 10 mg/l. In oxidierten Wässern hingegen findet man die beiden Elemente im $\mu\text{g/l}$ -Bereich, da ihre Ionen in den höheren Oxidationsstufen, also Fe^{3+} , Mn^{3+} und Mn^{4+} bei den üblichen pH-Werten als Hydroxide ausfallen. Ein weiteres Charakteristikum der reduzierten Wässer ist eine niedrige Konzentration von Nitrat. Letzteres wird bei Sauerstoffmangel von Bakterien als Oxidationsmittel herangezogen. Bei längeren Verweilzeiten kommt es analog zum Abbau von Sulfat. Solche Wässer enthalten oft Spuren von Schwefelwasserstoff und haben dadurch einen charakteristischen Geruch nach faulen Eiern. Da die meisten Schwermetallsulfide schwerlöslich sind, zeichnen sich derartige Wässer durch ausgesprochen niedrige Schwermetallkonzentrationen aus.

Betrachten wir nun die Analyse des belasteten Wassers aus dem Tullnerfeld. In der Tabelle sind Werte über den gesetzlichen Schwellenwerten für Grundwasser [20] fett gedruckt. Das Wasser ist sehr stark mineralisiert. Im Vergleich zu den anderen Wässern findet man eine etwa zehnfach überhöhte Natriumkonzentration. Bei den Anionen Cl^- und NO_3^- ist die Überhöhung sogar noch stärker. Selbst die Konzentration von Kalium ist deutlich erhöht, obwohl sie noch unter dem Schwellenwert liegt. Ein ähnliches Bild zeigt sich bei den sogenannten Verschmutzungsindikatoren NH_4^+ , NO_2^- , PO_4^{3-} und B. In einem unbelasteten Grundwasser sind die entsprechenden Ionen meist kaum vorhanden. Die Analysenwerte liegen meist unter den Bestimmungsgrenzen der WGEV [3]. Ammonium stammt meist aus

häuslichen Abwässern, nämlich aus Exkrementen menschlichen und tierischen Ursprungs. In reduzierten Wässern kann es beim Abbau von Nitrat entstehen [18]. Da es sich bei dem Wasser um ein Brunnenwasser handelt, welches nahe der Erdoberfläche gewonnen wird, fällt der Verdacht auf eine Abwassereinleitung in den Grundwasserkörper. Nitrit kann als Zwischenprodukt natürlicher Ab- und Umbauvorgänge sowohl bei der Oxidation von NH_4^+ , als auch bei der Reduktion von NO_3^- entstehen. In reinem, unverschmutzten Wasser werden höchstens 0,001 mg/l Nitrit gefunden. Die Anwesenheit von Nitrit in höheren Konzentrationen, wobei 0,2 mg/l bis 2 mg/l gefunden werden können, gilt als wichtiger Hinweis auf Verschmutzung [18]. In dem Brunnenwasser aus dem Tullnerfeld war der Schwellenwert von 0,01 mg/l [20], welcher sich mit der Bestimmungsgrenze der WGEV deckt, eindeutig überschritten. Bor lässt sich auf Grund seiner relativen Seltenheit in unbelasteten natürlichen Wässern praktisch nicht nachweisen. Weist man Bor nach, so stammt es meist aus Waschmitteln in häuslichen Abwässern. Im Gegensatz zu den anderen oben angeführten Verschmutzungsindikatoren wird die Borkonzentration durch biologische und chemische Prozesse im Grundwasserkörper kaum beeinflusst, weshalb das Element besonders als Indikator für anthropogen verursachte Belastungen geeignet ist. In dem betrachteten Brunnenwasser wurde Bor nachgewiesen, was den Verdacht auf Abwassereinleitung zusätzlich verhärtet.

Phosphate werden vom Boden sehr gut adsorbiert und zurückgehalten. Zudem sind sie für alle Lebewesen ein wichtiger Nährstoff. In unbelasteten Grundwässern bewegen sich die Konzentrationen im $\mu\text{g/l}$ -Bereich. Sie liegen somit in der Regel unter der Bestimmungsgrenze der WGEV [3]. Erst bei relativ großen Austrägen durch Düngung oder bei Abwassereinleitung kann Phosphat bis in das Grundwasser gelangen. Daher sind selbst niedrige Konzentrationen von Phosphat Anlass für weitere Untersuchungen. Die Spuren von Phosphat in dem Brunnenwasser untermauern ebenfalls den Verdacht auf Abwassereinleitung.

Die Grundwasserschwellenwerte der Verschmutzungsindikatoren [20] liegen übrigens weit unter den gesundheitsschädlichen Konzentrationen. Kommt es jedoch zu Überschreitungen, so kann man annehmen, dass vor allem die biologischen Wasserparameter nicht den Anforderungen entsprechen und somit das Wasser möglicherweise gesundheitsgefährdend ist.

Ebenfalls nachgewiesen wurden Blei-, Chrom- und sogar Cadmiumspuren. Die Werte lagen weit unter den Schwellenwerten, sind aber für ein österreichisches Grundwasser trotzdem ungewöhnlich, da sich meist gar keine Schwermetalle nachweisen lassen.

1.3.3 Das Wasser der österreichischen Fließgewässer

Eine entsprechende Analyse findet sich in Tab. 1. Wie bereits dargelegt wurde, sind sich Oberflächen- und Grundwässer in ihrer Zusammensetzung recht ähnlich. Bedingt durch den Regenwasseranteil sind Flusswässer meist weniger mineralisiert als die Grundwässer der Region. Flusswässer weisen jahreszeitlich bedingt stärkere Schwankungen in Ihrer Zusammensetzung auf als Grundwässer. Größere Unterschiede finden sich bei den Parametern NH_4^+ , NO_2^- , PO_4^{3-} und Bor. In den Flüssen sind Abbau- und Adsorptionsprozesse der im Wasser gelösten Stoffe weit weniger bestimmend als in einem Grundwasserkörper. NH_4^+ und PO_4^{3-} finden sich daher in nennenswerten Konzentrationen in der Größenordnung von etwa 100 $\mu\text{g/l}$. Nitrit ist ebenfalls meist nachweisbar. Da bei ordnungsgemäßem Ablauf sämtliche Abwässer - wenn auch geklärt - in die Flüsse eingeleitet werden, lässt sich in der Regel auch Bor nachweisen.

Auf Grund der geringeren Adsorptionsmöglichkeiten werden oft messbare Konzentrationen von Schwermetallen gefunden. Die Schwermetalle können auch in adsorbierter Form auf Schwebstoffen vorliegen. Die Analyse auf Schwermetalle in Tab. 1 wurde übrigens aus der unfiltrierten angesäuerten Probe gemacht, weshalb auch feine Schwebstoffe erfasst wurden. So lässt sich der für ein oxidiertes Wasser sehr hohe Wert für Fe [18] erklären.

1.4 Die anorganischen Parameter der Wassergüte-Erhebung

In der WGEV [3] werden alle zu untersuchenden Parameter in drei Parameterblöcke eingeordnet. Im Parameterblock 1 befinden sich all jene Parameter, die bei jedem Beobachtungsdurchgang bestimmt werden. Der Parameterumfang des Parameterblocks 2 kann bei den Wiederholungsbeobachtungen eingeschränkt werden, wenn auf Grund der früheren Beobachtungen und Kenntnis der Einflussfaktoren keine Minderung der Aussagekraft der Wassergütedaten zu erwarten ist. Im Parameterblock 3 sind jene Parameter zusammengefasst, welche nur stellenweise in Form von Sonderbeobachtungen erfasst werden sollen. Ein Grund für solche Sonderbeobachtungen wäre zum Beispiel eine bekannte oder vermutete geogene oder anthropogene Belastung. Gemeinhin werden auch die Parameter des Parameterblocks 1 als Nährstoffparameter, jene des Parameterblocks 2 als Schadstoffparameter, manchmal auch als Schwermetalle bezeichnet. Diese Einteilung stimmt zwar in groben Zügen, ist jedoch nicht exakt, da die meisten Nährstoffe in zu hohen Konzentrationen als Schadstoffe wirken und die Stoffe des Parameterblocks 2 in den in

unbelasteten Wässern vorherrschenden Konzentrationen eher als Spurenelemente im biologischen Sinn zu bezeichnen wären. Der Parameterblock 3 ist nicht Gegenstand dieser Arbeit. Einige der Parameter wurden in einer späteren Phase in das Kontrollprobensystem aufgenommen. Die chemischen Parameter der drei Parameterblöcke sind in folgenden Tabellen mit den Mindestbestimmungsgrenzen nach [3] und den Grundwasserschwel­lenwerten [20] aufgelistet:

Tab. 3: Parameterblock 1

Parameter	Mindestbestimmungsgrenze	Grundwasserschwel­lenwert	Einheit
pH	-	-	-
Leitfähigkeit (25°C)	-	-	µS/cm
Gesamthärte	1	-	°d
Sauerstoff gelöst	0,2		
Carbonathärte ($K_{s4,3}$)	1	-	°d (mmol/l)
HCO_3^-	3	-	mg/l
Ca^{2+}	3	-	mg/l
Mg^{2+}	1	-	mg/l
Na^+	1	30	mg/l
K^+	2	12	mg/l
NO_3^-	1(0,3)	45	mg/l
NO_2^-	0,01	0,01	mg/l
NH_4^+	0,01	0,03	mg/l
Cl^-	1	60	mg/l
SO_4^{2-}	1	-	mg/l
$o-PO_4^{3-}$	0,02	0,18	mg/l
B	0,02	0,6	mg/l
DOC (als C)	0,5	-	mg/l

Tab. 4: Parameterblock 2:

Parameter	Mindestbestimmungsgrenze	Grundwasserschwel­lenwert	Einheit
Arsen	0,001	0,03	mg/l
Blei	0,001	0,03	mg/l
Cadmium	0,0002	0,003	mg/l
Chrom	0,001	0,03	mg/l
Eisen	0,02(0,01)	keine Angabe	mg/l
Mangan	0,02(0,01)	keine Angabe	mg/l
Quecksilber	0,0002	0,001	mg/l

Tab. 5: Parameterblock 3:

Parameter	Mindestbestimmungsgrenze	Grundwasserschwellenwert	Einheit
Aluminium	0,01	0,06	mg/l
Kupfer	0,001	0,06	mg/l
Nickel	0,001(0,002)	0,06	mg/l
Zink	0,02(0,001)	1,8	mg/l
Fluorid	0,1	0,9	mg/l
Cyanid	0,005	0,03	mg/l

Diese Einteilung der Parameterblöcke gilt nur für die Beobachtung der Grundwassergüte, welche beim Aufbau des Kontrollprobensystems im Vordergrund stand. Für die Beobachtung der Fließgewässer unterscheidet sich die Einteilung etwas: So scheinen dort alle Schwermetalle im Parameterblock 3 auf, im Parameterblock 2 befinden sich hingegen einige Nährstoffparameter. Die Mindestbestimmungsgrenzen bei der Beobachtung sind meist gleich. Dort, wo sie sich unterscheiden, wurden die für die Fließgewässer gültigen Mindestbestimmungsgrenzen in Klammern angegeben.

Die Mindestbestimmungsgrenzen der WGEV [3] entsprechen dem Stand der Technik eines modernen Routinelabors. In der Verordnung sind Normverfahren angeführt. Die Anwendung eines anderen gleichwertigen oder besseren Verfahrens ist zulässig.

Die Schwellenwerte der Grundwasserschwellenwertverordnung (GSwV) [20] wurden aus den derzeit üblichen Trinkwassergrenzwerten [21] abgeleitet. Sie liegen (meist mit dem Faktor 0,6) unter den Trinkwassergrenzwerten. Durch diesen Sicherheitsabstand soll gewährleistet werden, dass Sanierungsmaßnahmen eingeleitet werden, bevor das Grundwasser eines ganzen Gebiets zur Trinkwassergewinnung ungeeignet wird.

Die Mindestbestimmungsgrenzen legen zusammen mit den Grundwasserschwellenwerten die Konzentrationsbereiche der Kontrollproben fest. Da die Kontrollproben zudem realitätsnah sein mussten, war die Berücksichtigung der Konzentrationsverhältnisse natürlicher Wässer mindestens ebenso wichtig. Letzteres gilt natürlich besonders für den Fall, dass kein Grundwasserschwellenwert existiert, also für Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , DOC, Fe und Mn.

2 Aufbau des Kontrollprobensystems

2.1 Beschreibung des Angebots

Das Angebot wurde von Herrn Dr. Christian Rohrer noch vor Beginn meiner Arbeit am IFA-Tulln verfasst. Die Verhandlungen mit dem BMLF begannen Ende 1994. Das endgültige Angebot wurde am 16.2.1995 gelegt. Der Auftrag wurde am 8.3.1995 erteilt. Das Angebot umfasste zwölf Seiten. Es soll hier sinngemäß in seinen wesentlichen Punkten wiedergegeben werden.

2.1.1 Zielsetzung

Eingangs wird darauf hingewiesen, dass das Kontrollprobensystem Routinelabors erlauben soll, ihre Leistungsfähigkeit auch außerhalb von Ringversuchen nachzuweisen. Ausgangspunkt dieses Systems war eine angestrebte Leistungsüberprüfung und Qualitätssicherung der vom BMLF beauftragten Labors durch Kontrollproben unter Routinebedingungen. Das System sollte nach der Aufbauphase auch anderen Laboratorien, also freiwilligen Teilnehmern, zugänglich gemacht werden. Es wird ein neues Kontrollprobensystem im Gegensatz zu den bisher durchgeführten Programmen zur Qualitätssicherung vorgeschlagen. Dabei wird erwähnt, dass die Messungen verpflichtend innerhalb der Messserien der Wassergüte-Erhebung durchgeführt werden sollen. Durch die Häufigkeit der Kontrollproben soll gewährleistet werden, dass mindestens zu zwei Terminen pro Quartal die Auftragslabors des BMLF die Möglichkeit haben, die Proben in die Routine der WGEV aufzunehmen. Die Auswertung der Analysendaten umfasst die Angabe der Übereinstimmung mit dem erwarteten Wert zur Überprüfung der Richtigkeit im Labor.

2.1.2 Durchführung

Als Zeitraum wird April 1995 bis September 1996, also eineinhalb Jahre, genannt. Folgende Parameter werden namentlich angeführt:

Kernparameter Parameterblock 1



Kernparameter Metalle laut Parameterblock 2

As, Pb Cd, Cr, Fe, Mn, Hg (optional)

Es wird darauf hingewiesen, dass alle weiteren Parameter des Parameterblocks 1 nach weiterer gesonderter Vereinbarung zusätzlich aufgenommen werden können. In jeder Probe des Parameterblocks 1 sollen durchschnittlich mindestens sechs Parameter und bei den Schwermetallproben mindestens vier Parameter des Parameterblocks 2 enthalten sein. Grundsätzlich werden Kontrollproben der beiden Parameterblöcke unabhängig hergestellt. Die Konzentrationsniveaus der zu bestimmenden Ionen oder gelösten Stoffe in den Proben werden auf Basis der Mindestbestimmungsgrenzen der WGEV [3] und der Schwellenwerte der GSwV [20] ausgewählt. Für die Auswahl der Konzentrationsniveaus ist innerhalb der angeführten Grenzen ausschließlich der Auftragnehmer verantwortlich. Die Konzentrationswerte sind bis zum Einlangen aller Ergebnisse, längstens aber bis 5 Wochen nach dem Eintreffen der Kontrollproben vertraulich. Die Proben werden analysenfertig versendet, da nur der Routineteil der Analytik überprüft werden soll. Die Häufigkeit der Probenaussendung wird mit drei Serien pro Quartal festgelegt. Bei jeder Serie sollen je zwei Proben mit unterschiedlichen Konzentrationsniveaus zum Parameterblock 1 und je eine Probe mit Gehalten im unteren Konzentrationsbereich zum Parameterblock 2 versendet werden. Da sich das Angebot über sechs Quartale erstreckt, ergeben sich damit insgesamt 36 Proben für den Bereich Parameterblock 1 und 18 Proben für den Parameterblock 2 für jedes teilnehmende Labor.

2.1.3 Herstellung der Proben

Im Angebot werden verschiedene mögliche Arten von Kontrollproben erwähnt. So werden kommerziell erhältliche konzentrierte zertifizierte Kontrollstandards, wie z.B. von Spex, Water Quality Institute, Denmark; NIVA etc., und die Verdünnung derselben in der dem Zertifikat entsprechenden Matrix vorgeschlagen. Die Möglichkeit der Variation der

Konzentrationen durch unterschiedliche Verdünnungen wird angesprochen. Die Häufigkeit für die Versendung derartiger Proben wird mit mindestens einmal pro Jahr angegeben. Dadurch sollen die Labors gleichzeitig den Nutzen der Rückführbarkeit haben. Die Herstellung von Referenzproben am IFA soll in der Anfangsphase aufgebaut werden. Die kommerziell erhältlichen Proben sollen in weiterer Folge von diesen selbst produzierten Referenzmaterialien teilweise ersetzt werden. Als dritte Art von Kontrollproben werden aufgestockte Realproben beschrieben. Bei diesen Proben kann nur die Wiederfindung der Aufstockung getestet werden. Diese Art der Untersuchung soll auch eine Bewertung der Vergleichbarkeit der einzelnen Labors bei der Analyse realer Proben ermöglichen. Sie wird einmal pro Quartal durchgeführt. Es wird darauf hingewiesen, dass die Herstellung der Proben entsprechend den Vorschlägen des WELAC-Dokuments WGD 4 [22] dokumentiert wird. Dadurch soll eine lückenlose Dokumentation in Hinblick auf Nachvollziehbarkeit sichergestellt werden. Die Kontrollproben werden am IFA und innerhalb des Kontrollzeitraums wiederholt analysiert: Nach der Herstellung und fünf Wochen nach Versand, bei den Sofortparametern des Parameterblocks 1 zusätzlich 24 h nachdem das letzte Labor die Proben erhalten hat. Im Angebot wurde die Häufigkeit der Untersuchung der Kontrollproben jedoch nicht vollkommen starr festgelegt, sondern die Möglichkeit einer Anpassung an das Stabilitätsverhalten offengelassen. Die Sollwerte wie auch die Ergebnisse der vor Versand durchgeführten Kontrollanalysen werden dem Auftraggeber in einem eindeutig gekennzeichneten versiegeltem Kuvert vor oder zum Versanddatum übermittelt. Dieser Bereich der Analytik kann auf Wunsch des Auftraggebers auditiert werden.

2.1.4 Versand und Analyse der Kontrollproben in den Routinelabors

Im Angebot wird der Versand der auf 4°C gekühlten Kontrollproben beschrieben. Falls die Proben Besonderheiten gegenüber den Realproben besitzen, müssen die Teilnehmer darüber informiert werden. Für den Transport wird Bahnexpress vorgeschlagen. Es wird noch einmal darauf hingewiesen, dass die Analysen unter Einhaltung der in den einschlägigen Normen festgelegten Fristen für die zu untersuchenden Parameter im Rahmen der zeitlich nächsten Serie von Realproben der WGEV erfolgen müssen. Falls dies nicht möglich ist, sollen sie im Routinebetrieb zusammen mit anderen Realproben analysiert werden. Die Analyse hat mit exakt den gleichen Methoden zur Qualitätssicherung zu erfolgen. Insbesondere ist eine wiederholte Analyse der Kontrollproben nur dann zulässig, wenn sie begründet werden kann und innerhalb einer Messserie durchgeführt wird. Verbesserungen des QS-Systems dürfen nur

dann durchgeführt werden, wenn sie auch für alle späteren Analysen der WGEV wirksam werden. Dies ist zu begründen und zu dokumentieren. Nur die innerhalb einer Messserie der WGEV analysierte Kontrollproben sollen als Bewertungsgrundlage herangezogen werden. Es wird abschließend festgestellt, dass die Überprüfung der Einhaltung dieser Anforderungen an die Labors Sache des Auftraggebers ist.

2.1.5 Protokolle der Labors

Die aktuellen Standardarbeitsvorschriften und Verfahrenskenndaten werden dem BMLF zu Beginn der Untersuchungen vorgelegt und liegen dort auf. Eine Überprüfung dieser Angaben ist jedoch nicht Aufgabe des IFA. Die Labors erhalten mit jeder Probe Standardformulare zur Übermittlung der Ergebnisse. Auf Ihnen sind folgende Angaben einzutragen:

- Datum des Kontrollprobeneingangs
- Laborinterne Probenidentifikation laut Probenbuch
- IFA-AZ Probenbezeichnung
- Ergebnis der Analyse der geforderten Parameter mit Angabe des Vertrauensbereichs
- Datum der Analyse der Probe
- Name des ausführenden Analytikers

Eine zusätzliche Dokumentation in den Labors und eine Mitteilung an das IFA wird in folgenden Fällen von den Labors verlangt:

- Bei einer Abweichung von der WGEV der Labors bezüglich Methode, Kalibrierung, Kenndaten und qualitätssichernden Maßnahmen
- Bei Analyse der Proben in Serien, die nicht der WGEV zugehörig sind
- Bei Wiederholung der Analyse von Kontrollproben

2.1.6 Berichte und Auswertungen

Die Labors müssen die Analysenergebnisse fristgerecht an das IFA übermitteln. Die Auswertung erfolgt kodiert, wobei den Labors die eigene Identifikation bekanntgegeben wird. Die Labors sind verpflichtet, ihre Kennung dem auftraggebenden Land bekanntzugeben. Die Berichte werden an das Bundesministerium, die Bundesländer und die Labors versendet. An Berichten sind geplant: das Ergebnis jeder einzelnen Serie, eine zusammenfassende Quartalsauswertung sowie ein Jahresabschlussbericht.

Die Serienauswertung umfasst die graphische und tabellarische Darstellung der Messwerte und Wiederfindungen für jedes Labor und für jeden Parameter, die Übereinstimmung mit der Kontrollanalytik am IFA und eine Zusammenfassung einfacher statistischer Parameter.

Die Quartalsauswertung ist nicht nur eine Zusammenfassung von drei Serienergebnissen für jedes Labor und jeden Parameter. Die Zielsetzung jeder Serie und die Gründe für die Auswahl der Konzentrationsniveaus werden dargelegt. Die Auswertung enthält eine Beschreibung der Herstellung der dem Quartal zugehörigen Kontrollproben und der Ergebnisse der Voruntersuchungen. Der zeitliche Ablauf der Quartalsuntersuchung, die verwendeten Formulare und die Korrespondenz werden wiedergegeben.

Im Jahresbericht soll nur mehr eine Zusammenfassung aller Ergebnisse der Quartale analog zur Serienauswertung gegeben werden.

Weiters werden zur Auswertung notwendige Kontrollgrenzen angesprochen. Sie sollen beim Aufbau des Systems ausgearbeitet werden und sind dem Auftraggeber und den teilnehmenden Labors rechtzeitig vor Auswertung der ersten Serie mitzuteilen.

2.1.7 Sonstiges

In den letzten Punkten des Angebots findet man noch Details bezüglich der Verrechnung von Proben, welche an freiwillige Teilnehmer versendet wurden und bezüglich der Abrechnung mit den Bundesländern. Der letzte Abschnitt enthält eine kurze Zusammenfassung.

Das Programm war also schon weitgehend durch das Angebot festgelegt. Im Zuge der Durchführung des Kontrollprobensystems ergaben sich zugunsten der Durchführbarkeit zwangsläufig Abweichungen. Der tatsächliche Ablauf des Kontrollprobensystems wird in den folgenden Kapiteln beschrieben. Die Ausführung der Auswertung wird in 3.2.1 beschrieben.

2.2 Der Ablauf des Kontrollprobensystems

2.2.1 Der zeitliche Ablauf

Aus den Vorgaben des Angebots und der Fristen der WGEV ergab sich ein Ablaufplan, wie er in seiner endgültigen Form in Abb. 1 dargestellt ist.

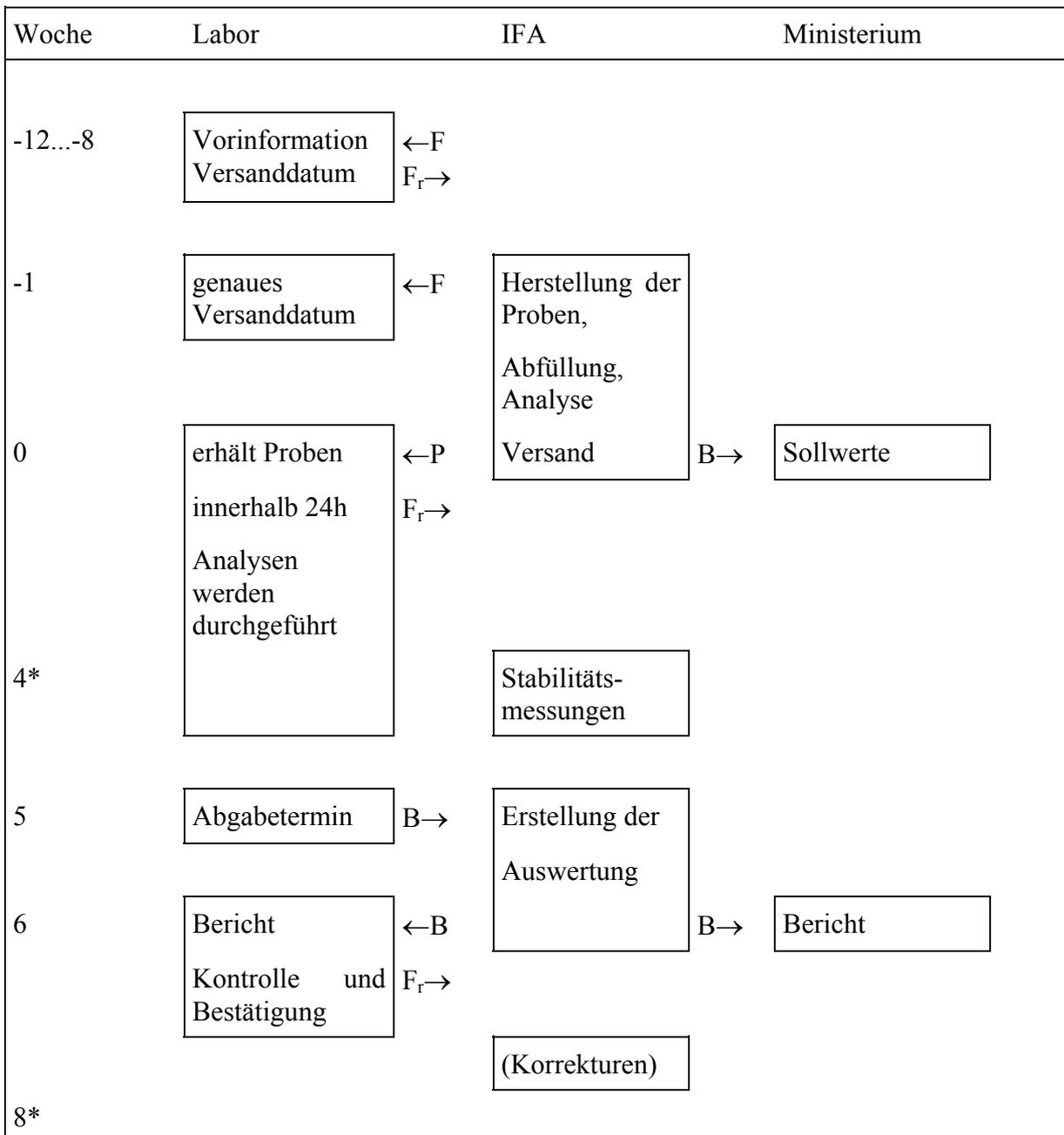


Abb. 1: Ablaufplan des Kontrollprobensystems

In dem Ablaufplan sind die Ereignisse in den Labors, am IFA und im Ministerium eingetragen. Die Korrespondenz zwischen diesen „Orten des Geschehens“ wird mit Abkürzungen symbolisiert. F bedeutet Fax, B eine briefliche Korrespondenz und P den Probentransport mittels Paketdienst. F_r bedeutet Rückantwortfax, wobei die Formulare immer bei der unmittelbar vorhergehenden Aussendung beigelegt wurden und in den Labors nur bestätigt und rückübermittelt werden mussten.

Sobald der Termin feststand, wurde ein geplanter Probenversand den Labors per Fax mitgeteilt. In der Anlaufphase wurde immer ein Ausweichtermin in der darauffolgenden Woche genannt. Dadurch sollte es möglich sein, im Fall von unerwarteten Schwierigkeiten den Versandtermin problemlos um eine Woche zu verschieben. Diese Vorgangsweise bedingte natürlich eine weitere Information der Teilnehmer, sobald der Termin sicher war, also kurz vor dem Versand der Proben. Da es bei den ersten sieben Serien immer gelang, den bevorzugten früheren Versandtermin einzuhalten, wurde bei allen folgenden Probenaussendungen der Termin genau angekündigt. Die Teilnehmer erhielten ein Fax, sobald die Proben das IFA verlassen hatten, also immer genau am Tag, bevor diese bei ihnen eintrafen. Im Angebot ist die Häufigkeit der Kontrollprobenaussendungen mit zwölf pro Jahr festgelegt, wodurch sich zwangsläufig ein vier- bis fünfwöchiger Rhythmus ergab. Um die sogenannte 24-Stunden-Analytik in den Labors nicht zu behindern, musste der Versand unbedingt vor Donnerstag erfolgen. Anfangs wurde daher der Dienstag als Wochentag bevorzugt. Bedingt durch die Häufigkeit der Aussendungen sowie der Dauer eines ganzen Durchgangs vom Probenversand bis zur fertigen Auswertung von mindestens sechs Wochen ergab sich eine Verschachtelung von je zwei Serien. In Abb. 1 sind daher die Wochen vier und acht mit Sternen markiert, da zu diesen Zeitpunkten bereits die Proben der darauffolgenden Serie versendet wurden. Durch diesen Ablauf bedingt bot sich an, die Stabilitätsuntersuchungen der Proben anstatt nach fünf Wochen bereits nach vier Wochen zusammen mit den Kontrollmessungen der nächsten Serie durchzuführen. Diese Abweichung vom Angebot wurde vom Auftraggeber akzeptiert. Für die Herstellung der Proben, deren Abfüllung und die vollständige Analyse ist in Abb. 1 ein Zeitbedarf von etwa einer Woche eingetragen. In der Praxis erwies sich dieser Zeitraum oft als etwas zu kurz. Der versiegelte Brief mit den Sollwerten wurde daher einige Male nicht gleichzeitig, sondern ein paar Tage nach dem Probenversand an das Ministerium geschickt. Die Labors hatten entsprechend den Vorgaben der WGEV fünf Wochen Zeit, die Analysenergebnisse an das IFA zu übermitteln. Diese Frist wurde in der Anfangsphase nicht eingehalten. Da sie für den geordneten Ablauf des Systems jedoch sehr wesentlich ist, wurde ab der siebten Serie vom IFA sehr stark auf die

Einhaltung der Frist gedrängt. Dies bedingte eine zusätzliche Korrespondenz, um Ergebnisse einzumahnen, bzw. deren Verbleib zu klären. Da sie nicht zum ordnungsgemäßen Ablauf des Systems gehört, ist sie in Abb. 1 nicht eingetragen. Für die Erstellung der Auswertung ist ein Zeitraum von etwa einer Woche angegeben. Dies ist realistisch, wenn die Auswertung nicht zum ersten Mal erstellt wird, also schon entsprechende Erfahrung und die notwendigen Excel®-Arbeitsblätter zur Verfügung stehen. In der Anfangsphase wurde wesentlich mehr Zeit zur Erstellung der Auswertungen benötigt. Die fertigen Auswertungen wurden immer an alle teilnehmenden Labors und die Auftraggeber verschickt. Sie mussten von den Qualitätssicherungsbeauftragten der Labors kontrolliert und bestätigt werden. In seltenen Fällen war es notwendig, Korrekturen oder Ergänzungen zu den Auswertungen zu verschicken. Diese wurden prinzipiell an alle Empfänger der Auswertungen versendet. Der tatsächliche zeitliche Ablauf aller 18 Kontrollprobenserien ist in Tab. 6 aufgelistet.

Tab. 6: Der zeitliche Ablauf des Kontrollprobensystems

S.	Ankündigung	RA-Ankündigung	Versand	KW	letzte PB1	letzte PB2	RA-Versand	letztes Erg.	Auswertung	RA-Ausw.
1.	05.05.95	09.05.95	23.05.95	21	26.05.95	29.05.95	06.05.95	31.07.95	09.08.95	31.08.95
2.	19.06.	26.06.	27.06.	26	28.06.	30.06.	18.07.	07.09.	26.09.	20.10.
3.	19.07.	31.07.	25.07.	30	28.07.	27.07.	31.07.	25.09.	27.09.	20.10.
4.	09.08.	23.08.	22.08.	34	25.08.	23.08.	26.08.	30.10.	02.11.	08.11.
5.	23.08.	24.08.	19.09.	38	20.09.	25.09.	26.09.	03.11.	06.11.	16.11.
6.	04.10.	13.10.	17.10.	42	20.10.	19.10.	23.10.	30.11.	11.12.	14.12.
7.	06.11.	10.11.	14.11.	46	16.11.	15.11.	18.11.	22.12.	05.01.96	17.01.96
8.	22.11.	10.12.	12.12.	50	15.12.	15.12.	12.01.96	29.01.96	05.02.	25.02.
9.	15.02.96	25.02.96	05.03.96	10	06.03.96	06.03.96	06.03.	16.04.	25.04.	16.05.
10.	19.03.	25.03.	02/09.04.	14	03.04.	03.04.	15.04.	15.05.	24.05.	04.06.
11.	22.04.	24.04.	29.04.	18	30.04.	30.04.	02.05.	12.06.	14.06.	18.06.
12.	10.05.	15.05.	28.05.	22	29.05.	07.06.	07.06.	05.07.	09.07.	17.07.
13.	17.06.	19.06.	24.06.	26	25.06.	25.06.	24.07.	02.08.	14.08.	23.08.
14.	02/09.07.	04/10.07.	23.07.	30	25.07.	24.07.	25.07.	02.09.	04.09.	24.09.
15.	01.08.	06.08.	19.08.	34	20.08.	20.08.	27.08.	01.10.	04.10.	14.10.
16.	26.08.	28.08.	16.09.	38	18.09.	18.09.	24.09.	23.10.	30.10.	06.11.
17.	02.10.	09.10.	14.10.	42	15.10.	15.10.	16.10.	22.11.	26.11.	05.12.
18.	21.10.	23.10.	11.11.	46	12.11.	12.11.	14.11.	18.12.	20.12.	09.01.97

Das Kontrollprobensystem selbst wurde den Labors am 8. März 1995 angekündigt. Bei dem Versandtermin der 10. Kontrollprobenserie findet man zwei Angaben. Ein Probensatz wurde wegen eines Betriebsurlaubs eine Woche später versendet. In der Spalte neben den Terminen für den Probenversand werden die jeweiligen Kalenderwochen angeführt. Man erkennt, dass konsequent alle vier Wochen eine Kontrollprobenserie versendet worden ist. Lediglich der Abstand zwischen den ersten beiden Serien beträgt fünf Wochen. Zwischen den Versandterminen der achten und der neunten Serie liegen zwölf Wochen. Die Pause zur Zeit des Jahreswechsels wurde mit dem Auftraggeber vereinbart. In dieser Zeit wurde durch das IFA ein Ringversuch zum Parameterblock 1 veranstaltet. Das im Angebot beschriebene Programm von 18 Kontrollprobenserien wurde in seinen wesentlichen Punkten Ende 1996 abgeschlossen. Die dort angeführte Zeitdauer wurde also nur geringfügig überschritten. Wie man anhand von Tab. 6 sieht, wurden alle Serien etwa ein bis zwei Wochen vor dem Versandtermin angekündigt. Da die Teilnehmer schon von Beginn an mit der Einhaltung des 4-Wochen-Rhythmus rechnen konnten, erwies sich die Vorankündigung insgesamt als wenig kritisch. In Tab. 6 finden sich weiterhin Angaben, wann die letzten Rückantworten (RA) auf Ankündigung, Versand und Auswertung eintrafen. Meist betrug der zeitliche Abstand zwischen einer Aussendung und dem Einlangen des letzten Rückantwortformulars nur wenige Tage bis etwa eine Woche. Das Überprüfen der Auswertungen in den Labors dauerte naturgemäß etwas länger, nämlich etwa einen Monat. Die Angaben über die letzten Rückantworten sollen jedoch nicht suggerieren, dass immer alle Rückantwortformulare an das IFA retourniert worden sind. Rückantworten wurden normalerweise nicht eingemahnt. Das Einverständnis wurde angenommen, wenn das Formular nicht innerhalb eines angemessenen Zeitraums eintraf. Diese Vorgangsweise führte im Lauf des Kontrollprobensystems nie zu Problemen.

Die Dauer der einzelnen Serienuntersuchungen ist in Abb. 2 graphisch dargestellt. Unter Dauer wird hier die Zeitspanne zwischen Probenversand und Aussendung der fertigen Serienauswertung verstanden. Die grauen Abschnitte der Säulen stellen die Zeitspanne zwischen dem Eintreffen des letzten Ergebnisses und dem Versand der Auswertung dar. Die Linie bei 35 Tagen bezeichnet den eigentlichen Einsendeschluss, welcher sich aus der Frist von fünf Wochen ergibt.

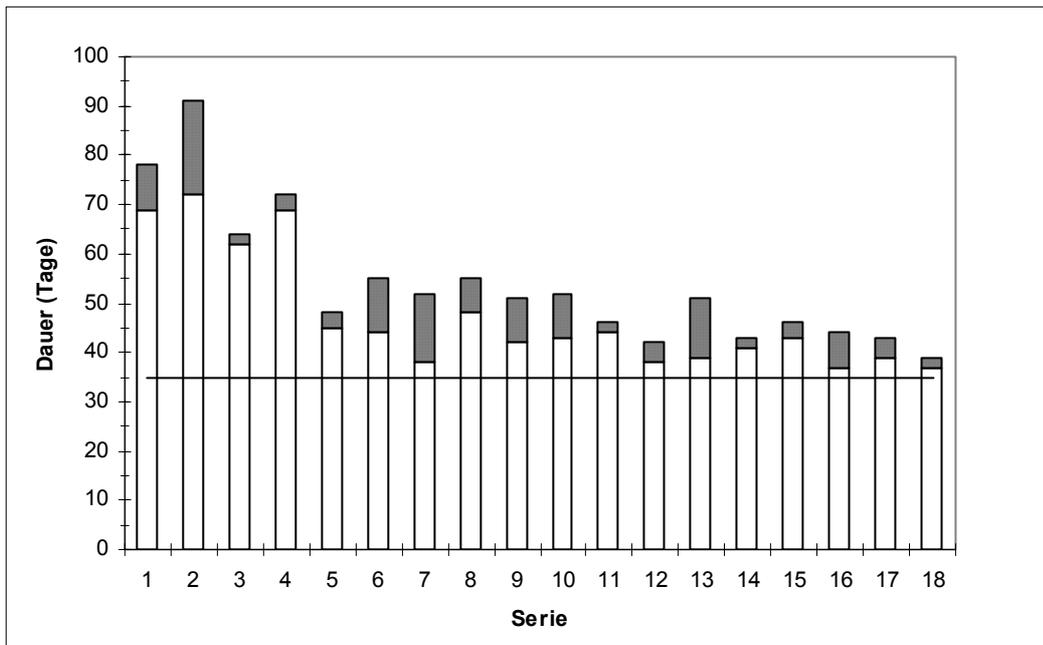


Abb. 2: Dauer der Serienuntersuchungen

Während der Durchführung konnte die Dauer der Serienuntersuchungen stetig verkürzt werden. Sie pendelte sich schließlich auf etwa 40 Tage ein. Diese Straffung des Ablaufs wurde einerseits durch die oben schon angesprochenen Maßnahmen zur Einhaltung der Fristen und andererseits durch die Beschleunigung beim Erstellen der Auswertung erreicht. Mit dem Arbeiten an der Serienauswertung wurde nach der Anlaufphase etwa in der fünften Woche nach dem Versandtermin begonnen. Erfahrungsgemäß waren bis zu diesem Zeitpunkt schon die meisten Analysenergebnisse am IFA eingetroffen. Zwischen dem Eintreffen des letzten Ergebnisses und dem Versand der fertigen Auswertung mussten dann nur mehr die verspätet eingelangten Werte aufgenommen und die Endkontrolle des Berichts durchgeführt werden. Somit ist der teilweise sehr kurze Zeitraum von wenigen Tagen zu verstehen. Der Zeitbedarf für die Erstellung einer versandfähigen Serienauswertung betrug insgesamt dennoch mindestens eine Mannwoche. In Abb. 2 kann man ebenfalls erkennen, dass nie alle Ergebnisse vor dem Einsendeschluss eingelangt waren. Berücksichtigt man die Versanddauer und eine kurze Mahnfrist, so sieht man, dass der theoretische Wert von 35 Tagen in der Endphase praktisch erreicht worden ist. Dem kommt besondere Bedeutung zu, da in der ganzen Kontrollperiode nur in zwei Fällen auf Grund von Fristüberschreitung die Aufnahme von Ergebnissen in die Serienauswertung nicht erfolgte. Von unserer Seite wurde immer versucht, verspätete Analysenergebnisse wenn nur irgendwie möglich noch aufzunehmen. Das Fehlen von Analysenergebnissen eines Auftragnehmers der WGEV in den Auswertungen hatte nämlich für diesen unangenehme Konsequenzen.

Aus Tab. 6 kann man weiters auf die Dauer des Transports der Kühlboxen zu den Labors schließen. Zur Erklärung sei jedoch hinzugefügt, dass auf dem Rückantwortformular das Datum der Übernahme - nicht das Datum der Zustellung - angegeben werden musste. Erfahrungsgemäß wurden von den Paketdiensten APS und Bahnexpress praktisch alle Sendungen am nächsten Tag zugestellt, nur in Ausnahmefällen am übernächsten Tag. Wenn sich in der Tabelle längere Zeitspannen ergeben, so ist dies eher auf eine Verzögerung in einem der Labors zurückzuführen. In der Anfangsphase wurden einige Proben zum Parameterblock 2 auf Grund des unkritischen Verhaltens mit der Post zugestellt, wodurch längere Transportzeiten auftraten. Später wurden zugunsten des einfacheren Ablaufs alle Proben per Paketdienst verschickt. Der Versand per Bahnexpress betraf nur zwei Teilnehmer, welche die Sendungen am Bahnhof selbst abholten: ein grenznahe ausländisches Labor, wodurch zeitraubende Zollformalitäten vermieden werden konnten, und ein Labor in Bahnhofsnähe.

2.2.2 Die Entwicklung des Parameterumfangs

Im Angebot wird die Beobachtung von durchschnittlich mindestens sechs Parametern in jeder Probe des Parameterblocks 1 und von mindestens vier Parametern in den Proben des Parameterblocks 2 vorgeschlagen. Bei der Durchführung des Kontrollprobensystems wurde jedoch von Anfang an großer Wert darauf gelegt, eine möglichst große Anzahl von Parametern zu erfassen. Zu Beginn der Arbeit standen am IFA kaum fertig ausgearbeitete Analysenverfahren zur Verfügung. Die Kontrollanalytik musste somit gleichzeitig mit dem Kontrollprobensystem aufgebaut und im Umfang erweitert werden. Die Entwicklung des Parameterumfangs der Kontrollproben ist in Tab. 7 dargestellt.

Tab. 7: Beobachtete und ausgewertete Parameter

Serie	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
pH	●																	
eL	●						●		●	●		●	●		●	●		●
HCO ₃ ⁻	●		○	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	○	●	●	●	●
Ca ²⁺	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
Mg ²⁺	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
Na ⁺	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
K ⁺	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
NO ₃ ⁻		●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
NO ₂ ⁻		●		●	●		●		●			●		○	●	●	●	●
NH ₄ ⁺								●	●	●	●	●		●	●	●	●	●
Cl ⁻	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
SO ₄ ²⁻	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
o-PO ₄			○	●	●	●			●	●	●	●	○	●	●	●	●	●
B						●	●		●	●		●	●	●	●	●	●	●
DOC			●	○	●				●	●	●	●			●	●		●
Anzahl:	9	8	8	10	11	10	11	9	14	13	11	14	10	10	14	14	12	14
As					●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
Pb	●	●	●	●	○	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
Cd	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
Cr			●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
Fe	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
Mn	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
Hg						●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
Anzahl:	4	4	5	5	6	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7

Das Zeichen ● bedeutet, dass der Parameter beobachtet und in die Serienauswertung aufgenommen worden ist. Wenn ○ in die Tabelle eingetragen ist, so wurde der Parameter zwar beobachtet, jedoch die Messwerte nicht ausgewertet. Dies trat selten auf. Der Grund für diese Vorgangsweise war meist, dass die Kontrollanalyse nicht durchgeführt worden ist oder der Sollwert durch die Kontrollanalyse nicht eindeutig bestätigt wurde. In der Aufbauphase wurden einige Mal bei der Einführung eines neuen Parameters ebenfalls die Messwerte der Labors nicht in den Serienberichten ausgewertet, sondern nur dazu verwendet, das Verhalten des Parameters zu untersuchen. Die Erweiterung des Parameterumfangs erfolgte schrittweise.

Bei der ersten Kontrollprobenserie wurden nur pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit und die Ionen im mg/l-Bereich mit Ausnahme von Nitrat, also Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , HCO_3^- , SO_4^{2-} und Cl^- beobachtet. Der pH-Wert wurde bei den späteren Serien nicht mehr ausgewertet, da sich kein Sollwert angeben ließ. Bei der zweiten Kontrollprobenserie kamen NO_3^- und NO_2^- hinzu. Bei der dritten Serie erfolgte die Erweiterung um den Parameter DOC. Phosphat wurde bereits beobachtet und in Folge bei der 4. Serie aufgenommen. Mit der 6. Serie wurde Bor erstmals beobachtet, bei der 7. Serie wurde ein berechneter Sollwert für die Leitfähigkeit eingeführt und mit der 8. Serie der Parameter NH_4^+ . Bereits bei der 9. Serie konnten alle Parameter des Parameterblocks 1 mit den Kontrollproben beobachtet und mit Ausnahme von pH auch über Sollwerte ausgewertet werden. Somit war der Aufbau hinsichtlich des Umfangs des Parameterblocks 1 abgeschlossen. Der Aufbau des Systems hinsichtlich Parameterblock 2 vollzog sich noch rascher. Es wurde mit Pb, Cd, Fe, Mn begonnen, in der 3. Serie kam Cr dazu, in der 5. Serie As und in der 7. Serie Hg als letzter Parameter des Parameterblocks 1. Um das System für freiwillige Teilnehmer möglichst attraktiv zu machen, wurden beginnend mit der 9. Serie alle drei Monate alle Parameter beobachtet und ausgewertet.

2.2.3 Die Teilnehmer am Kontrollprobensystem

Die Teilnahme am Kontrollprobensystem war für alle Auftragnehmer im Rahmen der Wassergüte-Erhebung verpflichtend. Bei der Ausschreibung werden die verschiedenen Parametergruppen getrennt angeführt. Die Aufträge werden getrennt vergeben. Folglich gab es Labors, die nur die Analysen eines der beiden Parameterblöcke durchführten und solche, die beide Parameterblöcke in ihrem Umfang hatten. Da während der Laufzeit des Kontrollprobensystems eine Ausschreibung durchgeführt wurde, ergaben sich ab der 14. Kontrollprobenserie weitere Änderungen. Zwei neue Auftragnehmer kamen hinzu, ein Labor nahm nicht mehr teil und ein Auftragnehmer wechselte von Parameterblock 1 zum Parameterblock 2. Der Sachverhalt ist in Tab. 8 dargestellt.

Tab. 8: Pflichtteilnehmer

Labor Nr.	Serien 1-13	Serien 14-18
D, E, H, I, K	PB1 & PB2	PB1 & PB2
A	PB1	PB1
B	PB1	PB2
F	PB2	-
G	PB2	PB2
C	-	PB2
J	-	PB1 & PB2

Für die Pflichtteilnehmer mussten bei den ersten 13 Serien je sieben Probensätze zum Parameterblock 1 und zum Parameterblock 2 hergestellt werden. Fünf der verpflichteten Labors bekamen beide Probensätze. Ab der 14. Serie mussten für die Pflichtteilnehmer sieben Probensätze zum Parameterblock 1 und neun Probensätze zum Parameterblock 2 hergestellt werden. Sechs Labors führten Analysen zu beiden Parameterblöcken durch.

Das Kontrollprobensystem war von Anfang an so konzipiert, dass es für freiwillige Teilnehmer offenstand. Um zusätzliche Schwierigkeiten zu vermeiden, wurden jedoch während der Aufbauphase noch keine zusätzlichen Teilnehmer angestrebt. Der erste Probenverkauf erfolgte bei der 8. Serie. Danach wurde eine kontinuierliche kontrollierte Erhöhung der Teilnehmeranzahl angestrebt, um den ordnungsgemäßen Ablauf nicht zu gefährden. Bedingt durch die Herstellungsmethode der Kontrollproben ließ sich nicht unbegrenzt viel Probe zur Verfügung stellen. Weiters war für die Verarbeitung der größeren Datenmengen in der kurzen Zeit, in welcher die Auswertungen erstellt werden sollten, eine entsprechende Erfahrung notwendig. Die Entwicklung der Teilnehmeranzahl ist in Abb. 3 dargestellt.

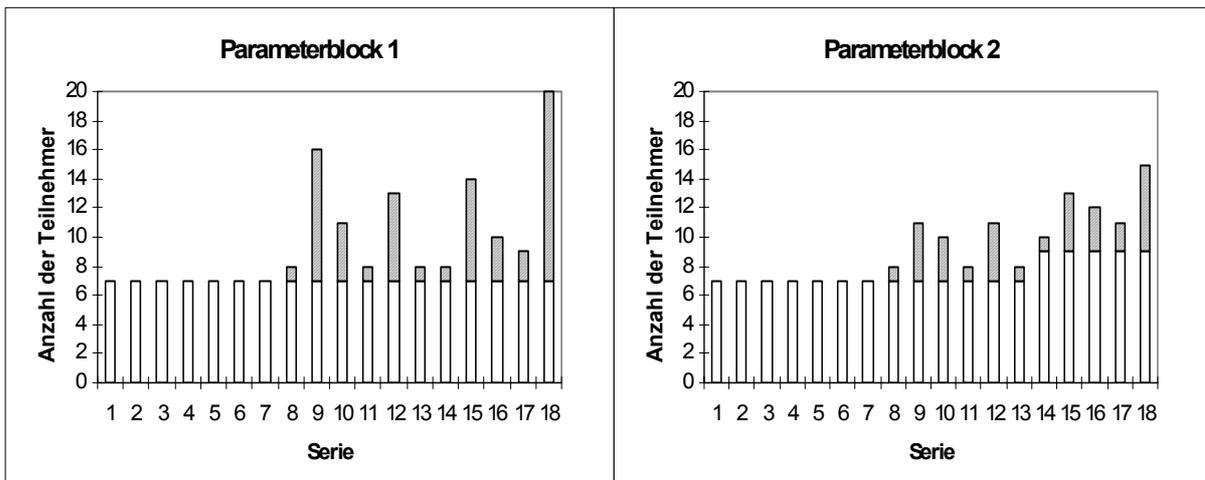


Abb. 3: Anzahl der Teilnehmer am Kontrollprobensystem

Die schraffierten Balken stehen für die Anzahl der freiwilligen Teilnehmer. Mit einer Ausnahme nahm kein freiwilliger Teilnehmer monatlich teil. Dafür mögen die hohen Kosten bei der monatlichen Teilnahme ausschlaggebend gewesen sein. Weiters wurden die Serien auf Grund der zeitlichen Verschachtelung (2.2.1) erst nach dem Versand der Proben der darauffolgenden Serie abgeschlossen. Dadurch war der Lerneffekt bzw. die Möglichkeit auf Abweichungen der Analyseergebnisse zu reagieren bei monatlicher Teilnahme nicht besser, als bei der Teilnahme an jeder zweiten Serie. Von uns wurde versucht, die Freiwilligen möglichst zur gemeinsamen Teilnahme an jeder 3. Serie, also an der 9., 12., 15. und 18. Serie zu bewegen. Eine möglichst hohe Teilnehmeranzahl wurde allgemein gewünscht, da dadurch die Aussagekraft der statistischen Auswertung erhöht wird. Man sieht, dass bei diesen „großen“ Serien für den Parameterblock 1 die Zahl der freiwilligen Teilnehmer gleich oder höher war, als diejenige der Pflichtteilnehmer. Das Interesse an den Proben zum Parameterblock 2 war hingegen etwas geringer. Der angestrebten kontinuierlichen Erhöhung entsprechend, erreichte die Teilnehmeranzahl bei der 18. Serie ihren vorläufigen Höchststand.

2.3 Die Kontrollproben

Die wichtigsten Anforderungen an die Kontrollproben wurden bereits in den vorhergehenden Abschnitten an verschiedenen Stellen angesprochen. Sie ergaben sich primär aus den Vorgaben des Angebots und der relevanten Gesetze [3, 20]. Weitere Anforderungen kamen erst während der Durchführung des Kontrollprobensystems hinzu. Die folgende Aufzählung fasst noch einmal die wesentlichen Punkte zusammen:

- Die Proben sind analysenfertig.
- Sie lassen sich genau wie Realproben analysieren.
- Sie sind den Realproben in chemischer Hinsicht möglichst ähnlich - Parameterblock 1: unstabilisiert, Parameterblock 2: mit HNO_3 auf $\text{pH} < 2$ angesäuert.
- Folgende Konzentrationsniveaus werden beobachtet: Mindestbestimmungsgrenzen [3], Schwellenwerte [20] und natürlich vorkommende („übliche“) Konzentrationen.
- Für alle Parameter gibt es Sollwerte, welche aus Einwaagewerten ermittelt werden, also nicht durch Analysenfehler beeinflusst werden.
- Die Sollwerte sind analytisch bestätigt, wobei zertifizierte Referenzmaterialien zum Einsatz kommen.
- Die Proben sind im Hinblick auf die zu beobachtenden Parameter über den Beobachtungszeitraum stabil.
- Probenvolumen: 1000 ml für Parameterblock 1, 125 ml für Parameterblock 2
- Die Proben sollen möglichst den ganzen Parameterumfang abdecken.
- Ihre Herstellung ist vollständig dokumentiert und nachvollziehbar.

Die Forderungen sind teilweise gegensätzlich und manchmal nicht ganz erfüllbar. Die Kontrollproben stellten somit in manchen Punkten einen Kompromiss dar. So konnten zum Beispiel keine Reagenzien zur Stabilisierung der Proben zum Parameterblock 1 zugesetzt werden, da die Proben sonst in ihrer Zusammensetzung zu stark von den Realproben abgewichen wären. Mindestbestimmungsgrenzen und Schwellenwerte weichen bei einigen Parametern deutlich von den natürlich vorkommenden Konzentrationen ab. Die Forderung nach analysenfertigen Proben bedingte ein großes Probenvolumen, welches wiederum schwierig bereitzustellen war, wenn die Forderung nach genauen Sollwerten erfüllt werden

sollte. Soviel sei einstweilen zur Einführung festgehalten. Die Probleme werden in den folgenden Abschnitten über die verschiedenen Arten von Kontrollproben noch genauer ausgeführt.

2.3.1 Zertifizierte Referenzmaterialien

Der Einsatz eines derartigen Materials in der ersten Serie des Kontrollprobensystems war naheliegend und sehr sinnvoll. Mussten doch erst der Versand, die Dokumentation, das Formularwesen und nicht zuletzt die Kontrollanalytik aufgebaut werden. Für die Wasseranalytik gibt es zahlreiche zertifizierte Referenzmaterialien in Form von analysenfertigen Wasserproben oder konzentrierten Lösungen zum Verdünnen im Labor. Somit war es nicht schwierig, ein für diesen Zweck geeignetes Material auszuwählen. Aus dem gleichen Grund war die Gefahr, dass die Proben erkannt werden relativ gering. Für die häufigere Verwendung als Kontrollproben wären zertifizierte Referenzmaterialien jedoch viel zu teuer gewesen. Dieser Umstand wurde dadurch verstärkt, dass schon bei der 1. Serie von den Teilnehmern ein größeres Probenvolumen gefordert wurde, welches bei Erweiterung des Parameterumfangs weiter zu vergrößern war. Die Beschaffenheit, Zusammensetzung und nicht zuletzt die Informationen in den Zertifikaten gaben viele Informationen, welche zur Herstellung eigener Kontrollproben notwendig waren. Für die Herstellung der Proben des Parameterblocks 1 wurde das zertifizierte Referenzmaterial QC TYPE DWA [23] herangezogen. Für die Probe zum Parameterblock 2 wurde das zertifizierte Referenzmaterial QC METAL LL2 [24] verwendet. Beide Materialien stammen von VKI, einem dänischen Institut. Sie wurden nach den Regeln des ISO-Guide 35 [25] zertifiziert. Die zertifizierten Werte und die zugehörigen Standardabweichungen zwischen den Labors (s_r) sind in Tab. 9 und Tab. 10 wiedergegeben.

Tab. 9: Auszug aus dem Zertifikat des QC TYPE DWA [23]

Parameter	Zert. Wert	s _R	Einheit
pH	8,17	0,20	
eL	25,64	0,90	mS/m
HCO ₃ ⁻	56,3	2,26	mg/l
Ca ²⁺	19,29	0,97	mg/l
Mg ²⁺	5,33	0,39	mg/l
Na ⁺	20,37	0,71	mg/l
K ⁺	3,104	0,174	mg/l
Cl ⁻	33,71	0,99	mg/l
SO ₄ ²⁻	21,01	1,29	mg/l
F ⁻	1,121	0,060	mg/l

Tab. 10: Auszug aus dem Zertifikat des QC METAL LL2 [24]

Parameter	Zert. Wert	s _R	Einheit
Cd	2,07	0,16	µg/l
Fe	203	11	µg/l
Mn	52,4	2,5	µg/l
Pb	20,7	1,2	µg/l

QC TYPE DWA wurde außerdem für die Parameter F⁻ und Trockenrückstand, QC METAL LL2 auch für Co zertifiziert. Diese Parameter sind jedoch für die Wassergüte-Erhebung ohne Bedeutung und wurden bei der 1. Kontrollprobenserie nicht beobachtet. Beide Materialien werden als Konzentrate in Ampullen geliefert. Sie sind im Analysenlabor mit blindwertfreiem Wasser zu verdünnen. In den Zertifikaten wird ein Verdünnungsverhältnis von 1:100 vorgeschlagen. Die zertifizierten Werte beziehen sich auf dieses Verdünnungsverhältnis. Es wird darauf hingewiesen, dass die Verdünnung auch anders gewählt werden kann. Die Ampullen enthalten etwa 15 ml Lösung, von der 10 ml herauspipettiert und verdünnt werden sollen. QC TYPE DWA wird in drei Ampullen geliefert, QC METAL LL2 in einer Ampulle. Bei der Verdünnung des QC METAL LL2 muss außerdem Salpetersäure zugesetzt werden. Im Zertifikat werden 3 ml HNO₃ konz. empfohlen. In Anlehnung an die Praxis der WGEV wurden 10 ml HNO₃ konz. verwendet. Für die 1. Kontrollprobenserie wurden Messkolben mit 2000 ml und 1000 ml Volumen verwendet. Auf Grund der relativ hohen Schwermetallkonzentrationen im QC METAL LL2 wurde im Verhältnis 1:200 verdünnt. Zur Herstellung der Probe A wurde QC TYPE DWA genau wie im Zertifikat angegeben verdünnt,

zur Herstellung der Probe B wurde um 2,5% stärker verdünnt, also 1:102,5. Insgesamt wurden 5 l Probe A, 4 l Probe B zum Parameterblock 1 und 2 l Probe zum Parameterblock 2 hergestellt. Jedes Labor erhielt über 500 ml Probe A, 400 ml Probe B und 50 ml Probe zum Parameterblock 2. Die detaillierte Beschreibung der Herstellung findet sich im Anhang 1.

Über die Zusammensetzung der Konzentrate war bei VKI nichts in Erfahrung zu bringen. Sie wurde offenbar als Betriebsgeheimnis gehandhabt. Über die Ionenbilanzen und einige sehr einfache Analysen war es kein Problem, den Inhalt der drei Ampullen des QC TYPE DWA zu identifizieren. Das Ergebnis findet sich in Tab. 11.

Tab. 11: Die Ampullen des QC TYPE DWA

Salz			Ampulle
CaCl ₂	52,4	mg	1
NaHCO ₃	74,5	mg	2
KHCO ₃	2,07	mg	2
KF	3,30	mg	2
MgSO ₄	26,2	mg	3

Die Angaben beziehen sich jeweils auf 10 ml Konzentrat. Die Aufteilung der Konzentrate ist notwendig, da sonst auf diesem Konzentrationsniveau die schwerlöslichen Salze CaSO₄ (1+3), CaCO₃ (1+2), CaF₂ (1+2), und MgCO₃ (2+3) ausfallen würden. In der fertig verdünnten Lösung hingegen wird keines der zugehörigen Löslichkeitsprodukte überschritten. Eine TOC-Bestimmung der Ampulleninhalte ergab keinen Hinweis auf organische Verbindungen. Der Vergleich der gemessenen mit der berechneten Leitfähigkeit zeigte, dass keine anderen Ionen anwesend sind, als die im Zertifikat angegebenen. Somit liegt der Schluss nahe, dass QC TYPE DWA keine Substanzen zur Stabilisierung enthält.

Die Ampulle des QC METAL LL2 wurde weniger genau untersucht. Im Zertifikat des bei der Kontrollanalytik eingesetzten analysenfertigen Referenzmaterials SRM 1643c findet sich eine Beschreibung der Herstellung [26]:

Source and Preparation of Material SRM 1643c was prepared at the facilities of the U.S. Geological Survey, Branch of Quality Assurance, Golden, Colorado, under the direction of D. Erdmann of that Branch and J.R. Moody of the NIST Inorganic Analytical Research Division. Only high purity reagents were used; the containers were acid cleaned before use. In the preparation, a polyethylene cylindrical tank was filled with distilled water and sufficient nitric acid to make the solution approximately 0.5 moles HNO₃ per liter. Solutions containing known amounts of elements to be determined were added to the acidified water solution. After mixing thoroughly, the solution was filtered through 0.2 µm filters, sterilized by flowing through an ultra violet light sterilizer, and then transferred to cleaned 500-ml polyethylene bottles.

Tatsächlich werden hier in sehr knapper Form die wesentlichen Punkte der Herstellung eines synthetischen Referenzmaterials für die Bestimmung von Spurenelementen in Wasser dargelegt. Die Lösungen, welche zum angesäuerten Wasser gegeben werden, entsprechen dem Inhalt der Ampulle des QC METAL LL2. Da auch bei den Schwermetallen die Bildung schwerlöslicher Salze möglich ist, müssen unter Umständen mehrere derartige Konzentrate hergestellt werden.

Man sieht, dass durch die Verwendung von zertifizierten Referenzmaterialien bei der ersten Kontrollprobenserie tatsächlich die wichtigsten Informationen zur Herstellung eigener Kontrollproben gewonnen werden konnten.

2.3.2 Aufgestockte Realproben

Kontrollproben können aus natürlichen Wässern hergestellt werden. Dem Vorteil einer nahezu ideal den Realproben entsprechenden Zusammensetzung stehen jedoch Nachteile gegenüber. Im Hinblick auf das Kontrollprobensystem war die Angabe von gesicherten Sollwerten wohl das größte Problem. Prinzipiell besteht die Möglichkeit, Sollwerte aus allen Analyseergebnissen zu berechnen [27]. Dieser Weg war jedoch auf Grund der anfangs doch recht geringen Teilnehmeranzahl nicht zielführend. Derartige Sollwerte hätten mit Sicherheit zu ausgiebigen Diskussionen unter den Teilnehmern geführt. Wie im Angebot schon weitgehend festgelegt, wurden daher natürliche Wässer modifiziert. Dies betrifft nur Proben zum Parameterblock 1. Von den beiden Proben einer Serie wurde mindestens eine aufgestockt, also mit bekannten Mengen von Salzen versetzt. Diese Zugabe muss sich in der Differenz der Analysenwerte der zwei Proben widerspiegeln. Aus den Analyseergebnissen jedes Labors lässt sich also eine Wiederfindung der Aufstockung berechnen und sinnvoll

auswerten. Ein Nachteil der natürlichen Wässer mag sein, dass diese immer eine gewisse biologische Aktivität aufweisen. Sie kann im schlimmsten Fall zu einer Veränderung der Proben im Untersuchungszeitraum führen. Ausgehend von dieser Überlegung wurde beschlossen, in Einweggebinde abgefüllte Tafelwässer als Ausgangsmaterial zur Kontrollprobenherstellung zu verwenden. Derartige Wässer sind verständlicherweise sehr keimarm. Die eingesetzten Tafelwässer waren zudem durch CO₂-Zugabe stabilisiert. Auf die Verwendung von Mineralwässern im ursprünglichen Sinn wurde bewusst verzichtet, da sie meist aus Tiefenwässern gewonnen werden und sich in der Analyse oft deutlich von den innerhalb der WGEV beprobten Grundwässern unterscheiden. Aufgestockte Realproben wurden beginnend mit der 2. Kontrollprobenserie regelmäßig alle 3 Serien hergestellt. Eine Übersicht über die relevanten Proben gibt Tab. 12.

Tab. 12: Kontrollproben aus natürlichen Wässern

Serie	Ausgangswasser	Herkunft	Anteil	Aufstockung mit
2	„Frankenmarkter Trinkwasser“	Oberösterreich	80 %	Mg(NO ₃) ₂ , CaCl ₂ , KCl, Na ₂ SO ₄ , NO ₂ -Std.
5	„Frankenmarkter Trinkwasser“	Oberösterreich	50 %	Mg(NO ₃) ₂ , CaCl ₂ , Na ₂ SO ₄ , NaHCO ₃ , KHCO ₃ , NH ₂ CONH ₂ , NO ₂ -Std, PO ₄ -Std.
8	„Mix It“ (Unterradlberg)“	Südl. Tullnerfeld	50 %	MgSO ₄ , KNO ₃ , (NH ₄) ₂ SO ₄ , CaCl ₂ , NaHCO ₃
11	„Frankenmarkter Trinkwasser“	Oberösterreich	56 %	MgSO ₄ , KNO ₃ , NH ₄ H ₂ PO ₄ , CaCl ₂ , NaHCO ₃ , Kaliumhydrogenphthalat
14	Rohwasser (Tulln)	Nördl. Tullnerfeld	50 %	Mg(NO ₃) ₂ , MgSO ₄ , CaCl ₂ , Ca(NO ₃) ₂ , NaHCO ₃ ; NO ₂ ⁻ , NH ₄ ⁻ , PO ₄ ⁻ , B-Std.
17	Rohwasser (Tulln)	Nördl. Tullnerfeld	30 %	CaCO ₃ , MgSO ₄ , NaCl, KNO ₃ , NO ₂ ⁻ , NH ₄ ⁻ , PO ₄ ⁻ , B-Std.

Die beobachteten (aufgestockten) Parameter sind bereits in Tab. 7 ausgewiesen worden. Bei allen Serien war der Anteil des natürlichen Wassers, das zur Herstellung verwendet wurde, in beiden Proben gleich groß. Dadurch wurde die Auswertung der Wiederfindungen vereinfacht. Bei der 2. Serie wurde nur die Probe B aufgestockt, die Probe A bestand nur aus dem verdünnten Ausgangswasser. Bei den späteren Serien wurden beide Proben wechselseitig aufgestockt, so dass die vom Ausgangswasser stammenden Konzentrationen je nach Parameter in Probe A oder in Probe B zu finden waren. Nur bei Parametern, welche im Ausgangswasser Werte unter der Mindestbestimmungsgrenze annahmen, wurden manchmal beide Proben aufgestockt. Bei den Tafelwässern wurden vor der Verdünnung das enthaltene CO₂ mit Argon soweit ausgetrieben, dass keine Blasenbildung mehr sichtbar war (pH etwa 7-8). Die Aufstockung selbst erfolgte mit Salzlösungen (Konzentraten), welche denen zur

Herstellung der vollsynthetischen Wasserproben entsprachen. Ihre Herstellung wird im nächsten Kapitel beschrieben. Durch die Aufstockungen wurden die Konzentrationen bezogen auf die zugehörige zweite Probe um ca. 20 % bis auf etwa das Doppelte erhöht. Dadurch ließen sie sich gut messen und die Wiederfindungen der Aufstockungen nahmen interpretierbare Werte an. Bezogen auf das Ausgangswasser wurde in den aufgestockten Proben wieder etwa die ursprüngliche Leitfähigkeit erreicht. Lediglich das sehr stark mineralisierte Rohwasser wurde stärker verdünnt und weniger stark aufgestockt. Im Anhang findet sich die Herstellungsbeschreibung der Proben der 2. Serie. Die Proben der Serien 5, 8, 11, 14 und 17 wurden analog hergestellt.

2.3.3 Künstlich hergestellte Wasserproben

Der Aufbau der Herstellung eigener künstlicher Wasserproben am AZ wurde von Anfang an als vorrangiges Ziel betrachtet. Derartige Materialien sind wesentlich kostengünstiger als zertifizierte Referenzmaterialien. Wie noch gezeigt werden wird, sind sie als Proben für das Kontrollprobensystem mindestens genau so gut, wenn nicht sogar besser geeignet. Im Gegensatz zu den aufgestockten Realproben können für jeden Parameter Sollwerte angegeben werden. Prinzipiell geht man bei der Herstellung synthetischer Wasserproben von Substanzen größtmöglicher Reinheit und theoretischem Gehalt aus. Das Wasser aus der Milli-Q-Aufbereitungsanlage hat die theoretische Leitfähigkeit von reinem Wasser und erwies sich bei allen für das Kontrollprobensystem relevanten Bestimmungsmethoden als blindwertfrei. Weiters ist es ultrafiltriert und daher praktisch keimfrei. Für die künstlich hergestellten Wasserproben war es somit ideal geeignet.

Für den Parameterblock 2 wurde bereits bei der 2. Kontrollprobenserie ein derartiges Material verschickt. Um die Proben an eine Realprobe anzunähern, wurden Ca-, Mg-, Na- und K-Salze höchster Reinheit zugegeben. Jene Ionen, die in einer echten Wasserprobe im mg/l-Bereich vorhanden sind, waren also auch in den Kontrollproben zum Parameterblock 2 auf einem realistischen Niveau vorhanden. Die eigentliche Matrix bildete in Anlehnung an die Praxis der Wassergüte-Erhebung immer 1% HNO₃. Die Salpetersäure wird normalerweise direkt bei der Probenahme zugesetzt, um die Spurenelemente in Lösung zu stabilisieren. Die Dotierung mit den zu beobachtenden Spurenelementen erfolgte ausgehend von kommerziell erhältlichen Reinelement-Standards. Diese Standards werden ausgehend von den Elementen bzw. von Salzen mit einer spektralen Reinheit von 99,999% hergestellt. Ihr Haupteinsatzgebiet ist die ICP-AES, wo die spektrale Reinheit der verwendeten Standards von großer Bedeutung ist.

Für die Herstellung von Kontrollproben waren sie ideal. Die Standards werden mit einem Zertifikat geliefert. Ihre Herstellung ist vollständig dokumentiert. Die Konzentration ist konfirmiert und rückführbar auf ein zertifiziertes Referenzmaterial. Die Vorgangsweise bei der Herstellung der Proben zum Parameterblock 2 orientierte sich weitgehend an den Angaben zum Material SRM 1643c (Kapitel 2.3.1). Die Herstellungsbeschreibung der Proben der 2. Serie befindet sich im Anhang. Die Proben zum Parameterblock 2 aller folgenden Serien wurden analog hergestellt.

Die Zusammensetzung der Matrix wurde ab der 3. Serie durch die Verwendung von CaCO₃ s.p., Mg(NO₃)₂·6H₂O s.p., NaCl s.p., KNO₃ s.p. und H₂SO₄ s.p. weiter an die natürlichen Verhältnisse angeglichen. Eine Herstellungsbeschreibung findet sich im Anhang. Es ergaben sich folgende Zusammensetzungen:

Tab. 13: Kontrollproben zum Parameterblock 2

	As	Pb	Cd	Cr	Fe	Mn	Hg	Ca	Mg	Na	K	SO ₄	Cl	NO ₃	pH
	µg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	g/l							
M2A	0,0	4,0	0,50	0,0	27,2	24,0	0,00	100	50	10	2,0	0	89	9,0	0,84
M3A	0,0	4,0	2,00	20,0	80,0	40,0	0,00	100	50	10	2,0	100	15	9,0	0,84
M4A	0,0	30,0	4,00	3,0	240	120	0,00	100	50	10	2,0	100	15	9,0	0,84
M5A	15,0	23,0	0,36	0,0	144	56,0	0,00	100	50	10	2,0	100	15	9,0	0,84
M6A	27,0	0,0	3,30	33,0	54,0	36,0	1,00	50	25	5,0	1,0	50	7,7	4,5	1,14
M7A	6,7	12,2	1,20	9,9	32,0	0,0	0,80	50	25	5,0	1,0	50	7,7	4,5	1,14
M8A	1,8	4,8	0,00	10,8	96,0	88,0	0,48	100	50	10	2,0	100	15	9,0	0,84
M9A	11,0	3,2	4,70	26,0	44,0	21,0	0,00	0	0,0	0,0	0,0	0	0,0	8,9	0,84
M10A	11,0	3,2	4,70	26,0	44,0	21,0	1,80	79	40	7,9	1,6	80	12	7,1	0,94
M11A	13,0	7,2	0,75	2,4	0,0	0,0	1,40	100	49	10	2,2	99	15	9,0	0,84
M12A	4,5	4,8	0,45	3,3	370	110	1,70	100	49	10	2,2	99	15	9,0	0,84
M13A	6,2	3,6	0,60	1,2	17,0	12,0	0,60	100	49	10	2,2	99	15	9,0	0,84
M14A	0,0	5,5	1,50	1,9	66,0	22,0	1,20	100	49	10	2,2	99	15	9,0	0,84
M15A	17,2	19,3	2,40	0,0	38,0	22,0	0,90	100	49	10	2,2	99	15	9,0	0,84
M16A	2,1	29,3	0,00	5,3	48,7	31,3	0,30	98	49	10	2,0	0	15	8,7	0,85
M17A	22,0	4,0	0,50	2,6	27,2	24,0	0,60	100	51	11	2,0	95	17	9,8	0,80
M18A	1,4	0,0	0,94	3,2	36,0	28,0	0,40	100	51	11	2,0	95	17	9,8	0,80

Die Matrix wurde bei fast allen Kontrollproben zum Parameterblock 2 gleich gelassen. Um ihren Einfluss auf die Analysengenauigkeit zu untersuchen, wurde bei den Proben M6A und M7A die Zugabe von Salzen halbiert. Bei der Probe M9A wurde auf die Zugabe ganz verzichtet. Die Matrix wurde als Konzentrat, also als Lösung mit der zehnfachen Konzentration, hergestellt. Bei der Herstellung der Proben wurde dieses Matrixkonzentrat 1:10 verdünnt. Nach Verdünnung mit reinem Wasser konnten die Blindwerte der Matrix überprüft werden. Sie lagen immer unter den Nachweisgrenzen der angewendeten Bestimmungsmethoden.

So konnte schon sehr bald eine befriedigende Herstellungsmethode für Kontrollproben für den Parameterblock 2 gefunden werden. Sie wurde im Laufe des Kontrollprobensystems praktisch nicht mehr verändert. Mit zunehmendem Parameterumfang und dem Anstieg der Teilnehmeranzahl war eine Vergrößerung des Volumens an Kontrollprobe notwendig. Durch Verwendung von Messkolben mit 2 l, 3 l und 5 l zur letzten Verdünnung konnte diese Anpassung problemlos durchgeführt werden. Die Entwicklung der Herstellung der Proben zum Parameterblock 1 hingegen war von zahlreichen kleinen Verbesserungsschritten und Erweiterungen gekennzeichnet und verlief nicht so einfach. Sie wird im Folgenden beschrieben.

In der Einführung wurde bereits dargelegt, dass die vier Kationen Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ und die vier Anionen HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- zusammen bereits weit über 99% der in einem typischen natürlichen Wasser enthaltenen Ionen ausmachen. Wenn es gelingt, Proben mit definierten Konzentrationen dieser acht Ionen herzustellen, so kann man natürliche Wässer in ihren anorganischen Parametern simulieren. Die anderen Ionen und Stoffe können wegen ihrer niedrigeren Konzentrationen eingebracht werden, ohne die Verhältnisse nennenswert zu verändern. Betrachten wir vorerst folgendes Schema (Abb. 4):

	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺
HCO ₃ ⁻	(CaCO ₃) s.p.	(MgO) p.a.	NaHCO ₃ p.a.	KHCO ₃ p.a.
SO ₄ ²⁻	CaSO ₄ ·2H ₂ O p.a.	MgSO ₄ ·7H ₂ O p.a.	Na ₂ SO ₄ s.p.	K ₂ SO ₄ s.p.
Cl ⁻	CaCl ₂ ·4H ₂ O s.p.	MgCl ₂ ·6H ₂ O p.a.	NaCl s.p.	KCl s.p.
NO ₃ ⁻	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O s.p.	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O s.p.	NaNO ₃ s.p.	KNO ₃ s.p.

Abb. 4: Verbindungen zur Kontrollprobenherstellung

Die vier Kationen wurden horizontal eingetragen, die vier Anionen vertikal. Es ergeben sich 16 Kombinationen. Die entsprechenden Verbindungen sind eingetragen. Unter den Verbindungen sind die verfügbaren Reinheiten vermerkt. „s.p.“ steht für suprapur (Fa. Merck). Nicht alle Salze waren in dieser Qualität erhältlich, daher musste oft auf den Reinheitsgrad „p.a.“ ausgewichen werden. Die 8 Alkalimetallsalze kristallisieren wasserfrei und lassen sich problemlos einwiegen. Die löslichen Erdalkalimetallsalze hingegen binden Kristallwasser und sind zudem hygroskopisch und teilweise zerfließlich. Sie lassen sich weniger gut einwiegen. Es wird kein konstanter Wägewert erreicht. Zum Glück zeigte sich, dass die auf den Garantiescheinen angeführten Gehaltsangaben (in der Regel 99-101 %) zutreffen und die Wasseraufnahme während des Einwägens vernachlässigbar klein ist. Somit ließen sich auch bei Verwendung dieser Salze zuverlässige aus den Einwaagen berechnete Sollwerte angeben. Das wohl größte Problem bestand darin, dass die beiden Salze Ca(HCO₃)₂ und Mg(HCO₃)₂ nicht existieren. Es gibt nur die entsprechenden Ionen in Lösung. Da Ca²⁺, Mg²⁺ und HCO₃⁻ konzentrationsmäßig normalerweise den größten Anteil unter den Ionen haben, fiel dies natürlich besonders ins Gewicht. Die zugehörigen Carbonate CaCO₃ und MgCO₃ sind schwerlöslich. CaCO₃ ist in hochreiner Form erhältlich. MgCO₃ lässt sich schwer darstellen und ist als solches nicht erhältlich. Es wird nur basisches Magnesiumcarbonat (Magnesiumhydroxidcarbonat) der ungefähren Zusammensetzung

$\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ angeboten. Wegen der schlechten Charakterisierung schied diese Verbindung für die Verwendung im Kontrollprobensystem aus. MgO war als Ausgangsverbindung am besten geeignet. Auf Grund des basischen Charakters neigt das Oxid zur CO_2 -Aufnahme. Der garantierte Gehalt ist daher nur 97%. Der genaue Gehalt lässt sich aus dem Glühverlust ermitteln. Bis zur 9. Serie wurden nur die gut löslichen Salze zur Herstellung der Kontrollproben verwendet. Diese Kontrollproben waren zwar zur Überprüfung der Analysengenauigkeit von Labors gut geeignet, sie unterschieden sich jedoch immer etwas von natürlichen Wässern. So konnte eine große Gesamthärte nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von unrealistisch hohen Cl^- , NO_3^- und SO_4^{2-} -Konzentrationen erzielt werden. Umgekehrt waren bei großer Carbonathärte die Konzentrationen von Na^+ bzw. K^+ unrealistisch hoch. In manchen Fällen war die Carbonathärte größer als die Gesamthärte. Es war also mehr HCO_3^- anwesend, als sich als Gegenion zu Ca^{2+} und Mg^{2+} ergeben würde. In diesem Fall spricht man von Härteinversion [18]. Sie wird zwar gelegentlich bei natürlichen Wässern beobachtet, stellt aber einen untypischen Fall dar. Sie war öfters Anlass zur Kritik am Kontrollprobensystem.

Nach einigen Vorversuchen konnte eine befriedigende Technik zur Einbringung bekannter, realistischer Konzentrationen von $\text{Ca}^{2+}/\text{HCO}_3^-$ und $\text{Mg}^{2+}/\text{HCO}_3^-$ in Lösung gefunden werden. Dabei wurden bis etwa 0,5 g CaCO_3 oder bis 0,3 g MgO in einen Siphon zur Sodawasserherstellung eingewogen, mit Milli-Q-Wasser aufgefüllt und mit CO_2 begast. Nach etwa einer Stunde waren bei häufigem Schütteln die Verbindungen vollständig gelöst. Mit etwas Übung war es möglich, den Inhalt der Sodawasserflaschen vollständig in einen Messkolben zu überführen. In einem Versuch wurde festgestellt, dass bei einem CaCO_3 -Überschuss das Wasser mit der Methode auf über 70 °d aufgehärtet werden konnte. Das entspannte, filtrierte Wasser wurde jedoch innerhalb weniger Minuten durch Kalkabscheidung trüb. Daher wurde später nur so viel eingewogen, um etwa 30 °d zu erzielen, ein Wert wie er auch in natürlichen Wässern anzutreffen ist. Aus dem Versuch lässt sich auch die Löslichkeit der nicht existenten Verbindung $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ abschätzen. Sie liegt bei etwa 1-2 g/l. Eine Überschreitung dieses Werts führt auf jeden Fall zur Abscheidung von CaCO_3 . Der Wert ist vergleichbar mit der Löslichkeit von $\text{Ca}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. In weiteren Vorversuchen wurde ermittelt, dass CaCO_3 p.a. schneller in Lösung geht, als CaCO_3 s.p. und dass bei Verwendung des relativ gut wasserlöslichen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ keine Beschleunigung des Lösevorgangs erzielt werden kann. Die Gründe, die zur Wahl von MgO führten, wurden bereits erläutert. Im Kontrollprobensystem wurde es nur ein Mal eingesetzt. $\text{Ca}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zählt zu den Verbindungen in Abb. 4, die sich nicht leicht und nur in relativ geringen Mengen

lösen. Es zeigte sich jedoch, dass man problemlos 1,5 g der Substanz pro Liter Wasser lösen kann, wenn man ein Ultraschallbad (ca. eine Stunde) verwendet. Diese Technik wurde ab der 13. Serie angewendet um die Konzentration von Ca^{2+} in einigen Kontrollproben weiter zu erhöhen.

Die Verwendung der 13 gut löslichen Salze war hingegen vergleichsweise einfach. In Anlehnung an das Material QC TYPE DWA wurden zuerst konzentrierte Lösungen hergestellt. Dazu wurden in der Regel 250-ml- und 500-ml-Messkolben verwendet. Die Einwaagen lagen im Bereich von 100 mg bis einigen g, nahmen also auf der Analysenwaage gut handhabbare Werte an. Für die Spurenparameter NO_2^- , NH_4^+ , PO_4^{3-} , und B wurden meist fertige Standards eingesetzt. Andernfalls wurden Vorverdünnungen hergestellt. Damit keine schwerlöslichen Verbindungen ausfallen konnten, mussten immer mehrere Konzentrate hergestellt werden. Folgende Verbindungen können prinzipiell ausfallen:

CaCO_3 , MgCO_3 , CaSO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, CaF_2

Die Bildung von Hydroxiden ist bei den sich ergebenden pH-Werten nicht zu erwarten. Fluorid wurde mit den Kontrollproben nicht beobachtet und war daher nicht relevant. Auf jeden Fall müssen getrennte Lösungen von den Alkalihydrogencarbonaten und den Erdalkalimetallsalzen hergestellt werden. Weiters müssen von Magnesiumsulfat und den Calciumsalzen getrennte Lösungen bereitet werden. Aus diesen Überlegungen ergibt sich, dass in den meisten Fällen die Herstellung von drei Konzentraten zielführend ist. Hinzu kamen noch die getrennt hergestellten Lösungen von CaSO_4 (Ultraschallbad), CaCO_3 und MgO (im Siphon mit CO_2). Die gut homogenisierten Lösungen wurden meist im Verhältnis 1:100 verdünnt. Dafür wurde in einen großen Messkolben immer reichlich (etwa 2/3 voll) Wasser vorgelegt und der Reihe nach die Konzentrate zupipettiert. Zwischen den Zugaben wurde immer mit Milli-Q-Wasser nachgespült und der Kolbeninhalt geschwenkt. Dadurch wurde einem Zusammentreffen der konzentrierten Lösungen vorgebeugt. In der verdünnten Lösung - der Kontrollprobe - kann es wegen der niedrigen Konzentrationen zu keinen Fällungsreaktionen mehr kommen. Zur Kontrolle wurden immer die Ionenprodukte berechnet und den Löslichkeitsprodukten gegenübergestellt. Weiters wurden aus den Garantiewerten der verwendeten Substanzen mögliche Querkontaminationen berechnet. Das hierzu verwendete Excel[®]-Arbeitsblatt findet sich im Anhang 1 bei den zugehörigen Herstellungsbeschreibungen.

Bei der Vorbereitung der meisten Kontrollprobenserien wurden die Substanzen und deren Einwaagen zuerst grob festgelegt und auf dem Excel[®]-Arbeitsblatt die zugehörige

Wasseranalyse berechnet. Schließlich wurden auf dem Arbeitsblatt die Einwaagewerte so lange verändert, bis die gewünschten Konzentrationen erzielt wurden. Bei Anwendungen der bisher gezeigten Techniken ist es jedoch durchaus möglich, jedes (typische) natürliche Wasser in seiner Analyse nachzubilden, ja sogar Proben mit bestimmten Konzentrationen herzustellen, sofern die Ladungsbilanz neutral ist und keine Fällungsreaktionen auftreten. Hierfür gelten folgende Überlegungen:

Betrachten wir anfangs nur die acht oben besprochenen Ionen. Von ihnen sind sieben im mathematischen Sinn voneinander unabhängig. Das achte Ion steht über die Ladungsbilanz im Zusammenhang:

$$2 \cdot c(\text{Ca}^{2+}) + 2 \cdot c(\text{Mg}^{2+}) + c(\text{Na}^+) + c(\text{K}^+) = c(\text{HCO}_3^-) + 2 \cdot c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{NO}_3^-)$$

Die Konzentrationen errechnen sich aus den Einwaagen wie folgt:

$$c(\text{Ca}^{2+}) \cdot V = n(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2) + n(\text{CaSO}_4) + n(\text{CaCl}_2) + n(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2)$$

$$c(\text{Mg}^{2+}) \cdot V = n(\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2) + n(\text{MgSO}_4) + n(\text{MgCl}_2) + n(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2)$$

$$c(\text{Na}^+) \cdot V = n(\text{NaHCO}_3) + 2 \cdot n(\text{Na}_2\text{SO}_4) + n(\text{NaCl}) + n(\text{NaNO}_3)$$

$$c(\text{K}^+) \cdot V = n(\text{KHCO}_3) + 2 \cdot n(\text{K}_2\text{SO}_4) + n(\text{KCl}) + n(\text{KNO}_3)$$

$$c(\text{HCO}_3^-) \cdot V = 2 \cdot n(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2) + 2 \cdot n(\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2) + n(\text{NaHCO}_3) + n(\text{KHCO}_3)$$

$$c(\text{SO}_4^{2-}) \cdot V = n(\text{CaSO}_4) + n(\text{MgSO}_4) + n(\text{Na}_2\text{SO}_4) + n(\text{K}_2\text{SO}_4)$$

$$c(\text{Cl}^-) \cdot V = 2 \cdot n(\text{CaCl}_2) + 2 \cdot n(\text{MgCl}_2) + n(\text{NaCl}) + n(\text{KCl})$$

$$c(\text{NO}_3^-) \cdot V = 2 \cdot n(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) + 2 \cdot n(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2) + n(\text{NaNO}_3) + n(\text{KNO}_3)$$

Sind jetzt die Konzentrationen bekannt, so erhält man also acht Gleichungen mit 16 Unbekannten. Das Gleichungssystem wäre in dieser Form also nicht eindeutig lösbar. Da sich jedes der betrachteten Salze aus je einem Kation und einem Anion zusammensetzt, können durch Einwaage von sieben ausgewählten Salzen im mathematischen Sinn alle Ionenkonzentrationen hergestellt werden. Diese sieben Salze müssen aus den 16 so ausgewählt werden, dass einerseits alle Ionen in ihnen enthalten sind und sie andererseits voneinander unabhängig sind. Es gibt zahlreiche Kombinationen, die diesem Zusammenhang entsprechen. Zum Beispiel alle Salze ein und desselben Kations und alle Salze eines Anions. Für Ca^{2+} und HCO_3^- wären das: Ca(HCO₃)₂, CaSO₄, CaCl₂, Ca(NO₃)₂, Mg(HCO₃)₂, NaHCO₃, KHCO₃. Damit reduziert sich das System auf acht Gleichungen mit sieben Unbekannten. Ein solches System ist lösbar. Da die 8. Konzentration nicht unabhängig ist, kann eines der Gleichungssysteme ignoriert werden. Für diesen Anwendungsfall war es jedoch

zweckmäßiger, eine achte Unbekannte einzuführen. Gewählt wurde das hypothetische Hydrogencarbonat ohne Gegenkation. Wenn die Ladungsbilanz gilt, so ergibt die Lösung des System aus acht Gleichungen und acht Unbekannten für diese Unbekannte den Wert 0. Löst man dieses Gleichungssystem, so erhält man mit der oben angeführten Kombination zwar für alle möglichen Konzentrationen (Analysen) einen Satz von Einwaagewerten, jedoch können auch negative Werte darunter sein. Da negative Einwaagen praktisch nicht zu realisieren sind - das hieße ein Salz selektiv aus der Lösung zu entfernen, muss man die sieben Salze so wählen, dass sich nur positive Einwaagewerte ergeben. Es zeigte sich jedoch, dass der oben angeführte Satz von Salzen für die Analysen der meisten natürlichen Wässer nur positive Einwaagewerte liefert. Das Gleichungssystem sieht dann so aus:

$$\begin{aligned}
 c(\text{Ca}^{2+}) \cdot V &= n(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2) + n(\text{CaSO}_4) + n(\text{CaCl}_2) + n(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) \\
 c(\text{Mg}^{2+}) \cdot V &= n(\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2) \\
 c(\text{Na}^+) \cdot V &= n(\text{NaHCO}_3) \\
 c(\text{K}^+) \cdot V &= n(\text{KHCO}_3) \\
 c(\text{HCO}_3^-) \cdot V &= 2 \cdot n(\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2) + 2 \cdot n(\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2) + n(\text{NaHCO}_3) + n(\text{KHCO}_3) \\
 c(\text{SO}_4^{2-}) \cdot V &= n(\text{CaSO}_4) \\
 c(\text{Cl}^-) \cdot V &= 2 \cdot n(\text{CaCl}_2) \\
 c(\text{NO}_3^-) \cdot V &= 2 \cdot n(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2)
 \end{aligned}$$

Für die Lösung des Gleichungssystems nach der Cramerschen Regel [28] erstellt man zuerst aus den Koeffizienten die Systemmatrix. Jede Spalte der quadratischen Matrix entspricht einem Salz, jede Zeile einem Ion:

	Ca(HCO ₃) ₂	CaSO ₄	CaCl ₂	Ca(NO ₃) ₂	Mg(HCO ₃) ₂	NaHCO ₃	KHCO ₃	HCO ₃ ⁻
Ca ²⁺	1	1	1	1	0	0	0	0
Mg ²⁺	0	0	0	0	1	0	0	0
Na ⁺	0	0	0	0	0	1	0	0
K ⁺	0	0	0	0	0	0	1	0
HCO ₃ ⁻	2	0	0	0	2	1	1	1
SO ₄ ²⁻	0	1	0	0	0	0	0	0
Cl ⁻	0	0	2	0	0	0	0	0
NO ₃ ⁻	0	0	0	2	0	0	0	0

Man sieht, dass hier bereits das Hydrogencarbonat als achte Unbekannte eingeführt wurde. Wenn man mit einem anderen Satz von Salzen die Einwaagen berechnen möchte, so kann man die Systemmatrix leicht anpassen. Da Analysenergebnisse meist nicht in mmol/l sondern in mg/l angegeben werden, wurde aus obiger Matrix eine Matrix berechnet, welche anstatt der

stöchiometrischen Koeffizienten die Massenanteile enthält. Für die Salze von oben sah sie folgendermaßen aus:

Ca ²⁺	25%	29%	36%	24%	0%	0%	0%	0%
Mg ²⁺	0%	0%	0%	0%	17%	0%	0%	0%
Na ⁺	0%	0%	0%	0%	0%	27%	0%	0%
K ⁺	0%	0%	0%	0%	0%	0%	39%	0%
HCO ₃ ⁻	75%	0%	0%	0%	83%	73%	61%	98%
SO ₄ ²⁻	0%	71%	0%	0%	0%	0%	0%	0%
Cl ⁻	0%	0%	64%	0%	0%	0%	0%	0%
NO ₃ ⁻	0%	0%	0%	76%	0%	0%	0%	0%

Nun bestimmt man die Determinante der Systemmatrix |A|. Für den Fall, dass die 7 gewählten Salze unabhängig voneinander sind und alle Ionen abgedeckt werden, ist |A|≠0. Für die Berechnung der Einwaagen ersetzt man nacheinander jede der 8 Spalten der Systemmatrix durch die Analyse. Die Einwaagewerte errechnen sich dann für jedes Salz aus der Determinante dieser 8 Matrizen dividiert durch die Determinante der Systemmatrix:

$$m_k = |A_m^{(k)}| / |A|$$

Bei Anwendung des Verfahrens auf die Analysen von Tab. 1 und Tab. 2 erhält man für einen Liter berechnet folgende Einwaagen:

Tab. 14: Simulation natürlicher Wässer, Werte in mg

	Donau Nussdorf	Sauwald	Linzer Sande	Südl. Wr. Becken A	Atzbacher Sande	Tullnerfeld
Ca(HCO ₃) ₂	129	1,13	88,7	184	286	171
CaSO ₄	29,8	14,3	32,6	90,7	70,9	*
CaCl ₂	15,7	3,91	7,83	11,0	23,5	398
Ca(NO ₃) ₂	8,73	10,6	2,65	19,8	0	140
Mg(HCO ₃) ₂	54,2	*	48,2	126	169	349
NaHCO ₃	23,8	14,6	36,5	21,9	14,6	43,8
KHCO ₃	5,12	1,02	2,56	2,56	3,84	11,5
HCO ₃ ⁻	3,51	4,99	-0,05	-5,54	1,33	1,54
		MgSO ₄ 12,4				Na ₂ SO ₄ 173

Man sieht, dass tatsächlich für die meisten Analysen der obige Satz von Salzen anwendbar ist. Lediglich für das schwach mineralisierte Wasser aus dem Sauwald und für das belastete Wasser aus dem Tullnerfeld wurde je eines der Salze geändert, um lauter positive Werte für die Einwaagen zu erhalten. Das Auffinden von Lösungen stellte mit der eben besprochenen

Methode kein Problem dar. Oft wurden sogar mehrere Kombinationen von sieben Salzen gefunden, die ebenfalls zielführend wären. Die Lösungen für die achte Unbekannte (HCO_3^-) nehmen in Tab. 14 Werte zwischen - 5 und 5 mg an. Nur in einem Fall ist der Wert sehr nahe 0. Das ist ein Zeichen, dass die Ionenbilanzen der Analysen nicht genau aufgehen. Letzteres ist jedoch eher auf Analysenfehler zurückzuführen, als auf die Anwesenheit anderer Ionen in den Wasserproben. Für die Herstellung der Proben müssen die Werte natürlich auf die tatsächlich verwendeten Verbindungen ($\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 , MgO , etc.) umgerechnet werden.

Das Verfahren zur Berechnung der Einwaagen wurde für die Probe A der 16. Serie angewendet. Die Probe enthielt je 10,0 mg/l Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- und 83,1 mg/l HCO_3^- . Das für die Berechnungen verwendete Excel[®]-Arbeitsblatt findet sich bei der Herstellungsbeschreibung der Probe A16A im Anhang 1.

Tab. 15 und Tab. 16 sind eine Zusammenstellung aller verwendeten Salze und Standardlösungen. Die zugehörigen Einwaagewerte beziehen sich immer auf 1 l fertige Probe, wodurch der Vergleich erleichtert werden soll.

Die Sollwerte der Kontrollproben zum Parameterblock 1 sind in Tab. 17 zusammengestellt. Bei den aufgestockten Realproben können nur Sollwerte zu den Differenzen der Konzentrationen der beiden zusammengehörigen Proben angegeben werden. Zur Orientierung über die Konzentrationsniveaus in diesen Proben wurden die bei den Kontrollmessungen gefundenen Werte *kursiv* in die Tabelle eingetragen.

Tab. 15: Einwaagen zur Herstellung der Kontrollproben. Angaben bei Feststoffen in mg, bei Standardlösungen in µl, bezogen auf 1 l fertige Probe

Probe/Serie:	A1A	A1B	A2A	A2B	A3A	A3B	A4A	A4B	A5A	A5B	A6A	A6B	A7A	A7B	A8A	A8B	A9A	A9B
Substanz/Standard	CRM	CRM	Aufst.	Aufst.					Aufst.	Aufst.					Aufst.	Aufst.		
CaCO ₃ p.a.																		
Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O s.p.				31,02	51,69	21,10	62,00	124,00	62,00		15,50	31,63		76,45			3,11	3,48
MgSO ₄ ·7H ₂ O p.a.													35,91		15,28		23,31	27,38
MgO p.a. (98%)																		
NaCl s.p.																		
KNO ₃ s.p.													33,34			5,43		
NH ₄ H ₂ PO ₄ s.p.																		
(NH ₄) ₂ SO ₄ s.p.															0,128	0,092	0,403	0,330
CaCl ₂ ·4H ₂ O s.p.				25,83	64,56	27,41	77,51	155,01	77,51		41,06	108,62	18,26	45,65	20,57		41,51	55,39
Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O s.p.																		
CaSO ₄ ·2H ₂ O p.a.																		
KCl s.p.				4,21														
K ₂ SO ₄ s.p.														25,36				
Na ₂ SO ₄ s.p.				14,80	36,96	6,18	59,21	118,41		14,80	18,27	10,40						
NaHCO ₃ p.a.							109,49	54,75		36,50	31,32	103,98	107,44	112,99		24,47	15,72	33,59
KHCO ₃ p.a.					24,62	9,14	51,17	25,59		17,90	33,23	19,73					9,48	8,19
Kaliumhydrogenphthalat U.					4,27	2,14	0,85	2,14										
Harnstoff p.a.										8,00							12,01	6,50
NO ₂ -Standardlösung				100,0			200,0	100,0		100,0				20,0			40,0	70,0
NH ₄ -Standardlösung																		
PO ₄ -Standardlösung					100,0	50,0	20,0	50,0		50,0	85,0	170,0					60,0	70,0
B-Standardlösung												500,0	700,0		220,0		300,0	240,0

Tab. 16: Einwaagen zur Herstellung der Kontrollproben. Angaben bei Feststoffen in mg, bei Standardlösungen in µl, bezogen auf 1 l fertige Probe

Probe/Serie:	A10A	A10B	A11A	A11B	A12A	A12B	A13A	A13B	A14A	A14B	A15A	A15B	A16A	A16B	A17A	A17B	A18A	A18B
Substanz/Standard			Aufst.	Aufst.					Aufst.	Aufst.					Aufst.	Aufst.		
CaCO ₃ p.a.	153,01						154,24					50,05	10,86		50,09		50,86	55,33
Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O s.p.	24,24						21,43	22,21		4,45	10,17	4,39	20,68					19,83
MgSO ₄ ·7H ₂ O p.a.	101,55	24,27		114,79	40,69	70,56	154,00	63,94		13,18	64,77	46,78	25,66	72,51	36,05		100,25	138,33
MgO p.a. (98%)													9,33					
NaCl s.p.	4,32						18,09	3,07								18,14	7,99	10,09
KNO ₃ s.p.		3,18	7,29		8,28			4,16								16,22	2,99	4,07
NH ₄ H ₂ PO ₄ s.p.		0,073	0,293	0,098	0,146	0,096					0,205		0,221	0,111			0,086	0,172
(NH ₄) ₂ SO ₄ s.p.	0,048																	
CaCl ₂ ·4H ₂ O s.p.				82,05	45,64	92,40		74,98	27,00		80,39	6,06	25,82	9,90				
Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O s.p.		23,77			37,93	35,97			24,70		49,53			6,35				33,63
CaSO ₄ ·2H ₂ O p.a.								63,15			10,09			101,07			44,82	45,20
KCl s.p.							2,04											
K ₂ SO ₄ s.p.		11,32			6,64	14,58				2,57								
Na ₂ SO ₄ s.p.										3,04		2,32						
NaHCO ₃ p.a.		73,27	41,33		65,52	54,17		89,99	10,81		120,83	24,74	36,54	40,22			7,16	10,07
KHCO ₃ p.a.								30,32			17,86	6,02	25,61	6,75				
Kaliumhydrogenphthalat U.		3,24	2,36	3,48	5,61	2,76					2,43	2,20		4,73			1,45	1,66
Harnstoff p.a.																		
NO ₂ -Standardlösung					15,0	8,0			14,0		12,0	12,0	20,0	22,0	12,0	26,0	27,0	
NH ₄ -Standardlösung							64,0	17,0	22,0	46,0		62,0			16,0	42,0		
PO ₄ -Standardlösung	120,0						14,0	44,0	48,0	106,0		34,0			102,0	50,0		
B-Standardlösung					116,0	420,0	50,0	18,0	170,0	28,0	22,0	64,0	100,0	400,0	26,0	54,0	220,0	120,0

Tab. 17: Kontrollproben zum Parameterblock 1

	eL	HCO ₃ ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	B	DOC
	µS/cm	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
A1A	256,4	56,3	19,29	5,33	20,37	3,10	0,00	0,000	0,000	33,71	21,01	0,000	0,000	0,00
A1B	249,5	54,9	18,77	5,19	19,82	3,02	0,00	0,000	0,000	32,81	20,45	0,000	0,000	0,00
A2A*	386	~220	60,3	11,7	6,8	1,4	5,7	0,00		2,78	19,4			
A2B*	474	~220	66,0	14,5	11,8	3,7	21,3	0,10		14,4	29,5			
	-	0,0	5,66	2,94	4,94	2,21	15,0	0,10		12,0	10,0			
A3A	224,3	15,0	14,1	4,90	12,0	10,5	25,0	0,000	0,000	25,0	25,0	0,100	0,000	2,01
A3B	80,1	5,6	6,00	2,00	2,00	4,00	10,2	0,000	0,000	10,6	4,18	0,050	0,000	1,01
A4A	420,4	110,7	17,0	5,88	49,2	20,2	30,0	0,200	0,000	30,0	40,0	0,020	0,000	0,40
A4B	572,4	55,4	33,9	11,8	53,4	10,4	60,0	0,100	0,000	60,1	80,1	0,050	0,000	1,01
A5A*	404	137,1	51,2	12,5	4,54	0,73	33,2	0,006		31,2	12,5			0,03
A5B*	328	175,0	35,0	6,97	19,0	7,43	5,13	0,101		1,95	23,2			1,63
	-	37,4	-17,0	-5,88	14,9	7,01	-30,0	0,098		-30,0	10,0	0,05		1,60
A6A	172,3	43,0	8,99	1,47	14,5	13,0	7,50	0,000	0,000	15,9	12,4	0,085	0,000	0,00
A6B	321,0	87,5	23,8	3,00	31,8	7,97	15,3	0,000	0,000	42,1	7,03	0,170	0,500	0,00
A7A	218,7	78,0	4,00	3,54	29,4	12,9	20,5	0,000	0,000	7,07	14,0	0,000	0,700	0,00
A7B	288,1	82,1	10,00	7,25	30,9	11,4	37,0	0,020	0,000	17,7	14,0	0,000	0,000	0,00
A8A*	255	37,4	20,3	8,38	14,4	0,95	1,04		0,034	15,4	61,1			
A8B*	250	55,0	15,7	6,99	21,2	2,98	4,36		0,024	7,46	55,4			
	-	17,8	-4,50	-1,51	6,70	2,10	3,33		-0,011	-8,04	-5,98			
A9A	112,6	17,2	9,09	2,59	4,32	3,73	1,50	0,040	0,110	16,1	9,38	0,060	0,300	2,40
A9B	152,5	29,4	12,1	3,03	9,23	3,23	1,68	0,070	0,090	21,5	10,9	0,070	0,240	1,30
A10A	394,1	186,6	61,3	12,3	1,70	0,05	11,7	0,000	0,013	2,62	39,6	0,120	0,000	0,00
A10B	150,9	53,2	4,03	2,39	20,1	6,93	14,4	0,000	0,011	0,00	15,7	0,060	0,000	1,52
A11A*	333	178,6	40,3	7,9	15,5	4,29	8,95		0,048	2,1	14,2	0,276		1,26
A11B*	471	149,1	58,4	19,1	4,4	1,56	4,35		0,015	33,2	58,7	0,124		1,76
	-	30,0	-18,0	-11,3	11,3	2,60	4,47		0,031	-31,8	-44,7	0,161		-0,53
A12A	232,3	47,6	16,4	4,01	17,9	7,26	25,0	0,015	0,023	17,7	19,5	0,121	0,116	2,64
A12B	305,6	39,3	26,3	6,96	14,8	7,07	18,9	0,008	0,015	35,8	35,5	0,079	0,420	1,30
A13A	465,9	188,1	61,8	17,2	7,12	1,08	10,4	0,000	0,064	12,07	60,0	0,014	0,050	0,00
A13B	399,1	83,8	31,1	8,41	25,8	13,5	13,3	0,000	0,017	30,94	60,2	0,044	0,018	0,00
A14A*	681	202,1	97,6	18,2	12,8	2,6	31,5	0,015	0,021	43,0	96,8	0,048	0,222	
A14B*	636	194,2	86,9	19,8	11,0	3,7	20,6	0,001	0,043	32,3	105,8	0,103	0,080	
	-	7,9	10,1	-1,7	2,0	-1,2	10,8	0,014	-0,024	10,4	-8,6	-0,057	0,142	0,00
A15A	382,5	98,6	28,4	7,35	33,1	7,44	30,9	0,012	0,032	31,1	30,9	0,170	0,022	1,14
A15B	189,1	82,7	21,4	5,03	7,53	2,78	2,12	0,012	0,062	2,47	19,8	0,034	0,064	1,04
A16A	206,1	83,1	10,00	10,00	10,01	10,00	10,00	0,020	0,035	10,00	10,00	0,183	0,100	0,00
A16B	278,0	33,3	26,8	7,15	11,02	3,54	3,33	0,022	0,017	3,84	84,7	0,091	0,400	2,23
A17A*	500	173,8	72,4	13,4	5,2	1,57	13,3	0,013	0,019	19,3	71,4	0,103	0,057	0,18
A17B*	449	114,9	53,2	10,3	12,3	7,77	22,9	0,026	0,045	30,6	56,4	0,052	0,090	0,15
	-	61,1	20,1	3,55	-7,14	-6,25	-9,95	-0,014	-0,026	-11,06	14,0	0,052	-0,028	0,00
A18A	276,3	67,2	30,8	9,89	5,12	1,43	1,83	0,027	0,013	4,85	64,1	0,071	0,220	0,68
A18B	371,7	74,8	38,4	15,5	6,73	1,89	29,8	0,000	0,027	6,12	79,1	0,142	0,120	0,78

2.3.4 Die Dokumentation der Kontrollprobenherstellung

Der lückenlosen Dokumentation der Probenherstellung kommt eine zentrale Bedeutung zu. Durch sie werden letztlich die Sollwerte formal abgesichert. Die Dokumentation soll die Herstellung bis ins letzte Detail nachvollziehbar machen. Neben schriftlichen Aufzeichnungen umfasste sie auch immer einen Satz von Rückhalteproben und über einen kürzeren Zeitraum die verwendeten Geräte und Materialien.

Die Sollwerte wurden schon in der Planungsphase auf einem Excel[®]-Arbeitsblatt berechnet. Auf dem Arbeitsblatt werden auch die Verunreinigungen der Substanzen, wie sie auf den Garantiescheinen angegeben werden, erfasst. Ihr Beitrag zu den resultierenden Konzentrationen wird getrennt ausgewiesen. Diese Werte sind, solange die Garantien vom Hersteller eingehalten werden als Maximalwerte zu verstehen. Im Vergleich zu den gewollt eingebrachten Konzentrationen waren die Beiträge praktisch immer vernachlässigbar gering. Weiters werden auf dem Arbeitsblatt Ionenprodukte von möglichen schwerlöslichen Verbindungen berechnet und den entsprechenden Löslichkeitsprodukten gegenübergestellt. Schließlich wird zur Kontrolle die Ionenbilanz aus den Sollwerten erstellt und theoretische Werte für die elektrische Leitfähigkeit berechnet. Auf dem Arbeitsblatt findet sich praktisch die ganze Liste von Substanzen, die im Lauf des Kontrollprobensystems jemals verwendet wurden. Die Liste lässt sich jedoch problemlos um neue Substanzen erweitern. Weiters wird berücksichtigt, dass in der Regel zuerst Konzentrate hergestellt wurden. Es werden die Einwaagewerte eingetragen sowie die Volumina der Messkolben und Pipetten, also die zur Verdünnung verwendeten Geräte. Da es nicht sinnvoll war, die bei der Planung gewählten Einwaagen exakt zu realisieren, wurde nach der Herstellung ein zweites Arbeitsblatt mit den tatsächlichen Einwaagewerten erstellt und als solches gekennzeichnet. Dieses Blatt enthielt dann die Sollwerte, wie sie an das Ministerium versendet und bei der Auswertung verwendet wurden. Beispiele finden sich bei den Herstellungsbeschreibungen im Anhang 1.

Alle Messkolben wurden vor Ihrer ersten Verwendung zur Kontrollprobenherstellung gereinigt, getrocknet, tariert und eindeutig gekennzeichnet, also mit Namen versehen. Wurden derartige Kolben später wieder verwendet, so wurde immer vermerkt, welche Lösung sich zuvor darin befunden hat. Da der Inhalt schon genau bekannt war, konnte die Reinigung auf mehrmaliges Spülen mit Milli-Q-Wasser reduziert werden.

Von allen verwendeten Substanzen, einschließlich des Milli-Q-Wassers wurden Proben zurückgestellt. Dazu wurden die Lösungen (z. Bsp. die Konzentrate) über einen bestimmten

Zeitraum - mindestens bis zum Abschluss jeder Serie - in ihren Gefäßen belassen. Wo dies nicht möglich war, wurden Teilproben genommen und eingelagert.

Eine ähnliche Vorgangsweise wurde gewählt, um die Reinheit der verwendeten Gebinde und Kolben zu dokumentieren. Die zur Abfüllung der Kontrollproben verwendeten Fläschchen wurden immer zuerst konditioniert. Prinzipiell wurden nur fabrikneue originalverpackte Fläschchen eingesetzt. Sie wurden mit Milli-Q-Wasser bzw. für die Proben zum Parameterblock 2 mit 1:100 HNO₃ gefüllt und mehrere Tage lang gelagert. Von diesem „Spülwasser“ wurden Rückhalteproben genommen. Um den Aufwand in Grenzen zu halten, waren dies Durchschnittsproben aus bis zu zehn Fläschchen. Danach wurden die Gebinde noch mehrmals mit Milli-Q-Wasser gespült und kurz getrocknet. Für die Kolben zur endgültigen Verdünnung wurde die gleiche Vorgangsweise gewählt.

Sämtliche kritische Arbeitsschritte bei der Probenherstellung wurden von zwei Personen durchgeführt. Die zweite Person bestätigte alle abgelesenen (nicht ausgedruckten) Werte im Laborjournal per Unterschrift. Dies betraf insbesondere alle Wägewerte, Temperaturangaben sowie Leitfähigkeitswerte.

Alle Verdünnungsschritte wurden zusätzlich durch Wägung kontrolliert. Von jeder Pipettierung und von jedem fertig aufgefüllten Kolben wurden die Wägewerte protokolliert.

Die fertigen Kontrollproben wurden immer aus drei Fläschchen einer Abfüllung am IFA vollständig analysiert. Zusätzlich wurden einige ungeöffnete Fläschchen als Rückstellproben gekühlt eingelagert, wobei wiederum ein Teil im Tiefkühlager bei -18°C gelagert wurde.

2.4 Sollwerte

2.4.1 Sollwerte durch Einwaage von Salzen

Die Sollwerte, welche für die Proben angegeben wurden, waren immer aus den Einwaagen der zur Herstellung verwendeten Salze und den Volumina der eingesetzten Standards ermittelt worden. Bei jenen Proben, welche durch Aufstockung natürlicher Wässer hergestellt worden waren, wurde nur für die Aufstockung ein Sollwert angegeben und die Wiederfindung dieser Aufstockung ausgewertet.

2.4.2 Unsicherheit der Sollwerte

Sollwerte sind fehlerbehaftet, also mit einer gewissen Unsicherheit behaftet. In diesem Kapitel soll gezeigt werden, wie diese Unsicherheit der Sollwerte abgeschätzt werden kann. Bei dieser Abschätzung versucht man die Beiträge aller Arbeitsschritte und Einflussgrößen zur Gesamtunsicherheit größenmäßig zu erfassen. Zweckmäßigerweise ermittelt man dazu immer die einfachen Standardabweichungen für jeden konzentrationsbestimmenden Herstellungsschritt. Die Gesamtunsicherheit erhält man dann rechnerisch nach den Regeln des Fehlerfortpflanzungsgesetzes aus den Einzelbeiträgen. Weiters lässt sich ermitteln, welche Herstellungsschritte den größten Einfluss haben [29].

Einflussgrößen auf die Gesamtunsicherheit

Zuerst sollen die für die Herstellung der Kontrollproben relevanten Einflussgrößen auf die Unsicherheit der Sollwerte aufgezeigt werden.

- Messkolben: Die Unsicherheit einer in einem Messkolben durchgeführten Verdünnung setzt sich im Wesentlichen aus drei Beiträgen zusammen. Das sind die in der Spezifikation angegebene Toleranz, die experimentell ermittelte Präzision, mit der man den Kolben auffüllen kann und eine mögliche Dichteänderung der Flüssigkeit durch Temperaturschwankungen. Um aus der Toleranz die Standardabweichung zu berechnen, dividiert man diese durch $\sqrt{3}$. Dabei geht man von der Annahme aus, dass der Angabe für die Toleranz eine Rechteck-Verteilung zu Grunde liegt. Zur Ermittlung der Präzision beim Auffüllen wurden die Kolben zehnmals mit Wasser gefüllt und gewogen und die Standardabweichung der zehn Wägewerte berechnet. Für die Berücksichtigung der

Dichteänderung durch Temperaturschwankung geht man von einer mittleren relativen Dichteänderung des Wassers von $2,1 \cdot 10^{-4}$ im Bereich von 20 °C, sowie einer Temperatur bei der Herstellung von (20 ± 5) °C (Vertrauensbereichsangabe für $p=0,95$; $t(P=95 \%, \infty) = 1,96$) aus. Die relative Standardabweichung beträgt dann $5 \cdot 2,1 \cdot 10^{-4} / 1,96$; das sind etwa 0,05 %. In Tab. 18 sind die Werte für jene Messkolben, welche bei der Probenherstellung verwendet werden, zusammengefasst. Die Unsicherheiten werden der Übersichtlichkeit halber immer als relative Standardabweichungen (RSD) angegeben. Die drei Beiträge bewegen sich in der gleichen Größenordnung.

Tab. 18 Beiträge der Messkolben zur Unsicherheit der Sollwerte

Kolben (ml)	Spezifikation (ml)	RSD aus Spezifikation	RSD experimentell	RSD über Temperatur	RSD gesamt
100	$\pm 0,1$	0,058%	0,041%	0,032%	0,078%
250	$\pm 0,15$	0,035%	0,024%	0,032%	0,053%
500	$\pm 0,25$	0,029%	0,024%	0,032%	0,049%
10000	± 2	0,012%	0,046%	0,032%	0,057%

- Vollpipetten: Die Unsicherheit des mit einer Vollpipette zugegebenen Volumens setzt sich im Wesentlichen aus den gleichen drei Beiträgen zusammen, wie oben bei den Messkolben erläutert. Das sind die in der Spezifikation angegebene Toleranz, die experimentell ermittelte Präzision, mit der man pipettieren kann und eine mögliche Dichteänderung der Flüssigkeiten durch Temperaturschwankungen. In Tab. 19 sind die Werte für jene Vollpipetten, welche bei der Probenherstellung verwendet werden, zusammengefasst.

Tab. 19: Beiträge der Vollpipetten zur Unsicherheit der Sollwerte

Pipette (ml)	Spezifikation (ml)	RSD aus Spezifikation	RSD experimentell	RSD über Temperatur	RSD gesamt
5	$\pm 0,023$	0,27%	0,17%	0,032%	0,32%
10	$\pm 0,03$	0,17%	0,097%	0,032%	0,20%
50	$\pm 0,075$	0,09%	0,044%	0,032%	0,10%
100	$\pm 0,12$	0,07%	0,036%	0,032%	0,08%

- Kolbenhubpipetten: Die Unsicherheit des mit einer Kolbenhubpipette abgemessenen Volumens setzt sich wieder aus den gleichen drei Beiträgen zusammen, wie oben bei den Messkolben erläutert. In Tab. 20 sind die Werte für jene Vollpipetten, welche bei der Probenherstellung verwendet werden, zusammengefasst. Die Beiträge der Dichteänderung

durch Temperaturschwankungen fallen bei den Kolbenhubpipetten kaum mehr ins Gewicht. Eine Besonderheit bei den Kolbenhubpipetten ist, dass im Gegensatz zu den Glasgeräten die Einhaltung der Spezifikation bei jeder Pipettierung überprüft werden muss. Bei einer gefundenen Abweichung muss die Kolbenhubpipette unbedingt gewartet werden.

Tab. 20: Beiträge der Kolbenhubpipetten zur Unsicherheit der Sollwerte

Pipette (μ l)	Spezifikation (μ l)	RSD aus Spezifikation	RSD experimentell	RSD über Temperatur	RSD gesamt
50	$\pm 0,35$	0,40%	0,38%	0,032%	0,55%
100	$\pm 0,5$	0,29%	0,18%	0,032%	0,34%
500	± 5	0,58%	0,23%	0,032%	0,62%
1000	± 5	0,29%	0,20%	0,032%	0,35%

- Einwaage: Die Analysenwaage, auf der die Substanzen für die Kontrollproben eingewogen wurden, zeigt auf 0,01 mg genau an. Laut Spezifikation beträgt die Standardabweichung der angezeigten Wägewerte 0,02 mg. Hinzu kommt noch die Standardabweichung des Kalibriergewichts von 0,02 mg. Die Mindesteinwaage betrug etwa 100 mg Substanz. Weiters geht man von der Schätzung aus, dass der Verlust beim Überführen in den Messkolben kleiner 0,5 mg ist. Damit ergeben sich die in Tab. 21 aufgelisteten Beiträge.

Tab. 21: Beiträge zur Unsicherheit der Sollwerte durch den Wägevorgang

Einwaage (mg)	RSD Waage	RSD Kali- briergewicht	RSD Überführung	RSD gesamt
100	0,020%	0,020%	0,29%	0,29%
1000	0,002%	0,002%	0,029%	0,029%

- Gehalt der Substanzen und Standards: Zur Ermittlung der Unsicherheiten des Gehaltes der zur Herstellung der Kontrollproben verwendeten Substanzen (meist Salze) und flüssigen Standards stützt man sich zweckmäßigerweise auf die Angaben des Herstellers. Dazu wurden alle relevanten Garantiescheine und Analysenzertifikate (Chargenwerte) angefordert. Die Werte sind in Tab. 22 für die Substanzen zusammengestellt. Bei allen Substanzen fand sich bei den Chargenwerten eine Angabe zu den, in der Regel titrimetrisch ermittelten, Gehalten. Zu den Unsicherheiten der Gehalte fanden sich manchmal entsprechende Angaben in den Garantiescheinen, wie z. Bsp. „Gehalt min. 99 %“ oder „Gehalt 99,5 - 100,5 %“. War dies nicht der Fall, so wurden behelfsmäßig alle

Angaben über maximale Verunreinigungen aufsummiert und daraus die Unsicherheit der Gehaltsangabe abgeleitet. Diese Maximalwerte der Spezifikationen entsprechen den Toleranzen bei den oben beschriebenen Geräten. Die Umrechnung in Standardabweichungen erfolgte durch Division durch $\sqrt{3}$.

Tab. 22: Beiträge der eingesetzten Substanzen zur Unsicherheit der Sollwerte

Substanz	Spezifikation Gehalt	Spezifikation max. Abw.	Unsicherheit als RSD
CaCO ₃ p.a.	99,8%	0,5%	0,29%
CaSO ₄ ·2H ₂ O p.a.	100,3%	1,0%	0,58%
CaCl ₂ ·2H ₂ O p.a.	100,5%	0,5%	0,29%
Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O s.p.	98,9%	2,0%	1,15%
MgSO ₄ ·7H ₂ O p.a.	101,0%	0,5%	0,29%
Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O s.p.	100,1%	0,5%	0,29%
NaHCO ₃ p.a.	100,3%	0,5%	0,29%
Na ₂ SO ₄ s.p.	100,0%	1,0%	0,58%
NaCl s.p.	99,5%	0,5%	0,29%
KHCO ₃ p.a.	100,2%	0,5%	0,29%
K ₂ SO ₄ s.p.	100,0%	1,0%	0,58%
KCl s.p.	100,0%	0,5%	0,29%
KNO ₃ s.p.	100,0%	1,0%	0,58%
Kaliumhydrogenphthalat U.	100,0%	0,5%	0,29%
(NH ₄) ₂ SO ₄ s.p.	99,7%	0,5%	0,29%
Harnstoff p.a.	99,8%	0,5%	0,29%

Für die zur Herstellung der Kontrollproben eingesetzten flüssigen Standards finden sich die benötigten Angaben in den Analysenzertifikaten. Sie sind in Tab. 23 zusammengestellt.

Tab. 23: Beiträge der eingesetzten flüssigen Standards zur Unsicherheit der Sollwerte

Standard	Spezifikation Konz. (mg/l)	Spezifikation max. Abw. (mg/l)	Unsicherheit als RSD
NO ₂ , NH ₄ , PO ₄	1000	2	0,12%
B	999	2	0,12%
As, Cd, Cr, Fe, Mn	1000	2	0,12%
Hg	1002	2	0,12%
Pb	1000	10	0,58%

- Verunreinigungen der Substanzen und Standards: In den Garantiescheinen und Spezifikationen der eingesetzten Substanzen finden sich reichlich Angaben über maximale

Verunreinigungen. Diese wurden in den zur Planung der Kontrollproben verwendeten Arbeitsblättern berücksichtigt. Dazu wurden zusätzlich zu den Sollwerten immer jene Beiträge berechnet, die sich durch die in den Garantiescheinen angegebenen Maximalwerte für Verunreinigungen ergeben. Siehe dazu auch 2.3.4. So wurde zum Beispiel der Sollwert für Natrium aus den Einwaagen von NaCl, Na₂SO₄, NaHCO₃ und dem NO₂-Standard (NaNO₂ in Wasser) berechnet, der Maximalwert für Natrium aus den Verunreinigungen aus den Einwaagewerten aller anderen Substanzen. Beispiele des dazu verwendete Excel[®]-Arbeitsblatts finden sich im Anhang. Diese Beiträge wären strenggenommen für alle hergestellten Kontrollproben einzeln zu erfassen, da sie individuell von den bei der Herstellung eingesetzten Substanzen und deren Einwaagen abhängen. Im Sinne des Konzepts zur Ermittlung der Ergebnisunsicherheit ist es jedoch günstiger, Werte zu erhalten, die allgemein für die Herstellung der Kontrollproben gültig sind. Dazu wurden für jeden Parameter der größte relative Anteil der Maximalwerte für die Verunreinigungen an den Sollwerten aus den Excel[®]-Arbeitsblättern zur Herstellung aller 22 synthetischen Proben ausgewählt. Sollwerte unter und nahe an den Mindestbestimmungsgrenzen wurden ausgeschlossen. Einige Garantiewerte für die maximalen Verunreinigungen mussten analytisch überprüft werden, da ihr Anteil bezogen auf die Sollwerte unverhältnismäßig groß war. Dies betraf Na in CaCO₃ und o-PO₄ in NaHCO₃ und KHCO₃. Die Resultate lagen in diesen Fällen etwa um den Faktor 10 unter den Garantiewerten. Diese Werte wurden entsprechend korrigiert. Bei den Proben zum Parameterblock 2 wurde analog vorgegangen. Hier werden die garantierten maximalen Verunreinigungen hauptsächlich von der zur Stabilisierung zugesetzten Salpetersäure (1 %) bestimmt. Die zur Simulation der Matrix zugesetzten Salze gingen bei der Berechnung weniger stark ein. Die Verunreinigungen aus den Reinelement-Standards können auf Grund ihrer hohen spektralen Reinheit (99,99 % bis 99,999 %) vernachlässigt werden. Die Werte sind für fast alle beobachteten Parameter in Tab. 24 zusammengefasst. Die Umrechnung in Standardabweichungen erfolgte wieder durch Division durch $\sqrt{3}$.

Tab. 24: Beiträge zur Unsicherheit der Sollwerte aus Verunreinigungen der Substanzen

Parameter	Max. Anteil aus Verunreinigungen	Unsicherheit als RSD
Ca ²⁺	0,14%	0,08%
Mg ²⁺	0,62%	0,36%
Na ⁺	1,10%	0,63%
K ⁺	0,77%	0,44%
NO ₃ ⁻	0,36%	0,21%
Cl ⁻	0,31%	0,18%
SO ₄ ²⁻	0,13%	0,08%
PO ₄ ³⁻	0,80%	0,46%
As	1,13%	0,65%
Pb	0,54%	0,31%
Cd	3,23%	1,86%
Cr	1,20%	0,69%
Fe	0,57%	0,33%
Mn	0,44%	0,25%
Hg	4,73%	2,73%

Messbare Abweichungen vom Sollwert, welche sich auf eine Spurenverunreinigung einer Substanz (CaSO₄·2H₂O) zurückführen ließen, traten nur beim Parameter Nitrit auf. Hier zeigte sich zudem, dass der zugehörige Garantiewert nicht eingehalten wurde. Das Problem wird in 3.1.1 beschrieben.

- Sonstige Beiträge: Weitere denkbare Beiträge zur Ergebnisunsicherheit wären Kontamination, Verschleppungen, Adsorption, Ionenaustausch-Effekte an den Glasoberflächen und Aufkonzentrierung der Proben durch Verdunstung. Die Liste der möglichen Einflüsse ließe sich beinahe beliebig erweitern. Wesentlich ist, dass durch entsprechende Sorgfalt bei der Herstellung der Proben derartige Beiträge nach Möglichkeit vernachlässigbar klein gehalten werden. Weiters soll durch entsprechende Rückhalteproben die Abwesenheit unerwünschter Effekte belegbar gemacht werden. Mögliche Veränderungen der Probe mit der Zeit oder bei ungeeigneter Lagerung wurden an dieser Stelle bewusst vernachlässigt. Die Unsicherheiten der Sollwerte beziehen sich auf die frisch hergestellte Probe. Auf die Stabilität der Proben wird in 3.1.1 näher eingegangen werden.

Allgemeine Berechnung der Gesamtunsicherheit der Sollwerte

Die Berechnung der Gesamtunsicherheit aus den einzelnen Beiträgen erfolgt nach den Regeln des Fehlerfortpflanzungsgesetzes. Dazu betrachtet man zuerst die Formel, nach welcher der Sollwert x_{soll} (in mg/l) berechnet wird. Diese lautet zum Beispiel für jene Parameter, die durch Verdünnen von flüssigen Standards in die Kontrollproben eingebracht werden:

$$x_{\text{soll}} = \frac{V_{\text{Std}} * x_{\text{Std}} * V_{\text{Pip}}}{V_{\text{Konz}} * V_{\text{Verd}}}$$

Die Formel gilt konkret für B, NO_2^- , NH_4^+ , o-PO_4^{3-} , Pb, Cr, Fe und Mn. V_{Std} ist das einpipettierte Volumen des flüssigen Standards. V_{Konz} ist das Volumen des Messkolbens, in dem das Konzentrat hergestellt wird. Die Verdünnung zur Probe erfolgt im Kolben mit dem Volumen V_{Verd} durch Einpipettieren des Volumens V_{Pip} . Für eine zweistufige Verdünnung, wie sie oft für Hg, Cd, Cr und As angewendet wurde, erweitert sich die Formel noch um die Vorverdünnung in dem Kolben mit dem Volumen V_{Vorv} , aus dem das Volumen V_{Vorv} in den Konzentratkolben pipettiert wurde:

$$x_{\text{soll}} = \frac{V_{\text{Std}} * x_{\text{Std}} * V_{\text{Vorv}} * V_{\text{Pip}}}{V_{\text{Vorv}} * V_{\text{Konz}} * V_{\text{Verd}}}$$

Für einen Sollwert, der aus der Einwaage m_{Sub} *einer* Substanz mit dem Gehalt a_{Sub} in *einen* Konzentratkolben berechnet wird, lautet die Formel:

$$x_{\text{soll}} = \frac{m_{\text{Sub}} * a_{\text{Sub}} * V_{\text{Pip}}}{V_{\text{Konz}} * V_{\text{Verd}}}$$

Die Berechnung der Sollwerte erfolgt in diesen drei Fällen nur durch Multiplikation und Division. In diesem Fall kann man die relative Gesamtunsicherheit ru_c durch Addition der Quadrate der relativen Beiträge ru_j , also in unserem Fall der RSDs, berechnen:

$$ru_c = \sqrt{\sum ru_j^2}$$

Diese relative Gesamtunsicherheit entspricht wieder einer relativen Standardabweichung. Um zu einer Angabe zu gelangen, welche dem statistischen 95%-Niveau entspricht, erweitert man noch um den Faktor 2. Man bezeichnet sie dann als erweiterte relative Unsicherheit RU. Um zu einer allgemeinen Abschätzung der Unsicherheit der Sollwerte für die Kontrollproben zu gelangen, wurde von folgenden Annahmen ausgegangen:

- Verdünnung zur Probe in 10-l-Messkolben: $V_{\text{verd}} = 10 \text{ l}$
- Verdünnung zur Probe mit 100-ml-Vollpipetten: $V_{\text{pip}} = 100 \text{ ml}$
- Konzentrate in 500-ml-Messkolben bei Proben zum Parameterblock 1
- Konzentrate in 250-ml-Messkolben bei Proben zum Parameterblock 2
- Vorverdünnung bei Hg und Cd: 100-ml-Messkolben, daraus 10 ml pipettiert
- Jedes Ion wurde durch Einwaage von nur einem Salz eingebracht
- Sollwerte knapp unter bzw. an den Mindestbestimmungsgrenze wurden ausgeschlossen

Die Ergebnisse sind in Tab. 25 aufgelistet.

Tab. 25: Allgemeine Abschätzung der Unsicherheiten der Sollwerte

Parameter	Relative Gesamt- unsicherheit ru_c	Erweiterte relative Gesamtunsicherheit RU	Sollwerte min. ... max	Einheit
Ca^{2+}	0,7%	1,3%	4,0 ... 62	mg/l
Mg^{2+}	0,6%	1,1%	1,5 ... 17	mg/l
Na^+	0,9%	1,8%	2,0 ... 53	mg/l
K^+	0,8%	1,6%	1,4 ... 20	mg/l
NO_3^-	0,7%	1,4%	1,5 ... 60	mg/l
Cl^-	0,5%	0,9%	2,5 ... 60	mg/l
SO_4^{2-}	0,7%	1,3%	4,2 ... 85	mg/l
PO_4^{3-}	0,8%	1,6%	0,014 ... 0,18	mg/l
HCO_3^-	0,4%	0,8%	5,6 ... 188	mg/l
NO_2^-	0,6%	1,2%	0,008 ... 0,20	mg/l
NH_4^+	0,6%	1,2%	0,011 ... 0,11	mg/l
<i>B</i>	0,6%	1,2%	0,018 ... 0,70	mg/l
<i>DOC</i>	0,4%	0,8%	0,40 ... 2,6	mg/l
As	0,9%	1,8%	1,4 ... 27	$\mu\text{g/l}$
Pb	0,9%	1,8%	3,2 ... 30	$\mu\text{g/l}$
Cd	2,0%	4,0%	0,6 ... 4,7	$\mu\text{g/l}$
Cr	0,9%	1,9%	1,2 ... 33	$\mu\text{g/l}$
Fe	0,7%	1,4%	17 ... 370	$\mu\text{g/l}$
Mn	0,7%	1,3%	12 ... 120	$\mu\text{g/l}$
Hg	2,8%	5,6%	0,6 ... 1,8	$\mu\text{g/l}$
Verdünnung 1	0,12%	0,23%		
Verdünnung 2	0,24%	0,49%		

Die Beiträge zur Gesamtunsicherheit aus den Verdünnungsschritten sind mit 0,12 % (einstufig) und 0,24 % (zweistufig) vergleichsweise gering. Die wesentlichen Beiträge zur Gesamtunsicherheit rühren von der Verwendung von Kolbenhubpipetten (etwa 0,6 %) sowie aus den Unsicherheiten der Gehaltsangaben der Substanzen. Wichtig für die Interpretation der Werte ist, dass diese Beiträge unabhängig von den tatsächlichen Konzentrationen sind. Bei den Parametern Mg, Na, As, Cd und Hg stammt der größte Beitrag zur Gesamtunsicherheit aus den möglichen Verunreinigungen. Für diese Parameter sind die ermittelten Unsicherheiten streng genommen nur für den unteren Konzentrationsbereich relevant. Für höhere Konzentrationen nähern sie sich an Unsicherheiten der anderen Parameter an (< 1%). Für Cd und Hg ergaben sich relative Unsicherheiten von 2 % und 3 %. Der Grund dafür sind die niedrigen Konzentrationen dieser Elemente in den Kontrollproben im unteren µg/l-Bereich und die Spezifikation der zur Stabilisierung zugesetzten hochreinen Salpetersäure. Bei diesen beiden Elementen stammt also der größte Beitrag zur Unsicherheit aus der garantierten Reinheit der Salpetersäure. Um die Abschätzung nicht zu sehr zu verzerren wurde bei diesen beiden Elementen das untere Ende des Konzentrationsbereichs mit 0,6 µg/l festgelegt. Für die fünf *kursiv* eingetragenen Parameter waren keine Garantiewerte zu den möglichen Verunreinigungen vorhanden.

Berechnung der Gesamtunsicherheit der Sollwerte für die Kontrollproben A18A und M18A

Bei den Ionen in Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- und NO_3^- ergaben sich in Wirklichkeit die Sollwerte aus den Einwaagen mehrere Salze. Zum Beispiel $x(\text{Ca}^{2+})$ aus der Einwaage von CaCO_3 , CaSO_4 und $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Die zugehörige Formel zur Berechnung würde dann lauten:

$$x_{\text{soll}} = \frac{(m_{\text{CaCO}_3} * a_{\text{CaCO}_3} + m_{\text{CaSO}_4} * a_{\text{CaSO}_4}) * V_{\text{Pip}}}{V_{\text{Konz}} * V_{\text{Verd}}}$$

Nun findet sich auch eine Addition in der Berechnung. Die Berechnung der Gesamtunsicherheit gestaltet sich dadurch um einiges schwieriger. Die Berechnung von u_c aus den relativen Unsicherheiten u_j nach obiger Formel ist nicht mehr zulässig. Bei additiven Komponenten muss man die absoluten Beiträge u_j als Unsicherheiten berücksichtigen:

$$u_c = \sqrt{\sum u_j^2}$$

Dabei ist es auch wesentlich, wo der eigentliche Additionsschritt stattfindet. Wenn die beiden Salze in einen Kolben eingewogen werden, wird die Unsicherheit anders berechnet werden, als wenn sie in verschiedene Kolben eingewogen werden. Nach dem Additionsschritt kann

man wieder auf die relative Unsicherheit umrechnen und wie oben weiter rechnen. Die Ergebnisse der Berechnung der Unsicherheiten der Sollwerte für die Proben A18A und M18A sind in Tab. 26 aufgelistet.

Tab. 26: Unsicherheiten der Sollwerte der Proben A18A und M18A

Parameter	Relative Gesamtunsicherheit u_c	Erweiterte relative Gesamtunsicherheit RU	Sollwert \pm U	Einheit
Ca ²⁺	0,3%	0,6%	30,8 \pm 0,20	mg/l
Mg ²⁺	0,3%	0,7%	9,89 \pm 0,07	mg/l
Na ⁺	0,6%	1,1%	5,12 \pm 0,06	mg/l
K ⁺	0,7%	1,3%	1,43 \pm 0,02	mg/l
NO ₃ ⁻	0,7%	1,4%	1,83 \pm 0,03	mg/l
Cl ⁻	0,3%	0,7%	4,85 \pm 0,03	mg/l
SO ₄ ²⁻	0,3%	0,6%	64,1 \pm 0,4	mg/l
PO ₄ ³⁻	0,5%	1,0%	0,071 \pm 0,001	mg/l
HCO ₃ ⁻	0,3%	0,7%	67,2 \pm 0,5	mg/l
NO ₂ ⁻	0,3%	0,6%	0,027 \pm 0,000	mg/l
NH ₄ ⁺	0,5%	1,0%	0,013 \pm 0,000	mg/l
B	0,2%	0,5%	0,220 \pm 0,001	mg/l
DOC	0,4%	0,7%	0,68 \pm 0,01	mg/l
As	0,9%	1,9%	1,40 \pm 0,03	μ g/l
Pb	-	-	<0,02	μ g/l
Cd	1,4%	2,9%	0,94 \pm 0,03	μ g/l
Cr	0,7%	1,4%	3,20 \pm 0,05	μ g/l
Fe	0,6%	1,3%	36,0 \pm 0,5	μ g/l
Mn	0,6%	1,3%	28,0 \pm 0,4	μ g/l
Hg	4,1%	8,3%	0,40 \pm 0,03	μ g/l

Die größten Beiträge zur Gesamtunsicherheit stammten bei der Probe A18A durchwegs aus den Unsicherheiten der Gehaltsangaben der Substanzen. Bei Na waren mögliche Verunreinigungen der anderen Substanzen der größte Beitrag, bei NH₄⁺ und PO₄³⁻ die Überführung bei der Einwaage (85,8 mg). Für die fünf *kursiv* eingetragenen Parameter waren keine Garantiewerte zu den möglichen Verunreinigungen vorhanden. Bei der Probe M18A kamen die größten Beiträge von den verwendeten Kolbenhubpipetten (Cr, Fe, Mn) oder aus den möglichen Verunreinigungen (As, Cd, Hg). Die für die Probe A18A berechneten Unsicherheiten der Sollwerte liegen etwas unter den allgemein berechneten Werten aus Tab. 25, unterscheiden sich aber nicht wesentlich. Bei den für die Probe M18A berechneten Unsicherheiten der Sollwerte bietet sich ein ähnliches Bild: Die Werte unterscheiden sich kaum. Lediglich die berechnete Unsicherheit des Sollwerts für Hg ist auf Grund des niedrigen

Konzentrationsniveaus deutlich größer als in Tab. 25. Das Problem wurde bereits oben beschrieben.

2.4.3 Berechnung des Sollwertes der elektrischen Leitfähigkeit

Abgesehen von der 1. Kontrollprobenserie, bei der das zertifizierte Referenzmaterial DWA [23] eingesetzt wurde, konnte bis zur sechsten Serie der Parameter elektrische Leitfähigkeit nicht ausgewertet werden. Der Grund dafür war, dass anfangs kein Sollwert angegeben werden konnte. Daher wurde schon relativ bald versucht, ein Modell zu finden, um die Leitfähigkeit aus den Ionenkonzentration berechnen und vorhersagen zu können. Die elektrischen Leitfähigkeiten bewegten sich bei den Kontrollproben im Bereich von 80 bis 573 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Die Anionen- bzw. Kationenkonzentrationen lagen im Bereich von 0,65 bis 5,25 mmol/l. Im Sinne der Theorie zur Leitfähigkeit von Debye und Hückel [30] handelt es sich bei den Proben um stark verdünnte Lösungen. Das Modell eignet sich jedoch vorrangig zur Beschreibung der Lösung eines Salzes. Zur Beschreibung der Leitfähigkeiten der Kontrollproben musste es erst angepasst werden. Als Grundlage für die Berechnung der Leitfähigkeit dienen die molaren elektrischen Grenzleitfähigkeiten der Ionen, welche in [19] tabelliert sind. Diese Werte sind extrapoliert und gelten streng genommen nur für unendlich starke Verdünnungen. Im ersten Schritt werden alle Ionenkonzentrationen (c_j) der Lösung mit den zugehörigen Grenzleitfähigkeiten (I_j) multipliziert und aufsummiert:

$$\kappa_u = \sum I_j * c_j$$

Der so erhaltene Wert ist die Grenzleitfähigkeit der Lösung. Er würde ebenfalls für unendliche Verdünnung gelten. Die tatsächlich gemessenen Leitfähigkeiten betragen für die Kontrollproben etwa 85 - 95 % dieses Wertes. Dieser Faktor ist identisch mit dem mittleren Aktivitätskoeffizienten des Elektrolyten (f_{\pm}) in der Theorie der Leitfähigkeit. Zu seiner Berechnung ermittelt man zuerst die Ionenstärke J, welche von Lewis und Randall definiert wurde [30]:

$$J = \frac{1}{2} * \sum c_j * z_j^2$$

In die Ionenstärke gehen die Ladungen der Ionen quadratisch ein. Befinden sich nur einfach geladene Ionen in der Lösung, ist sie gleich der molaren Salzkonzentration. Bei Anwesenheit mehrfach geladener Ionen ist sie deutlich höher, da die Ladung quadratisch in die Berechnung eingeht. Für die Kontrollproben bewegen sich die Werte für die Ionenstärken im Bereich von 0,9 bis 7,7 mmol/l. Für stark verdünnte Lösungen (Ionenstärke $J < 10$ mmol/l) haben Debye

und Hückel folgende Beziehung zwischen mittlerem Aktivitätskoeffizienten und der Ionenstärke abgeleitet:

$$\log(f_{\pm}) = -A * z_{+} * |z_{-}| * \sqrt{I}$$

A ist eine von Lösungsmittel und Temperatur abhängige Konstante. In einer wässrigen Lösung mit 25 °C ist A=0,509. Die Angabe von z_{+} und z_{-} ist bei einer Lösung eines einzigen Salzes eindeutig. Im Fall der Kontrollproben, bei denen es sich um stark verdünnte Lösungen mehrerer Salze handelt, sind z_{+} und z_{-} hingegen nicht definiert. Die Übereinstimmung der berechneten mit den gemessenen Werte war jedoch für die Kontrollproben gegeben, wenn z_{+} und z_{-} generell als 1 angenommen wurden. Zusammengefasst lautet die Formel für die Berechnungsmethode der elektrischen Leitfähigkeit:

$$\kappa = (\sum I_j * c_j) * (\exp(-0,509 * \sqrt{0,5 * \sum c_j * z_j^2}))$$

Die Abweichungen lagen im Bereich von 0,3 bis 3 %. Die Sollwerte für die Leitfähigkeiten der Proben A7A, A7B, A9A, A9B, A10B und des Ringversuchs zum Parameterblock 1 [15] wurden nach dieser Methode ermittelt. Bei der Probe A10A war die Abweichung mit 7 % deutlich höher. Der Grund dafür ist in der verbesserten Herstellungsmethodik zu suchen. Durch die Verwendung von CaCO_3 zur Herstellung der Proben wurden diese realistischer. Das Verhältnis von Erdalkalimetallionen zu Alkalimetallionen wurde verschoben. Weiters war die Gesamtionenkonzentration bei diesen Proben höher. Aus diesem Grund wurde eine weitere Berechnungsmethode eingeführt, bei der die individuellen Aktivitätskoeffizienten für alle Ionen berechnet werden. Nach Debye und Hückel gilt:

$$\log(f_j) = -A * z_j^2 * \sqrt{I}$$

Die individuellen Ladungen z_j sind nun auch für den Fall, dass mehrere Salze gelöst wurden eindeutig definiert. Es zeigte sich jedoch, dass nach dieser Berechnungsmethode zu geringe Werte erhalten werden. Ersetzt man den quadratischen Ausdruck z_j^2 in der Formel durch den Betrag $|z_j|$, so ist die Übereinstimmung ausgezeichnet. Diese zweite Berechnungsmethode lautet zusammengefasst:

$$\kappa = \sum I_i * c_i * \exp(-0,509 * |z_i| * \sqrt{0,5 * \sum c_j * z_j^2})$$

Die nach den beiden Methoden berechneten Werte sind in Tab. 27 den bei den Kontrollmessungen vor dem Versand gemessenen Werte gegenübergestellt.

Tab. 27: Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit

	gemessen	Berechnung 1	Berechnung 2	Wiederf. 1	Wiederf. 2
A1A	259	264,6	257,6	102,2%	99,5%
A1B	252	257,8	251,1	102,3%	99,6%
A3A	224	230,1	224,3	102,7%	100,1%
A3B	79,9	81,2	80,1	101,6%	100,2%
A4A	426	430,6	420,4	101,1%	98,7%
A4B	576	597,0	572,4	103,7%	99,4%
A6A	173,0	174,9	172,3	101,1%	99,6%
A6B	326	327,2	321,0	100,4%	98,5%
A7A	221	221,5	218,7	100,2%	99,0%
A7B	293	293,3	288,1	100,3%	98,5%
A9A	112,2	114,7	112,6	102,2%	100,3%
A9B	152,3	155,5	152,5	102,1%	100,1%
A10A	393	419,0	394,1	106,5%	100,2%
A10B	153	153,1	150,9	100,3%	98,8%
A12A	234	238,0	232,3	101,7%	99,3%
A12B	304	316,7	305,6	104,2%	100,5%
A13A	463	497,5	465,9	107,4%	100,6%
A13B	397	416,6	399,1	104,8%	100,4%
A15A	386	394,8	382,5	102,3%	99,1%
A15B	189,2	195,8	189,1	103,5%	100,0%
A16A	207	211,2	206,1	102,0%	99,6%
A16B	273	295,3	278,0	108,2%	101,8%
A18A	270	293,1	276,3	108,5%	102,3%
A18B	365	396,5	371,7	108,6%	101,8%
Mittelwert:				103,3%	99,9%

Berechnungsmethode 2 liefert immer etwas niedrigere Werte als die erste Berechnungsmethode. Die Abweichungen der berechneten von den gemessenen Werten sind bei der Berechnungsmethode 2 tendenziell geringer als bei der Berechnungsmethode 1. Aus diesem Grund wurden ab der 9. Serie alle Sollwerte mit der zweiten Berechnungsmethode ermittelt. Trotzdem ist Berechnungsmethode 1 nicht prinzipiell schlechter. Bei einigen Proben mit relativ hohem Anteil an einfach geladenen Ionen kommt sie sogar näher an die gemessenen Werte heran. Weiters lieferte sie niemals Werte, die kleiner sind als die gemessenen. Ausschlaggebend für die Entscheidung nur mehr Berechnungsmethode 2 war der Umstand, dass sie für jene Kontrollproben, die natürliche Wässer simulieren, und für Leitfähigkeiten im oberen Bereich eindeutig besser voraussagt. Die Werte von Tab. 27 sind in Abb. 5 grafisch dargestellt. Die statistische Auswertung ergibt für Berechnungsmethode 2 eine relative Verfahrensstandardabweichung von 1,17 %. Der Vertrauensbereich ($p = 95 \%$)

im Bereichsmittelpunkt (280 $\mu\text{S}/\text{cm}$) ist 2,4 %. Dabei kann man noch berücksichtigen, dass die gemessenen Leitfähigkeiten ebenfalls fehlerbehaftet sind. Aus wiederholten Messungen an den gleichen Proben wurde eine Standardabweichung von 0,66 % gefunden (3.1.3). Zieht man diesen Beitrag von der relativen Verfahrensstandardabweichung geometrisch ab, so bleiben immer noch 0,97 %. Der durch die Messung eingebrachte Beitrag zur Verfahrensstandardabweichung ist also praktisch vernachlässigbar.

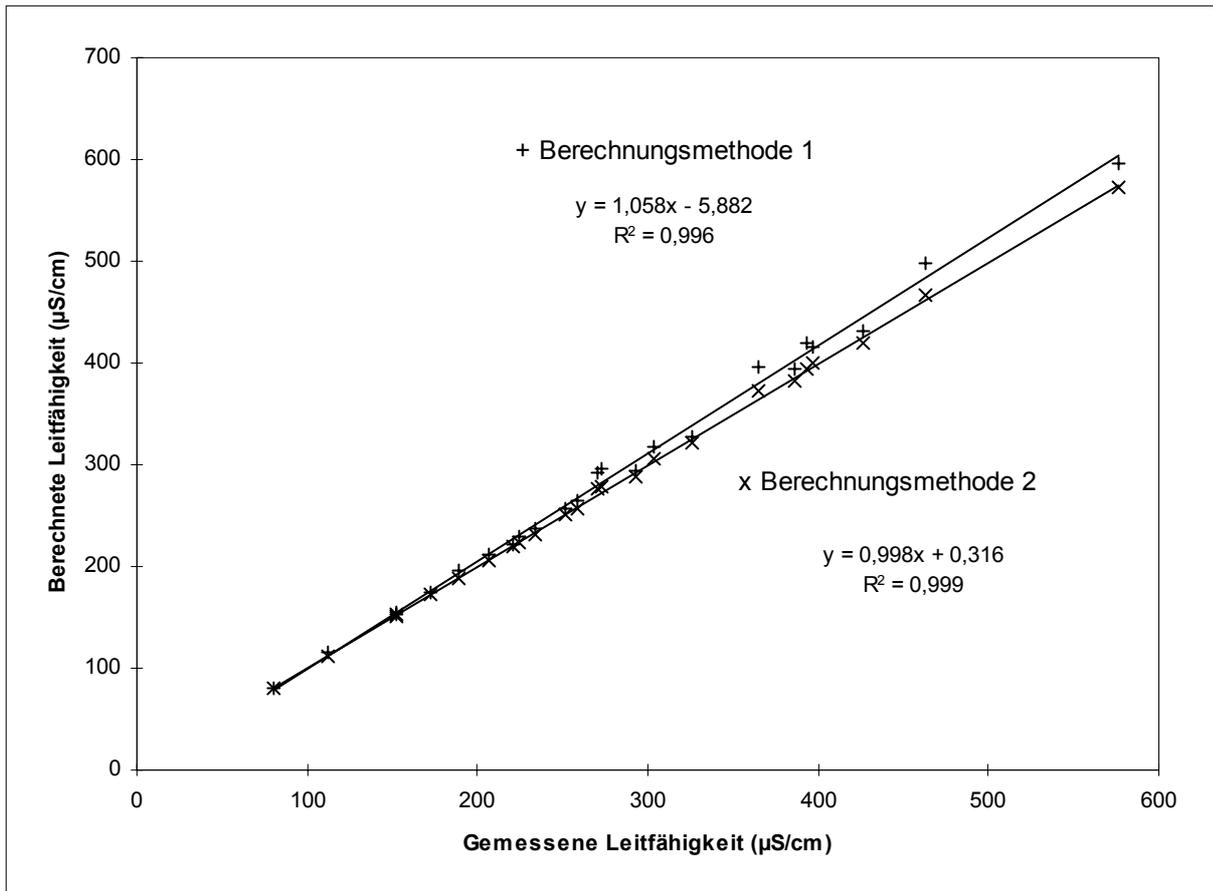


Abb. 5: Vergleich der beiden Berechnungsmethoden der elektrischen Leitfähigkeit

Insgesamt lässt sich also die Unsicherheit der Leitfähigkeitsberechnung nach Berechnungsmethode 2 mit 2,4 % angeben. Die größte jemals beobachtete Abweichung von gemessenem und berechneten Wert betrug 2,3 %. Bei 16 von 24 Werten war die Abweichung unter 1 %. Die Bestätigung der Richtigkeit der Sollwerte für die elektrische Leitfähigkeit wird später beschrieben.

2.5 Kontrollanalytik

Die Kontrollanalytik wurde praktisch simultan mit dem Kontrollprobensystem aufgebaut. Für die meisten Bestimmungen mussten die Analysenverfahren erst festgelegt bzw. angepasst werden. Als Vorlage dienten die Deutschen Einheitsverfahren sowie die von den Herstellern mit den Geräten gelieferten Applikationen. Prinzipiell wurden alle Kontrollproben am IFA auf alle Parameter, welche zu beobachten waren, analysiert. Wenn im Zuge der Kontrollanalyse eine Bestimmung nicht durchgeführt werden konnte, wurde der betreffende Parameter in die Serienauswertung nicht aufgenommen. Von der Vielzahl an Analysenverfahren, welche heute zur Verfügung stehen, werden in den Routinelabors nur relativ wenige tatsächlich angewendet. Für jeden Parameter haben sich einige gängige Verfahren eingebürgert, welche sowohl vom Großteil der Labors als auch am IFA angewendet werden [18]. Bei manchen Parametern kommt durchwegs nur ein einziges Verfahren zum Einsatz. Man kann annehmen, dass es sich dabei immer um die ökonomischsten Verfahren handelt.

2.5.1 Validierung der Verfahren

Für die Kontrollanalytik wurden im Prinzip die gleichen Verfahren angewendet, wie in den überwachten Labors. Die Analysenverfahren wurden, sofern möglich mit dem Excel[®]-Makro ValiData ausgewertet [31]. Die Methoden und ihre wichtigsten Verfahrenskennndaten sind in Tab. 28 zusammengestellt. Die zugehörigen Arbeitsanweisungen befinden sich im Anhang 1.

Tab. 28: Analysenverfahren zur Kontrollanalytik

	Verfahren	Anmerkung	Erfassungsgrenze	Arbeitsbereichsgrenze	rel. Verf. Stabw.
pH	Potentiometrie	Glaselektrode			
eL _{25°C}	Konduktometrie				
K _{s4,3}	potentiometrische Titration	mit 0,1 mol/l HCl bis pH 4,3	0,12 mmol/l	20 mmol/l	1,8 %
HCO ₃ ⁻	berechnet aus K _{s4,3}	=(K _{s4,3} -0,05)*61,016			
Carb.H.		=K _{s4,3} *2,804			
Ges. H.	berechnet aus Ca ²⁺ und Mg ²⁺	=c(Ca ²⁺ + Mg ²⁺)*5,608			
Ca ²⁺	Flammen-Atomabsorptions-	C ₂ H ₂ /Luft	0,07 mg/l	5 mg/l	1,7 %
Mg ²⁺	Spektrometrie	La-Ionisationspuffer	0,007 mg/l	0,5 mg/l	2,1 %
Na ⁺	Flammen-Atomemissions-	C ₂ H ₂ /Luft	0,024 mg/l	1 mg/l	2,7 %
K ⁺	Spektrometrie	Cs-Ionisationspuffer	0,014 mg/l	1 mg/l	1,6 %
Ca ²⁺	Ionenchromatografie	H ₂ SO ₄ -Eluent	0,18 mg/l	60 mg/l	0,5 %
Mg ²⁺			0,07 mg/l	24 mg/l	0,5 %
Na ⁺			0,09 mg/l	24 mg/l	0,6 %
K ⁺			0,13 mg/l	24 mg/l	0,9 %
NO ₃ ⁻	Ionenchromatografie	CO ₃ ²⁻ /HCO ₃ ⁻ -Eluent	0,08 mg/l	60 mg/l	0,6 %
Cl ⁻			0,11 mg/l	60 mg/l	0,6 %
SO ₄ ²⁻			0,07 mg/l	60 mg/l	0,7 %
NO ₂ ⁻	Fotometrie	Azokupplung	0,002 mg/l	0,2 mg/l	1,2 %
NH ₄ ⁺		Dichlorisocyanursäure	0,003 mg/l	0,1 mg/l	3,8 %
o-PO ₄		Ammoniummolybdat	0,003 mg/l	0,25 mg/l	1,4 %
B		Azomethin-H	0,003 mg/l	0,5 mg/l	2,4 %
DOC	Infrarot-Spektrometrie	CO ₂ nach Ox. mit Na ₂ S ₂ O ₈	0,08 mg/l	7,5 mg/l	2,9 %
Pb	Grafitrohr-Atomabsorptions-	Matrix-Modifizier:	0,6 µg/l	50 µg/l	1,0 %
Cd	Spektrometrie	NH ₄ H ₂ PO ₄ /Mg(NO ₃) ₂	0,06 µg/l	5 µg/l	1,8 %
Cr		Matrix-Modifizier: Mg(NO ₃) ₂	0,6 µg/l	50 µg/l	3,1 %
Fe			2,1 µg/l	50 µg/l	3,2 %
Mn			0,3 µg/l	50 µg/l	2,1 %
Hg	Kaltdampftechnik mit AAS	Reduktionsmittel: NaBH ₄	0,16 µg/l	10 µg/l	2,7 %
As	Hydridtechnik mit AAS	Reduktionsmittel: NaBH ₄	0,16 µg/l	10 µg/l	3,3 %

Kalibrierungen wurden prinzipiell unmittelbar vor den Messungen bzw. am Tag der Messung durchgeführt. Wenn entsprechende Materialien verfügbar waren, wurde jede Kalibrierung anschließend durch Messung eines zertifizierten Referenzmaterials bestätigt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abb. 6 und Abb. 7 dargestellt.

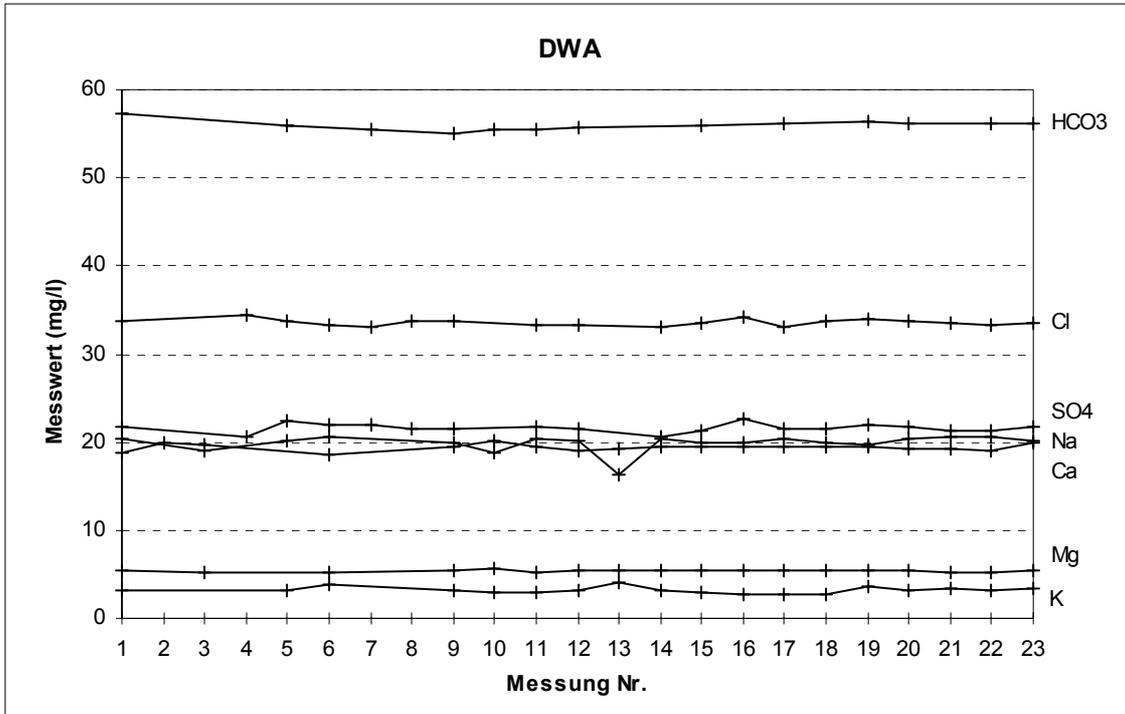


Abb. 6: Einsatz des zertifizierten Referenzmaterials DWA [23] in der Kontrollanalytik der Proben zum Parameterblock 1

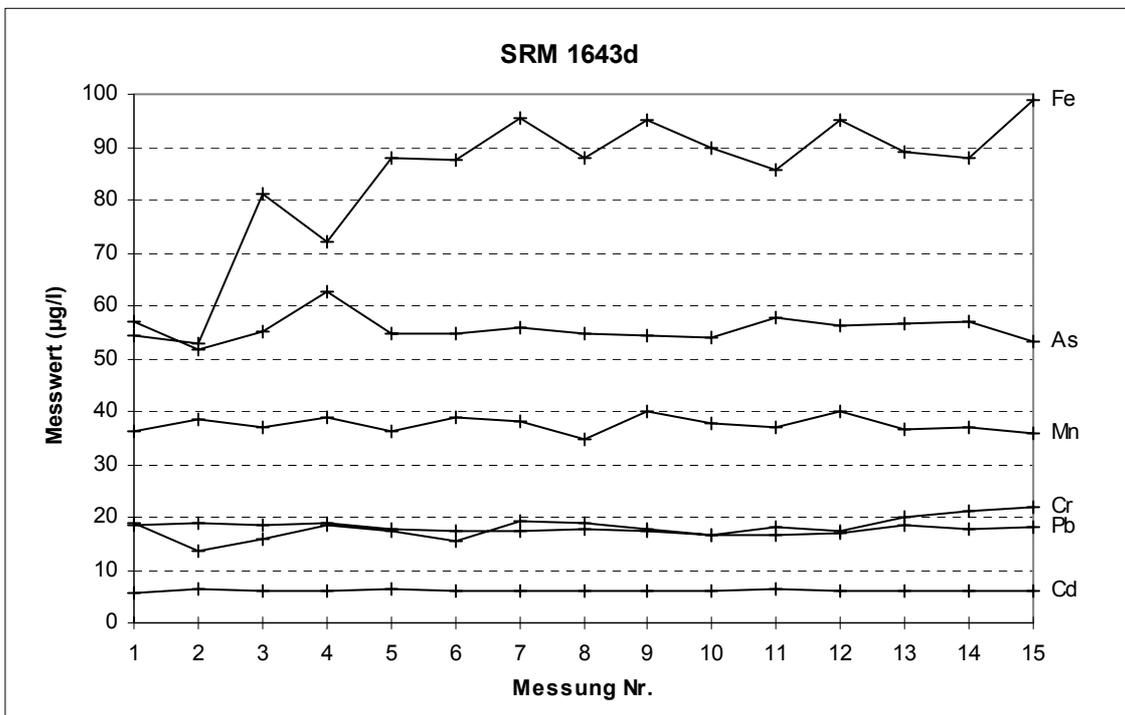


Abb. 7: Einsatz des zertifizierten Referenzmaterials SRM 1643d [32] in der Kontrollanalytik der Proben zum Parameterblock 2

Diese wiederholten Messungen (n = 13 bis n = 19) an den gleichen Proben in verschiedenen Messserien sind ein weiterer Bestandteil der Validierung. Man kann sie als Vorperiode zur Einführung der Regelkarten (Kenndatengewinnung) und als Zuverlässigkeitsprüfung der Analysenverfahren auswerten [33]. Einen Spezialfall stellte der Parameter Eisen dar. Bei der Bestimmung von Eisen verhielt sich das zertifizierte Referenzmaterial SRM 1643d [32] anders als sein Vorgänger SRM 1643c [26] und alle am IFA hergestellten Kontrollproben. Die Wiederfindung bezogen auf den zertifizierten Wert betrug beim SRM 1643d anfangs nur etwa 60 %. Das Problem konnte nach eingehender Überprüfung der Methode (Bestimmung im Grafitrohr) durch Senkung der Pyrolysetemperatur um 100 °C behoben werden. Die ersten vier Messungen wurden demgemäß bei der Ermittlung der Kenndaten nicht verwendet.

Tab. 29: Auswertung der Messungen von zertifizierten Referenzmaterialien in verschiedenen Analysenserien

	Referenzmaterial	Zertifikat Konzentr. ± VB (p = 95 %)	Kontrollanalytik Mittelwert ± VB (p = 95 %)	Einheit	WF	rel. Std. abw.	Anzahl n
HCO ₃ ⁻	DWA	56,3 ± 0,6	55,9 ± 0,33	mg/l	99,4%	1,0%	13
Ca ²⁺	“	19,29 ± 0,2	19,4 ± 0,19	mg/l	100,6%	2,0%	19
Mg ²⁺	“	5,33 ± 0,10	5,39 ± 0,06	mg/l	101,1%	2,1%	18
Na ⁺	“	20,37 ± 0,2	19,9 ± 0,49	mg/l	97,6%	5,1%	19
K ⁺	“	3,104 ± 0,04	3,19 ± 0,19	mg/l	103%	12%	18
Cl ⁻	“	33,71 ± 0,2	33,6 ± 0,16	mg/l	99,6%	1,0%	19
SO ₄ ²⁻	“	21,01 ± 0,3	21,6 ± 0,24	mg/l	102,8%	2,3%	19
As	1643d	56,02 ± 0,73	55,7 ± 1,4	µg/l	99,4%	4,5%	15
Pb	“	18,15 ± 0,64	17,8 ± 0,4	µg/l	98,0%	4,2%	15
Cd	“	6,47 ± 0,37	6,03 ± 0,12	µg/l	93,3%	3,5%	15
Cr	“	18,53 ± 0,20	18,3 ± 1,1	µg/l	99%	10%	14
Fe	“	91,2 ± 3,9	91,0 ± 2,9	µg/l	99,8%	4,8%	11
Mn	“	37,66 ± 0,83	37,5 ± 0,8	µg/l	99,6%	4,0%	15

Bei fast allen Parametern schließt der Vertrauensbereich der Mittelwerte die zertifizierten Werte ein. Die Richtigkeit der Kontrollanalytik ist für diese Parameter somit bestätigt. Bei Cadmium und Sulfat hingegen sind die Abweichungen der Messwerte von den Zertifikatswerten signifikant. Das deutet auf systematische Abweichungen bei den beiden Bestimmungen hin. Diese Abweichungen von den zertifizierten Werten sind mit 2,8 % bei Sulfat und 6,7 % bei Cadmium relativ gering und für den Einsatz im Rahmen des Kontrollprobensystems tolerierbar. Daher erfolgte vorerst keine Korrektur der Messwerte. Eine Optimierung der beiden Bestimmungsmethoden im Hinblick auf die Richtigkeit ist

notwendig. Derartig geringe systematische Abweichungen können nur durch die Auswertung zahlreicher wiederholter Messungen (ideal wäre $n = 20$ [33]) an der gleichen stabilen Probe erkannt werden. Die Vorperiode ist daher für die vollständige Validierung analytischer Verfahren von großer Wichtigkeit. Die Werte in der Spalte „rel. Std. abw.“ von Tab. 29 sind die relativen Standardabweichungen der Ergebnisse von Messungen an der selben stabilen Probe im gleichen Labor an verschiedenen Tagen. Für diese Standardabweichung gibt es keine einheitliche Bezeichnung. Sie liegt zahlenwertmäßig und in ihrer Bedeutung zwischen der Wiederholstandardabweichung und der Verfahrensstandardabweichung. Aus ihr werden durch Multiplikation mit 2 bzw. 3 die Warn- und Kontrollgrenzen der Shewhart-Regelkarte [33] gebildet. In Tab. 29 liegt die relative Standardabweichung bei Chrom deutlich über jenen der anderen Metalle. Das Problem konnte in der Zwischenzeit durch eine besser geeignete Verdünnung der Probe behoben werden. Eine weitere Methode zur Ermittlung dieser Standardabweichungen aus den wiederholten Messungen an den Kontrollproben wird in 3.1.3 beschrieben. Dort werden auch jene Parameter erfasst, für die kein zertifiziertes Referenzmaterial zur Verfügung stand.

2.5.2 Internationale Anbindung

Von Anfang wurde die Vergleichbarkeit der Kontrollanalytik auch durch die Teilnahme an internationalen Ringversuchen nachgewiesen. Bei dem Ringversuch 3/96 der AQS Baden-Württemberg im September 1996 wurden Calcium, Magnesium, Kalium, Chlorid, Phenol-Index und AOX beobachtet. Bei den Ringversuchen der AQS erhält jeder Teilnehmer zur Auswertung ein Zertifikat mit seinen Ergebnissen. Eine Bewertung der Ergebnisse erfolgt mit *, wenn ein abgegebener Wert im Vertrauensbereich des jeweiligen ausreißerbereinigten Datensatzes liegt und zusätzlich mit (!), wenn der Wert im Bereich $\pm 1 s$ liegt. Ein Auszug aus dem Zertifikat findet sich in Tab. 30.

Tab. 30: Teilnahme am Ringversuch 3/1996 der AQS Baden-Württemberg

Parameter (Probe)	vorgegeben (mg/l)	gefunden (mg/l)	Wiederfindung	innerhalb VB	innerhalb +/- 1 s
Ca ²⁺ (909)	6,51	5,9	91%	*	
Ca ²⁺ (961)	11,839	11,3	95%	*	
Ca ²⁺ (993)	36,993	37,3	101%	*	(!)
Ca ²⁺ (883)	135,304	138,0	102%	*	(!)
Mg ²⁺ (883)	1,373	1,37	100%	*	(!)
Mg ²⁺ (961)	2,242	2,2	98%	*	(!)
Mg ²⁺ (909)	21,403	21,2	99%	*	(!)
Mg ²⁺ (993)	37,591	37,6	100%	*	(!)
K ⁺ (993)	1,589	1,69	106%	*	
K ⁺ (909)	3,026	3,14	104%	*	(!)
K ⁺ (961)	8,189	8,4	103%	*	(!)
K ⁺ (883)	24,611	24,4	99%	*	(!)
Cl ⁻ (961)	32,039	31,6	99%	*	(!)
Cl ⁻ (909)	55,542	55,0	99%	*	(!)
Cl ⁻ (993)	187,331	183,0	98%	*	(!)
Cl ⁻ (883)	300,858	296	98%	*	

Bei 44 Laboratorien von 273 lagen alle gültigen abgegebenen Werte im akzeptablen Bereich. Bei keinem Labor waren alle Werte im Bereich der einfachen Standardabweichung. [34]. Alle vom IFA-AZ abgegebenen Werte waren akzeptabel und 12 von 16 Werten lagen im Bereich ± 1 s. Die hohe Qualität der Kontrollanalytik konnte somit im Vergleich mit anderen Labors gezeigt werden. Eine Besonderheit der Ringversuche der AQS ist, dass immer Proben auf vier verschiedenen Konzentrationsniveaus zu analysieren sind. Mit den vier Messwerten zu jedem Parameter wird eine Regressionsanalyse in Bezug auf die vorgegebenen Werte durchgeführt. Die so ermittelten Proportionalitätsfaktoren (Steigungen der Ausgleichsgeraden) und Korrelationskoeffizienten werden in den Zertifikaten ausgewiesen und nach einem komplizierten mathematischen Verfahren bewertet. Die beiden Werte sollen Hinweise auf systematische Abweichungen oder ungewöhnlich starke unsystematische Schwankungen der Messwerte geben. Diese Ergebnisse sind in Tab. 31 aufgelistet.

Tab. 31: Qualitätsprüfung der Datensätze beim Ringversuch 3/1996

Parameter	Proportionalitätsfaktor	Korrelationskoeffizient
Ca	0,9794 *	0,99895
Mg	0,9927 *	0,99997 *
K	1,0228 *	0,99967 *
Cl	0,9830 *	0,99999 *

Bis auf den Korrelationskoeffizienten bei Calcium wurden alle Werte als akzeptabel gewertet. Verursacht wurde der kleinere Korrelationskoeffizient bei Calcium vermutlich durch die relativ niedrige Wiederfindung von nur 91 % in einer der vier Proben. Bei der Validierung und den Kontrollmessungen (3.1.3) wurden keine Probleme mit der Präzision bei der Bestimmung von Calcium festgestellt.

Beim Ringversuch IMEP-6 des IRMM im Jahr 1995 [14] waren Silber, Bor, Barium, Cadmium, Kupfer, Eisen, Lithium, Molybdän, Nickel, Blei, Rubidium, Strontium, Thallium und Zink in Wasser zu bestimmen. Es wurden zwei zertifizierte Referenzmaterialien als Ringversuchsproben eingesetzt. Bei der synthetischen Probe 1 handelte es sich um SRM 1643d [32], bei der natürlichen Probe 2 um SRM 1640. Beide Referenzmaterialien waren zur Zeit der Durchführung des Ringversuchs noch nicht im Handel erhältlich. Das zertifizierte Referenzmaterial SRM 1643d wurde später in der Kontrollanalytik eingesetzt (Tab. 29). Zur Zeit des Ringversuchs wurde noch sein Vorgänger SRM 1463c verwendet. Eine Besonderheit der IMEP-Ringversuche ist, dass fast ausschließlich zertifizierte Werte mit ihren Unsicherheiten als Vorgabe (Sollwerte) verwendet werden. In der grafischen Auswertung werden die zertifizierten Werte mit ihren Unsicherheiten immer als Band (nicht als Linie am zertifizierten Wert) dargestellt. Eine weitere Besonderheit ist die Angabe der Ergebnisse in $\mu\text{mol/kg}$. Sie mag aus metrologischer Sicht zwar gerechtfertigt sein, ist jedoch in Gesetzgebung und Laborpraxis vollkommen unüblich. Die am IFA gemessenen Werte sind den zertifizierten Werten in Tab. 32 gegenübergestellt.

Tab. 32: Teilnahme am Ringversuch IMEP-6 des IRMM (1995)

Parameter (Probe)	zertifiziert ($\mu\text{mol/kg}$)	gemessen ($\mu\text{mol/kg}$)	Wiederfindung
Ag (1 synth.)	$0,0115 \pm 0,0003$	0,012	104%
Ag (2 nat.)	$0,072 \pm 0,002$	0,070	97%
Cd (1 synth.)	$0,057 \pm 0,001$	0,053	93%
Cd (2 nat.)	$0,20 \pm 0,005$	0,190	95%
Cu (1 synth.)	$0,32 \pm 0,06$	0,32	100%
Cu (2 nat.)	$1,34 \pm 0,07$	1,4	104%
Fe (1 synth.)	$1,66 \pm 0,11$	1,2	72%
Fe (2 nat.)	$0,59 \pm 0,05$	0,40	68%
Mo (1 synth.)	$1,18 \pm 0,02$	1,1	93%
Mo (2 nat.)	$0,49 \pm 0,01$	0,50	102%
Ni (1 synth.)	$1,00 \pm 0,02$	1,0	100%
Ni (2 nat.)	$0,46 \pm 0,05$	0,48	104%
Pb (1 synth.)	$0,089 \pm 0,004$	0,085	96%
Pb (2 nat.)	$0,133 \pm 0,004$	0,12	92%
Zn (1 synth.)	$1,10 \pm 0,02$	1,1	100%
Zn (2 nat.)	$0,81 \pm 0,07$	0,87	107%

Eine Bewertung der Ergebnisse der Labors wird bei den IMEP-Ringversuchen vom Veranstalter nicht vorgenommen. Es liegt also im Ermessen der Teilnehmer, ihre eigene Leistung im Vergleich mit den anderen Labors zu beurteilen. Das Problem bei der Bestimmung von Eisen in diesen Proben wurde bereits oben (2.5.1) beschrieben. Bei allen anderen Metallen lagen die Wiederfindungen im Bereich von 92 % bis 107 %, was ein überdurchschnittlich gutes Ergebnis bedeutet.

3 Diskussion

3.1 Ergebnisse der am IFA durchgeführten Messungen

Im Angebot des Kontrollprobensystems wurde die begleitende Kontrollanalytik festgelegt. Ursprünglich war eine vollständige Analyse aller Kontrollproben nach der Herstellung („Kontrollmessung“) und fünf Wochen nach dem Versand („Stabilitätsmessung“) vorgesehen. Bei den Sofortparametern des Parameterblocks 1 wurde zusätzlich eine Analyse 24 h nachdem die Proben in allen Labors eingetroffen sind, festgelegt (2.1.3). In der Praxis erwies sich die Kontrollanalytik in diesem Umfang auf Grund der Häufigkeit der Serien zu diesen Zeitpunkten als nicht durchführbar. Daher wurde in Absprache mit dem Auftraggeber festgelegt, dass die Stabilitätsmessung mit der Kontrollmessung der darauffolgenden Serie zusammen durchgeführt werden kann. Der zeitliche Abstand betrug dann meist etwa vier Wochen. Die zusätzlichen Messungen bei den Sofortparametern erwiesen sich als nicht notwendig und wurden nur in Einzelfällen durchgeführt. Andererseits wurden alle Kontrollproben durch wiederholte Messungen über einen möglichst langen Zeitraum hinweg beobachtet. Die Proben wurden dazu zu der Stabilitätsmessung nach vier Wochen, zusätzlich nach etwa zwei Monaten, nach einem halben Jahr und nach einem Jahr analysiert. Einige Proben wurden zusätzlich nach eineinhalb Jahren analysiert. Insgesamt ergab das bis zu sechs Messungen an den selben Proben über einen Zeitraum von maximal 534 Tagen. Dadurch wurde jeder Parameter mit etwa 50 - 100 Messungen an verschiedenen Tagen beobachtet. Die Zeitpunkte der wiederholten Messung der Kontrollproben sind am Beispiel von Nitrat in Abb. 8 dargestellt.

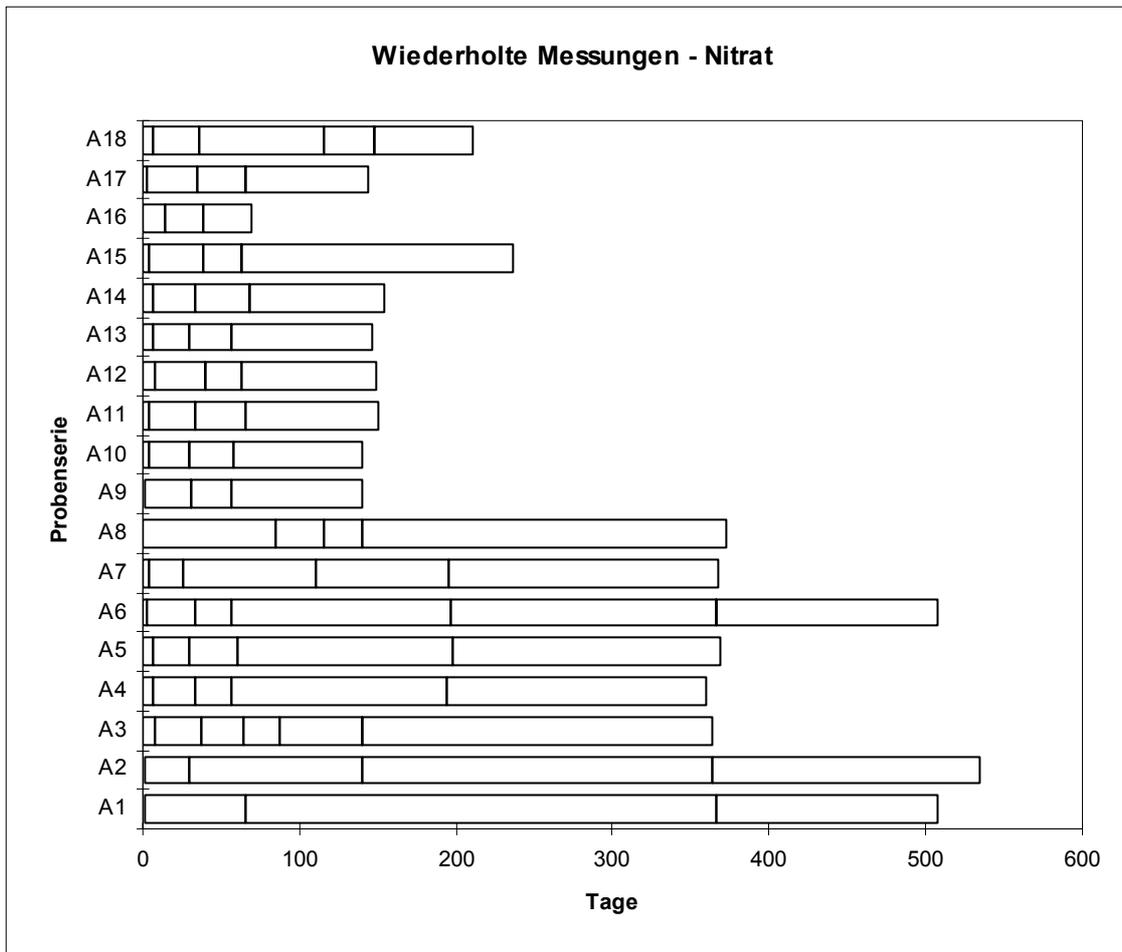


Abb. 8: Wiederholte Messungen an den Kontrollproben am Beispiel Nitrat

3.1.1 Ergebnisse der Stabilitätsuntersuchungen

Für die Darstellung der Ergebnisse der Stabilitätsmessungen wurde folgende Vorgangsweise gewählt: Alle Messwerte wurden in Wiederfindungen bezogen auf den Sollwert umgerechnet. Dies setzt einen numerischen Sollwert voraus. Für diese Auswertung wurden daher nur die voll synthetischen Proben betrachtet. Blindwerte bei einzelnen Parametern (Sollwert mit <...) wurden vorerst nicht erfasst. Werte, die an dem gleichen Tag gemessen wurden, also Wiederholmessungen (Doppelbestimmungen) und Messungen an verschiedenen Flaschen einer Abfüllung, wurden gemittelt. Die so erhaltenen Wiederfindungen an verschiedenen Tagen wurden grafisch dargestellt. Ein Beispiel für den Parameter Nitrat findet sich in Abb. 9.

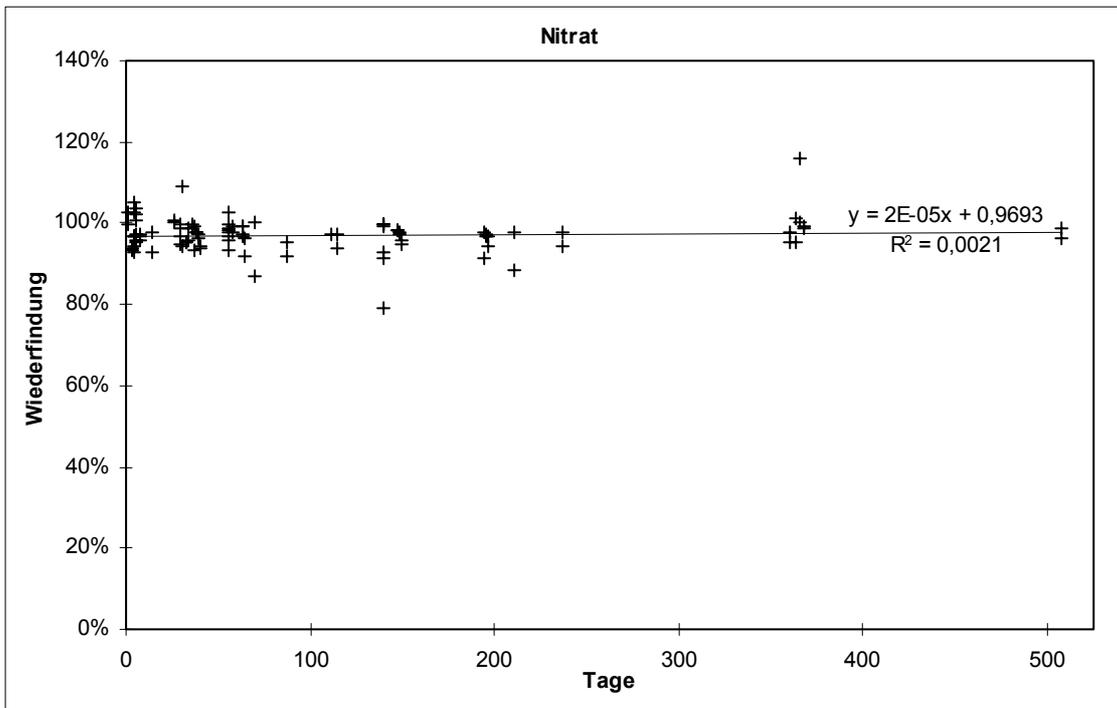


Abb. 9 Wiederfindungen bei Messungen an den Kontrollproben am Beispiel Nitrat

Für die statistische Erfassung der Messwerte wurde eine Regressionsgerade berechnet, die ebenfalls in Abb. 9 dargestellt ist. Die Steigung der Regressionsgerade gleicht Null, wenn die Wiederfindungen keinen zeitlichen Trend aufweisen. Daraus leitet sich die Nullhypothese (H_0) ab: $k=0$. Wenn man sie statistisch widerlegen kann, so bedeutet das konkret, dass die Steigung nicht Null ist, also ein zeitlicher Trend vorliegt und der Parameter sich im Untersuchungszeitraum geändert hat. Mit dem statistischen Test kann man nur eine *Instabilität* mit einer bekannten Irrtumswahrscheinlichkeit nachweisen. Der Umkehrschluss, also das Belegen der *Stabilität* entspräche einer „schwachen Aussage“ [35] mit unbekannter Irrtumswahrscheinlichkeit. Streng genommen lässt sich also die Stabilität mit dieser Methode statistisch nicht beweisen. Aus der Regressionsrechnung erhält man neben der Steigung auch die Standardabweichung der Steigung. Der Quotient aus der Steigung und ihrer Standardabweichung ist die Prüfgröße. Sie wird mit der zugehörigen Signifikanzschranke aus der Student-Verteilung $t(0,05; n-2)$ verglichen (t-Test auf 95 % Signifikanzniveau). Ist die Prüfgröße größer als diese Schranke, so ist die Steigung signifikant von Null verschieden. Die Nullhypothese kann abgelehnt werden und ein zeitlicher Trend ist statistisch nachgewiesen. Genauso gut kann man aus den Standardabweichungen durch Multiplikation mit den zugehörigen Student-Faktoren $t(0,05; n-2)$ die Vertrauensbereiche (95 %) berechnen und prüfen ob die Null im Intervall $k \pm VB$ enthalten ist. Man erhält so die gleichen Testergebnisse. Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Tab. 33 aufgelistet. Um leichter interpretierbare Werte zu erhalten, wurden die Steigungen k mit 30 multipliziert, wodurch

sich ein Maß für die Änderung pro Monat ergab. Die Werte und ihre zugehörigen Vertrauensbereiche werden in Tab. 33 als Absolutprozente ausgewiesen.

Tab. 33: Ergebnisse der statistischen Auswertung der Stabilitätsmessungen

	Werte n	t-Test (95%)	Änderung pro Monat	VB (95%)	Achsen- abschnitt	VB (95%)
el. Leitfähigkeit (25°C)	74		0,04% ± 0,06%		99,8% ± 0,3%	
HCO ₃ ⁻	91	signifikant	0,09% ± 0,09%		99,8% ± 0,5%	
Ca ²⁺	101	signifikant	0,26% ± 0,17%		99,7% ± 0,9%	
Mg ²⁺	101	signifikant	0,36% ± 0,19%		97,9% ± 1,0%	
Na ⁺	100		0,08% ± 0,25%		98,2% ± 1,3%	
K ⁺	100		0,19% ± 0,48%		99,3% ± 2,5%	
NO ₃ ⁻	99		0,04% ± 0,22%		97,0% ± 1,1%	
NO ₂ ⁻	54	signifikant	16,7% ± 15,1%		99% ± 79%	
NH ₄ ⁺	64	signifikant	-12,5% ± 2,7%		100% ± 10%	
Cl ⁻	103		-0,07% ± 0,13%		97,5% ± 0,8%	
SO ₄ ²⁻	107		0,03% ± 0,15%		100,5% ± 0,9%	
PO ₄ ³⁻	80	signifikant	-1,57% ± 0,95%		93% ± 6%	
B	62		-0,50% ± 1,23%		110% ± 7%	
DOC	45	signifikant	-3,95% ± 3,13%		94% ± 14%	
As	57		-0,15% ± 0,45%		101% ± 2%	
Pb	85		-0,15% ± 0,30%		94% ± 2%	
Cd	81		0,03% ± 0,34%		92% ± 2%	
Cr	63		0,22% ± 0,49%		102% ± 2%	
Fe	82		0,02% ± 0,38%		100% ± 2%	
Mn	78	signifikant	-0,32% ± 0,32%		99% ± 2%	
Hg	66	signifikant	-3,66% ± 0,71%		94% ± 4%	

Die in Tab. 33 ebenfalls ausgewiesenen Achsenabschnitte sind für die Stabilitätsuntersuchung von untergeordneter Bedeutung. Sie werden vor allem durch die Qualität der Kontrollanalytik (2.5) bestimmt. Die in 2.5.1 beschriebene systematische Abweichung bei Cadmium zeigt sich auch hier wieder. Andererseits wird hier keine systematische Abweichung bei Sulfat ausgewiesen. Für die Parameter el. Leitfähigkeit, Na⁺, K⁺, NO₃⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, B, As, Pb, Cd, Cr und Fe lässt sich über die Steigung der Ausgleichsgeraden statistisch keine Instabilität nachweisen. Die zugehörigen Diagramme unterscheiden sich optisch kaum von jenem des Parameters Nitrat (Abb. 9). Lediglich in der Streuung der Messwerte um die Ausgleichsgerade erkennt man Unterschiede, die von der unterschiedlichen Präzision, mit welcher die Parameter gemessen werden können, stammt. Unerwartet war, dass der t-Test bei

den Parametern HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} und Mn Instabilität nachweist, obwohl sich optisch kaum ein Unterschied ausmachen lässt (Abb. 10).

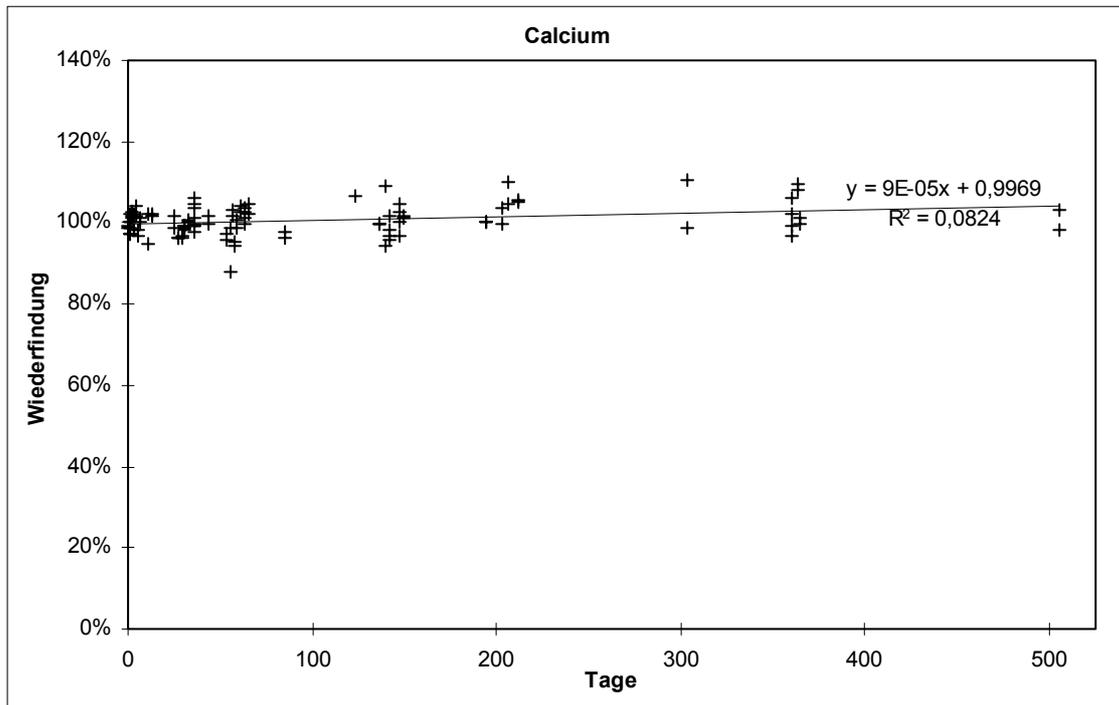


Abb. 10: Nachmessungen zum Parameter Calcium

Bei Hydrogencarbonat und Mangan handelt es sich um Grenzfälle. Bei diesen Parametern sind die Steigungen der Ausgleichsgeraden fast genau gleich groß wie ihre Vertrauensbereiche. Bei Calcium und Magnesium hingegen sind die Steigungen deutlich größer als die zugehörigen Vertrauensbereiche. Ein Ansteigen der Konzentrationen dieser Ionen im Laufe der Zeit ist unrealistisch und hätte außerdem zu einer messbaren Erhöhung der Leitfähigkeit geführt. Ein plausibler Grund für den statistisch signifikanten Anstieg wäre eine Verbesserung der Richtigkeit der Bestimmung der beiden Elemente im Beobachtungszeitraum. Auch die ungünstige Verteilung der Messungen mit vielen Werten am Anfang und wenigen am Ende des Beobachtungszeitraums mag ein Grund sein. Jedenfalls stellen diese festgestellten Konzentrationsänderungen im Ausmaß von weniger als 0,5 % pro Monat trotz hoher statistischer Signifikanz kein Problem dar.

Die Parameter NO_2^- , NH_4^+ , PO_4^{3-} , DOC und Hg erwiesen sich hingegen im Hinblick auf ihr Stabilitätsverhalten eher problematisch. Sie werden im Folgenden einzeln beschrieben.

Der Parameter Nitrit

Die Ergebnisse der Stabilitätsmessungen sind in Abb. 11 dargestellt.

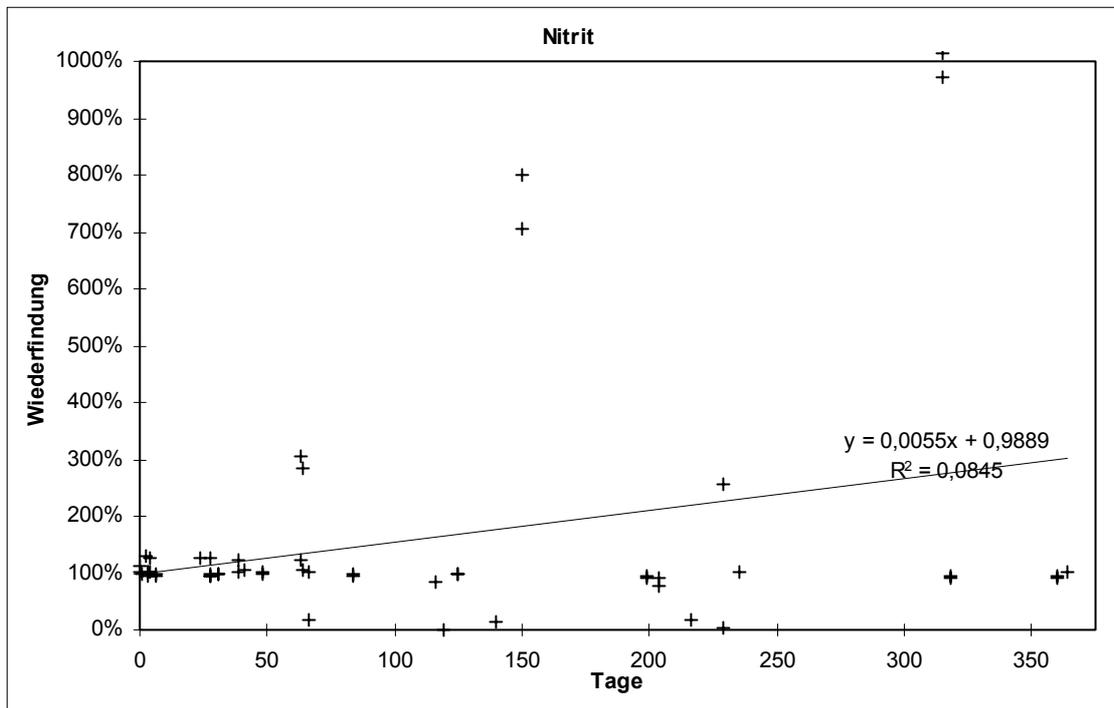


Abb. 11: Nachmessungen zum Parameter Nitrit

Die Möglichkeit der Entstehung von Nitrit in Wässern und die Bedeutung des Parameters als Verschmutzungsindikator wurde bereits in 1.3.2 erwähnt. Bei den Kontrollproben erwies sich Nitrit ist der einzige Parameter, bei dem in manchen Proben ein Ansteigen und in anderen ein Abfallen der Konzentration beobachtet wurde. Dementsprechend ist die statistische Auswertung mit der Ausgleichsgerade wenig sinnvoll. Immerhin wies der t-Test eindeutig das Vorhandensein einer Instabilität aus. Zu beachten ist, dass in einigen Proben selbst nach einem Jahr der Sollwert durch Kontrollmessungen bestätigt werden konnte. Bei sechs Proben kann man keinen zeitlichen Trend erkennen. Andererseits wurde in drei Proben (A15B, A16B und A18A) nach frühestens 66 Tagen das Absinken der Nitrit-Konzentration auf unter 20 % des ursprünglichen Werts beobachtet. In drei Proben (A12A, A12B und A15A) wurde nach frühestens 63 Tagen ein sehr deutliches Ansteigen der Nitrit-Konzentration beobachtet, welches durch wiederholte Messungen sehr gut belegt ist. Der stärkste Anstieg (zehnfacher Sollwert) wurde in A12A von ursprünglich 0,015 mg/l auf 0,146 mg/l und in A12B von ursprünglich 0,008 mg/l auf 0,081 mg/l nach 315 Tagen gefunden. Alle Proben, bei denen Veränderungen der Nitrit-Konzentrationen mit der Zeit beobachtet wurden, enthielten Ammonium, Phosphat und Kaliumhydrogenphthalat für DOC. Zum Zeitpunkt, bei dem die

Veränderung der Nitrit-Konzentration deutlich messbar war, war bei allen betreffenden Proben Ammonium praktisch nicht mehr nachweisbar. Phosphat und DOC waren auf etwa die Hälfte der ursprünglichen Konzentration oder weiter abgesunken. Bemerkenswert ist auch, dass die Nitrat-Konzentrationen in den drei Proben, bei denen das Absinken der Nitrit-Konzentration festgestellt wurde, mit 1,8 mg/l bis 3,3 mg/l deutlich unter dem Nitratgehalt der drei Proben lag, in denen das Ansteigen beobachtet wurde. Letztere enthielten 19 mg/l bis 31 mg/l Nitrat. Das legt den Schluss nahe, dass in den Proben A12A, A12B und A15A Nitrit aus Nitrat entstanden ist. Der Anstieg der Nitrit-Konzentration in den beiden Proben A12A und A12B auf das Zehnfache ließe sich durch Reduktion von nur ca. 0,5 % des in der Probe enthaltenen Nitrats erklären. Diese Änderung der Nitrat-Konzentration wäre nicht messbar. Tatsächlich wurde in keiner Probe eine Änderung der Nitrat-Konzentration mit der Zeit gemessen. Sieben Proben, denen zur Überprüfung der Blindwerte kein Nitrit zugesetzt war, wurden ebenfalls wiederholt analysiert. In einer wurde nach 280 Tagen ein Anstieg der Nitrit-Konzentration nachgewiesen, während bei allen anderen keine Änderung feststellbar war. Die aufgestockten Realproben verhielten sich ähnlich wie die synthetischen Wasserproben. Bei fünf von diesen aufgestockten Proben war keine Änderung der Nitrit-Konzentration im Untersuchungszeitraum feststellbar. Bei zwei Proben (A2A und A14B) wurde ein Ansteigen beobachtet, bei drei Proben (A14A, A17A und A18A) ein Abfallen auf nicht mehr nachweisbare Konzentrationen. Die früheste Änderung wurde nach 84 Tagen beobachtet, die meisten nach etwa einem halben Jahr. Die Konzentrationen von Ammonium und Phosphat waren in den diesen Proben stark abgesunken. Abschließend ist zu sagen, dass die Instabilität des Nitrits für die Verwendung der Kontrollproben keine Bedeutung besitzt, da sie, wenn überhaupt, deutlich nach der Zeit auftrat, in der die Kontrollproben von den überwachten Labors analysiert werden mussten.

Nitrit erwies sich als einziger Parameter, bei welchem durch eine Verunreinigung eines bei der Herstellung verwendeten Salzes eine messbare Abweichung vom Sollwert entstand. Den Proben A15A und A15B wurde bei der Herstellung gleich viel Nitrit zugesetzt. Der Sollwert lag mit 0,012 mg/l am unteren Ende des beobachteten Konzentrationsbereichs und nur knapp über der Mindestbestimmungsgrenze der WGEV [3] von 0,01 mg/l. Bei der Kontrollanalyse betrug die Wiederfindung des Sollwerts in A15A 125 %, in A15B 101 %. Die Nachmessung nach 28 Tagen brachte exakt das gleiche Ergebnis. Anfänglich wurde ein Zusammenhang mit der Konzentration von Nitrat vermutet. Sie betrug etwa 31 mg/l in A15A, hingegen nur 2 mg/l in A15B. Den entscheidenden Hinweis brachte eine Nachmessung der Proben A13A und A13B nach 56 Tagen. Den beiden Proben war bei der Herstellung kein Nitrit zugesetzt

worden. Nitrit wurde in ihnen anfangs nicht beobachtet. Während in A13A der Blindwert bestätigt wurde, ergab die Messung der Probe A13B den gut messbaren Wert von 0,02 mg/l Nitrit. A13B war die erste Probe, bei der zur Herstellung Calciumsulfat verwendet wurde, A15B die zweite. Durch die anschließende Analyse des Salzes und der Rückhalteproben zur Herstellung der Kontrollproben angesetzten Lösungen wurde die Verunreinigung des Calciumsulfats mit Nitrit eindeutig nachgewiesen. Sie lag im Bereich von 0,02 mg/g bis 0,2 mg/g. Damit lag sie deutlich über der Spezifikation von Gesamtstickstoff des Garantiescheins. Die Verunreinigung des Calciumsulfats mit Nitrit war nicht homogen. Proben von der Oberfläche ergaben höhere Werte als jene aus tieferen Schichten im Chemikaliengebinde. Die niedrigsten Werte wurden nach kräftigen Schütteln der Packung vor der Entnahme gemessen. Letzteres könnte auf Kontamination aus der Laborluft hinweisen. Als Konsequenz wurden in den Lösungen von Calciumsulfat für die Probenherstellung immer Nitrit bestimmt und der Sollwert entsprechend korrigiert. Die Unsicherheit des korrigierten Sollwerts setzte sich dann zum größeren Teil aus der Unsicherheit wie in 2.4.2 beschrieben und zum kleineren Teil aus der Unsicherheit des Ergebnisses der Nitritbestimmung zusammen. Bei der Verwendung von Calciumsulfat mit bekannt geringer Verunreinigung mit Nitrit lag der Anteil des Nitrts, welches zusätzlich eingebracht wurde, unter 10 % des Sollwerts. Die Unsicherheit des Sollwerts wurde bei dieser Vorgangsweise nicht wesentlich erhöht.

Der Parameter Ammonium

Die Ergebnisse der Stabilitätsmessungen sind in Abb. 12 dargestellt.

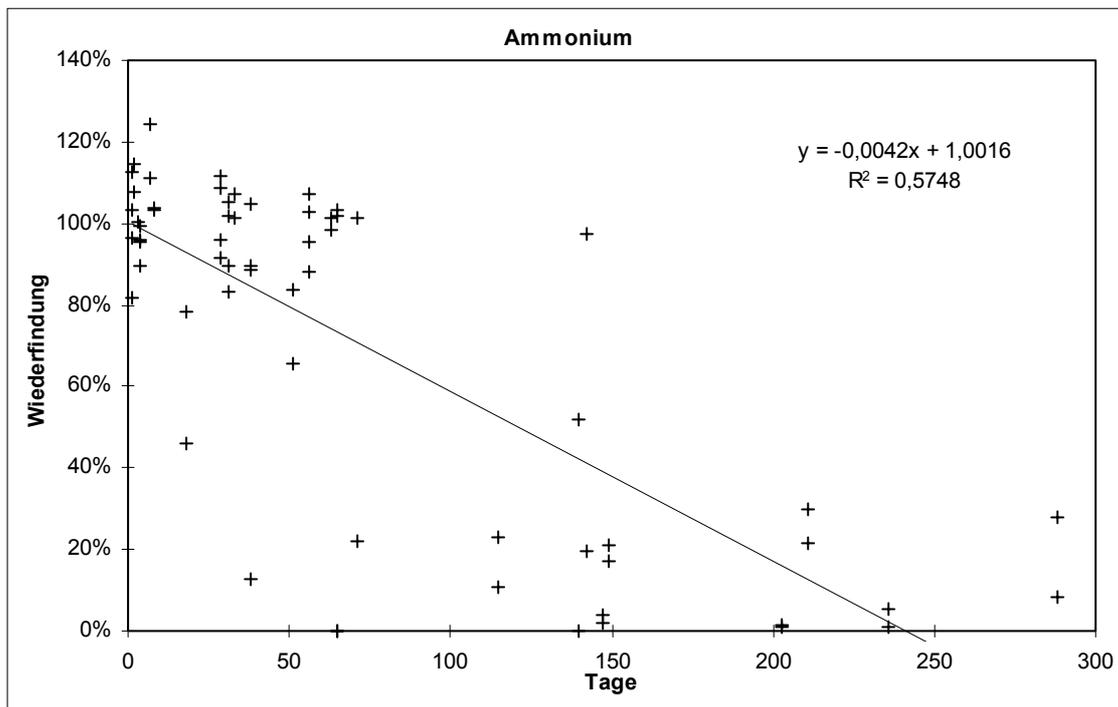


Abb. 12: Nachmessungen zum Parameter Ammonium

Ammonium erwies sich bei den Messungen als der am wenigsten stabile Parameter. Der t-Test weist die Abnahme der Konzentration von Ammonium mit der Zeit mit hoher Signifikanz nach. Eine mögliche Ursache ist die mikrobielle Oxidation zu Nitrat [18]. Ammonium wurde beginnend mit der 8. Serie beobachtet. Anfangs gab es Probleme mit der Bestimmung. Sie erwies sich als unpräzise und musste laufend verbessert werden. Die wichtigste Verbesserung brachte die Erhöhung der optischen Schichtdicke bei der fotometrischen Messung von 1 cm auf 5 cm. Die Messung der kleinen Extinktionen in 1-cm-Küvetten bei den früheren Analysen von Proben im unteren Konzentrationsbereich ist stark fehlerbehaftet. Dadurch ist verständlich, dass selbst bei den Kontrollmessungen unmittelbar nach der Herstellung der Proben die Wiederfindungen im Bereich von 80 % bis 120 % streuen. In Abb. 12 erkennt man gut eine Wolke von Messpunkten im Bereich um die 100 % Wiederfindung bis zur zweiten Nachmessung zu einer Zeit von etwa 60 Tagen. Die aufgestockten Wasserproben verhielten sich ähnlich wie die synthetischen: Bei den Proben A8A, A8B, A11A und A11B ließ sich der Messwert für Ammonium bei der 2. Nachmessung nach 60 Tagen noch gut wiederholen, bei den Proben A14A, A14B, A17A und A17B zumindest bei der 1. Nachmessung nach 30 Tagen. Bei zwei Proben wurden jedoch auch innerhalb der 5-Wochen-Frist NH_4 -Konzentrationen deutlich unter den Sollwerten

festgestellt. Es handelte sich um die Probe A10B (46 % bei 18 Tagen) A16 B (13 % bei 38 Tagen). Spätere Untersuchungen, bei denen viele Flaschen einer Abfüllung nach etwa einem Monat analysiert wurden, ergaben, dass das Problem nur in einigen Flaschen aufzutreten scheint, während der Großteil der Flaschen keine Auffälligkeiten zeigt. In der Wassergüte-Erhebung gilt Ammonium nach [36] als Sofortparameter. Die Analyse sollte innerhalb von sechs Stunden erfolgen. Ein Problem ergab sich jedoch dadurch, dass die Labors angehalten waren, die Kontrollproben möglichst zusammen mit den Realproben der Wassergüte-Erhebung zu analysieren. Dadurch konnten verlängerte Lagerungszeiten der Kontrollproben entstehen. Vom IFA wurde daher die Empfehlung an die Labors ausgegeben, die Proben möglichst rasch nach Erhalt auf Ammonium zu analysieren. Aus den vorliegenden Stabilitätsuntersuchungen lässt sich abschätzen, dass bis zu einer Lagerzeit von einer Woche praktische keine Probleme durch die Instabilität des Ammoniums zu erwarten sind.

Der Parameter Orthophosphat

Die Ergebnisse der Stabilitätsmessungen sind in Abb. 13 dargestellt

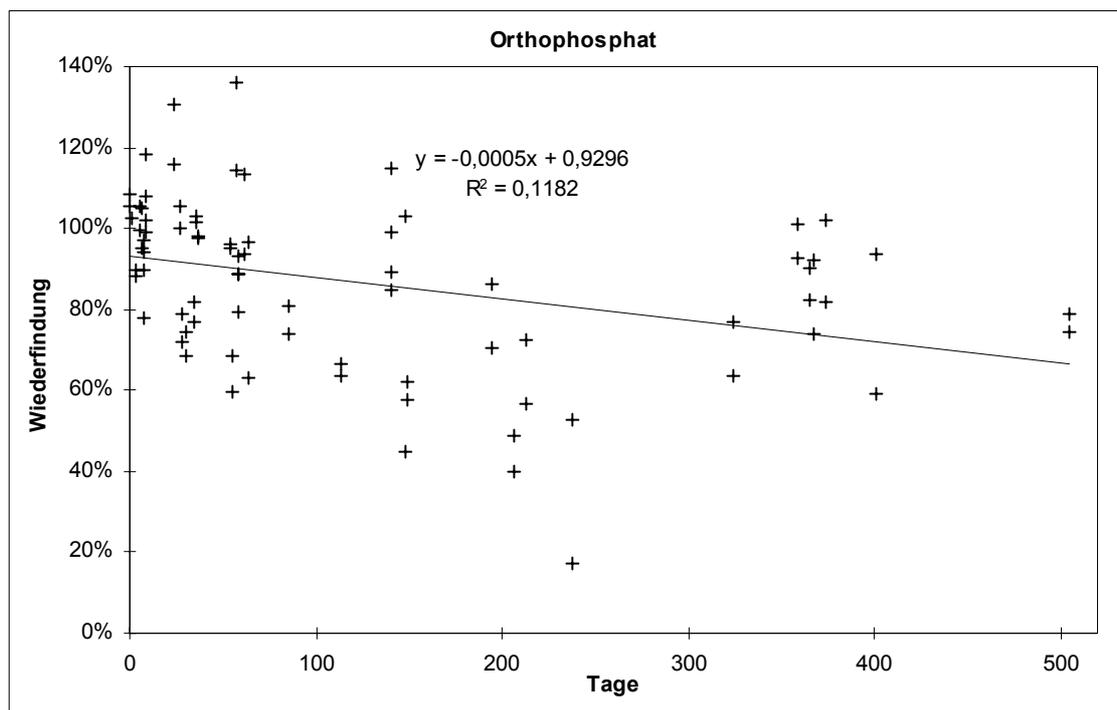


Abb. 13: Nachmessungen zum Parameter Orthophosphat

Der Parameter Orthophosphat wurde bereits ab der 3. Kontrollprobenserie beobachtet. Ähnlich wie beim Parameter Ammonium gab es auch bei Phosphat anfangs Probleme mit der Bestimmung. Sie erwies sich als besonders unpräzise und musste laufend verbessert werden. Verbesserungen brachten die Erhöhung der optischen Schichtdicke bei der fotometrischen

Messung von 1 cm auf 5 cm., die Verwendung von Einweg-Gefäßen aus Polystyrol zur Herstellung der Messprobe und der zeitlich exakte Ablauf der Bestimmung. Bei den anfänglichen Messungen streuten die Wiederfindungen im Bereich von 70 % bis 120 %. Die beiden Messpunkte mit 131 % und 136 % in Abb. 13 stammen von der Probe A13A, einer Probe mit einem ausgesprochen niedrigen Sollwert (0,013 mg/l). Für die Stabilitätsuntersuchung waren die anfänglichen Probleme mit der Bestimmung eine sehr ungünstige Voraussetzung. Der zeitliche Trend der Wiederfindungen ist statistisch signifikant. Das Absinken der Phosphat-Konzentration mit der Zeit lässt sich also eindeutig nachweisen. Die Änderung betrug im Mittel $-1,57 \pm 0,95$ % im Monat. Für die Verwendung im Kontrollprobensystem stellt diese Instabilität in dem relevanten Zeitraum von fünf Wochen kein echtes Problem dar. Über längere Zeiträume ist jedoch die Stabilität nicht gegeben. Mikrobielle Aktivität ist eine mögliche Ursache für die Abnahme der Konzentration, da Phosphat für alle Lebewesen ein wichtiger Nährstoff ist [18]. Anders als bei Ammonium wurde im Untersuchungszeitraum nie das Absinken der Konzentration auf wenige Prozent des Sollwerts bzw. unter die Bestimmungsgrenze beobachtet. Bis auf einen Fall (A10B: 17% nach 238 Tagen) wurden immer mindestens 40 % der ursprünglichen Konzentration wiedergefunden. Bei 6 Proben (A3A, A3B, A4B, A6B, A9A und A10A) wurden nach einem Jahr noch über 90 % des Sollwertes wiedergefunden, bei weiteren zwei (A6A und A10B) über 80 %. Möglicherweise besteht ein Zusammenhang mit den beiden anderen instabilen Parametern Nitrit, Ammonium und DOC. Den meisten dieser Proben (A3A, A3B, A4B, A6A und A6B) wurde bei der Herstellung kein Ammonium zugesetzt, der Probe A10A weder Nitrit noch Kaliumhydrogenphthalat für DOC, der Probe A10B kein Nitrit. Die aufgestockten Realproben verhielten sich beim Parameter Phosphat ähnlich wie die synthetischen Wasserproben. Bei den Proben A11A und A11B, welche ohne Nitrit hergestellt wurde, zeigten die Messungen über den Zeitraum von 143 Tagen keine auffälligen Änderungen der Konzentrationen von Phosphat. Bei den Proben A14A und A14B wurde nach 61 Tagen ein Absinken Änderungen der Konzentrationen von Phosphat beobachtet, bei den Proben A17A und A17B nach 142. In den beiden Fällen konnte das Absinken der Konzentration mit der Zeit bei späteren Messungen eindeutig bestätigt werden.

Der Parameter DOC

Die Ergebnisse der Stabilitätsmessungen sind in Abb. 14 dargestellt.

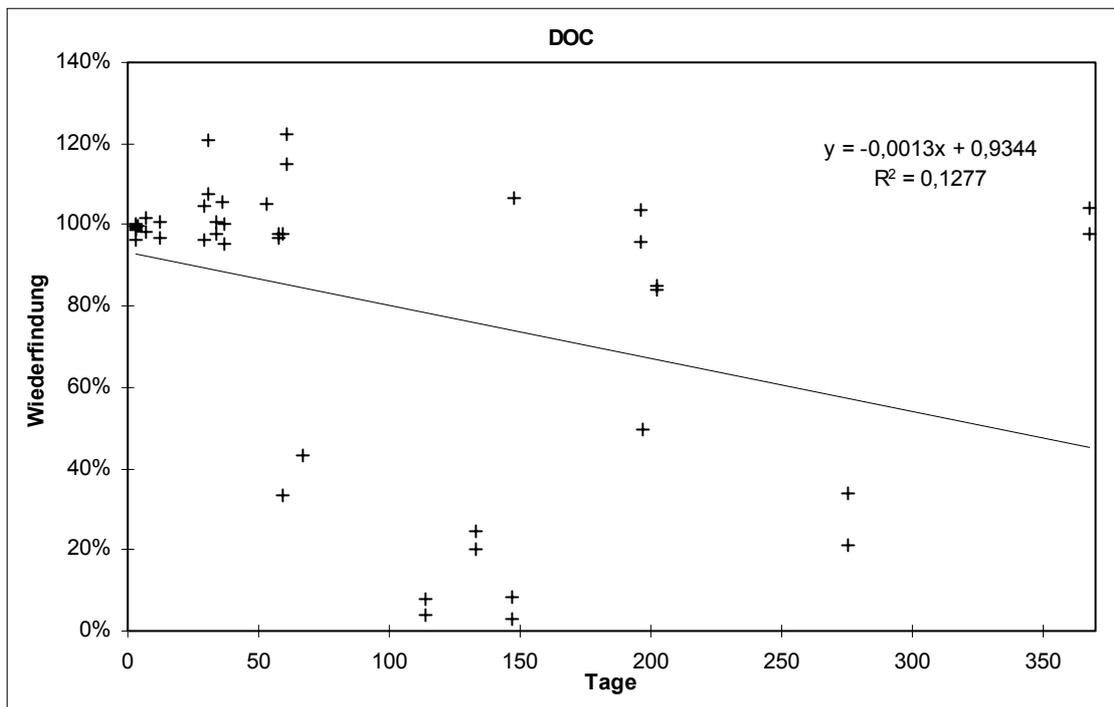


Abb. 14: Nachmessungen zum Parameter DOC

Der Parameter DOC wurde beginnend mit der dritten Kontrollprobenserie beobachtet. Bei 11 Kontrollprobenserien wurden insgesamt 19 Proben Harnstoff oder Kaliumhydrogenphthalat als DOC zugesetzt (Tab. 15 und Tab. 16). Bei zwei von diesen Serien wurden Realproben aufgestockt. Die Werte in Abb. 14 stammen von 15 verschiedenen Proben. Somit lag die Anzahl der Messwerte ($n = 43$) bei der Stabilitätsuntersuchung des Parameters DOC deutlich unter jener bei den anderen Parametern. Der zeitliche Trend der Wiederfindungen ist statistisch signifikant. Das Absinken der DOC-Werte mit der Zeit lässt sich somit eindeutig nachweisen. Eine mögliche Ursache ist der Abbau der C-Verbindungen durch mikrobielle Oxidation [18]. Insgesamt ergibt sich im Hinblick auf das Stabilitätsverhalten ein recht uneinheitliches Bild. Die drei Punkte mit Wiederfindungen über 115 % stammen von den Proben A15A, A15B und A18A mit relativ niedrigen Sollwerten um 1 mg/l. Sonst lagen die Wiederfindungen bis etwa 50 Tage immer sehr nahe bei 100 %. Die Bestimmung erwies sich als präzise und für die Stabilitätsuntersuchung gut geeignet. Über 50 Tage hinaus kam es bei fast allen untersuchten Proben zu einem deutlichen Absinken der DOC-Werte. Lediglich bei den Proben A4A und A4B lagen die Wiederfindungen über den Zeitraum von einem Jahr immer nahe 100 %. Bei den synthetischen Proben A6A, A6B, A7A, A7B, A10A, A13A, A13B, A16A wurde der Parameter DOC nicht beobachtet. Die Proben wurden dennoch

wiederholt analysiert, um die Blindwerte zu testen. Selbst nach einem Jahr Lagerzeit, wurden bei allen diesen Proben DOC-Werte im Bereich von 0,2 mg/l und darunter gemessen. Die Werte lagen damit im Bereich der Bestimmungsgrenze. Eine messbare Erhöhung der DOC-Werte durch organische Substanzen, welche aus den Probenflaschen aus Polyethylen in Lösung gehen, fand somit mit großer Sicherheit nicht statt. Die aufgestockten Realproben verhielten sich beim Parameter DOC etwas abweichend. Die Proben A5B, A11A und A11B (Sollwert bei allen ca. 1,5 mg/l) verhielten sich im Untersuchungszeitraum unauffällig. Die Proben A5A, A14A, A14B, A17A, A17B waren Realproben, welchen nicht mit organischen Substanzen dotiert wurden. Bei ihnen wurden anfänglich DOC-Werte um 0,3 mg/l gemessen. Bei den Proben A14A, A14B und A17A wurden nach einen halben Jahr deutlich erhöhte Werte von 0,7 mg/l bis 1,2 mg/l gemessen, bei der Probe A5A nach eineinhalb Jahren. Lediglich die Probe A17B (0,3 mg/l DOC) verhielt sich im Untersuchungszeitraum von 162 Tagen unauffällig. Abschließend ist zu sagen, dass die Instabilität des DOC-Werts ähnlich wie beim Parameter Nitrit für die Verwendung der Proben als Kontrollproben keine Bedeutung besitzt. Messbare Abweichungen traten frühestens nach 59 Tagen auf. Das ist ein beinahe doppelt so langer Zeitraum, als den überwachten Labors für die Analysen zur Verfügung stand.

Der Parameter Quecksilber

Die Ergebnisse der Stabilitätsmessungen sind in Abb. 15 dargestellt.

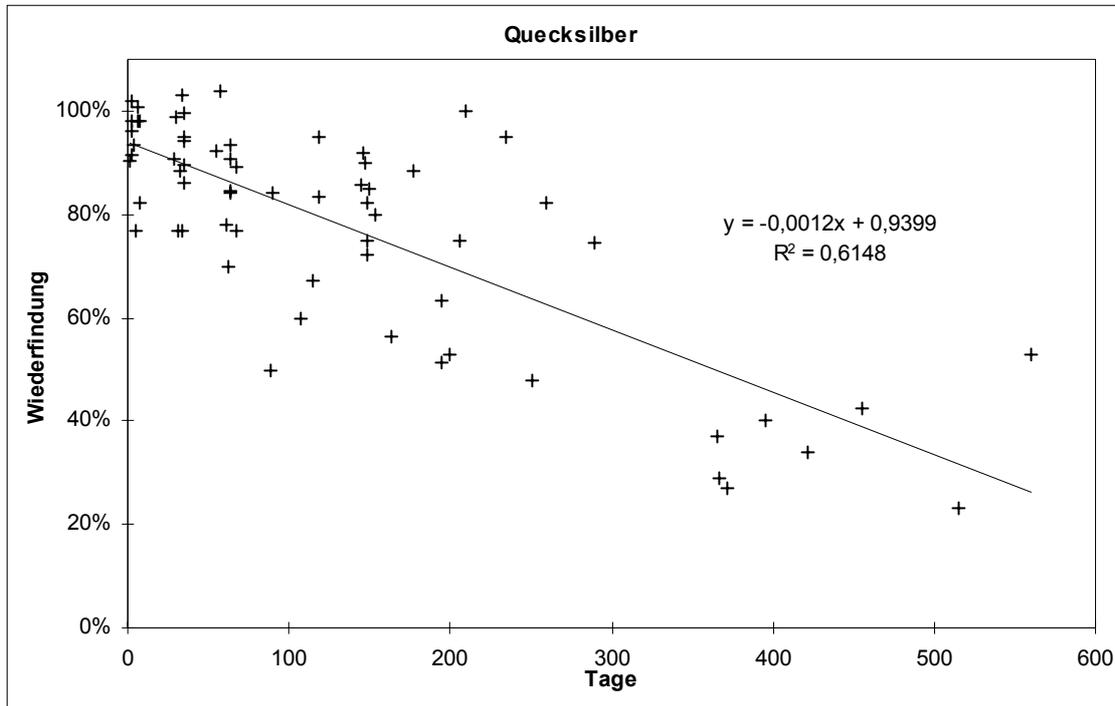


Abb. 15: Nachmessungen zum Parameter Quecksilber

Der Parameter Quecksilber wurde beginnend mit der sechsten Serie beobachtet. Quecksilber erwies sich bei der statistischen Auswertung als einziger Parameter des Parameterblocks 2 als instabil. Im Gegensatz zu den unstabilierten neutralen Proben zum Parameterblock 1, kann bei den auf $\text{pH} < 1,2$ angesäuerten Proben biologische Aktivität als Ursache für die Instabilität mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Bei den verschiedenen Proben, sowie verschiedenen Fläschchen wurde eine weitgehend gleichmäßige Abnahme von $-3,7 \% \pm 0,7$ % pro Monat beobachtet. Bei den bisher besprochenen problematischen Parametern des Parameterblocks 1 wurden Abweichungen vom Sollwert bei den Stabilitätsuntersuchungen eher bei bestimmten Proben oder sogar einzelnen Probenflaschen beobachtet. Daher wurde versucht festzustellen, ob eine Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Konzentrationsänderung mit der Zeit von der ursprünglichen Konzentration von Quecksilber in den Proben besteht. Dazu wurden für die Ergebnisse der Messungen an jeder der zwölf Kontrollproben, denen bei der Herstellung Quecksilber zugesetzt worden ist, eigene Ausgleichsgeraden analog zu Abb. 15 erstellt. Die Steigungen dieser zwölf Ausgleichsgeraden mit den zugehörigen Vertrauensbereichen (95 %) wurden über den Sollwerten aufgetragen (Abb. 16).

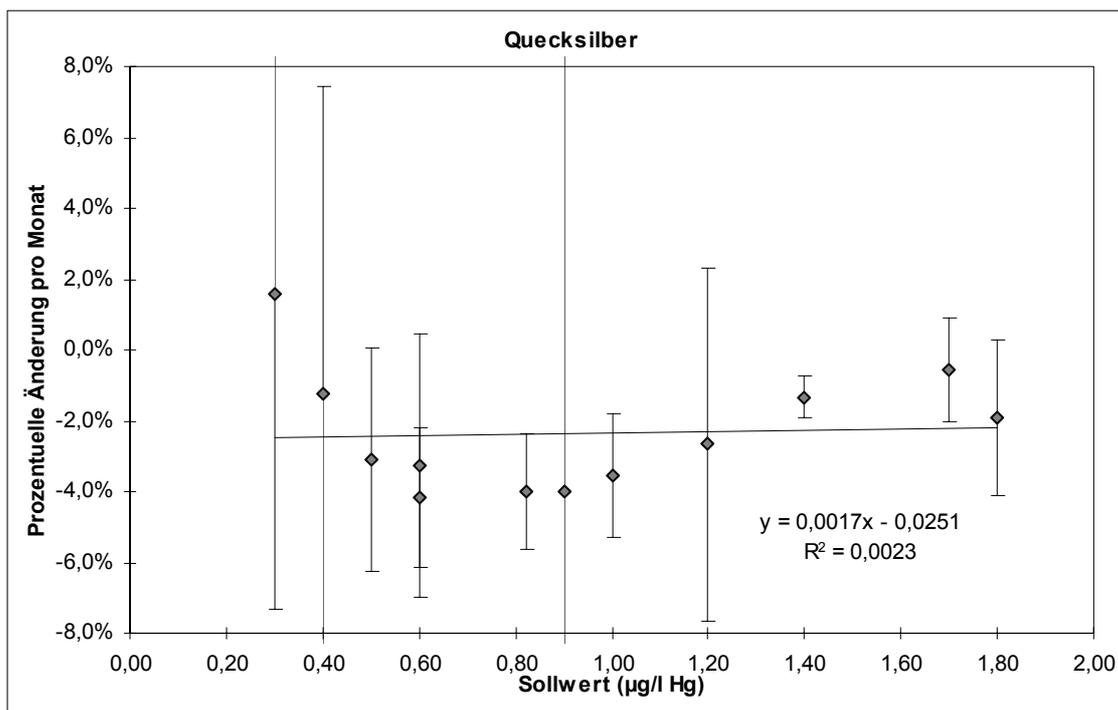


Abb. 16: Änderung der Konzentration von Quecksilber mit der Zeit

Die so ermittelten Änderungen mit der Zeit zeigen keine ausgeprägte Abhängigkeit von der Konzentration. Die Steigung der zugehörigen Ausgleichsgeraden ist nicht signifikant von Null verschieden. Die beiden Punkte bei 0,2 µg/l und 0,3 µg/l liegen an der Bestimmungsgrenze und sind daher mit größeren Unsicherheiten behaftet. Die Konzentrationen in den Proben mit mehr als 1 µg/l Hg scheinen mit der Zeit weniger stark (-2 % bis -0,5 % pro Monat) abgenommen zu haben. Ob hier ein Trend vorliegt ließe sich jedoch nur eindeutig beantworten, wenn man Messungen bei noch höheren Konzentrationen durchführen würde. Bei den meisten Proben lag die gemessene Änderung im Bereich von -2 % bis -4 %. Die oben erwähnte Abnahme von $-3,7 \% \pm 0,7 \%$ pro Monat wurde von keiner der Proben deutlich überschritten. Der Probe M9A wurde bei der Herstellung kein Quecksilber zugesetzt. Die Probe wurde im Zeitraum von 309 Tagen fünf Mal analysiert. Bei allen Messungen wurden Werte unter der Nachweisgrenze erhalten. Für die Verwendung im Kontrollprobensystem ist die beobachtete, weitgehend gleichmäßige Abnahme von einigen Prozent in dem Zeitraum, der den Labors für die Analysen zur Verfügung stand, tolerierbar.

Der Parameter Bor

Die Ergebnisse der Stabilitätsmessungen sind in Abb. 17 dargestellt.

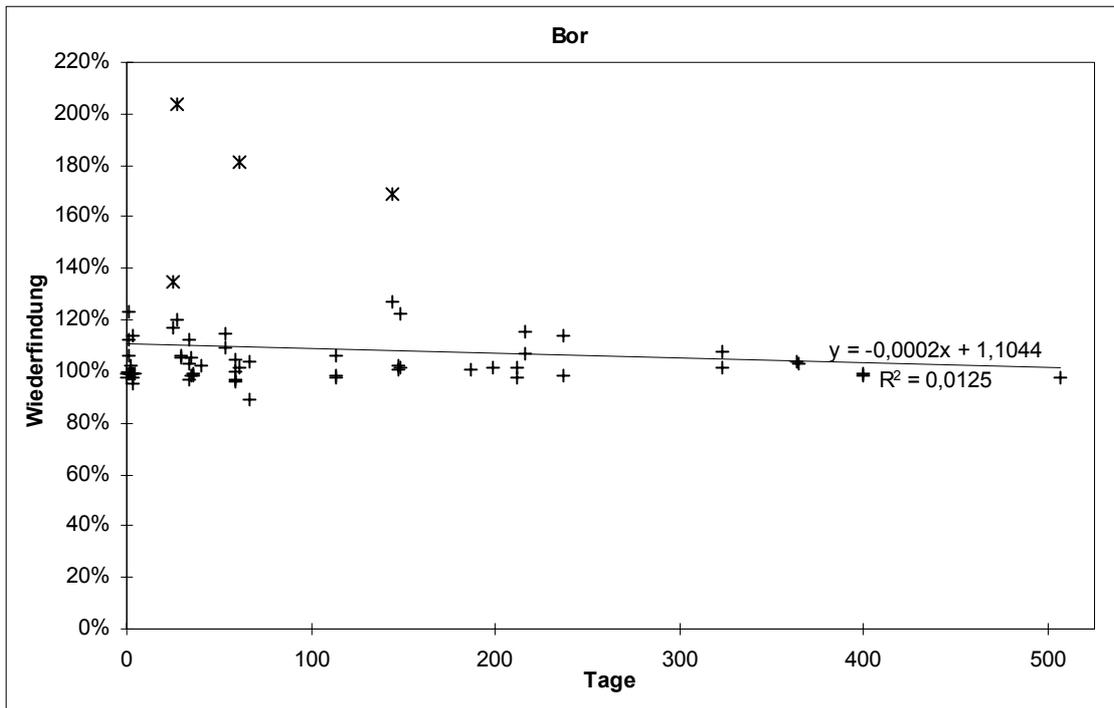


Abb. 17: Nachmessungen zum Parameter Bor

Bei Bor gibt der statistische Test im Gegensatz zu den oben beschriebenen Parametern keinen Hinweis auf eine Instabilität. Selbst nach einem Jahr und länger lagen die Wiederfindungen nahe 100 %. Durch die wiederholten Messungen konnte eine Kontaminationsquelle ausfindig gemacht werden. Bor ist der einzige Parameter, bei dem der Achsenabschnitt mit $110 \% \pm 7$ % signifikant über 100 % liegt. In Abb. 17 sind die vier Messpunkte mit über 130 % Wiederfindung besonders markiert. Die Überprüfung der zugrundeliegenden Messungen ergab, dass es sich bei den Punkten eindeutig nicht um Ausreißer handelte. Dabei fiel auf, dass es sich um Messungen an zwei Proben (A15A und A13B) mit Sollwerten von ca. 0,02 mg/l, also am unteren Ende des beobachteten Konzentrationsbereichs (Tab. 25) handelt. Die Wiederfindung betrug bei Probe A13B 134 % nach 25 Tagen und 169 % nach 144 Tagen. Bei Probe A15A betrug sie 204 % nach 27 Tagen und 181 % nach 61 Tagen. Die Auswertung der Analysenergebnisse von Proben, denen bei der Herstellung kein Bor zugesetzt worden ist, ergab folgendes Bild (Abb. 18):

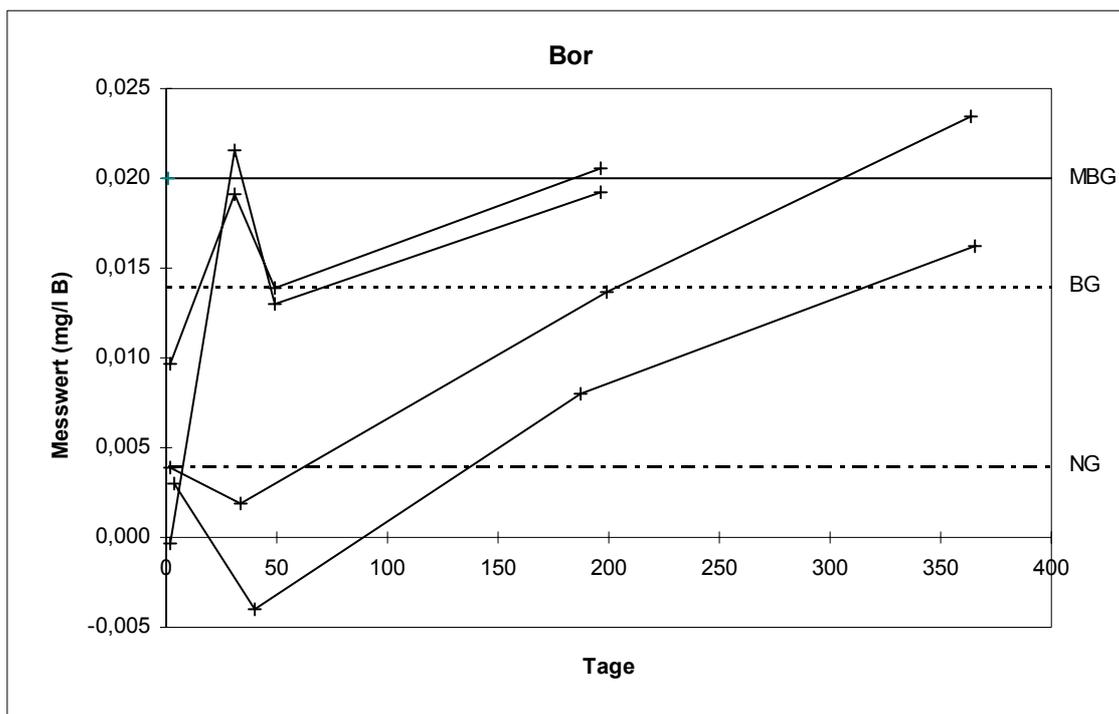


Abb. 18: Wiederholte Bestimmung von Bor in den Proben A6A, A7B, A10A, A10B

In Abb. 18 sind auch die Nachweisgrenze (NG) und Bestimmungsgrenze (BG) der fotometrischen Bestimmung sowie die Mindestbestimmungsgrenze der WGEV [3] eingetragen. Bei den Proben wurden bei den Kontrollmessungen vor dem Versand immer Werte unter der Bestimmungsgrenze gemessen. Bei späteren Messungen war Bor fotometrisch nachweisbar, wobei sich der gemessene Anstieg bei zwei Proben über den Zeitraum von einem Jahr sogar noch fortsetzte. Eine anschließend durchgeführte Analyse des zum Konditionieren der Probenflaschen verwendete Milli-Q-Wassers ergab gut messbare Werte entsprechend Konzentrationen von 0,018 mg/l bis 0,038 mg/l Bor. Der relativ langsame Anstieg der Messwerte mit der Zeit und der Umstand, dass auch nach dem Konditionieren und Spülen der Flaschen die Messwerte bei den gelagerten Proben anstiegen, deuten darauf hin, dass die Kontamination nicht oberflächlich an dem Kunststoff anhaftet sondern eher aus dem Kunststoff selbst stammt und langsam in die Probe diffundiert. Das Problem ließ sich, sobald es aufgedeckt war, leicht lösen. Bei Flaschen aus dem gleichen Material von einem anderen Hersteller trat es nicht mehr auf. Mit anderen Bestimmungsmethoden wie z.B. ICP-MS ließ sich in den kontaminierten Proben kein Bor nachweisen. Vermutlich handelt sich bei der beschriebenen Kontamination viel mehr um eine Störung der fotometrischen Bestimmung, verursacht durch einen Stoff, welcher sich langsam aus dem Kunststoff löst.

3.1.2 Zusammenfassung der Ergebnisse der Stabilitätsuntersuchungen

Folgende Parameter erwiesen sich im Hinblick auf die Langzeitstabilität (über ein Jahr hinaus) als unproblematisch: el. Leitfähigkeit, Gesamthärte, Carbonathärte, HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , B, As, Pb, Cd, Cr, Fe und Mn. Die Kontrollproben sind daher für diese Parameter auch nach dem Zeitraum von fünf Wochen als gut charakterisierte Referenzmaterialien z. Bsp. für Regelkarten und interne Überprüfung der Kalibrierung einsetzbar.

Bei den Parametern Nitrit, Orthophosphat, DOC und Quecksilber wurden über längere Zeiträume hinweg Änderungen beobachtet. Diese Änderungen traten jedoch erst nach dem Zeitraum von fünf Wochen, welcher den überwachten Labors zur Verfügung stand auf, oder waren in diesem Zeitraum noch vernachlässigbar klein. Die Eignung der Proben zur Überwachung dieser Parameter innerhalb des Kontrollprobensystems war somit gegeben.

Der Parameter Ammonium erwies sich als einziger bei einigen Proben auch innerhalb der 5-Wochen-Frist als instabil. Aus den Stabilitätsmessungen lässt sich abschätzen, dass es zu keinen Problemen kommen sollte, wenn die Analyse innerhalb einer Woche nach Probenversand durchgeführt wird. Da die Instabilität des Ammoniums in den Labors hinlänglich bekannt ist und die Proben tatsächlich rasch nach Erhalt auf diesen Parameter analysiert wurden, war auch die Überwachung dieses Parameters mit den Kontrollproben möglich.

3.1.3 Weitere Auswertung der Stabilitätsuntersuchungen

Die Ermittlung der relativen Standardabweichungen der Ergebnisse der Messungen an den zertifizierten Referenzmaterialien DWA und SRM 1643d an verschiedenen Tagen wurde bereits in 2.5.1 beschrieben. Die Anzahl der Messungen pro Parameter und Probe lag mit etwa $n = 3$ bis $n = 8$ weit unter der dortigen Anzahl von Messungen an der gleichen Probe. Andererseits ist die Anzahl der im Laufe der gesamten Stabilitätsuntersuchung gemessenen Werte pro Parameter mit $n = 45$ bis $n = 107$ (Tab. 33) groß und für eine statistische Auswertung günstig. Aufgestockte Realproben wurden bei den folgenden Berechnungen nicht berücksichtigt. Mit den synthetischen 24 Proben zum Parameterblock 1 und 18 Proben zum Parameterblock 2 wurde jeder Parameter über einen bestimmten Konzentrationsbereich (siehe dazu Tab. 25) beobachtet. Die relativen Standardabweichungen bei den Stabilitätsmessungen an den Proben, welche sich beim beobachteten Parameter nicht als instabil erwiesen, zeigten

keine ausgeprägte Abhängigkeit von der Konzentration. Der Sachverhalt ist für den Parameter Chlorid in Abb. 19 grafisch dargestellt.

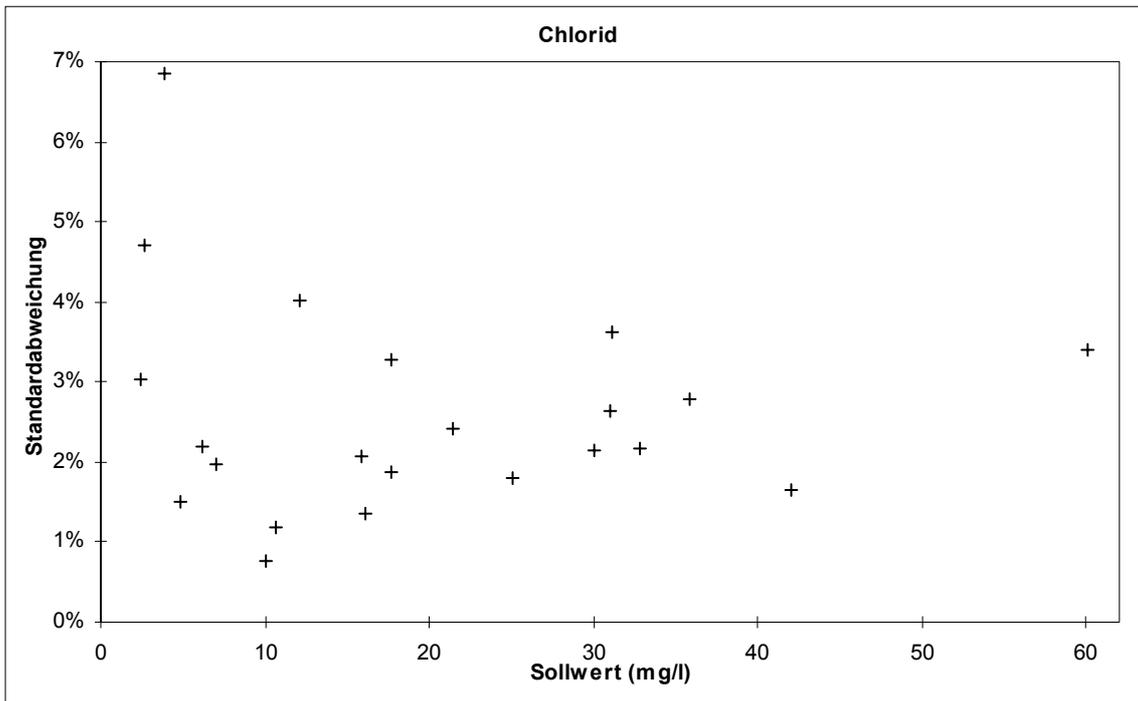


Abb. 19: Relative Standardabweichungen in Abhängigkeit von der Konzentration bei Bestimmung von Chlorid im Rahmen der Stabilitätsuntersuchungen.

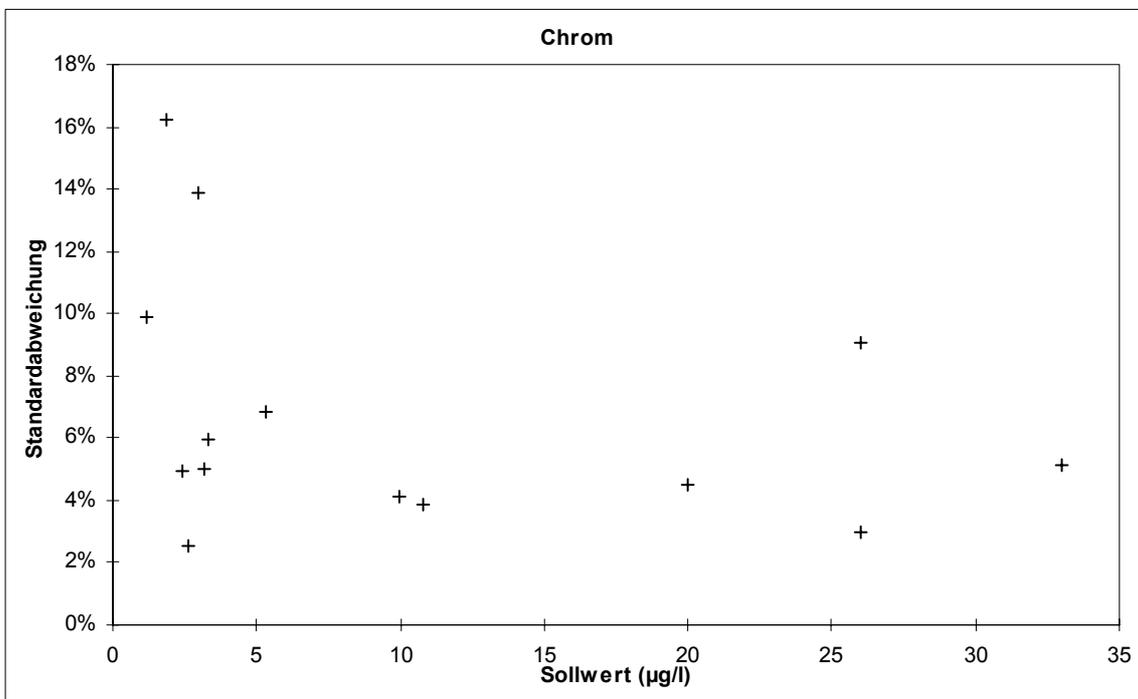


Abb. 20: Relative Standardabweichungen in Abhängigkeit von der Konzentration bei Bestimmung von Chrom im Rahmen der Stabilitätsuntersuchungen.

Lediglich wenn sich die Sollwerte an die Bestimmungsgrenze annähern, wurden deutlich erhöhte relative Standardabweichungen beobachtet (Abb. 20). Der Umstand, dass diese relativen Standardabweichungen der Messungen an verschiedenen Tagen von der Konzentration nicht wesentlich abhängt, erlaubt die Berechnung der Gesamtstandardabweichung aus allen Messungen der Stabilitätsuntersuchungen zu jedem Parameter. Bei der im Folgenden beschriebenen Berechnung der Gesamtstandardabweichung ändern einzelne erhöhte Werte, wie zum Beispiel die oben bei Chrom beschriebenen Standardabweichungen am unteren Ende des Konzentrationsbereichs, wenig am Ergebnis. Daher mussten, abgesehen von wenigen extremen Messergebnissen, keine Werte eliminiert werden. Die Berechnung der Gesamtstandardabweichung erfolgte wie in [33] beschrieben. Dazu wurden zuerst über die Standardabweichung *einer* Mehrfachbestimmung s_i die Standardabweichung innerhalb der *Serien* s_w und die Standardabweichungen zwischen den *Serien* s_b ermittelt. Aus s_w und s_b wird dann nach Gewichtung mit den zugehörigen Freiheitsgraden die Gesamtstandardabweichung berechnet. Unter „*Serie*“ sind hier alle Messungen an einer Probe zu verstehen. Die unterschiedlichen Konzentrationen in den verschiedenen Proben wurden einheitlich auf Wiederfindungen des Sollwerts normiert. Die Standardabweichungen entsprechen, da die Übereinstimmung der Mittelwerte mit den Sollwerten gegeben war, relativen Standardabweichungen (rs_b , rs_w , rs_i). Zur Ermittlung der Gesamtstandardabweichungen der Messungen der instabilen Parameter NO_2^- , NH_4^+ , PO_4^{3-} , DOC und Hg wurde der Untersuchungszeitraum auf die ersten fünf Wochen eingeschränkt. Bei Ammonium wurden zusätzlich noch die Messungen an den besonders problematischen Proben A10B und A16B ausgeschlossen. Bei Bor wurden die Messungen an den Proben A15A und A13B wegen der erwiesenen Kontamination nicht berücksichtigt. Die Ergebnisse der Berechnung sind in Tab. 34 zusammengefasst.

Tab. 34: Ermittlung der relativen Standardabweichungen von Messungen zu verschiedenen Zeitpunkten an den gleichen Proben

	Freiheitsgrade			Relative Standardabweichungen			
	f_w	f_b	f_t	rs_w	rs_b	rs_t	rs_d (ZRM)
elektr. Leitfähigkeit	50	23	73	0,3%	1,1%	0,7%	
HCO ₃ ⁻	65	23	88	1,2%	1,2%	1,2%	1,0%
Ca ²⁺	77	23	100	3,6%	1,8%	3,3%	2,0%
Mg ²⁺	77	23	100	3,9%	2,3%	3,6%	2,1%
Na ⁺	75	23	98	3,4%	3,1%	3,3%	5,1%
K ⁺	71	22	93	5,6%	3,1%	5,1%	12%
NO ₃ ⁻	73	21	94	2,8%	2,2%	2,7%	
Cl ⁻	80	22	102	2,7%	1,9%	2,5%	1,0%
SO ₄ ²⁻	82	23	105	3,0%	2,1%	2,8%	2,3%
B	42	11	53	5,5%	5,4%	5,5%	
NO ₂ ⁻ (1 Mon.)	11	10	21	5,2%	8,8%	7,1%	
NH ₄ ⁺ (1 Mon.)	11	10	21	6,5%	8,8%	7,7%	
PO ₄ ³⁻ (1 Mon.)	19	12	31	13%	13%	13%	
DOC (1 Mon.)	10	9	19	5,6%	4,1%	4,9%	
As	42	12	54	5,9%	3,0%	5,4%	4,5%
Pb	69	15	84	5,9%	3,5%	5,6%	4,2%
Cd	65	15	80	4,4%	5,9%	4,7%	3,5%
Cr	50	13	63	7,6%	4,7%	7,1%	10%
Fe	64	16	80	5,7%	3,0%	5,3%	4,8%
Mn	60	15	75	4,6%	3,0%	4,3%	4,0%
Hg (1 Mon.)	12	11	23	8,5%	10,6%	9,6%	

Die an den zertifizierten Referenzmaterialien ermittelten relativen Standardabweichung aus Tab. 29 wurden zum Vergleich in die Tabelle aufgenommen. Sie finden sich in der Spalte rs_d (ZRM). Die Übereinstimmung der Werte ist gut. Die auffallend hohen Standardabweichungen bei den Bestimmungen von Kalium (12 %) und Chrom (10 %) in den zertifizierten Materialien (2.5.1) wurden bei der Berechnung aus den Messungen an den Kontrollproben nicht bestätigt. Die Standardabweichungen waren bei diesen Parametern jedoch ebenfalls etwas höher als bei den vergleichbaren Parametern. Die Bedeutung der ermittelten Standardabweichungen der wiederholten Messungen an den gleichen Proben für die Regelkarten wurde bereits in 2.5.1 angesprochen.

Diese Standardabweichungen sind die wichtigste Grundlage zur Abschätzung der Unsicherheit der mit den Bestimmungen erzielten Messergebnisse. Durch Multiplikation mit dem Faktor 2 erhält man aus ihnen einen Schätzwert für die erweiterte relative

Gesamtunsicherheit

($p = 95\%$). In Tab. 35 wurden auf dieser Grundlage die bei der Kontrollanalytik eingesetzten Bestimmungen nach ihren Messunsicherheiten klassifiziert.

Tab. 35: Abschätzung der Messunsicherheiten der Kontrollanalytik

Messunsicherheit ($p = 95\%$)	Parameter
bis 2 %	el. Leitf., HCO_3^-
bis 5 %	NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-}
bis 10 %	Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , B, DOC, As, Pb, Cd, Fe, Mn
bis 15 %	NO_2^- , NH_4^+ , Cr
bis 20 %	Hg
bis 25 %	PO_4^{3-}

Da die Verfahren zur Bestimmung von Ammonium, Chrom, Quecksilber und Phosphat im Laufe der Stabilitätsuntersuchungen noch wesentlich verbessert werden konnten, ist zu erwarten, dass bei den späteren Kontrollprobenserien die Messunsicherheiten kleiner waren.

3.2 Messungen der teilnehmenden Labors

Für die 18 Kontrollprobenserien, welche im Rahmen dieser Arbeit behandelt werden, wurden insgesamt 54 verschiedene Kontrollproben hergestellt. Davon dienten 36 Proben zur Beobachtung des Parameterblocks 1 (Tab. 17) und 18 Proben zur Beobachtung des Parameterblocks 2 (Tab. 13). Die Proben wurden an sieben bis zwanzig verschiedene Labors verschickt (Abb. 3). Die Proben zum Parameterblock 1 waren auf neun bis vierzehn Parameter zu analysieren, die Proben zum Parameterblock 2 auf vier bis sieben Parameter (Tab. 7). Insgesamt wurden von den teilnehmenden Labors 4372 numerische Analysenergebnisse zum Parameterblock 1 und 904 Messwerte zum Parameterblock 2 erhalten und verarbeitet. Die Auswertung dieser Daten wird im Folgenden beschrieben.

3.2.1 Laufende Auswertungen

Die Auswertungen wurden bereits bei der Beschreibung des Angebots (2.1.6) erwähnt. Für die teilnehmenden Labors waren die Serienauswertung die wichtigste Informationsquelle zur Einschätzung ihrer Leistung. Die große Bedeutung, welche die rasche Durchführung der Serienuntersuchungen hat, wurde in 2.2.1 bereits besprochen. In den Quartalsauswertungen wurde neben der Zusammenfassung der Wiederfindungen über drei Serien auch der zeitliche

Ablauf, sowie die Korrespondenz wiedergegeben. In der Jahresauswertung wurden die Wiederfindungen über zwölf Serien zusammengefasst. Insgesamt belegten die laufenden Auswertungen der 18 Kontrollprobenserien etwa 2000 Seiten. Anhand von Auszügen soll hier ein Bild von diesen Auswertungen vermittelt werden und die zugrundeliegenden Auswertemethoden aufzeigen.

Die Serienauswertungen bestanden immer aus dem Begleitbrief, dem Rohdatenblatt, der labororientierten und der parameterorientierten Auswertung. Im Begleitbrief befanden sich allgemeine Angaben zu der Serie, den Proben und der Auswertung sowie der jeweilige Code des angesprochenen Labors. Das Rohdatenblatt enthielt in Tabellenform die Sollwerte, die Ergebnisse der am IFA durchgeführten Kontrollanalytik und alle von den Labors abgegebenen Messwerte mit der Angabe, ob die Proben zusammen mit den Proben der WGEV analysiert wurden. Die labororientierte Auswertung hatte beim Parameterblock 1 einen Umfang von zwei Seiten je Labor (Tabelle Abb. 21; grafisch Abb. 22). Zum Parameterblock 2 gab es bei jeder Serie nur eine Probe. Daher genügte eine Seite für die Darstellung der Tabelle und des zugehörigen Diagramms. Somit umfasste die labororientierte Auswertung beim Parameterblock 2 eine Seite für jedes Labor. Die Messwerte wurden den Sollwerten gegenübergestellt und die Wiederfindungen sowie die Abweichungen berechnet. Die beiden Proben einer Serie (Probe A und Probe B) wurden in den labororientierten Auswertungen bewusst für jedes Labor zusammen ausgewertet. Dadurch erhält der Betrachter sofort einen Hinweis, ob eine Abweichung bei einem bestimmten Parameter eher zufällig oder systematisch sein dürfte. In Abb. 22 sieht man bei Ammonium ein Beispiel für das Erstere, bei Nitrit für das Letztere.

Ergebnisse					
Parameter	Serie A9609 Labor E				
Serie A9609 Labor E Probe A					
Kennung	Sollwert	Meßwert	Wiederfindung	Sollproz	Abweichung
pH		7,96			
eL	383	386	100,9	100	0,9
HCO3	98,6	98,2	99,5	100	-0,5
Ca	28,4	27,9	98,4	100	-1,6
Mg	7,35	7,5	102,0	100	2,0
Na	33,1	33,2	100,4	100	0,4
K	7,44	7,5	100,8	100	0,8
NO3	30,9	31,4	101,5	100	1,5
NO2	0,012	0,009	75,0	100	-25,0
NH4	0,032	0,02	62,1	100	-37,9
Cl	31,1	31,1	99,9	100	-0,1
SO4	30,9	31,4	101,7	100	1,7
PO4	0,170	0,170	100,3	100	0,3
B	0,022	0,02	90,9	100	-9,1
TOC	1,14	1,14	99,6	100	-0,4
Serie A9609 Labor E Probe B					
Kennung	Sollwert1	Meßwert1	Wiederfindung1	Sollproz1	Abweichung1
pH		5,60			
eL	189	199	105,2	100	5,2
HCO3	82,7	80,5	97,4	100	-2,6
Ca	21,4	20,9	97,8	100	-2,2
Mg	5,03	5,0	99,4	100	-0,6
Na	7,53	7,6	100,9	100	0,9
K	2,78	2,8	100,5	100	0,5
NO3	2,12	2,1	98,9	100	-1,1
NO2	0,012	0,008	66,7	100	-33,3
NH4	0,062	0,07	112,9	100	12,9
Cl	2,47	2,6	105,3	100	5,3
SO4	19,8	20,6	104,0	100	4,0
PO4	0,034	0,028	82,4	100	-17,6
B	0,064	0,06	93,8	100	-6,3
TOC	1,04	1,00	96,5	100	-3,5

Abb. 21: Ausschnitt aus der labororientierten Auswertung der 15. Serie (Tabelle)

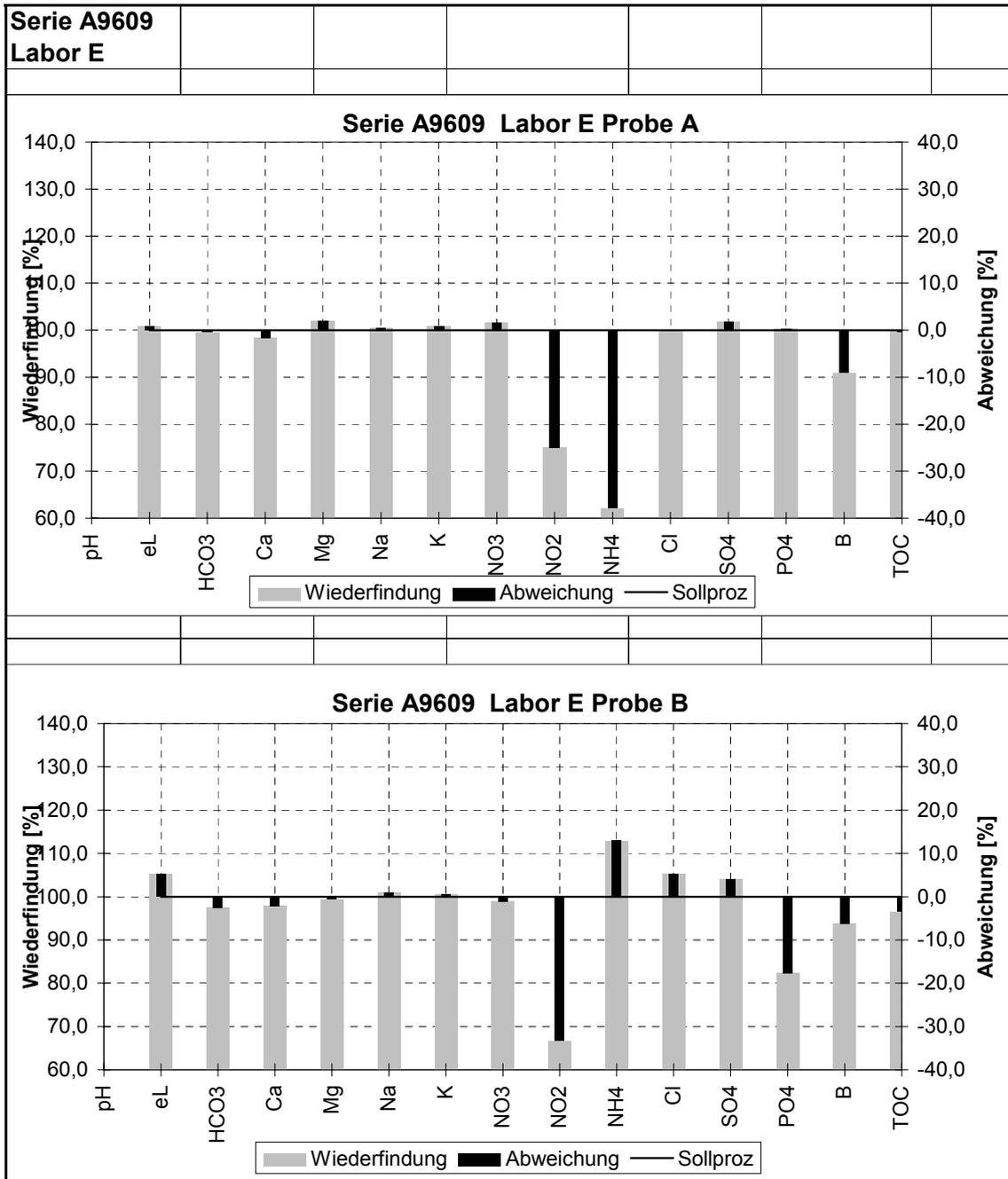


Abb. 22: Ausschnitt aus der labororientierten Auswertung der 15. Serie (Grafik)

Die parameterorientierte Auswertung wurde für jede Probe getrennt durchgeführt. Die Darstellung in Tabellenform (Abb. 23) und als Grafik (Abb. 24) erfolgte auf getrennten Seiten. Der Umfang der parameterorientierten Auswertung betrug somit einheitlich zwei Seiten je Parameter.

Nitrat						
Parameter	Nitrat Serie A9609 Probe A					
Sollwert	30,9	mg/l				
	5%	10%	15%	Auff. Grenze		
Toleranz- grenzen	1,55	3,09	4,64	4,64		
Kennung	Meßwert	MeßwertA	Sollwert	Wiederfindung %	Abweichung %	
A	31,2	31,2	30,9	100,9	0,9	
B	31,8	31,8		102,8	2,8	
C	30,08	30,08		97,3	-2,7	
D	30,5	30,5		98,6	-1,4	
E	31,4	31,4		101,5	1,5	
F	30,39	30,39		98,3	-1,7	
G	32,426	32,426		104,8	4,8	
H	32,5	32,5		105,1	5,1	
I	29,9	29,9		96,7	-3,3	
J	30,6	30,6		98,9	-1,1	
K	30,2	30,2		97,6	-2,4	
L	30,0	30,0		97,0	-3,0	
M	30,6	30,6		98,9	-1,1	
N	31,0	31,0		100,2	0,2	
O	26,1		30,9	84,4	-15,6	
Ergebnisse Labors				ohne auff. Ergebnisse		
Mittelwert	30,6	mg/l		Mittelwert	30,9	mg/l
Median	30,6	mg/l		Median	30,6	mg/l
Stabw	1,49	mg/l		Stabw	0,86	mg/l
Spannweite	6,396	mg/l		Spannweite	2,596	mg/l
Varianz	2,22	(mg/l) ²		Varianz	0,74	(mg/l) ²
rel. Stabw.	4,9	%		rel. Stabw.	2,8	%
mittlere Wf.	98,9	%		mittlere Wf.	99,9	%

Abb. 23: Ausschnitt aus der parameterorientierten Auswertung der 15. Serie (Tabelle). Die Laborkodes weichen von den sonst in dieser Arbeit verwendeten ab.

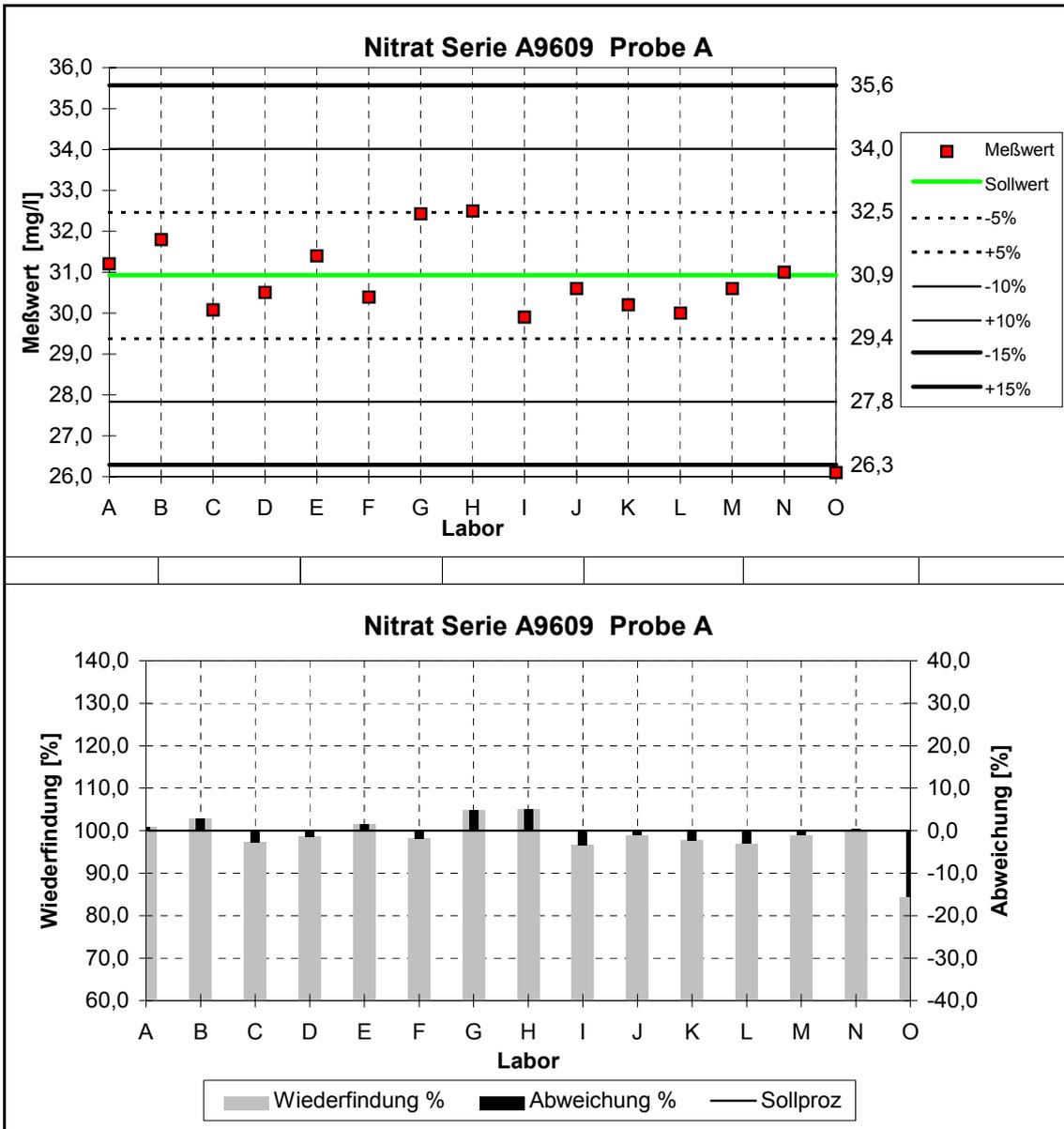


Abb. 24: Ausschnitt aus der parameterorientierten Auswertung der 15. Serie (Grafik). Die Laborkodes weichen von den sonst in dieser Arbeit verwendeten ab.

In der parameterorientierten Auswertung war eine einfache statistische Auswertung enthalten. Ausgewiesen wurden der arithmetische Mittelwert, der Median, absolute und relative Standardabweichung, die Varianz, die Spannweite (Differenz von größtem und kleinstem Messwert) und die mittlere Wiederfindung, also die Wiederfindung des Sollwerts.

Die Auswertung wurde immer auf die vorgegebenen, also aus den Einwaagen ermittelten, Sollwerte bezogen. Somit war die Anzahl der teilnehmenden Labors nicht wesentlich. So sind zum Beispiel die Ergebnisse für ein Labor in der labororientierten Auswertung vollkommen von der Anzahl der Teilnehmer unabhängig. Für die Ermittlung der statistischen Parameter

bei der parameterorientierten Auswertung hingegen ist das Erkennen und Eliminieren von auffälligen, also von den anderen deutlich abweichenden, Ergebnissen unbedingt notwendig. Dazu würde sich ein statistischer Ausreißertest anbieten. Jedoch wird ein Ausreißertest in jenen beiden Fällen problematisch, wenn entweder mehrere Werte (zufällig) sehr eng beisammen liegen oder mehrere Messwerte weit vom Mittelwert entfernt liegen. Im ersten Fall werden Werte, die tatsächlich nicht weit abweichen irrtümlich als auffällig eingestuft. Im zweiten Fall werden mehrere auffällige Werte nicht als solche erkannt. Beide Fehlentscheidungen werden durch kleine Datensätze begünstigt. Daher wurde bei der anfangs relativ geringen Anzahl von sieben Teilnehmern für die Serienauswertung kein statistischer Ausreißertest eingesetzt, sondern Kontrollgrenzen gewählt, welche die zu erwartende Standardabweichung zwischen den Labors grob beschreiben. Messwerte, die weiter als der dreifache Wert der ersten Kontrollgrenze vom Sollwert entfernt waren, wurden als auffällig eingestuft. Die Berechnung der statistischen Werte erfolgte immer in einer Spalte aus allen Werten und in einer zweiten Spalte aus den unauffälligen Ergebnissen. Der Messwert des Labors O in Abb. 24 weicht von den anderen Messwerten deutlich ab. In diesem Fall würde dieser eine Wert zwar auch von einem statistischen Ausreißertest als auffällig erkannt werden. Man darf sich jedoch von dem Beispiel in Abb. 23 und Abb. 24 nicht täuschen lassen. Bei der Verteilung der Messwerte ergab sich selten ein so deutliches Bild und bei den anfänglichen Runden war die Anzahl der Teilnehmer viel kleiner. Mit den festgelegten Kontrollgrenzen wurden also die Probleme, welche sich durch die Verwendung eines Ausreißertests bei kleinen Datensätzen ergeben hätten, vermieden ohne jedoch auf die Eliminierung auffälliger Werte ganz zu verzichten. Die Kontrollgrenzen konnten bei der ersten Kontrollprobenserie, bei welcher das zertifizierte Referenzmaterial QC TYPE DWA [23] verwendet wurde, problemlos gesetzt werden. Es wurden für die ersten Kontrollgrenzen die Standardabweichungen zwischen den Labors aus dem Zertifikat übernommen (Tab. 9). Bei den folgenden Serien wurden, aufbauend auf diese Werte und die Messergebnisse der Labors, die ersten Kontrollgrenzen festgelegt. Sie sind in Tab. 36 aufgelistet.

Tab. 36: Kontrollgrenzen

1. Kontrollgrenze	Parameter
5 %	el. Leitf., HCO_3^- , NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-}
10 %	Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NO_2^- , PO_4^{3-} , B, DOC
15 %	NH_4^+ , As, Pb, Cd, Cr, Fe, Mn, Hg

Diese Kontrollgrenzen wurden so in allen Serienauswertungen verwendet. In Einzelfällen, wenn zum Beispiel ein Parameter auf niedrigem Konzentrationsniveau nahe der Mindestbestimmungsgrenze beobachtet wurde, wurden sie für den entsprechenden Parameter um eine 5%-Stufe erhöht. Die Kontrollgrenzen dienten in den Serienauswertungen im Grunde genommen nur zum Ermitteln auffälliger Werte und der Skalierung der Diagramme (Abb. 24). In den Begleitschreiben zu den Auswertungen wurde immer darauf hingewiesen. Trotzdem wurden sie in ihrer Bedeutung von den Teilnehmern oft überschätzt und als Kriterium zur Wertung der Analyseergebnisse missverstanden. Folglich waren sie auch Gegenstand zahlreicher Diskussionen (Anhang 2). In 3.2.3 wird gezeigt werden, wie sich aus allen Messergebnissen der 18 Serien die Standardabweichung zwischen den Labors ermitteln lässt und wie diese Werte im Vergleich zu den in den Auswertungen verwendeten Kontrollgrenzen liegen.

Die Quartalsauswertungen dienten hauptsächlich dazu, die Leistung der Labors in jeweils drei aufeinander folgenden Serien zusammengefasst darzustellen. Sie ähnelten dadurch den labororientierten Serienauswertungen. Es wurden jedoch nur die Wiederfindungen in Prozent dargestellt, um die Zahlenmengen in den Quartalsauswertungen zu begrenzen. Abb. 25 soll eine Vorstellung davon vermitteln. In einer Tabelle wurden jeweils die Wiederfindungen eines Labors über drei Serien zusammengefasst und darunter grafisch dargestellt. In der grafischen Darstellung wurden außerdem die mittleren Wiederfindungen aller Labors ohne auffällige Werte als kurze schwarze Balken dargestellt. Die Quartalsauswertungen zum Parameterblock 1 enthielten in der Regel fünf Wiederfindungen je Parameter, da sie sechs verschiedene Proben umfassten, wovon zwei Proben aufgestockte natürliche Wässer mit nur einem Sollwert für die Differenz der Messwerte waren. Die Quartalsauswertungen zum Parameterblock 2 enthielten in der Regel drei Wiederfindungen je Parameter. Weiters wurden in den Quartalswertungen die Zielsetzungen der Kontrollprobenserien, die Herstellung der Kontrollproben, die Ergebnisse der Kontrollanalytik und der zeitliche Ablauf der Serien beschrieben. Ein weiterer wichtiger Punkt stellte die Wiedergabe der Korrespondenz und der verwendeten Formulare dar. Dadurch, dass die mit dem IFA geführte Korrespondenz in zum Teil anonymer Form allen Pflichtteilnehmern zugänglich gemacht wurde, sollte die Transparenz des Kontrollprobensystems erhöht werden. In dieser Arbeit wird die Korrespondenz in einem eigenen Kapitel (3.3) beschrieben und im Anhang 2 wiedergegeben.

Labor F

Parameter	Probe:	M9505A	M9506A	M9507A
Pb		100%	110%	100%
Cd		101%	84%	85%
Cr				110%
Fe		118%	110%	106%
Mn		115%	125%	105%

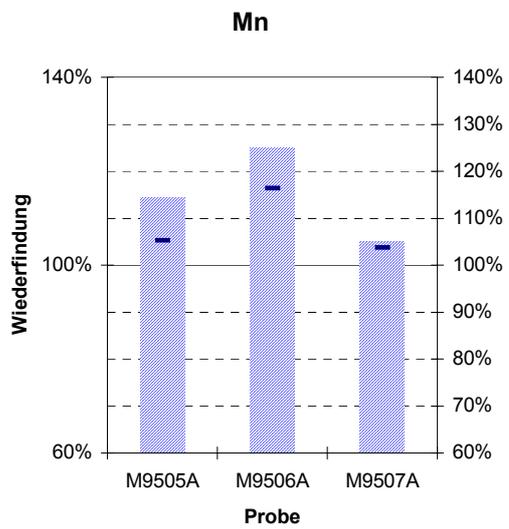
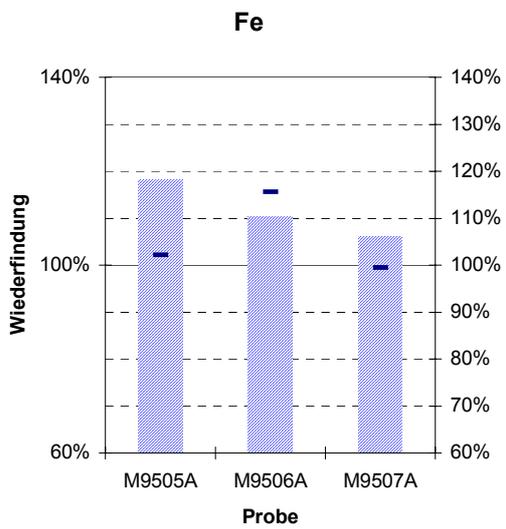
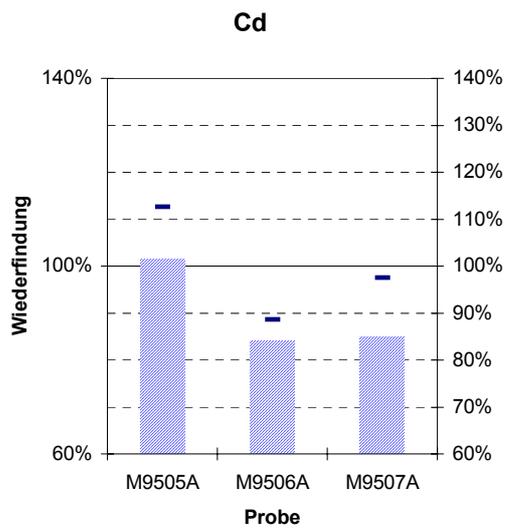
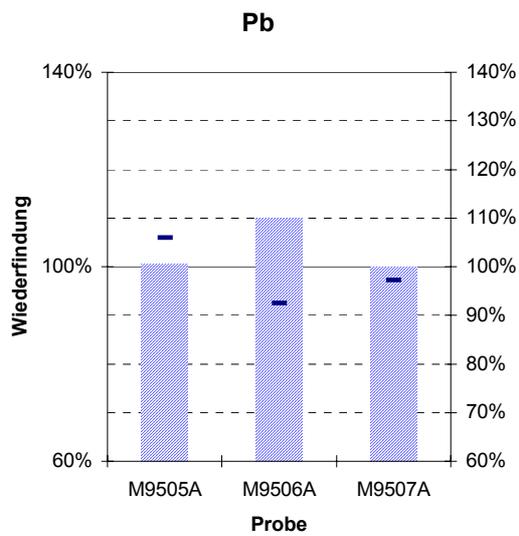


Abb. 25: Auszug aus der 1. Quartalsauswertung

In der Jahresauswertung wurde die Leistung jedes Labors über zwölf Serien zusammengefasst. Dies erfolgte, ähnlich wie bei den Quartalsauswertungen ausschließlich über die Wiederfindung der Sollwerte. Sie wurden als Tabelle und grafisch dargestellt. Beim Parameterblock 1 wurden die Messungen an 24 verschiedenen Proben, darunter acht aufgestockte natürliche Wässer zusammengefasst. Das ergab je Parameter bis zu 20 Wiederfindungen. Beim Parameterblock 2 wurden die Messungen an zwölf verschiedenen Proben zusammengefasst. Zur Illustration findet sich in Abb. 26 ein Diagramm aus der Jahresauswertung des Parameterblocks 1. Letztere enthielt für die 14 Parameter des Parameterblocks 1 für jedes teilnehmende Labor, für das IFA und für die Labormittelwerte ein entsprechendes Diagramm mit den zugehörigen Wiederfindungen in Tabellenform. Die Jahresauswertung enthielt in Summe 126 derartige Diagramme. Die Labormittelwerte wurden in allen Diagramme zusätzlich dargestellt.

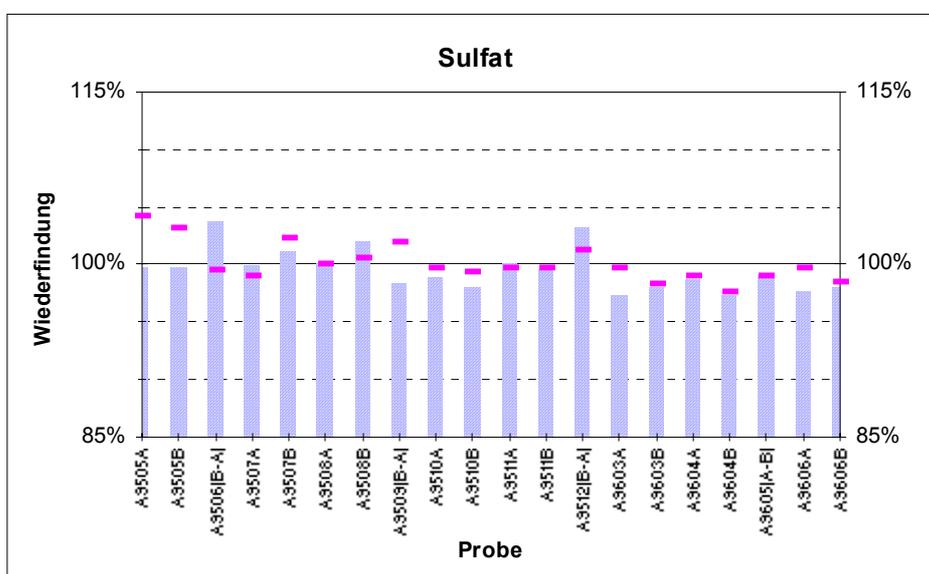


Abb. 26: Diagramm aus der Jahresauswertung zur Illustration der Wiederfindungen eines Labor für den Parameter Sulfat (Balken). Die Labormittelwerte sind als Striche eingetragen.

Sämtliche Berechnungen und grafische Darstellungen aller Auswertungen wurden auf Excel[®]-Arbeitsblättern durchgeführt. Probleme ergaben sich dadurch besonders bei den Serienauswertungen ab der 8. Serie, da dann durch die Aufnahme von freiwilligen Teilnehmern in das System die Anzahl der Labors bei jeder Serie unterschiedlich war. Ein weiteres Problem stellte die exakte Angabe der von den Labors übermittelten Werte dar. Zum Beispiel ist die Angabe „30,0 mg/l NO₃“ nur durch mühsames Formatieren jeder Zelle, die den Wert enthielt, mit einer Fixkommastelle zu erreichen. Die Skalierung der Diagramme, wie in Abb. 24 oben musste bei jeder Auswertung wieder neu vorgenommen werden. Die weitere Entwicklung der Auswertungen wird in 4.2 beschrieben werden.

3.2.2 Bestätigung der Sollwerte aus den Messungen der Labors

Geht man davon aus, dass sowohl Sollwert, als auch die meisten Messwerte der Labors richtig sind, so sollte Übereinstimmung von theoretischem Sollwert und Labormittelwert gegeben sein. Unter „richtig“ ist dabei „frei von in der Größenordnung relevanten systematischen und groben Fehlern“ zu verstehen. Die Übereinstimmung sollte sich im Rahmen der zugehörigen Unsicherheiten bewegen. Die Unsicherheit der Sollwerte wurde bereits in 2.4.1 behandelt. Zu den voll synthetischen Proben der betrachteten 18 Serien gibt es insgesamt 391 Sollwerte. Da diese Proben immer am IFA und von sieben bis zwanzig weiteren Labors analysiert wurden, stehen diesen Sollwerten jeweils ca. 8 bis 20 Messwerte gegenüber. Für die Erfassung dieser Messwerte bietet sich die Berechnung von Mittelwerten mit deren zugehörigen Vertrauensbereichen an. Dazu müssen jedoch zuvor Ausreißer eliminiert werden. Unter Ausreißer versteht man in diesem Zusammenhang jene Ergebnisse, die nicht zur Grundgesamtheit gehören, also weit von den anderen Ergebnissen abweichen. Die im vorigen Kapitel beschriebene Methode über Kontrollgrenzen kann nicht zur Bestätigung der Sollwerte verwendet werden, da die Kontrollgrenzen sich wiederum auf die Sollwerte beziehen. Zur im Folgenden ausgeführten Bestätigung der Sollwerte durch die Messwerte ist also die Verwendung eines statistischen Ausreißertests unumgänglich. Dabei werden die oben angeführten Nachteile, die durch die Anwendung eines derartigen Tests auf eine relativ geringe Anzahl von Werten entstehen können, in Kauf genommen. Verwendet wurde der Ausreißertest nach Hampel [37]. In der Literaturstelle und in Arbeiten, die sich auf diese Stelle beziehen wird der Test jedoch fälschlich als Ausreißertest nach Huber bezeichnet [38]. Der Test gilt als robust. Das heißt er ist unempfindlich gegenüber der Gesamtanzahl möglicher Ausreißer in der Grundgesamtheit. Weiters ist er einfach in der Durchführung. Er verwendet keine Iterationen und kann somit auf einem Excel[®]-Arbeitsblatt leicht realisiert werden. Zuerst wird der Median x_{Median} aller Messwerte x_1, \dots, x_n bestimmt. Danach werden die Residuen (also die Differenzen) $r_1 = x_1 - x_{Median}, \dots, r_n = x_n - x_{Median}$ der Messwerte vom Median berechnet. Dann werden die absoluten Residuen $u_1 = |r_1|, \dots, u_n = |r_n|$ gebildet und aus diesen der Median u_{Median} bestimmt. Als Ausreißer gelten nun alle Messwerte, für welche gilt $|x_i - x_{Median}| \geq 4,5 * u_{Median}$. Der kritische Wert 4,5 entspricht bei einer großen Anzahl von Messwerten ungefähr einer Entfernung von 3,5 Standardabweichungen vom Mittelwerten. Wählt man den Wert kleiner, so findet der Test mehr Ausreißer. Gleichzeitig wächst die Wahrscheinlichkeit, das korrekte Werte irrtümlich als Ausreißer gekennzeichnet werden. Die Anzahl der teilnehmenden Labors betrug etwa 8 bis 20 und war damit im statistischen Sinn

klein. Für die folgende Auswertung wurde daher der kritische Wert durch die Näherungsformel $3*1,483*(1+1,90/(n-0,8)^{1,2})$, gültig für $n \geq 4$ [38] ermittelt. Er bewegte sich im Bereich von 5,3 bis 4,7. Aus den so von Ausreißern bereinigten Datensätzen wurden Mittelwerte und Standardabweichungen s berechnet. Für den Vergleich der Mittelwerte mit den Sollwerten wurden zwei verschiedene Verfahren angewendet, der direkte Vergleich und die Regressionsanalyse.

Direkter Vergleich der Mittelwerte der Messungen der Labors mit den Sollwerten

Zuerst wurden die Vertrauensbereiche der Mittelwerte berechnet:

$$VB_{99\%} = s * t(0,01; n-1) / \sqrt{n} [33].$$

Das höhere Signifikanzniveau von 99 % wurde bewusst gewählt, um die Anzahl der Fehlentscheidungen (α -Fehler) bei der folgenden Überprüfung der insgesamt 391 Sollwerte zu begrenzen. Es wurde überprüft, ob sich die Vertrauensbereiche der Mittelwerte der Messwerte der Labors mit den Unsicherheitsintervallen der Sollwerte überlappen. Dabei ergab sich folgendes Bild: In 365 Fällen stimmten die Werte überein und zwar bei den Parametern el. Leitfähigkeit, Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , As, Pb, Cd, Cr, Fe und Hg. In zwei Fällen konnte keine sinnvolle Standardabweichung berechnet werden, da mehr als die Hälfte der Messwerte exakt gleich waren, wodurch der Ausreißertest alle anderen Werte eliminierte. In 24 Fällen wichen die Mittelwerte signifikant von den Sollwerten ab. Da unter Berücksichtigung des α -Fehlers nur etwa vier statistische Fehlentscheidungen zu erwarten sind, wurden diese Fälle einzeln überprüft. Die Ergebnisse dieser Untersuchung und mögliche Ursachen der Abweichungen sind in Tab. 37 zusammengestellt.

Tab. 37: Signifikante Abweichungen der Mittelwerte der Labors von den Sollwerten

Parameter	Anzahl Sollw.	Anzahl Abw.	Abweichungen der auffälligen Labormittelwerte vom Sollwert	Ursache
HCO_3^-	24	9	2 % bis 67 %	keine Blindwertkorrektur der Labors
Cl^-	23	5	-2,5 % bis -4,6 %	Ionenchromatografie
NH_4^+	14	3	-14 % bis +85 %	Unpräzision bei fotom. Bestimmung
NO_2^-	12	2	25 %; 27 %	Kont. durch $CaSO_4$, niedr. Sollwerte
DOC	14	2	8 %, 9 %	Unpräzision der Bestimmung
B	13	1	13 %	Kont. durch Flaschen, niedr. Sollwert
Mg^{2+}	24	1	3 %	Zufallsfehler, Verteilung Messwerte
Mn	16	1	16 %	Rundungsfehler, niedriger Sollwert

In allen Fällen konnten plausible Begründungen für die Abweichungen gefunden werden. In nur drei Fällen waren die Abweichungen auf fehlerhafte Sollwerte, verursacht durch

Kontamination zurückzuführen (Siehe 3.1.1 bei Nitrit und Bor). Zwei Abweichungen konnten als Zufallsfehler identifiziert werden: Eine Abweichung von 3 % bei Magnesium in Probe A4B, wobei der Sollwert außer Zweifel steht, da Magnesium als Magnesiumnitrat eingebracht worden ist und Nitrat von den Labors mit 100,4 % wiedergefunden wurde. Die Abweichung von 16 % bei Mangan in Probe M2A beträgt bei dem Sollwert von 0,024 mg/l absolut nur 4 µg/l. Sie wird plausibel, wenn man die Mindestbestimmungsgrenze von 0,02 mg/l berücksichtigt. Drei von acht Labors gaben den auf zwei Nachkommastellen gerundeten Messwert von 0,03 mg/l ab. Die beobachteten Abweichungen bei den Parametern DOC und Ammonium lassen sich auf Probleme mit der Präzision der Bestimmungen im beobachteten niedrigen Konzentrationsbereich zurückführen. Die Abweichungen vom Sollwert gehen bei Hydrogencarbonat und Chlorid jeweils in die gleiche Richtung. Bei Hydrogencarbonat sind alle positiv, bei Chlorid alle negativ. Das deutet auf echte systematische Fehler der Bestimmungen hin. Die eben angeführten möglichen Ursachen der beobachteten Abweichungen werden durch die im Folgenden beschriebenen Regressionsanalyse bestätigt.

Regressionsanalyse der Mittelwerte der Messungen der Labors zu den Sollwerten

Die Vorgangsweise ähnelt einer Kalibrierung. Für jeden Parameter werden die Sollwerte in einem Diagramm auf der x-Achse aufgetragen, die Mittelwerte der Messwerte der Labors auf der y-Achse. Durch die Punkte wird eine Ausgleichsgerade gelegt. Im Idealfall erhält man eine Gerade durch den Nullpunkt mit der Steigung 1. Statistisch lassen sich Steigung k und Achsenabschnitt d mit dem t-Test leicht auf diese Werte hin überprüfen. Das Verfahren wurde bereits in 3.1.1 beschrieben, dort war allerdings der Idealfall $k = 0$ und $d = 1$. Mit dem t-Test lassen sich wiederum nur Abweichungen von diesem Idealfall nachweisen, während die Bestätigung des Idealfalls eine unbekannte Irrtumswahrscheinlichkeit hat. Mit der Regressionsanalyse lassen sich folglich am besten systematische Fehler aller Messwerte oder Sollwerte eines Parameters auffinden. Die Ergebnisse sind in Tab. 38 zusammengefasst.

Tab. 38: Ergebnisse der statistischen Auswertung der Messwerte der Labors

Parameter	Werte n	Steigung VB (95%)	t-Test (95%)	Achsen- abschn. VB (95%)	t-Test (95%)	Rel. V.
eL (25 °C)	24	1,002 ± 0,019		1,2 ± 5,8		1,9%
HCO ₃ ⁻	24	0,958 ± 0,015	*	4,1 ± 1,2	*	2,2%
Ca ²⁺	24	0,996 ± 0,016		0,22 ± 0,43		2,6%
Mg ²⁺	24	0,991 ± 0,017		0,12 ± 0,14		2,5%
Na ⁺	24	1,013 ± 0,008	*	-0,27 ± 0,18	*	1,4%
K ⁺	23	1,018 ± 0,029		-0,05 ± 0,25		4,4%
NO ₃ ⁻	22	1,004 ± 0,007		-0,17 ± 0,15	*	1,2%
NO ₂ ⁻	12	0,949 ± 0,029	*	0,002 ± 0,002		5,3%
NH ₄ ⁻	14	0,974 ± 0,128		0,001 ± 0,006		18%
Cl ⁻	23	0,988 ± 0,008	*	-0,10 ± 0,19		1,3%
SO ₄ ²⁻	24	1,012 ± 0,007	*	-0,20 ± 0,30		1,3%
PO ₄ ³⁻	20	0,973 ± 0,039		0,002 ± 0,004		4,7%
B	13	0,935 ± 0,047	*	0,008 ± 0,015		6,0%
DOC	14	0,869 ± 0,121	*	0,30 ± 0,19	*	9,8%
As	13	1,018 ± 0,053		0,0002 ± 0,0007		6,3%
Pb	16	0,993 ± 0,042		-0,0002 ± 0,0006		6,9%
Cd	16	1,024 ± 0,023	*	-0,00005 ± 0,00005		3,6%
Cr	14	1,032 ± 0,034		-0,00007 ± 0,00050		5,7%
Fe	16	0,978 ± 0,015	*	0,0024 ± 0,0019	*	2,8%
Mn	16	0,948 ± 0,035	*	0,0022 ± 0,0019	*	5,0%

In der Tabelle wurden alle Steigungen und Achsenabschnitte, welche statistisch signifikant vom Idealwert abweichen mit einem Stern markiert. Sie werden im Folgenden einzeln besprochen. Die Darstellung der quadratischen Diagramme erfolgt aus Platzgründen immer paarweise. Auf der x-Achse sind die Sollwerte aufgetragen, auf der y-Achse die Mittelwerte der Messwerte der Labors. Alle Zahlenangaben in den Diagrammen sind Konzentrationen in mg/l.

Natrium, Sulfat, Nitrit, Bor, Eisen und Mangan

Bei den Parametern Natrium und Sulfat liegt die Steigung der Ausgleichsgeraden bei 101 %, bei Natrium ist zudem der Achsenabschnitt signifikant von Null verschieden.

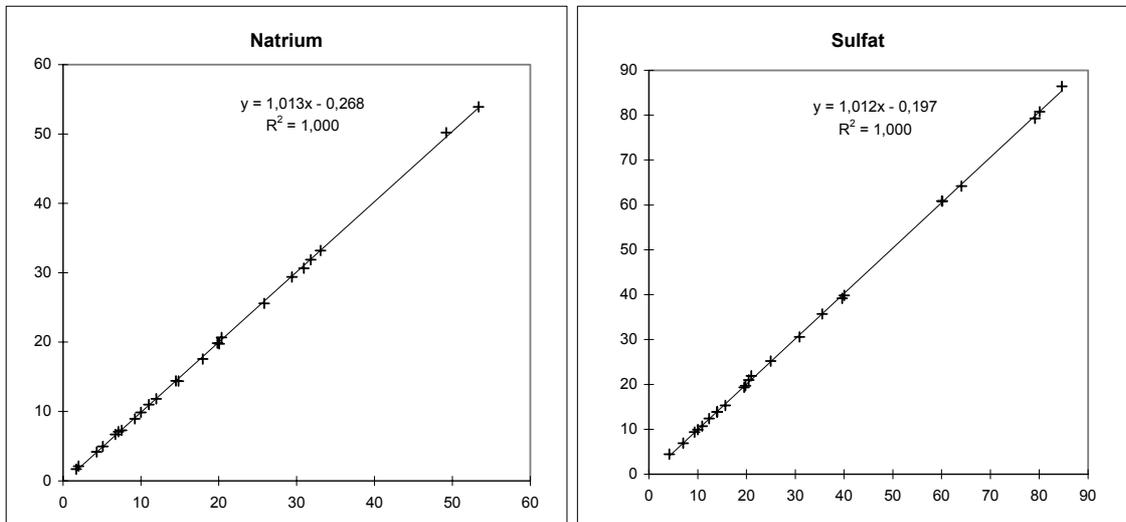


Abb. 27: Ausgleichsgeraden für die Parameter Natrium und Sulfat

Die Abweichungen vom Idealwert sind von ihrer Größe her als unbedeutend einzustufen. Man kann jedoch anhand der beiden Beispiele eine Schwäche der Regressionsanalyse gut demonstrieren. Bei Natrium liegen 22 Sollwerte im Bereich bis 33 mg/l, und zwei Sollwerte bei 49 mg/l bzw. 53 mg/l. Bei den letzten beiden Werten betrug die Wiederfindung durch die Labors 102 % und 101 %, wobei sie nicht signifikant von 100 % verschieden war. Da diese Punkte jedoch ganz außen liegen, erhalten sie bei der Regression ein zu hohes Gewicht und „verdrehen“ die Ausgleichsgerade so weit gegen den Uhrzeigersinn, dass sowohl Steigung als auch Achsenabschnitt statistisch von Null unterscheidbar werden. Ähnlich liegt der Fall bei Sulfat. Auch hier liegen mehr Punkte in der unteren Hälfte des untersuchten Konzentrationsbereichs, als in der oberen Hälfte. Die beiden höchsten Sollwerte (80 mg/l bzw. 85 mg/l) wurden von den Labors mit 101 % und 102 % wiedergefunden, ebenfalls nicht signifikant von 100 % verschieden. Ähnliches gilt auch für die Parameter Nitrit und Bor, deren Ausgleichsgeraden in Abb. 28 dargestellt sind. Dazu ist anzumerken, dass bei diesen Parameter die beiden Messpunkte mit den höchsten Sollwerten jeweils von der ersten Kontrollprobenserie stammen, bei welcher der Parameter beobachtet worden ist. Im Gegensatz zu den beiden Beispielen oben, lagen hier die Wiederfindungen der Labors der beiden höchsten Sollwerte unter 100 %, jedoch nicht signifikant von 100 % verschieden.

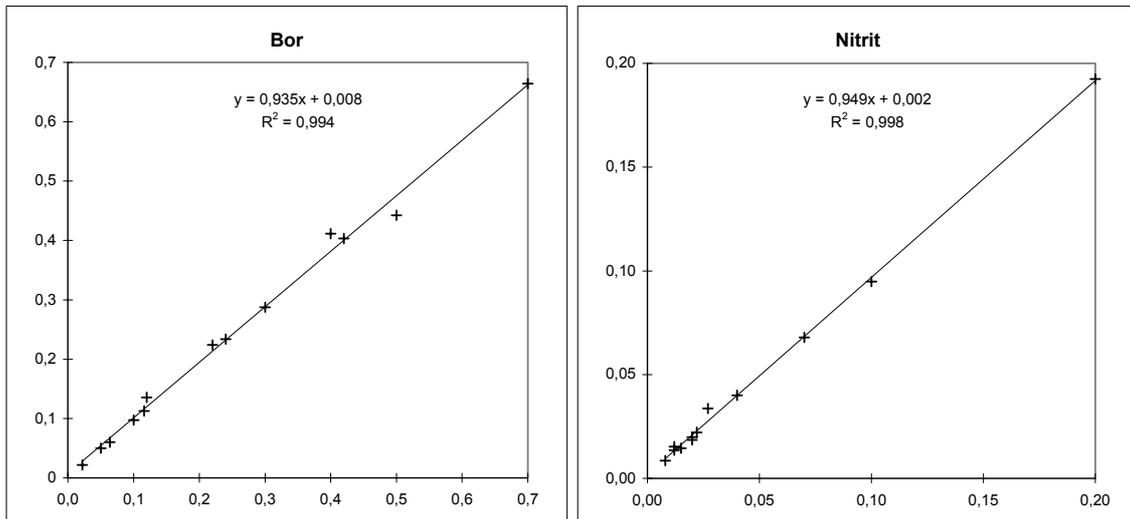


Abb. 28: Ausgleichsgeraden für die Parameter Nitrit und Bor

Bei Eisen und Mangan weichen sowohl Steigungen als auch Achsenabschnitte der Ausgleichsgeraden (Abb. 29) signifikant vom Idealwert ab.

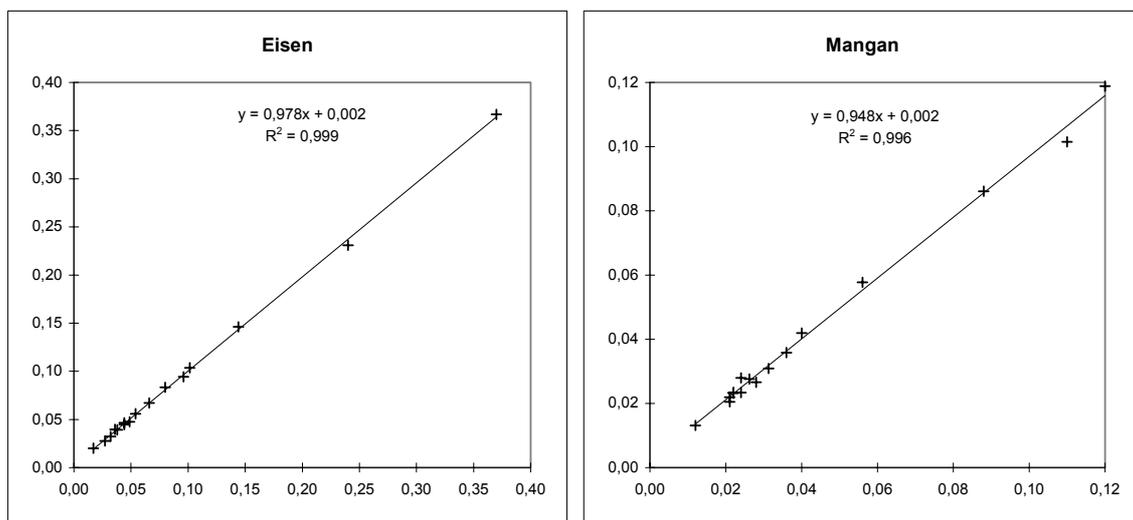


Abb. 29: Ausgleichsgeraden für die Parameter Eisen und Mangan

Die Abweichungen bei den Steigungen betragen etwa - 2 % bei Eisen und - 5 % bei Mangan, was für Bestimmungen in dem niedrigen Konzentrationsbereich (weit unter 1 mg/l) noch nicht viel erscheinen mag. Auch die Abweichungen der Achsenabschnitte entsprechend etwa 2 µg/l scheinen an der Grenze des Messbaren zu liegen. Tatsächlich scheint aber ähnlich wie bei Natrium die ungünstige Verteilung der Messwerte der Grund für die Abweichungen zu sein. Auch hier verschwinden die signifikanten Unterschiede, sobald man die beiden Messpunkte zu den höchsten Sollwerten eliminiert. Die Mittelwerte dieser Messwerte der Labors lagen alle statistisch nicht signifikant unter 100 %. Sie „verdrehen“, wie bei Natrium

beschrieben, die Ausgleichsgerade ein wenig, allerdings hier im Uhrzeigersinn, so dass sowohl Steigung als auch Achsenabschnitt statistisch von Null unterscheidbar werden.

Nimmt man für die oben besprochenen sechs Parameter immer die Punkte zu den zwei höchsten Sollwerten heraus, ergeben sich für die Ausgleichsgeraden folgende Werte:

Tab. 39: Ergebnisse der Regressionsanalyse nach Eliminierung der zwei höchsten Sollwerte

Parameter	Werte n	Steigung	VB (95%)	t-Test (95%)	Achsen- abschn.	VB (95%)	t-Test (95%)	Rel. V.
Na ⁺	22	1,001 ± 0,009			-0,12 ± 0,16			1,2%
SO ₄ ²⁻	22	1,006 ± 0,008			-0,08 ± 0,27			1,3%
NO ₂ ⁻	12	0,955 ± 0,107			0,002 ± 0,003			10,4%
B	13	0,984 ± 0,049			0,002 ± 0,011			5,2%
Fe	14	1,000 ± 0,029			0,0014 ± 0,0019			2,8%
Mn	14	0,973 ± 0,047			0,0015 ± 0,0018			4,7%

Beachtlich ist, dass sich dabei bei allen Parametern außer Nitrit die relativen Verfahrensstandardabweichungen kaum ändern. Die vier Beispiele zeigen sehr deutlich, dass für die Regressionsanalyse eine möglichst gleichmäßige Verteilung der Werte über den beobachteten Bereich wichtig ist, da sonst einzelnen Punkten ein unverhältnismäßig hohes Gewicht zukommt. In den ersten 18 Kontrollprobenserien wurden hingegen bei den meisten Parametern bevorzugt der untere Konzentrationsbereich nahe den Bestimmungsgrenzen der WGEV [3] beobachtet.

Hydrogencarbonat und Chlorid

Die beiden Parameter fielen beim direkten Vergleich von den Sollwerten mit den Mittelwerten der Messungen der Labors durch das gehäufte Auftreten signifikanter Abweichungen auf. Die Ausgleichsgeraden sind in Abb. 30 dargestellt.

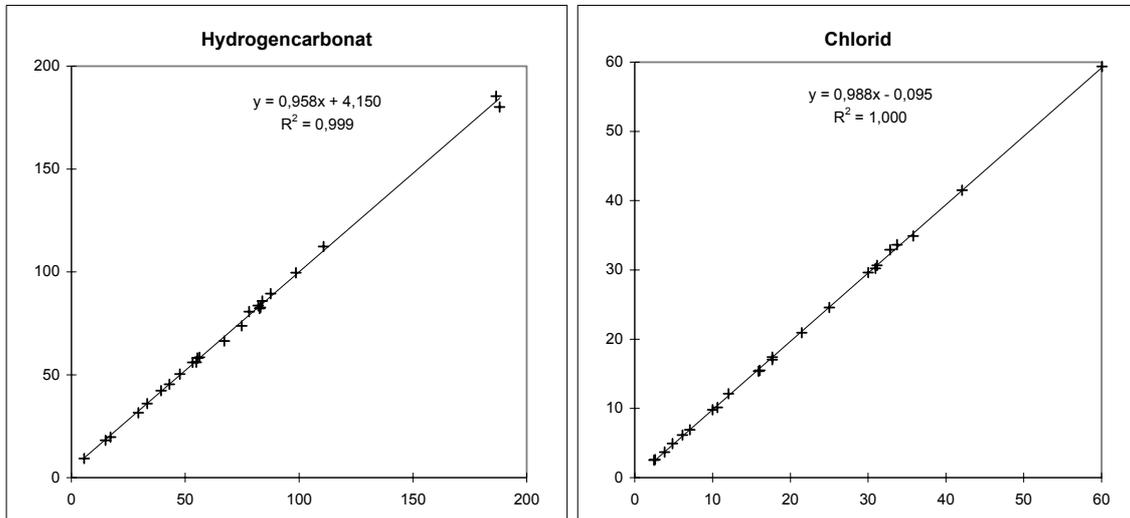


Abb. 30: Ausgleichsgeraden für die Parameter Hydrogencarbonat und Chlorid

Ähnlich wie bei den zuvor besprochenen Parametern ist auch hier die Verteilung der Sollwerte über den beobachteten Konzentrationsbereich ungünstig. Die Eliminierung der ganz außen liegenden Punkte ändert jedoch nichts am Ergebnis der Regressionsanalyse. Die Ausgleichsgerade des Parameters Hydrogencarbonat fällt vor allem dadurch auf, dass der Achsenabschnitt mit $4,1 \text{ mg/l} \pm 1,2 \text{ mg/l}$ sehr deutlich von Null abweicht und in seiner Größe einer gut messbaren Konzentration entspricht. Die Steigung der Gerade liegt mit $0,958 \pm 0,015$ deutlich unter 1. Die gefundenen Abweichungen und deren Konzentrationsabhängigkeit lässt sich so erklären: Die Bestimmung von Hydrogencarbonat erfolgte in den Labors durch Säure-Base-Titration. Das ist bei natürlichen Wässern möglich, weil Hydrogencarbonat konzentrationsmäßig alle anderen Anionen, welche im relevanten pH-Bereich protonierbar sind, weit überwiegt (1.3.1). In der WGEV [3] wird das Verfahren DIN 38409 Teil 7 [39] angeführt. In dieser Norm wird nur die Bestimmung der Säurekapazität $K_{S 4,3}$ behandelt. Die Konzentration von Hydrogencarbonat wird nach DIN 38405 Teil 8 [40] berechnet, welche auf obige Norm Bezug nimmt. Die Formel zur Berechnung lautet für den Bereich des pH-Werts von 4,5 bis 8,3, welcher für alle Kontrollproben relevant ist:

$$c_{\text{HCO}_3^-} = m$$

Die Bestimmung des m-Werts ist in der nicht mehr gültigen früheren Version der DIN 38409 Teil 7 beschrieben. Sie erfolgte durch Titration mit HCl gegen Methylorange. In der jetzt gültigen Version findet sich unter den Erläuterungen, dass $K_{S\ 4,3}$ mit dem alt eingeführten und in Zukunft nicht mehr zu verwendenden m-Wert *nahezu gleich* sei [39]. Laut [18] und der sehr ausführlichen DIN 38404 Teil 10 [41] gilt jedoch:

$$m = K_{S\ 4,3} - 0,05 \text{ mmol/l}$$

Die 0,05 mmol/l entsprechen jener Konzentration von Hydroniumionen, die man bei der Titration von reinem Wasser (18,2 MΩcm) mit Säure einstellen muss, um den pH-Wert von 4,3 zu erreichen. Diese Korrektur um den Blindwert ist zur genauen Bestimmung von Hydrogencarbonat notwendig. Sie entspricht 3 mg/l HCO_3^- und ist somit etwa so groß wie der oben genannte Achsenabschnitt. Daraus lässt sich ableiten, dass von den meisten Labors diese Korrektur nicht durchgeführt worden ist. Besonders deutlich wurde das bei den Analysen der Proben mit niedrigen Sollwerten. Eine entsprechende Beobachtung wurde auch beim 1996 durchgeführten Ringversuch mit 78 teilnehmenden Labors gemacht [15]. Andererseits zeigte sich, dass die Steigung der Ausgleichsgeraden kleiner 1 liegt. Die Betrachtung aller mittleren Wiederfindungen der Sollwerte zeigte, dass sie bei jenen Proben, welchen mit Hilfe von CO_2 hergestellt worden sind, zwischen 95,8 % und 99,6 % lag. Bei den anderen Proben bewegten sie sich im Bereich von 100,9 % bis 167,3 %, wobei eine auffällige Abhängigkeit vom Sollwert besteht. Abb. 31 zeigt die grafische Darstellung. Zu den mittleren Wiederfindungen sind immer die Vertrauensbereiche auf einem Signifikanzniveau von 99 % eingezeichnet. Der Messpunkt bei 5,6 mg/l HCO_3^- , welcher mit 67 % ± 27 % wiedergefunden wurde, ist in dem Diagramm nicht dargestellt.

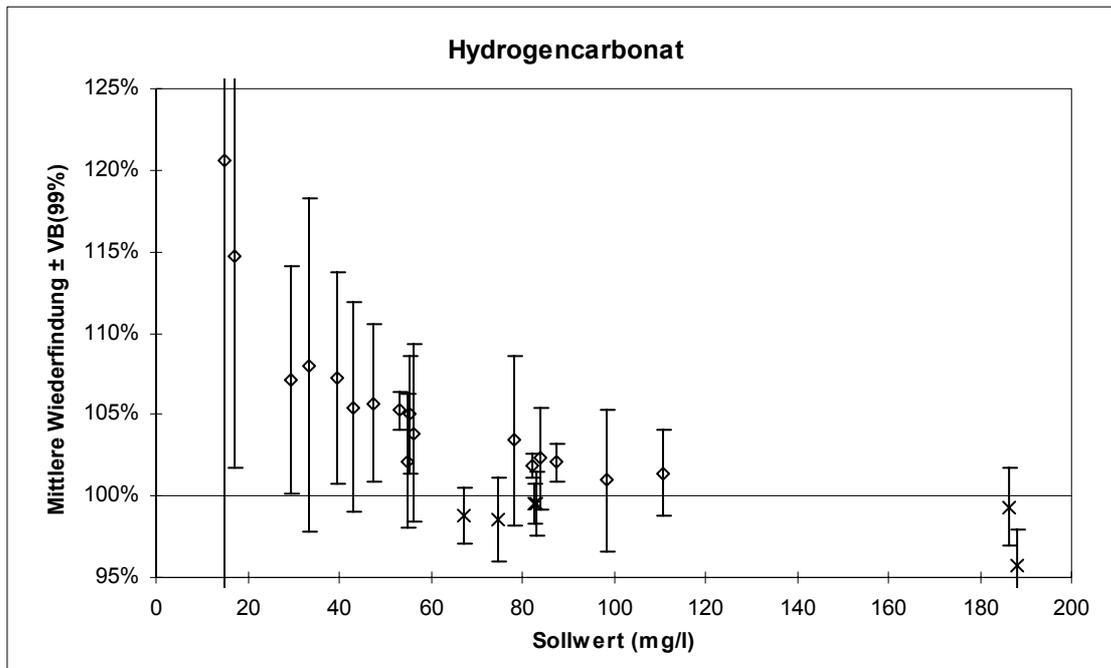


Abb. 31: Abhängigkeit der mittleren Wiederfindungen der Sollwerte von Hydrogencarbonat von der Konzentration.

CO₂ erniedrigt also die Ergebnisse der Titration. Bei der Titration selbst beobachtet man ein Ansteigen des pH-Werts, wenn die Probe nach dem Erreichen des Endpunktes weiter gerührt wird. Eine weitere Säurezugabe ist dann notwendig, um den Endpunkt wieder zu erreichen. Während der Titration wird das in der Probe enthaltene Hydrogencarbonat zu CO₂ umgesetzt. Somit ist auch die Beobachtung erklärbar, dass die gefundenen Abweichungen der Messwerte von den Sollwerten zu den höheren Sollwerten hin kleiner werden. Das betrifft nicht nur die prozentuellen Abweichungen (Abb. 31), sondern auch die absoluten Abweichungen, welche sich bei den Proben, die ohne CO₂ hergestellt worden sind mit der gleichen Tendenz im Bereich von 3,7 mg/l bis 0,9 mg/l bewegen. Somit stellt sich die Situation so dar, dass ein konstant systematischer Fehler von 3 mg/l HCO₃⁻ von einem proportional systematischen Fehler überlagert wird. Letzterer wurde aus den Messungen an den Proben ohne CO₂ mit - 1,8 % ± 0,9 % bestimmt. Dass die Steigung der Ausgleichsgeraden (Abb. 30) signifikant unter 1 liegt, ist dadurch ebenfalls gedeutet. Da die beiden systematischen Fehler verschiedene Vorzeichen haben, heben sie sich bei Proben mit höheren Konzentrationen von Hydrogencarbonat weitgehend auf. Über 100 mg/l HCO₃⁻ liegt der resultierende Gesamtfehler bei wenigen Prozent. Bei den meisten natürlichen Wässern liegt die Konzentration von Hydrogencarbonat über diesem Wert (1.3.2). Die Vorgangsweise der Labors, die Titration rasch durchzuführen und den m-Wert dem K_{S 4,3} gleichzusetzen, ist somit in der Praxis durchaus zulässig. Bei der Bestimmung von Hydrogencarbonat am IFA, die ja zur

analytischen Überprüfung der Sollwerte dient, war eine möglichst hohe Genauigkeit erwünscht. Die Blindwertkorrektur wurde durchgeführt. Die Titration erfolgte sehr langsam, wobei versucht wurde, das CO₂ durch starkes Rühren praktisch vollständig zu entfernen [18].

Beim Parameter Chlorid ist der Fall anders gelagert. Der Achsenabschnitt ist unauffällig, während die Steigung der Ausgleichsgeraden signifikant unter 1 liegt (Tab. 38). Die Betrachtung aller Mittleren Wiederfindungen der Sollwerte zeigte, dass diese in 18 von 23 Fällen unter 100 % lagen, davon wiederum in fünf Fällen signifikant. Dabei ist keine Abhängigkeit dieser Abweichungen von der Konzentration von Chlorid in den Proben erkennbar. Hier liegt anscheinend ein echter systematischer Fehler vor. Die Überprüfung der mittleren Wiederfindungen der Kationen der bei der Herstellung der Probe eingesetzten Chloride (zum Beispiel stammten bei relativ vielen Proben sowohl Chlorid als auch Calcium hauptsächlich aus Calciumchlorid, Tab. 15 und Tab. 16) gab keine Hinweise auf Auffälligkeiten. Somit scheint der systematische Fehler eher auf der Seite der Analytik zu liegen. Es ist zu beachten, dass sich die gefundenen Abweichungen trotz statistischer Signifikanz immer im unteren Prozentbereich bewegen und die Steigung der Ausgleichsgeraden nur 1,2 % vom Idealwert abweicht.

Ammonium und DOC

Beim direkten Vergleich von den Sollwerten mit den Mittelwerten der Messungen der Labors wurden bei diesen Parametern signifikante Abweichungen gefunden (Tab. 37). Bei der Regressionsanalyse fallen die beiden Parameter außerdem durch die besonders hohe relative Verfahrensstandardabweichung auf. Die Ausgleichsgeraden sind in Abb. 32 dargestellt.

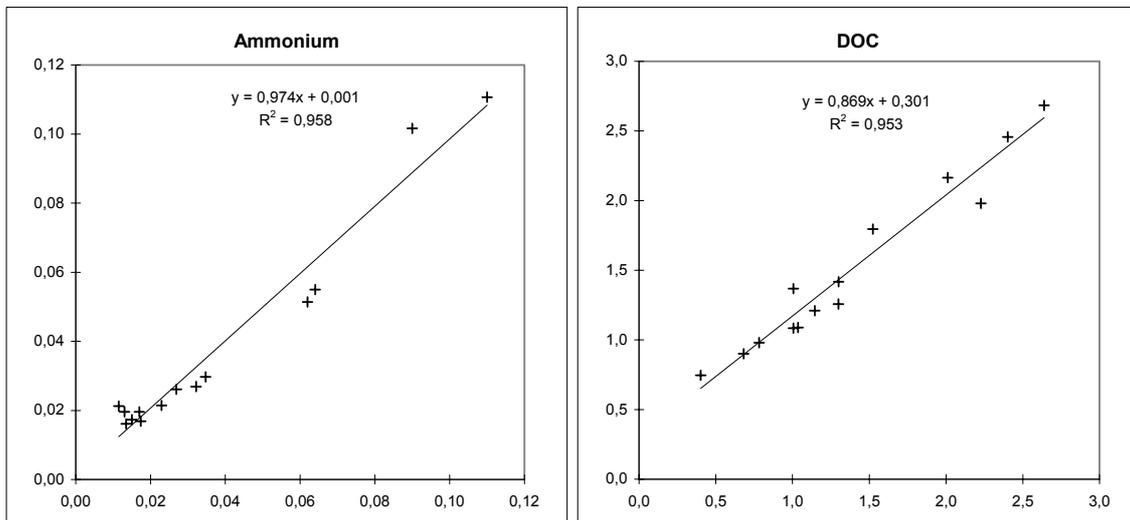


Abb. 32: Ausgleichsgeraden für die Parameter Ammonium und DOC

In beiden Diagrammen fällt die große Streuung der Messpunkte um die Ausgleichsgerade auf. Während bei Ammonium weder Steigung noch Achsenabschnitt signifikant vom Idealwert abweichen, ist dies bei DOC für beide der Fall. Beim Parameter DOC erwiesen sich zudem die Messwerte der verschiedenen Labors als nicht gut vergleichbar. Vielmehr zeigte sich, dass nur wenige Labors alle Sollwerte gut wiederfinden konnten (3.2.5), während die meisten Labors permanent deutlich von den Sollwerten abweichende Ergebnisse lieferten. Die Gründe dafür liegen möglicherweise in der instrumentellen Ausstattung der Labors, der Verfügbarkeit von blindwertfreiem Wasser aber auch an dem Umstand, dass immer in dem für die Wassergüte-Erhebung [3] relevanten niedrigen Konzentrationsbereich knapp über der Mindestbestimmungsgrenze von 0,5 mg/l beobachtet wurde. Auch Ammonium wurde im unteren, für Grundwässer relevanten, Konzentrationsbereich knapp über der Mindestbestimmungsgrenze von 0,01 mg/l beobachtet. Dabei konnte herausgefunden werden, dass in einigen Labors für diesen Konzentrationsbereich schlecht (Fotometrie mit 1-cm-Küvetten) oder gar nicht (Kationenchromatografie) geeignete Verfahren angewendet wurden. Möglicherweise analysierten diese Labors routinemäßig Proben aus Oberflächengewässern, in welchen höhere Konzentrationen von Ammonium üblich sind.

3.2.3 Die Standardabweichung zwischen den Messwerten der Labors

Die Standardabweichung als Maß für die Streuung der Ergebnisse von Messungen an der gleichen Probe, durchgeführt von verschiedenen Labors, ist eine sehr brauchbare Größe zur Abschätzung der Analysengenauigkeit eines Laborkollektivs. Sie beschreibt somit die durchschnittliche Analysenqualität dieser Labors. Ist das Kollektiv repräsentativ, so erhält man Hinweise auf den „Stand der Technik“, die in der Routineanalytik üblicherweise erzielte Leistung. Entsprechende Zahlenwerte können in die Gesetzgebung einfließen. Als Beispiel sei die EU Trinkwasserrichtlinie [42] genannt. Andererseits kann man die Leistung eines individuellen Labors mit Hilfe dieser Standardabweichung beurteilen, was einem Vergleich mit der Durchschnittsleistung gleichkommt. Die bei Ringversuchen häufig angewendete Auswertung über *z-Scores* [27] beruht auf diesem Prinzip. Verfügt man über Erfahrungswerte, welche Größe die Standardabweichung annimmt, so kann man bei Ringversuchen mit wenigen Teilnehmern (unter 10) Kontrollgrenzen setzen und auffällige Ergebnisse eliminieren (3.2.1). Tatsächlich ist es jedoch sehr schwer, genaue Schätzungen für die Standardabweichungen zwischen den Labors durchzuführen. Zur Ermittlung einer statistisch abgesicherten Standardabweichung sollten mindestens 20 Werte vorliegen [33]. Das Datenmaterial muss frei von Ausreißern sein. Bei Ringversuchen ist das jedoch eher die Ausnahme, als die Regel. Daher ist man auf die Verwendung eines Ausreißertests angewiesen, welcher jedoch wiederum die Standardabweichung beeinflusst [43]. Wegen der Bedeutung dieser Werte wird im Folgenden versucht, aus dem im Lauf des Kontrollprobensystems gewonnenen Datenmaterial, die Standardabweichungen zwischen den Labors zu ermitteln. Wie im vorigen Kapitel bilden wieder die nach dem Ausreißertest von Hampel bereinigten Messwerte der Labors den Ausgangspunkt. Erfasst wurden nur die Messwerte der Pflichtteilnehmer und des IFA. Die Anzahl der Labors war dadurch konstant, nämlich acht beim Parameterblock 1 und acht bzw. zehn beim Parameterblock 2. Es wurden nur jene Proben berücksichtigt, für die es Sollwerte gibt. Die Standardabweichungen zwischen den Labors wurden für jeden Parameter über die Sollwerte aufgetragen. Dabei zeigte sich, dass die Standardabweichungen einerseits zwischen den Serien stark schwanken und andererseits keine ausgeprägte Abhängigkeit von der Konzentration besteht. Als Beispiel zeigt Abb. 33 das entsprechende Diagramm für den Parameter Natrium.

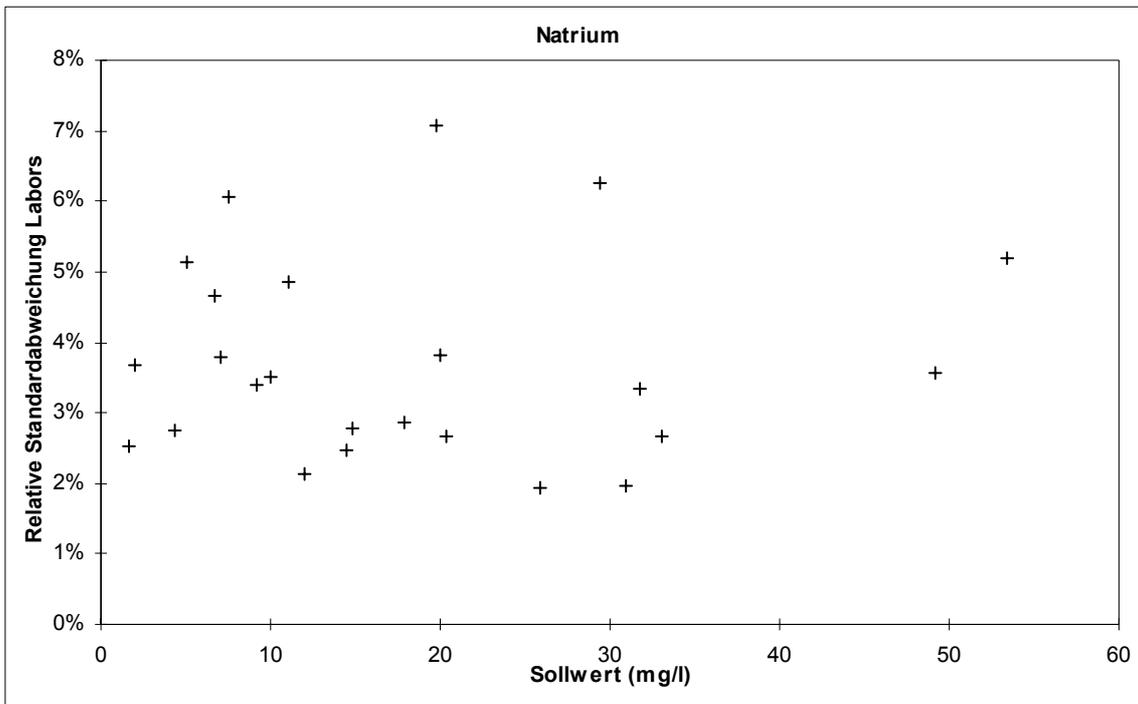


Abb. 33: Relative Standardabweichungen zwischen den Messwerten der Labors (Pflichtteilnehmer) in Abhängigkeit von den Sollwerten.

Bei einigen Parametern wurden deutlich erhöhte Standardabweichungen festgestellt, wenn sich die Sollwerte an die Mindestbestimmungsgrenzen annähern.

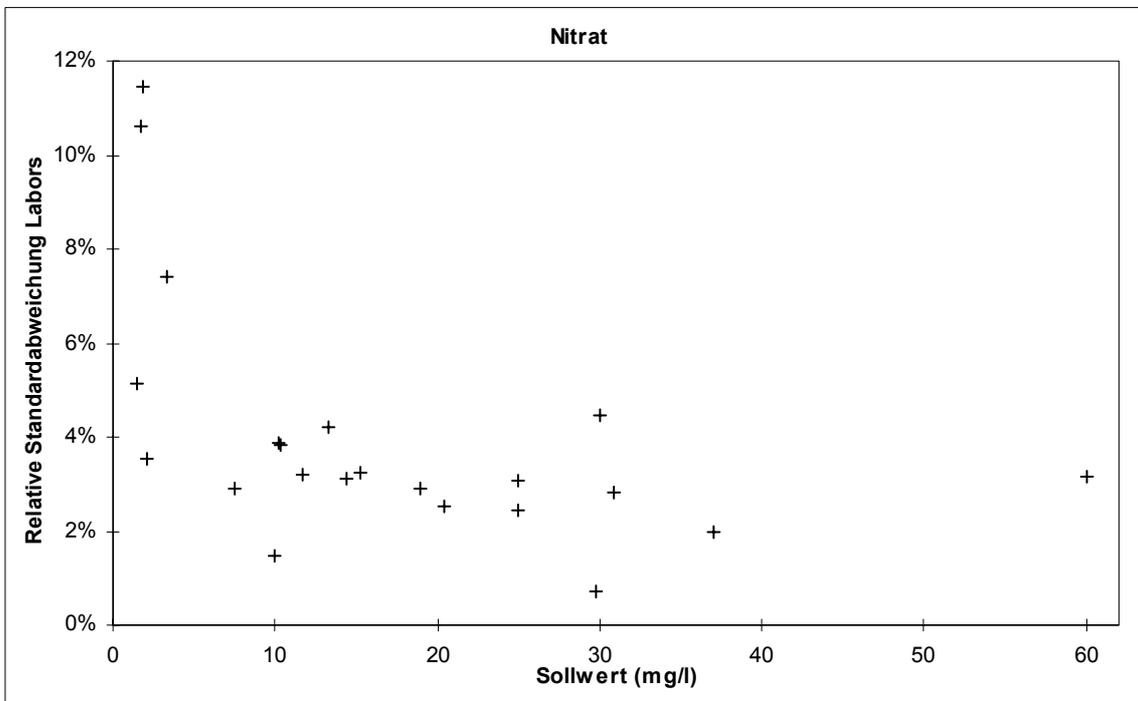


Abb. 34: Relative Standardabweichungen der Messwerte der Labors (Pflichtteilnehmer) in Abhängigkeit von den Sollwerten

Besonders ausgeprägt war dieser Fall beim Parameter Nitrat (Abb. 34). Als nächstes wurde für jeden Parameter die Gesamtstandardabweichung [33] berechnet. Die Vorgangsweise entspricht jener von 3.1.3. Auffällige Messwerte waren bereits zuvor vom Ausreißertest eliminiert worden und stellten somit kein Problem dar. Messserien mit Sollwerten unter den Mindestbestimmungsgrenzen wurden ausgeschlossen. Bei wenigen Parametern (Hydrogencarbonat, Calcium, Nitrat) wurden auch einzelne Messserien mit auffallend hohen Standardabweichungen, bei denen die Sollwerte knapp über den Mindestbestimmungsgrenzen lagen, eliminiert. Die Ergebnisse der Berechnung der Gesamtstandardabweichung sind in Tab. 40 zusammengefasst.

Tab. 40: Gesamtstandardabweichungen der Messwerte der Pflichtteilnehmer

	Konzentration		Einheit	Freiheitsgrade			Relative Standardabweichung		
	min. ...	max		fw	fb	ft	rs _w	rs _b	rs _t
eL (25 °C)	80 ...	572	µS/cm	131	23	154	2,7%	1,8%	2,6%
HCO ₃ ⁻	29 ...	188	mg/l	109	20	129	3,7%	3,2%	3,6%
Ca ²⁺	6,0 ...	62	mg/l	140	21	161	5,2%	1,7%	4,9%
Mg ²⁺	1,5 ...	17	mg/l	145	23	168	6,3%	2,5%	5,9%
Na ⁺	1,7 ...	53	mg/l	150	23	173	4,0%	1,8%	3,8%
K ⁺	1,4 ...	20	mg/l	135	21	156	7,7%	4,4%	7,3%
NO ₃ ⁻	2,1 ...	60	mg/l	126	18	144	3,4%	1,8%	3,3%
NO ₂ ⁻	0,012 ...	0,20	mg/l	60	9	69	9,8%	14%	10%
NH ₄ ⁺	0,011 ...	0,11	mg/l	71	13	84	20%	19%	20%
Cl ⁻	2,5 ...	60	mg/l	153	22	175	3,8%	2,0%	3,6%
SO ₄ ²⁻	4,2 ...	85	mg/l	159	23	182	3,6%	1,8%	3,4%
PO ₄ ³⁻	0,02 ...	0,18	mg/l	114	18	132	12%	7,5%	12%
B	0,05 ...	0,7	mg/l	71	11	82	11%	6,6%	11%
DOC	0,7 ...	2,6	mg/l	64	12	76	21%	13%	20%
As	1,4 ...	27	µg/l	75	11	86	13%	4,1%	12%
Pb	3,2 ...	30	µg/l	110	15	125	16%	5,4%	15%
Cd	0,36 ...	4,7	µg/l	113	15	128	16%	7,3%	15%
Cr	1,2 ...	33	µg/l	98	13	111	16%	4,1%	15%
Fe	27,2 ...	370	µg/l	98	14	112	12%	3,0%	11%
Mn	21 ...	120	µg/l	102	14	116	11%	6,1%	11%
Hg	0,3 ...	1,8	µg/l	83	11	94	24%	8,7%	23%

Die relativen Gesamtstandardabweichungen rs_t betragen für die Anionen HCO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻ und NO₃⁻ ca. 3,5 %. Bei den Kationen Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺ und K⁺ bewegen sie sich im Bereich von 4 % bis 7 %. Bei NO₂⁻, PO₄³⁻ und Bor liegen die Standardabweichungen zwischen 10 % und 12 % und bei den meisten Elementen des Parameterblocks 2 zwischen 11 % und 15 %.

Werte um die 20 % nimmt sie bei den Parametern NH_4^+ , DOC und Hg an. Die Gesamtstandardabweichungen der am IFA durchgeführten Messungen (Tab. 34) liegen immer etwas niedriger. Die Werte aus den beiden Tabellen sind gut vergleichbar und zeigen einen sehr ähnlichen Verlauf. Die in den Serienauswertungen verwendeten Kontrollgrenzen (Tab. 36) entsprechen den Gesamtstandardabweichungen sehr gut.

3.2.4 Sollwerte und konventionelle Mittelwerte

In 3.2.2 wurde gezeigt, dass die Mittelwerte der ausreißerbereinigten Messwerte der Labors innerhalb ihrer Fehlergrenzen bei allen Parametern mit Ausnahme von Hydrogencarbonat und Chlorid mit den Sollwerten übereinstimmen. Zur Auswertung von Laborvergleichsversuchen ist ein *Schätzwert des wahren Werts* [27] unbedingt erforderlich. Beim Kontrollprobensystem wurden die Sollwerte, welche aus den Einwaagen der Substanzen und den Volumina der Standards, welche zur Herstellung der Proben eingesetzt wurden, berechnet. Dazu kam noch der berechnete theoretische Wert für die elektrische Leitfähigkeit. Wenn derartige Sollwerte nicht zur Verfügung stehen, übernimmt bei Ringversuchen oft der Mittelwert der Messwerte der Labors („consensus value“, konventioneller Wert) diese Rolle. Anhand der Ergebnisse der Abschätzung der Unsicherheit der Sollwerte (2.4.2) und der Standardabweichung zwischen den Labors lässt sich jedoch die große Überlegenheit der Sollwerte zeigen. Dazu wurde jene Anzahl von Labors ermittelt, die notwendig wäre, damit die Vertrauensbereiche (95%-Niveau) der Mittelwerte ihrer Ergebnisse den erweiterten Gesamtunsicherheiten (Tab. 25) entsprechen.

Tab. 41: Anzahl der Labors für VB (95 %) entsprechend Unsicherheiten der Sollwerte

eL	HCO_3^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	NO_3^-	Cl^-	SO_4
7	73	54	112	19	85	24	62	28
NO_2^-	NH_4^+	PO_4^{3-}	B	DOC				
275	986	218	290	2150				
As	Pb	Cd	Cr	Fe	Mn	Hg		
171	274	58	248	243	254	68		

Dabei nimmt die ermittelte Anzahl der Labors für die Anionen und Kationen auf mg/l-Niveau (1. Zeile in Tab. 41) für einen Ringversuch realistische Werte an. Zum Beispiel war sie beim 1996 durchgeführten Ringversuch [15] mit 78 Teilnehmern in diesem Bereich. Als Proben

wären daher konservierte natürliche Wässer genau so gut geeignet. Anders sieht es für die Parameter auf dem niedrigeren Konzentrationsniveau (unter 1 mg/l) aus: Hier nimmt die für eine den Sollwerten (Tab. 25) entsprechende Genauigkeit benötigte Anzahl der Labors oft sehr hohe Werte an. Für eine sinnvolle Beobachtung dieser Spurenparameter sind daher synthetische Proben mit aus der Herstellung bekannten Sollwerten die Methode der Wahl. Diese Gegenüberstellung der Unsicherheiten sagt nichts über die Richtigkeit der Werte aus. Für die Überprüfung der Richtigkeit der Sollwerte aus den Einwaagen stehen jedoch in der Regel noch zusätzliche Methoden, wie zum Beispiel Analyse auf höherem Konzentrationsniveau und Gegenionen bei den Salzen, zur Verfügung, welche bei den konventionellen Werten keine Entsprechung haben. Somit sind die Sollwerte auf jeden Fall den konventionellen Werten (Labormittelwerten) an Qualität überlegen und zu bevorzugen. Die einzige Ausnahme hiervon bildet der Parameter Leitfähigkeit, bei welchem ab einer Anzahl von mehr als 7 Labors der konventionelle Wert die kleinere Unsicherheit hat.

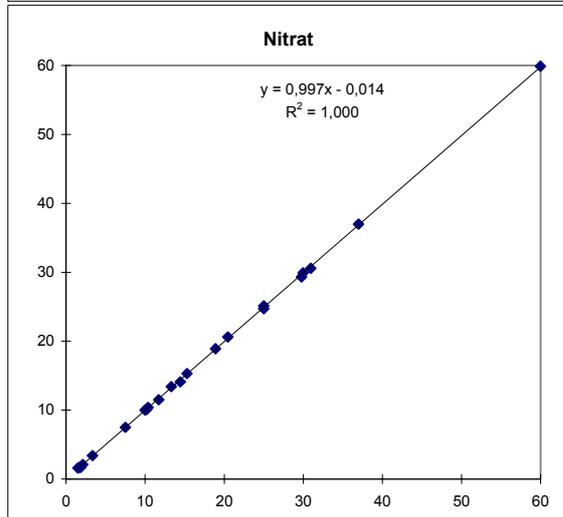
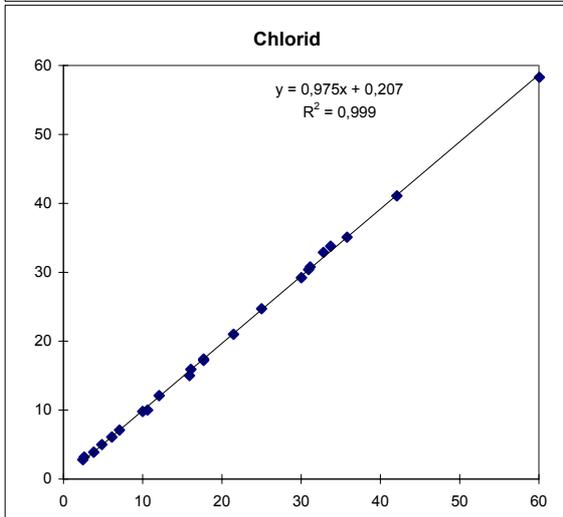
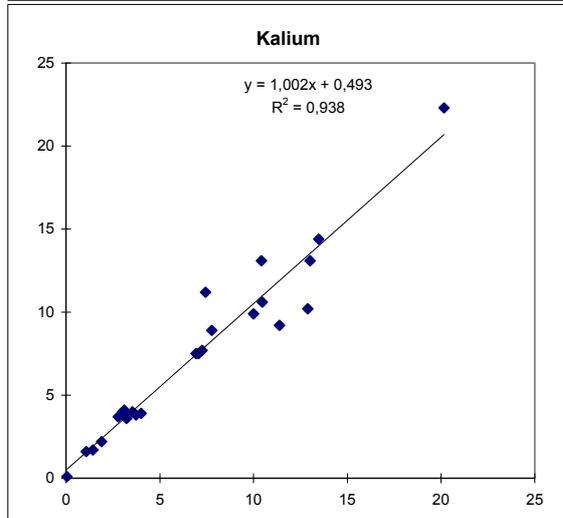
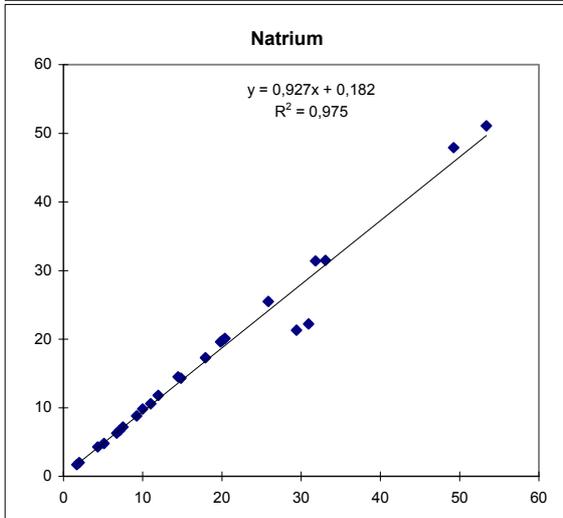
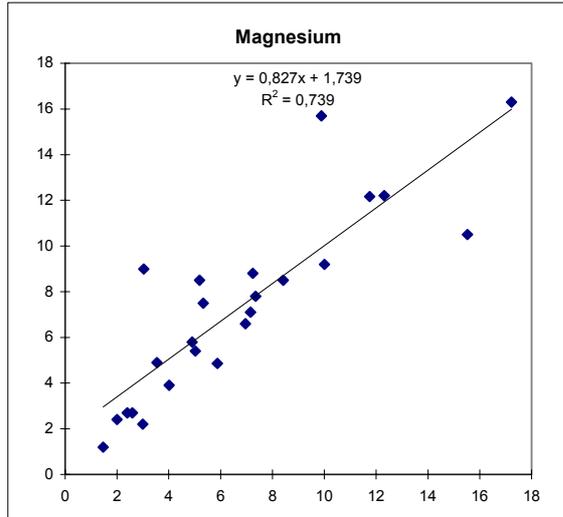
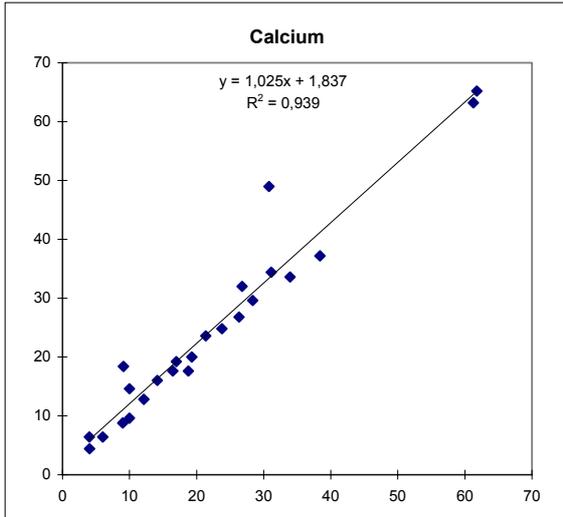
3.2.5 Leistung einiger ausgewählter Labors

Die Beurteilung der Leistung der überwachten Labors war ausdrücklich nicht Aufgabe des Kontrollprobensystems (2.1). Die erhobenen Daten sollten aber, im Sinne der Auftragsüberwachung, als Grundlage einer allfälligen Beurteilung der Labors durch die Auftraggeber geeignet sein. Demgemäß steht auch in diesem Kapitel nicht die Beurteilung der ausgewählten Labors im Vordergrund, sondern die Illustration einiger allgemeiner Beobachtungen zur Leistung von Labors, welche im Lauf des Kontrollprobensystems gemacht wurden. Diese Beobachtungen sind in den folgenden Punkten zusammengefasst. Sie mögen zum Teil trivial erscheinen, sind jedoch für das Verständnis des Kontrollprobensystems von großer Bedeutung:

- Die Analysenqualität der Labors ist unterschiedlich.
- In einem Labor kann die Analysenqualität bei den verschiedenen Parametern sowohl überdurchschnittlich als auch unter dem Durchschnitt sein.
- Abweichungen sind in dem gleichen Labor vorwiegend systematischer Natur.
- Die Analysenqualität eines Labors kann sich mit der Zeit ändern.
- Grobe Fehler treten in manchen Labors gehäuft auf

Zur überblicksmäßigen Darstellung der Messwerte wurden die Ergebnisse eines Labors über die Sollwerte aufgetragen. In den Diagrammen wurden außerdem die Ausgleichsgeraden

eingetragen. Im Idealfall haben die Ausgleichsgeraden die Steigung 1 und den Achsenabschnitt 0. An der Streuung der Punkte um die Geraden lässt sich die Präzision der Messwerte des Labors abschätzen. Ein großer Vorteil der Darstellung ist, dass ein Einfluss der Konzentration auf die Genauigkeit der Messungen erkennbar wird. Abb. 35 zeigt dieses Bild für das Labor D. Calcium und Magnesium wurde in dem Labor titrimetrisch bestimmt. Ein Teil der Abweichungen lässt sich sicherlich auf die im Vergleich zu natürlichen Wässern tendenziell niedrigen Konzentrationen von Calcium und Magnesium in den Kontrollproben zurückführen. Die deutlich größere Streuung bei den Messwerten von Magnesium lässt sich durch die schlechte Trennung der beiden Erdalkalimetalle bei der Bestimmung erklären. Ähnlich ist die Situation bei Natrium und Kalium. Die beiden Alkalimetalle wurden in dem Labor flammenfotometrisch mit einem Filterfotometer bestimmt. Durch die nicht optimale Trennung des emittierten Lichts tritt eine Querempfindlichkeit auf, die bei ungünstigen Verhältnissen der Konzentrationen von Natrium und Kalium die beobachteten Abweichungen bewirkt. Im Gegensatz dazu wurde die ionenchromatografische Bestimmung von Cl^- , NO_3^- und SO_4^{2-} immer mit sehr hoher Qualität durchgeführt. Die Qualität der Messwerte der fotometrischen Bestimmungen von NO_2^- , NH_4^+ , PO_4^{3-} und Bor war sehr unterschiedlich: Die Bestimmung von Bor wurde präzise und richtig durchgeführt. Bei Nitrit bereiteten vor allem die niedrigen Konzentrationen große Probleme. Bei Phosphat war die Streuung der Messwerte um die Sollwerte groß, während schließlich bei Ammonium die gemessenen Werte weit von den Sollwerten abwichen.



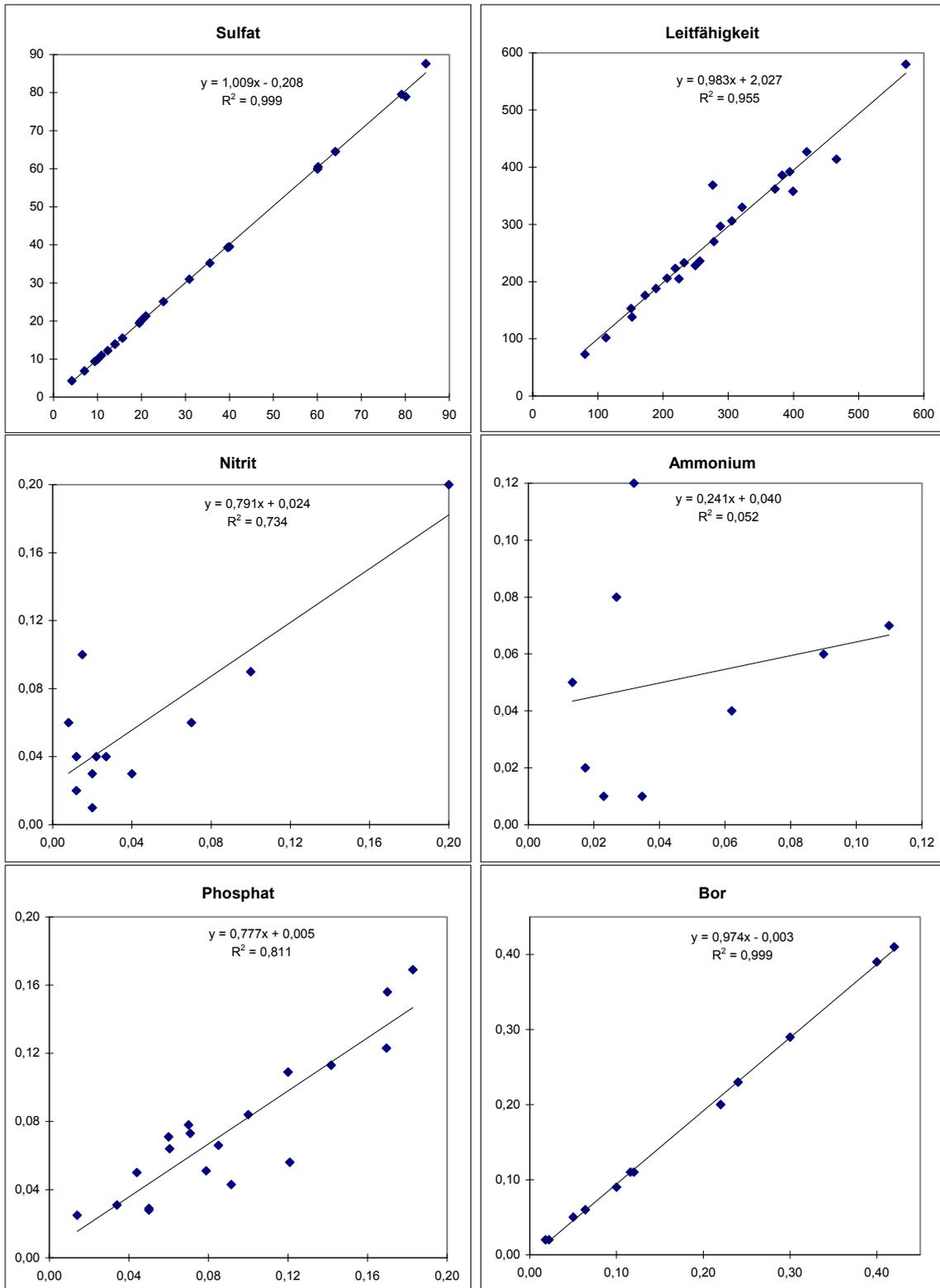
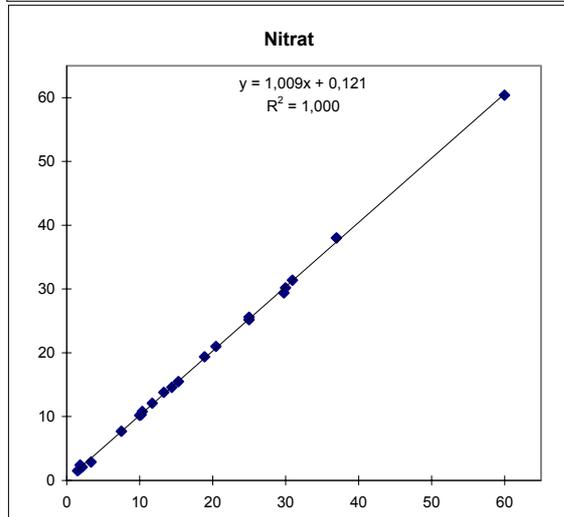
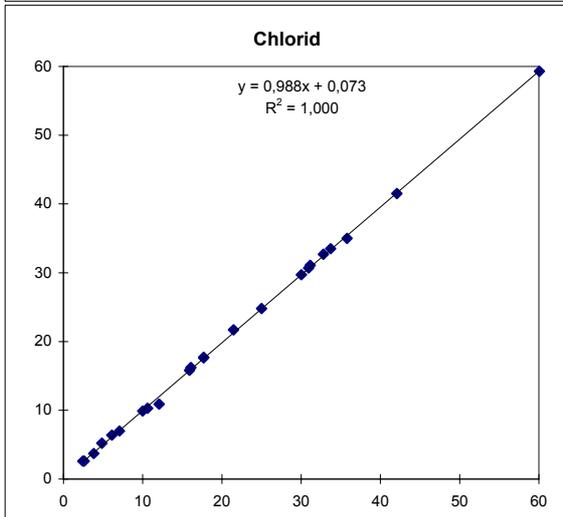
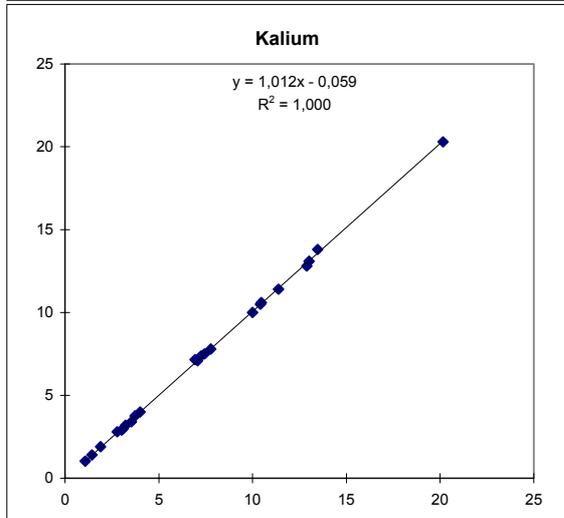
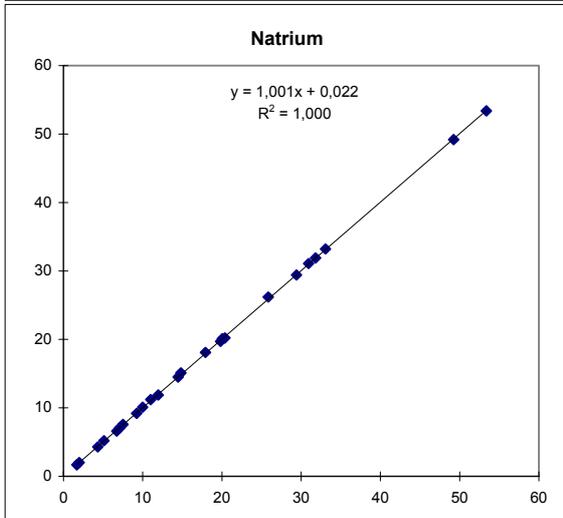
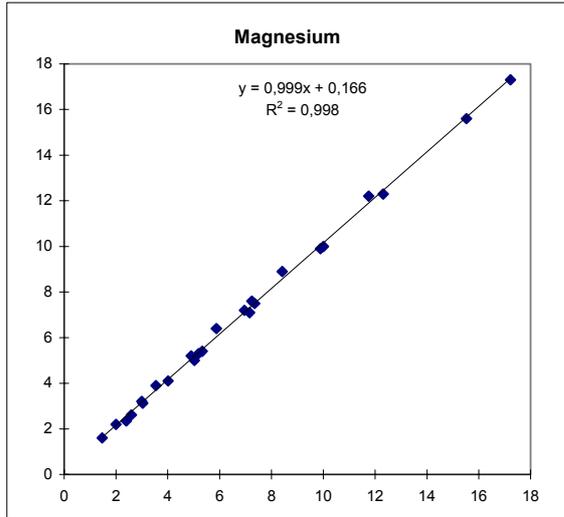
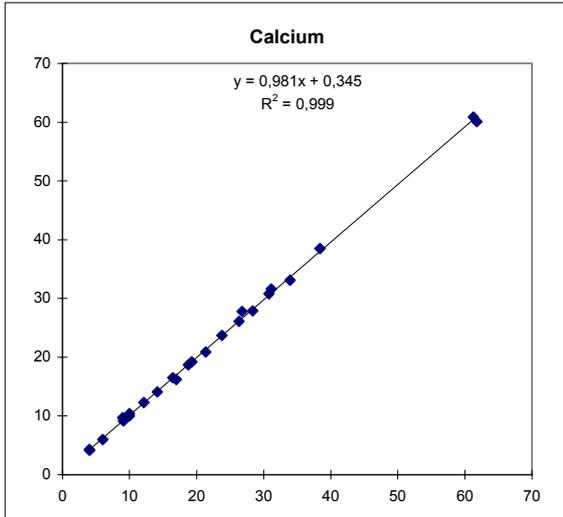


Abb. 35: Messwerte des Labors D über die Sollwerte aufgetragen. Angaben bei el. Leitfähigkeit in $\mu\text{S}/\text{cm}$, bei allen anderen Parametern in mg/l .



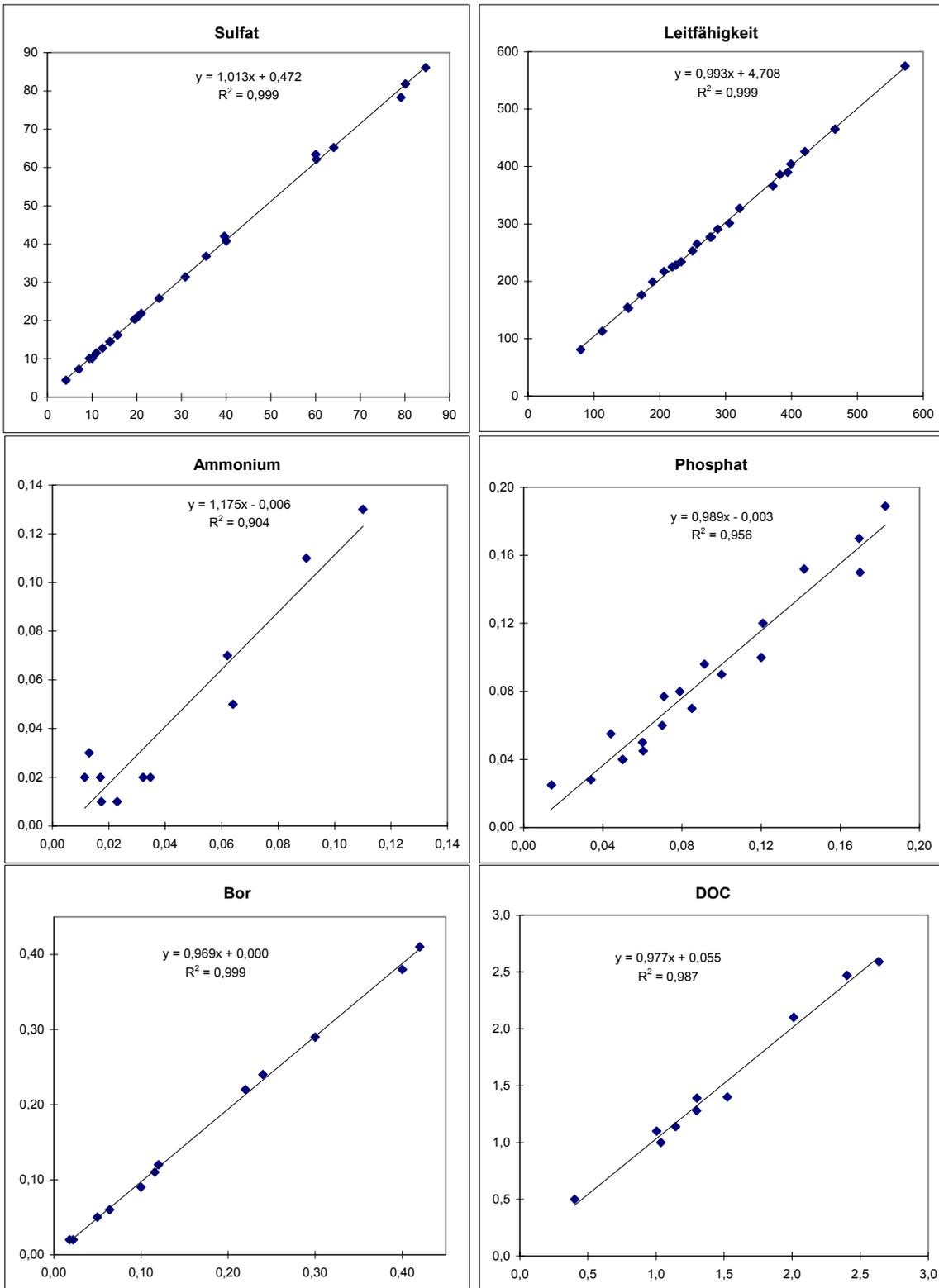


Abb. 36: Messwerte des Labors E über die Sollwerte aufgetragen. Angaben bei el. Leitfähigkeit in $\mu\text{S}/\text{cm}$, bei allen anderen Parametern in mg/l .

In Abb. 36 wurden die Messwerte eines anderen Labors dargestellt. Das Labor E fiel in den ersten 18 Serien durch die hohe Qualität der Analysen besonders auf. Der Vollständigkeit

halber sie angemerkt, dass durch den Ausreißertest nach Hampel so gut wie nie Messwerte dieses Labors als auffällig eingestuft wurden. Bei den Parametern Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} und el. Leitfähigkeit weichen die Steigungen der Ausgleichsgeraden immer weniger als 2 % vom Idealwert ab. Auch die Achsenabschnitte sind ausgesprochen klein und entsprechen unbedeutenden Konzentrationen. Auffällig ist auch die geringe Streuung der Messpunkte um die Ausgleichsgerade. Das Labor zählte zu den wenigen, in welchen die DOC-Bestimmungen mit ausreichender Qualität durchgeführt werden konnte. Bei diesem Parameter fällt die größere Streuung der Werte auf, die Steigung der Ausgleichsgeraden deutet jedoch andererseits auf eine hohe Richtigkeit der Bestimmung hin. Ammonium war der einzige Parameter, welcher dem Labor bei der Bestimmung Probleme bereitete. Es wurde in dem Labor ionenchromatografisch bestimmt. Mit der Methode lässt sich jedoch die in der WGEV [3] geforderte Mindestbestimmungsgrenze praktisch nicht erreichen. In dem Diagramm wird das vor allem bei den Punkten mit den niedrigen Sollwerten sichtbar. Andererseits gelingt die chromatografische Trennung von Ammonium und Natrium nicht vollständig, so dass bei höheren Natrium-Konzentrationen eine Störung vorliegt.

In Abb. 37 ist ein Youden-Diagramm [33] zu den Messwerten von Calcium in den beiden Proben der 18 Serie dargestellt. Der Mittelpunkt entspricht den beiden Sollwerten. In der leicht modifizierten Darstellung wurden Kreise für die einfachen, zweifachen und dreifachen Standardabweichungen eingezeichnet. Die relative Standardabweichung der ausreißerbereinigten Messwerte lag bei beiden Proben bei 3 %. Die sogenannte 45°-Linie, deren Winkel letztlich nur von der Skalierung des Diagramms abhängt, verläuft durch den Nullpunkt (0 mg/l / 0 mg/l - in Abb. 37 nicht dargestellt) und den Mittelpunkt des Diagramms. Stellt man Messwerte von zwei kurz nacheinander, also unter Wiederholbedingungen analysierten Proben auf diese Art dar, so findet man sehr häufig, dass sich die Punkte um die sogenannte 45°-Linie gruppieren. Zwei weitere Messwertepaare mit (22 mg/l / 27 mg/l) und (47 mg/l / 64 mg/l) liegen ebenfalls nahe der 45°-Linie, weichen allerdings so weit ab, dass sie in Abb. 37 nicht dargestellt sind. Die Wiederfindungen eines Labors sind bei zwei innerhalb einer Messerie analysierten Proben also meist ähnlich. Das deutet daraufhin, dass die Abweichungen der Messwerte von den Labors eher systematischer und weniger zufälliger Natur sind.

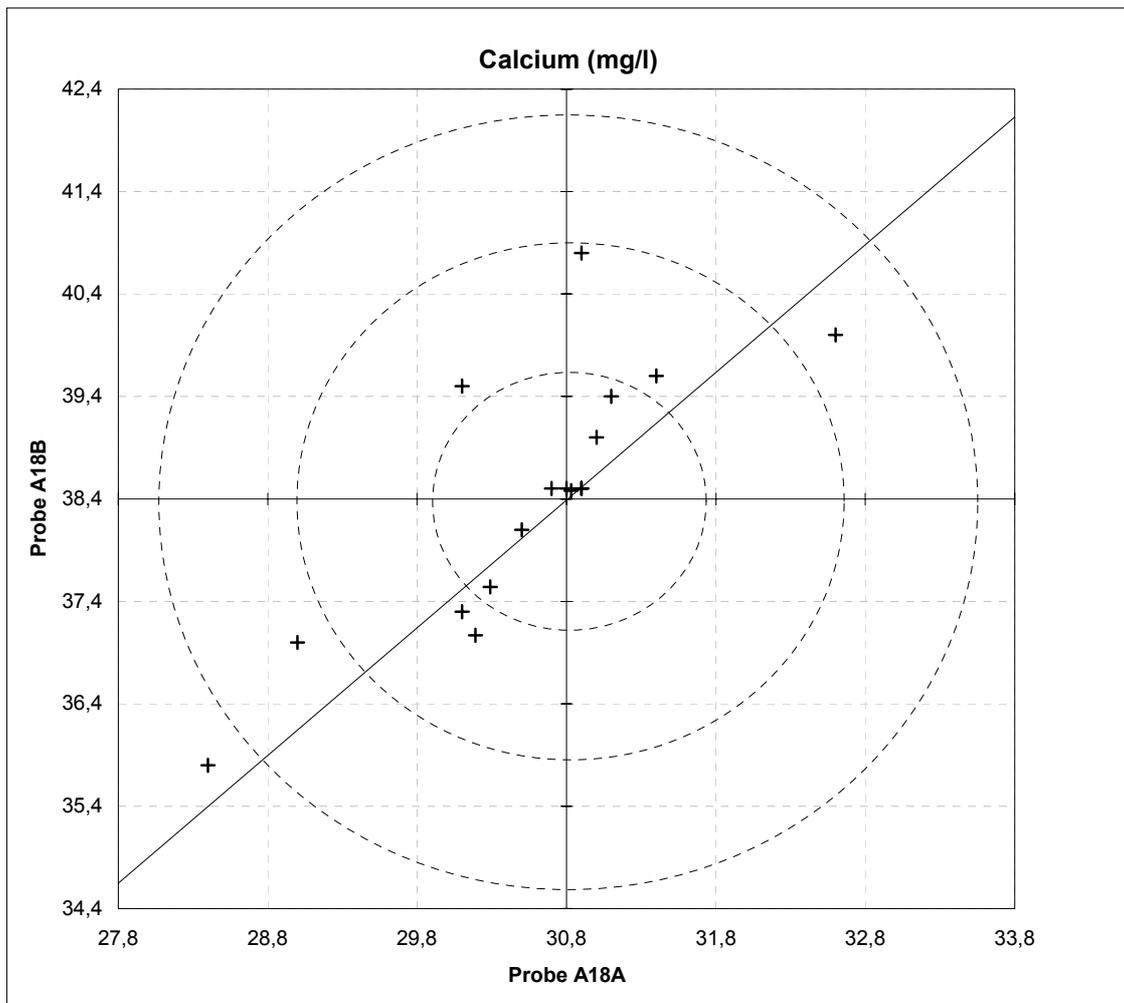


Abb. 37: Youden-Diagramm zur Bestimmung von Calcium bei der 18. Serie

Punkte die sich an eine der beiden Achsen anlehnen, entsprechend einer Messung mit höherer Richtigkeit bei der einen Probe und einem abweichenden (fehlerhaften) Messwert bei der zweiten Probe sind hingegen eher selten. Ein entsprechender in Abb. 37 nicht dargestellter Punkt lag bei (49 mg/l / 37 mg/l). Ebenfalls selten beobachtet man Punkte im zweiten und im vierten Quadranten, welche einer Wiederfindung unter 100 % bei der einen Probe und über 100 % bei der anderen Probe entsprechen und auf zufällige Abweichungen in dem Labor (Unpräzision) hinweisen.

Die eben besprochenen tendenziell systematischen Abweichungen unter Wiederholbedingungen sind nicht besonders verwunderlich. Im Einzelfall können sie meist leicht erklärt werden (z. Bsp. durch Ungenauigkeiten bei der Kalibrierung oder Drift der Empfindlichkeit). Umso überraschender war jedoch, dass auch über längere Zeiträume hinweg die Wiederfindungen der Labors in eine bestimmte Richtung tendieren können.

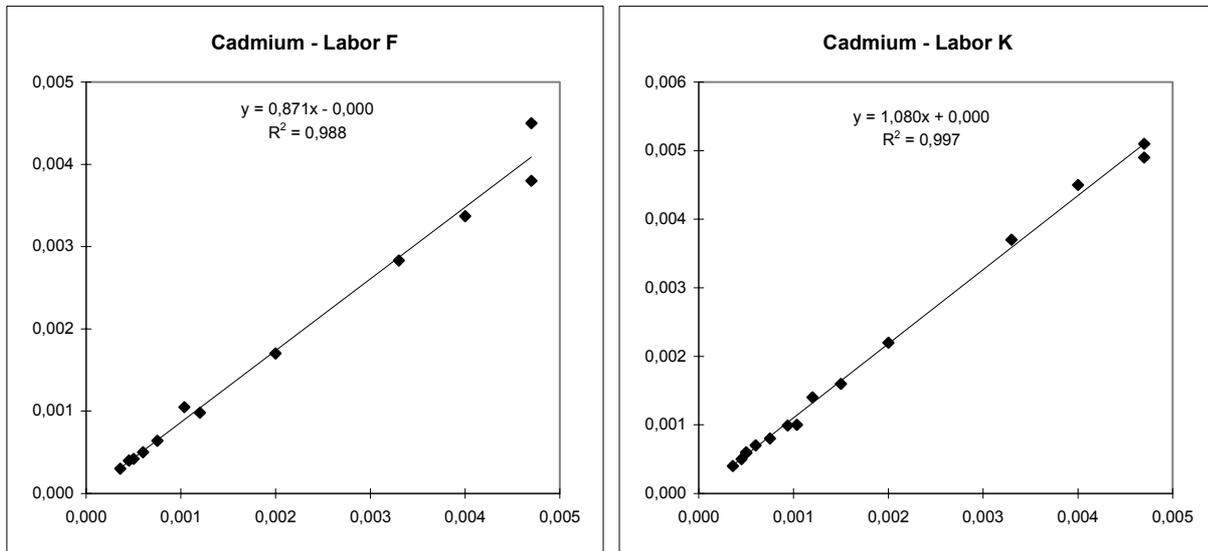


Abb. 38: Bestimmung von Cadmium in zwei verschiedenen Labors

In Abb. 38 ist eine entsprechende Beobachtung illustriert. Beiden Labors ist gemeinsam, dass sie die Bestimmung von Cadmium durchaus präzise durchführen. Auch die Achsenabschnitte, welche Konzentrationen von -6 ng/l und 21 ng/l entsprechen, sind verschwindend klein. Die Steigungen der Ausgleichsgeraden betragen jedoch $87\% \pm 7\%$ bei Labor F und $108\% \pm 3\%$ bei Labor K. Das heißt, dass die Messungen bei beiden Labors im Untersuchungszeitraum mit einem proportional systematischen Fehler behaftet waren. Labor F tendierte zu Unterbefunden, Labor K zu Überbefunden. Dabei wurde offensichtlich keine Korrektur vorgenommen, da die aufgetretenen Abweichungen für Analysen auf diesem Konzentrationsniveau übliche Werte annahmen. Da es sich jedoch um keine Zufallsfehler handelt, sondern die Abweichungen in eine bestimmte Richtung tendieren, wäre eine Korrektur um die mittlere Wiederfindung empfehlenswert. Durch die regelmäßige Analyse zertifizierter Referenzmaterialien und Führung von Regelkarten werden derartige Fehler erkennbar. Für die Interpretation von Ringversuchsdaten und Ergebnissen von Labors ist das Wissen, dass Messwerte von Labors mit systematischen Fehlern behaftet sein können, von großer Wichtigkeit. Man kann sich leicht vorstellen, wie die mittlere Wiederfindung der Sollwerte (Tab. 38) aussehen würde, wenn der Großteil der Labors wie Labor F bzw. wie Labor K gemessen hätte. Tatsächlich scheinen sich aber die Abweichungen bei den beobachteten Labors insgesamt gut auszugleichen.

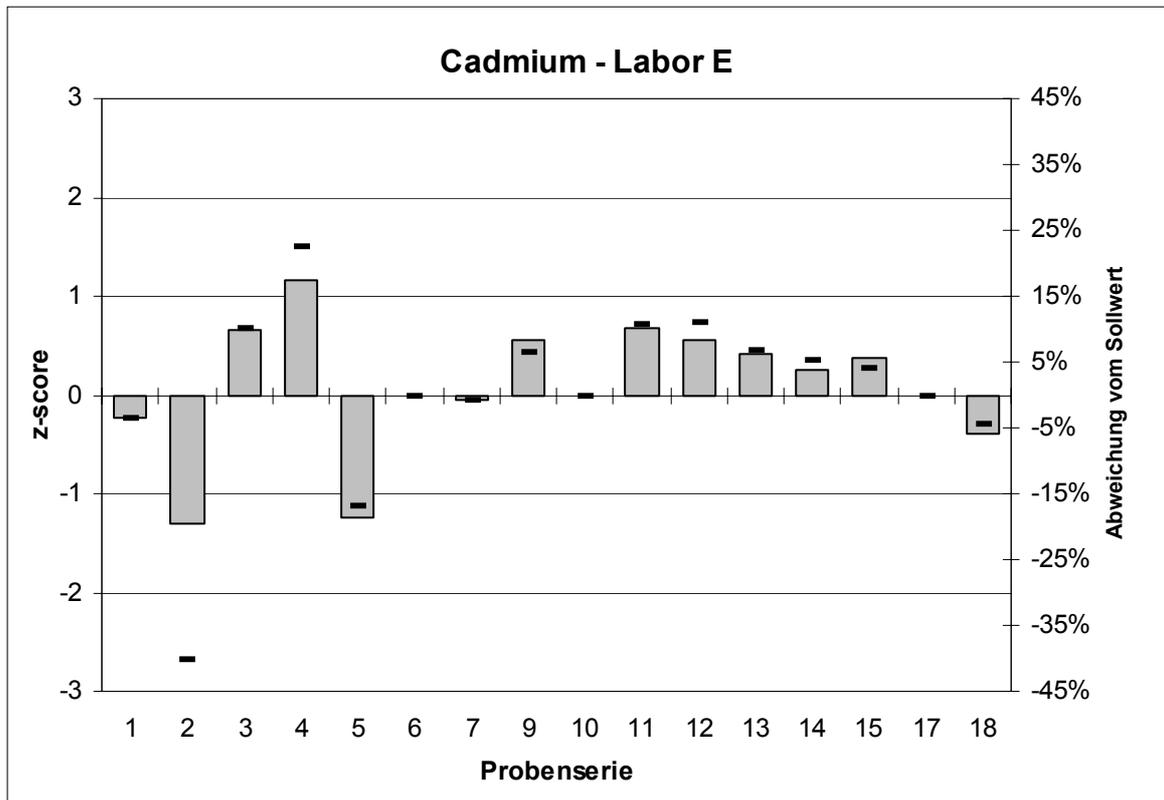


Abb. 39: Abweichungen der Messwerte des Labors E vom Sollwert in Prozent (-) und als z-Scores relativ zur ausreißerbereinigten Standardabweichung aller Labors (Balken).

In Abb. 39 wird der Fall illustriert, dass einem bestimmten Labor die Qualität der Messwerte im Beobachtungszeitraum deutlich verbessert werden konnte. Bei den ersten fünf Serien schwankten die Abweichungen stark. Sie bewegten sich dabei im Bereich von - 40 % bis + 23 %. Bei den späteren Serien lagen sie im Bereich bis etwa 10 %, wobei in vier Fällen der Sollwert exakt wiedergefunden wurde. Die auf die Standardabweichung der ausreißerbereinigten Messwerte jeder Serie einzeln normierte Darstellung (z-Scores) zeigt den Vergleich zu anderen Labors. Die Leistung des Labors E wäre demnach in der ersten Zeit als durchschnittlich einzustufen, ab der sechsten Serie als deutlich überdurchschnittlich. Das Beispiel zeigt, dass bei entsprechendem Handeln das Kontrollprobensystem für die Labors einen Nutzen brachte. Einige wenige Labors konnten sich schließlich deutlich über der Durchschnittsqualität positionieren.

3.3 Korrespondenz mit den Labors

Die Korrespondenz mit den Labors wird im Anhang 2 vollständig wiedergegeben. Die Erfahrung eines Ringversuchsveranstalters beruht nicht zuletzt auf der Kenntnis der möglichen Reaktionen der Teilnehmer. Sie führt zu der Fähigkeit, diesen Reaktionen entsprechend zu begegnen und auf sie reagieren zu können. In der Anfangsphase gab es einige Schwierigkeiten, die erst überwunden werden mussten, um einen flüssigen Ablauf des Kontrollprobensystems zu ermöglichen. Danach nahmen die Meldungen, welche auf Probleme in den Labors Bezug nehmen, zu. Zu den späteren Serie hin ist die Korrespondenz abgeflaut. Die Labors scheinen sich an das Kontrollprobensystem gewöhnt zu haben. Zur Orientierung wird im Folgenden eine Einteilung der verschiedenen Meldungen versucht. Die zugehörigen Stellen lassen sich anhand der Laufnummern im Anhang 2 auffinden. Die Schreiben sind chronologisch geordnet, wobei jedoch die zu einem Schreiben gehörigen Antworten direkt unter diesem folgen. Die Schreiben lassen sich in folgende Gruppen zusammenfassen:

Organisatorisches an die Labors

Darunter fallen Ankündigungen und Informationen für die Labors, sowie entsprechende Antwortschreiben, welche prinzipiell in den Quartalsauswertungen veröffentlicht worden sind (1, 4, 20, 21, 24, 29, 31, 35, 40, 42, 46, 50, 68, 78, 80, 87, 89, 96, 109, 117, 121, 123). Weiters finden sich Friststellungen und Mahnungen (51, 52, 60, 103, 115, 119) und Beispiele von Texten der Begleitbriefe von Proben und Auswertungen (2, 11, 125).

Organisatorisches von den Labors

In diese Gruppe fallen Wünsche sowie Kritik bezüglich der Durchführung des Kontrollprobensystems. Besonders häufig trat der Wunsch nach größeren Probenvolumina auf (5, 8, 10, 13, 27, 47, 48, 49, 91). Einige Schreiben betrafen die Versandtermine, welche auf Grund von Feiertagen (6, 8, 99, 100) oder Betriebsurlauben (19, 88, 90) ungünstig lagen oder den Wunsch nach Verbindung der Versandtermine mit den Beprobungsdurchgängen der Wassergüte-Erhebung (34). Letzterer erwies sich wegen der verschiedenen Termine in den einzelnen Bundesländern als nicht erfüllbar. Allgemeine Versandmodalitäten betreffen die Schreiben (39, 41), die Kühlboxen (61, 62, 116). Beanstandet wurde, dass manchmal die Proben bis zum Eintreffen im Labor nicht mehr gekühlt waren (7, 8, 106, 116), oder durch

Kondensation feucht wurden (36). Die Übermittlung von Messwerten (9, 56) und Rückantworten (45) sowie der Parameterumfang (8) wurden ebenfalls angesprochen. Fragen und Änderungsvorschläge zu den Auswertungen kamen häufig vor (14, 28, 43, 69, 86, 114, 120), auch die längere Zeitdauer bis zur Erstellung der ersten Serienauswertungen wurde prompt kritisiert (33, 34). Von einigen Labors wurde versucht, die Aufhebung der Kodierung in den Auswertungen zu bewirken (110), was jedoch von den anderen Labors nicht gewünscht wurde. Eine positive Meinung zum Kontrollprobensystem (130) langte ebenfalls ein.

Fachliches an die Labors

In dieser Gruppe finden sich vorwiegend Antwortschreiben des IFA auf Fragen und Bemerkungen in fachlichen Belangen (13, 15, 17, 20, 29, 31, 44, 59, 72, 75, 102, 131). Sie wurden prinzipiell in den Quartalsauswertungen allen Labors zugänglich gemacht.

Fachliches von den Labors

Die Schreiben betrafen meist die Stabilisierung der Proben (7, 53, 55, 92, 104) und den möglichen Einfluss der Flaschen aus Kunststoff auf den Parameter DOC (25, 92). Schriftwechsel bezüglich Analysenverfahren finden sich in (126 und 63). Kontaminationen bestimmter Proben (101, 131) und Matrixeffekte (9, 104, 114) werden angesprochen. Daneben gab es noch umfangreiche Kritik am Kontrollprobensystem in Form von längeren Briefen (30, 58, 71). In diesen Schreiben werden mehrere Punkte diskutiert.

Fehler des IFA

Abgesehen von einer unnötigen doppelten Kennzeichnung der Proben A und B der dritten Serie (22) betrafen die am IFA gemachten Fehler immer die Auswertungen. Die entsprechenden Hinweise von den Labors finden sich in (67, 71, 74, 79, 82, 83, 97, 105, 107, 108, 113), vom IFA verschickte Korrekturen in (3, 23, 73, 85).

Fehler der Labors

Häufig teilten die Labors mit, aus welchem Grund ein weit abweichendes Ergebnis entstanden ist. Oft erfolgte dies, um nach der Bekanntgabe eine Korrektur zu bewirken, aber auch rein informative Bemerkungen waren darunter. Die Hinweise sind dadurch interessant, dass sie die häufigsten Quellen grober Fehler aufzeigen. Den größten Anteil machten Vertauschungen und Übertragungsfehler aus (5, 38, 54, 64, 66, 81, 93, 94, 112, 124, 127). Sehr häufig waren auch Einheitenfehler (14, 26, 57, 77, 81, 111, 128), wie z. Bsp. mg/l statt µg/l, NH₄-N statt NH₄ oder eine falsche Bezugstemperatur. Etwas seltener traten Rechenfehler (70, 76, 95), wie etwa falsche Faktoren auf. Matrixeffekte (9, 104, 114) wurden in der Regel dem IFA angelastet, bzw. der Probe die Schuld zugewiesen. Am seltensten kam es zu Rundungsfehlern (12).

4 Schlussbetrachtung

4.1 Conclusio

Es wurde gezeigt, dass der Aufbau eines funktionierenden Systems zur regelmäßigen (monatlichen) Durchführung von Laborvergleichsversuchen innerhalb weniger Monate möglich war. Die ersten Gespräche mit dem Auftraggeber fanden Ende 1994 statt, der Versand der Proben der ersten Serie erfolgte im Mai 1995. Die Tatsache, dass ein neues, vollständig ausgestattetes Analysenlabor zur Verfügung stand, trug sicher wesentlich zum Gelingen des Unterfangens bei. Der weitere Ausbau des Kontrollprobensystems wurde durch eine kontrollierte Erweiterung des Beobachtungsumfanges und des Teilnehmerkreises erreicht. Der Aufbau der Kontrollanalytik erfolgte parallel dazu, so dass am Ende alle Bestimmungsmethoden validiert waren und die Richtigkeit der meisten Bestimmungen durch die erfolgreiche Teilnahme an internationalen Laborvergleichsversuchen bestätigt war.

Die Proben des Kontrollprobensystems stellen den Kern desselben dar. Bei der ersten Serie wurde mit zertifizierten Referenzmaterialien begonnen, bei der zweiten Serie wurden ein modifiziertes natürliches Wasser sowie eine künstlich hergestellte Probe zur Beobachtung der Elemente des Parameterblocks 2 versendet. Im weiteren Verlauf erwiesen sich die künstlich hergestellten Proben auch bei den Beobachtungen zum Parameterblock 1 für die Laborvergleichsversuche als am besten geeignet. Da die Proben realitätsnah sein sollen, ist die Kenntnis der Zusammensetzung und der Besonderheiten natürlicher Wässer von besonderer Wichtigkeit. Nachdem Techniken gefunden worden sind, wie man das schlecht lösliche $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und das schwer lösliche CaCO_3 vollständig in Lösung bringen und so zur Herstellung von Kontrollproben verwenden kann, stand der Erzeugung realistischer Proben nichts mehr im Weg. Darauf aufbauend wurde eine Methode entwickelt, mit der jedes natürliche Wasser in seiner Analyse auf anorganische Parameter nahezu perfekt nachgebildet werden kann. Mit der selben Methode lassen sich auch alle gewünschten Ionenkonzentrationen in Wasser realisieren, sofern die Ladungsbilanz stimmt und die Löslichkeiten der Salze die Erzeugung dieser Konzentrationen zulassen. Dadurch wurde die Verwendung natürlicher Wässer zur Herstellung von Kontrollproben vollkommen entbehrlich. Die Beobachtungen mit aufgestockten Realproben wurden auf Grund der Vorgaben des Angebots nur mehr bis zum Ende des Auftrags fortgesetzt. Der größte Vorteil künstlich hergestellter Wasserproben besteht darin, dass gut abgesicherte Sollwerte aus den

zur Herstellung der Proben verwendeten Substanzen und Standards angegeben werden können. Die Unsicherheit dieser Sollwerte wurde bestimmt. Sie lag für die meisten Parameter zwischen 1 % und 2 % und lag immer deutlich unter den zugehörigen Messunsicherheiten von Analyseergebnissen. Um auch einen Sollwert für die elektrische Leitfähigkeit angeben zu können, wurde eine Methode entwickelt, mit der aus den Ionenkonzentrationen in Wasser die Leitfähigkeit auf wenige Prozent genau vorhergesagt werden kann. Die statistische Auswertung der Messergebnisse der Labors ergab, dass die Anzahl der Labors sehr viel größer sein müsste, als die tatsächliche Anzahl der Teilnehmer am Kontrollprobensystem, wenn man aus den Messwerten einen konventionellen Sollwert bilden möchte, der an die Güte der Sollwerte aus den zur Herstellung der Proben verwendeten Substanzen und Standards herankommt. Lediglich bei der Leitfähigkeit entsprach diese Anzahl der tatsächlichen Teilnehmeranzahl. Das bedeutet, dass das Modell zur Berechnung der Leitfähigkeit noch zu einer höheren Genauigkeit hin verbessert werden sollte.

Das Stabilitätsverhalten der Proben wurde durch wiederholte Messungen über einen Zeitraum von insgesamt etwa zwei Jahren untersucht. Bei den Parametern Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , B, As, Cd, Cr, Fe und Mn wurden in diesem Untersuchungszeitraum keine ausgeprägten Änderungen der Konzentrationen beobachtet. Bei DOC, NH_4^+ , NO_2^- , o-PO_4^{3-} und Hg wurde eine Abnahme der Konzentrationen beobachtet, bei Nitrit in einigen Proben auch eine Zunahme. Am raschesten kam es bei Ammonium zu einem Absinken der Konzentration. Innerhalb der Frist von 5 Wochen, innerhalb welcher die Analysen von den Labors gemacht werden mussten, nahm nur die Änderung der Ammonium-Konzentration ein bedeutendes Ausmaß an. Die Eignung der Proben als Kontrollproben wurde jedoch selbst dadurch nicht eingeschränkt, da die Labors auf Grund einschlägiger Vorschriften [36] zur sofortigen Bestimmung von Ammonium nach Erhalt der Probe verpflichtet waren. Es ist als ein großer Vorteil des Kontrollprobensystems zu sehen, dass durch den raschen Ablauf auch Parameter realistisch beobachtbar wurden, welche über längere Zeiträume hinweg Änderungen unterliegen können. Die Beobachtung von Ammonium in Konzentrationen unter 0,1 mg/l in nur durch Kühlung stabilisierten Wasserproben stellte somit eine echte Neuigkeit dar. Eben diese Vorgangsweise kommt der Praxis bei der Analyse von Realproben am allernächsten.

Die Messwerte der Labors wurden laufend ausgewertet. Die Dauer einer Serienuntersuchung vom Versand der Proben bis zur fertigen Auswertung betrug schließlich etwa sechs Wochen. In Laufe der ersten 18 Serien wurden von den Labors über 5000 numerische Messwerte an den Kontrollproben erhalten. Für diese Arbeit wurde diese große Datenmenge in ihrer

Gesamtheit ausgewertet. Dabei ergab sich eine hervorragende Übereinstimmung der Labormittelwerte mit den Sollwerten. Wenn statistisch signifikante Abweichungen nachgewiesen wurden, lagen diese immer im Bereich von nur wenigen Prozent und konnten durch die Verteilung der Messpunkte erklärt werden. Bedeutendere Abweichungen zwischen Labormittelwerten und Sollwerten gab es nur bei den Parametern Hydrogencarbonat und Chlorid. In beiden Fällen konnte nachgewiesen werden, dass die Abweichungen auf systematische Fehler bei den Bestimmungen in den Labors zurückzuführen sind. Aus den ausreißerbereinigten Messdaten wurden für jeden Parameter die Standardabweichungen zwischen den Messwerten der Labors ermittelt. Es wurde gezeigt, dass diese Standardabweichungen in den beobachteten Konzentrationsbereichen keine ausgeprägte Abhängigkeit von den Sollwerten zeigen. Dadurch war die Ermittlung von Gesamtstandardabweichungen möglich. Sie betragen bei den Ionen HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ und K^+ ca. 5 %, bei NO_2^- , PO_4^{3-} und Bor etwa 10 %, bei den Elementen des Parameterblocks 2 As, Pb, Cd, Cr, Fe und Mn ca. 15 % und bei den Parametern NH_4^+ , DOC und Hg um die 20 %. Diese Werte sind ein Maß für die durchschnittliche Analysenqualität, den „Stand der Technik“. Die tatsächlich erzielte Qualität differiert jedoch zwischen verschiedenen Labors sehr stark und kann auch innerhalb eines Labors für verschiedene Parameter sehr unterschiedlich sein. Dies bestätigt letztlich die weit verbreitete Ansicht, dass der Analytiker selbst und dessen Qualitätsbewusstsein der wichtigste Einflussfaktor auf die Analysenqualität ist.

Die Korrespondenz sowie der direkte Kontakt mit den Teilnehmern trug wesentlich zu einer positiven Entwicklung des Kontrollprobensystems bei und gab viele wertvolle Hinweise auf Fehlerquellen. Vertauschungen und Übertragungsfehler erwiesen sich als die am häufigsten begangenen groben Fehler. Einheitenfehler traten ebenfalls oft auf, während Rechenfehler und Fehler bei den Bestimmungen selbst (wie z. Bsp. Matrixeffekte) den kleineren Teil ausmachten. Es konnte gezeigt werden, dass die Analysenqualität in manchen Labors als Folge der regelmäßigen Teilnahme am Kontrollprobensystem wesentlich verbessert werden konnte.

Das Kontrollprobensystem wurde von den meisten Labors als sehr nützlich und sinnvoll anerkannt. Der Bedarf nach einem derartigen System in unserem geografischen Raum war eindeutig gegeben. Derzeit gibt es in mehreren europäischen Ländern Qualitätssicherungssysteme („proficiency testing schemes“), bei denen regelmäßig Laborvergleichsversuche durchgeführt werden. Das Kontrollprobensystem ist jedoch in seinem großen Parameterumfang, der Häufigkeit der Beobachtungen und der Realitätsnähe

der Proben in Europa einzigartig und fand dadurch auch international entsprechende Beachtung.

4.2 Weitere Entwicklung des Kontrollprobensystems

Nach dem Versand der sechsten Quartalsauswertung im Mai 1997 war der Auftrag erfüllt und somit das Vorhaben abgeschlossen (Anhang 2). Zuvor schon wurde ein weiterer Auftrag für die darauf folgenden zwei Jahre erteilt, was einer Verlängerung des Kontrollprobensystems gleichkam. Das Folgeprojekt enthielt eine Erweiterung des Systems auf die Beobachtung zahlreicher organischer Spurenparameter in Wasser. So wurden die Parametergruppen Herbizide (Triazine) [43], Organochlorpestizide, flüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe und polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe [44] in das Kontrollprobensystem aufgenommen. Die Anzahl der Versandtermine wurde bei den anorganischen Parametern auf sechs pro Jahr reduziert, so dass ab 1997 immer nur eine Kontrollprobenserie gleichzeitig zu bearbeiten war. Somit konnte die Auswertung immer vor Versand der Proben der darauf folgenden Serie verschickt werden. Es wurden nur mehr künstlich hergestellte Proben zum Parameterblock 1 verwendet. Bei den Proben zum Parameterblock 2 kamen Kupfer, Nickel und Zink zum Beobachtungsumfang hinzu. Auch dieses Folgeprojekt wurde wieder um weitere zwei Jahre verlängert. Derzeit läuft das Kontrollprobensystem schon im fünften Jahr. Die Zahl der freiwilligen Teilnehmer ist kontinuierlich angestiegen und beträgt nun 20 bis 30 beim Parameterblock 1 und 10 bis 20 beim Parameterblock 2. Ab der 25. Serie wurden die Serienauswertung mit Hilfe eines Programms in Acces[®] erstellt. Dadurch konnte die immer größer werdende Anzahl an Messwerten besser bewältigt werden. Die Zeit zur Erstellung der Auswertung wurde dadurch weiter verkürzt und beträgt jetzt nur noch wenige Tage. Die mit dem Kontrollprobensystem gewonnenen Erfahrungen kamen bei zahlreichen vom IFA-AZ veranstalteten internationalen Laborvergleichsversuchen zum Tragen [15, 45, 46, 47, 48, 49, 50].

Literaturverzeichnis

- [1] Bundesgesetzblatt für die Republik Österreich, 58. Bundesgesetz: Hydrographiegesetz, 1979
- [2] Bundesgesetzblatt für die Republik Österreich, 252. Bundesgesetz: Wasserrechtsgesetz-Novelle 1990 - WRG-Novelle, 1990
- [3] Bundesgesetzblatt für die Republik Österreich, 338. Verordnung: Wassergüte-Erhebungsverordnung - WGEV, 1991
- [4] Schwaiger K., Grath J. et al., „Wassergüte in Österreich Jahresbericht 1996“, Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Wasserwirtschaftskataster, Wien, 1997
- [5] Pavlik H., Schwaiger K., Schimon W., „Ergebnisse der Ausschreibung 1996“, Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Wasserwirtschaftskataster, Wien, 1996
- [6] Schwaiger K., Grath J. et al., „Wassergüte in Österreich Jahresbericht 1993“, Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Wasserwirtschaftskataster, Wien, 1993
- [7] Bundesgesetzblatt für die Republik Österreich, 41. Verordnung: Chemikalien-Prüfstellenverordnung, 1989
- [8] Bundesgesetzblatt für die Republik Österreich, 86. Bundesgesetz: Lebensmittelgesetz, 1975
- [9] Gesetz vom 9. September 1910 betreffend das technische Untersuchungs-, Erprobungs- und Materialprüfungswesen, RGBl. Nr. 185/1910
- [10] Bundesgesetzblatt für die Republik Österreich, 468. Bundesgesetz: Akkreditierungsgesetz - AkkG, 1992
- [11] Schaber, P., Wendtner, W., Jäger, P., „Ringversuch zur Bestimmung verschiedener Anionen und Kationen des Parameterblocks 1 der Wassergüteeerhebungsverordnung“, Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Wasserwirtschaftskataster, Wien, 1992
- [12] Schaber, P., Wendtner, W., Jäger, P., „Zweiter Ringversuch Parameterblock 1“, Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Wasserwirtschaftskataster, Wien, 1993
- [13] Lamberty, A., Lapitajs G., Van Nevel, L., Götz, A., Moody, J. R., Erdmann, D. E., De Bièvre P., „IMEP-3: Trace Elements in Synthetic and Natural Water“, Institute for Reference Materials and Measurements, Geel, 1993
- [14] Van Nevel, L., Taylor, P., Örnemark, U., De Bièvre P., „IMEP-6: Trace Elements in Water Reprot to Participants“, Institute for Reference Materials and Measurements, Geel, 1995
- [15] Grasserbauer M., Kandler, W., Linsinger, T. P. J., „Abschlussbericht zum Ringversuch zur Bestimmung verschiedener Anionen und Kationen des Parameterblocks 1 der Wassergüte-Erhebungsverordnung“, Interuniversitäres Forschungsinstitut für Agrarbiotechnologie, Tulln, 1996
- [16] Schwaiger K., Grath J. et al., „Wassergüte in Österreich Jahresbericht 1994“, Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Wasserwirtschaftskataster, Wien, 1995
- [17] Kavka, G, Kreitner P, Rodinger W, Sebela, L., Zojer K., „Wassergüte der Donau 1995“, Schriftenreihe des Bundesamtes für Wasserwirtschaft - Institut für Wassergüte, Bd. 3, Wien, August 1996

-
- [18] Hütter, L. A., „Wasser und Wasseruntersuchung“, 6. Aufl., Salle und Sauerländer, Frankfurt am Main, 1994
- [19] Altmann R., Schneider J., Regen O. (Hrsg.) „Chemisch-technische Stoffwerte- eine Datensammlung“, 2. Aufl., VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1984
- [20] Bundesgesetzblatt für die Republik Österreich, 502. Verordnung: Grundwasserswellenwertverordnung - GSwV, 1991
- [21] Feil. E. (Hrsg.), „Österreichisches Lebensmittelrecht“, Bd. 7 (Wasser und nichtalkoholische Getränke), Linde Verlag, Wien, 1996
- [22] ELA-G6, WELAC Guidance Document WGD 4, „WELAC Criteria for Proficiency Testing in Accreditation“, Edition 1, 1993
- [23] Simonsen J., Merry J., Certificate for the Reference Material QC TYPE DWA (1st Revision) - Major Components in Drinking Water, VKI Water Quality Institute, Hørsholm, Denmark, 1994
- [24] Simonsen J., Merry J., Certificate for the Reference Material QC METAL LL2 - Trace Elements, Water Quality Institute, Hørsholm, Denmark, 1994
- [25] ISO Guide 35, „Certification of referende materials - General and statistical principles“, 1989
- [26] Reed, W. P., Certificate Standard Reference Material 1643c Trace Elements in Water, National Institute of Standards & Technology, Gaithersburg, USA, 1991
- [27] Analytical Methods Committee, Royal Society of Chemistry: Proficiency Testing of Analytical Laboratories: Organization and Statistical Assessment, *Analyst* 1992, **117**, 97-104
- [28] Dorninger, D., Kaiser, H., „Mathematische Grundlagen für Chemiker I“, Prugg Verlag, Wien, 1977, 174 ff.
- [29] Draft EURACHEM/CITAC Guide, „Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement“, Second Edition, Helsinki, June 1999
- [30] Näser, K. H., Lempe, D., Regen, O., „Physikalische Chemie für Techniker und Ingenieure“, 18. Aufl., VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1988
- [31] Rohrer, Ch., Wegscheider, W., „ValiData EXCEL-Makro zur Methodvalidierung, Benutzerhandbuch zu Version 1.04“, Leoben, Jänner 1995
- [32] Gills, T. E., Certificate of Analysis, Standard Reference Material® 1643d, Trace Elements in Water, National Institute of Standards & Technology, Gaithersburg, USA, 1995
- [33] Funk, W., Damman, V., Donnevert, G., „Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie“, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, BRD, 1992
- [34] Koch, M., „Ringversuch 3/1996“, AQS-Leitstelle am Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart, 1996
- [35] Sachs, L., „Angewandte Statistik: Anwendung statistischer Methoden“, 7. völlig neu bearb. Aufl., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1992
- [36] ÖNORM M 6259, „Wasseruntersuchung - Konservierung und Behandlung von Wasserproben“, Österr. Normungsinstitut, Wien, 1994
- [37] Davies, P. L., *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1988, **331**, 513
- [38] Korrespondenz Davies, L. an Linsinger T. P. J, Jan. 1998

-
- [39] DIN 38409-Teil 7 , „Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H), Bestimmung der Säure- und Basekapazität“, DEV H7, Mai 1979
- [40] DIN 38405-Teil 8 , „Die Berechnung des gelösten Kohlendioxids (der freien Kohlensäure), des Carbonat- und Hydrogencarbonat-Ions, DEV D8, 1971
- [41] DIN 38404-Teil 10 , „Physikalische und physikalisch-chemische Stoffkenngrößen (Gruppe C), Calcitsättigung eines Wassers“, DEV C10, April 1995
- [42] European Council Directive 98/83/EC on the quality of water intended for human consumption, Official Journal L330, 05.12.1998
- [43] Linsinger T. P. J., „Development of Quality-Assurance Systems for the Determination of Trace-Components in Water under Consideration of Natural Constituents“, Dissertation, Technische Universität Wien, September 1997
- [44] Apfalter S., „Proficiency Testing Systems for the Environmental Monitoring of Halogenated Hydrocarbons and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water - Development, Application and Statistical Evaluation“, Dissertation, Technische Universität Wien, 1999
- [45] Kandler, W., Linsinger, T. P. J., „Laborvergleichstest Bestimmung verschiedener Wirkstoffe des Parameterblocks Pestizide der Wassergüte-Erhebungsverordnung“, Interuniversitäres Forschungsinstitut für Agrarbiotechnologie, Tulln, Juli 1997
- [46] Linsinger, T. P. J., Apfalter, S., Oberhauser, A., „Laborvergleichstest Bestimmung verschiedener Wirkstoffe des Parameterblocks Chlorkohlenwasserstoffe der Wassergüte-Erhebungsverordnung“, Interuniversitäres Forschungsinstitut für Agrarbiotechnologie, Tulln, Dezember 1997
- [47] Linsinger, T. P. J., Schuhmacher, R., Beinrucker, M., „Determination of Selected Organochlorine Pesticides in Water“, Interuniversitäres Forschungsinstitut für Agrarbiotechnologie, Tulln, Dezember 1998
- [48] Linsinger, T. P. J., Kandler, W., Sax, A., „Abschlussbericht zum Laborvergleichstest zur Ermittlung der Qualifikation von öffentlichen und privaten Laboratorien für die Durchführung von Sedimentanalysen auf anorganische Parameter laut Wassergüte-Erhebungsverordnung“, Interuniversitäres Forschungsinstitut für Agrarbiotechnologie, Tulln, März 1999
- [49] Kandler, W., Sax, A., „Abschlussbericht zum Laborvergleichstest zur Ermittlung der Qualifikation von öffentlichen und privaten Laboratorien für die Durchführung von Eluatanalysen auf Nährstoffe, Schwermetalle und Summe Kohlenwasserstoffe laut Deponieverordnung BGBl. 164/1996“, Interuniversitäres Forschungsinstitut für Agrarbiotechnologie, Tulln, September 1999
- [50] Schuhmacher, R., Fostel, H., „EA Interlaboratory Comparison Wa3 Determination of Selected Herbicides in Water, Preliminary Reprt“, Interuniversitäres Forschungsinstitut für Agrarbiotechnologie, Tulln, September 1999

ANHANG 1

Arbeitsanweisungen

A01 bis A26

Bestimmungsmethoden anorganische Parameter in Wasser

Arbeitsanweisungen

H1 und H2

Herstellung synthetischer Wasserproben

Herstellungsbeschreibungen

Substanz- und Gerätelisten

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	5
Bestimmung des pH-Werts und der elektrischen Leitfähigkeit von Wasser mittels Glaselektrode und Vierringelektrode	6
Titrimetrische Bestimmung der Säurekapazität (KS_{4,3}) von Wasser	10
Berechnung der Karbonathärte und der Konzentration von Hydrogencarbonat aus der Säurekapazität (KS_{4,3}) und der Gesamthärte aus den Konzentrationen von Calcium und Magnesium	13
Bestimmung von Calcium und Magnesium in Wasser mittels FAAS	14
Bestimmung von Natrium und Kalium in Wasser mittels FAES	18
Bestimmung von Calcium, Magnesium, Natrium und Kalium in Wasser mittels Ionenchromatografie	22
Bestimmung von Nitrat, Chlorid und Sulfat in Wasser mittels Ionenchromatographie	27
Fotometrische Bestimmung von Nitrit in Wasser	32
Fotometrische Bestimmung von Ammonium in Wasser	35
Fotometrische Bestimmung von Orthophosphat in Wasser	38
Fotometrische Bestimmung von Borat in Wasser	42
Bestimmung von NPOC in Wasser mittels TOC-Analysator	45
Bestimmung von Blei und Cadmium in Wasser mittels ET-AAS	49
Bestimmung von Eisen, Aluminium, Chrom und Mangan in Wasser mittels ET-AAS	53
Bestimmung von Quecksilber in Wasser mittels FIA-CV-AAS	58
Bestimmung von Arsen in Wasser mittels FIA-HG-AAS	62

Arbeitsanweisung für die Herstellung von Kontrollproben des Parameterblocks 1 - Synthetische Wasserproben	67
Arbeitsanweisung für die Herstellung von Kontrollproben des Parameterblocks 2 - Schwermetalle in Wasser	72
Herstellungsbeschreibung Kontrollprobe zum Parameterblock 1 der 1. Serie Zertifiziertes Referenzmaterial	77
Herstellungsbeschreibung Kontrollprobe zum Parameterblock 2 der 1. Serie Zertifiziertes Referenzmaterial	79
Herstellungsbeschreibung Kontrollproben zum Parameterblock 1 der 2. Serie Aufgestocktes natürliches Wasser	81
Herstellungsbeschreibung Kontrollprobe zum Parameterblock 2 der 2. Serie Spurenelemente in synthetischem Wasser	83
Herstellungsbeschreibung Matrixkonzentrat für die Kontrollproben zum Parameterblock 2	85
Herstellungsbeschreibung Kontrollprobe A zum Parameterblock 1 der 16. Serie Synthetische Wasserprobe mit aus den Sollwerten berechneten Einwaagen	88
Herstellungsbeschreibung Kontrollproben zum Parameterblock 1 der 18. Serie Synthetische Wasserproben	93
Liste der zur Herstellung der Kontrollproben verwendeten Reagenzien und Standards	100
Liste der zur Kontrollanalytik verwendeten Reagenzien und Standards	101
Liste der Geräte	103

Vorwort

Die vorliegenden Arbeitsanweisungen wurden so abgefasst, dass ein Chemotechniker die Bestimmungen bei Erreichung der angeführten Verfahrenskenndaten selbstständig durchführen kann. Dabei wird jedoch umfassende Kenntnis und Erfahrung im Umgang mit den verwendeten Analysengeräten vorausgesetzt. Die Arbeitsanweisungen sind keine Kurzbedienungsanleitung der Analysengeräte! Hinweise auf deren Bedienung wurden nur dann aufgenommen, wenn sie sehr wichtig erschienen, wie z. Bsp. aus Sicherheitsgründen oder zur Ausschaltung einer potenziellen Fehlerquelle. Ähnliches gilt für die allgemeinen Sicherheitshinweise. Die Sicherheitsdatenblätter der Chemikalien sind in jedem Fall zu beachten. Das Fehlen von Sicherheitshinweisen in den Arbeitsanweisungen bedeutet keinesfalls, dass ein Stoff oder ein Vorgang ungefährlich ist.

Das kurze Kapitel über die Grundlagen des Verfahrens soll dem Analytiker vor allem zur raschen Orientierung über die Bestimmung dienen. Für eine genauere Beschäftigung finden sich Hinweise auf weiterführende Literatur.

An vielen Stellen der Arbeitsanweisungen werden Kriterien angeführt, deren Erreichung bei der Durchführung der Bestimmung angestrebt werden muss. Finden sich dabei keine Hinweise, was zu tun ist, wenn ein Kriterium nicht erfüllt wird, so bedeutet das nicht notwendigerweise, dass die ganze Bestimmung wiederholt werden muss. In diesem Fall ist eine Kontaktaufnahme mit dem Qualitätssicherungs-Beauftragten notwendig. Dieser entscheidet dann nach eingehender Prüfung der gewonnenen Analysendaten, ob sie den Qualitätsanforderungen entsprechen und legt die weitere Vorgangsweise (z. Bsp. Überprüfung der Geräte, Reagenzien, Wiederholung der Bestimmung, etc.) fest.

Die Arbeitsanweisungen sind verbindlich! Jede Verbesserung oder Änderung des Verfahrens muss vom Qualitätssicherungs-Beauftragten eingehend geprüft werden. Bei Genehmigung wird eine Änderung der Arbeitsanweisung durchgeführt. Dabei wird die Versions-Nummer erhöht und das Änderungsdatum eingetragen. Die frühere Version verliert ihre Gültigkeit.

Bestimmung des pH-Werts und der elektrischen Leitfähigkeit von Wasser mittels Glaselektrode und Vierringelektrode

1. Anwendungsbereich

Bestimmung des pH-Werts und der Leitfähigkeit von Wasser. Nicht anwendbar bei ionenarmen Wässern (el. Leitfähigkeit kleiner als 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$), wie z. Bsp. vollentsalztes oder destilliertes Wasser.

2. Störungen

Elektroden können durch Öl, Fett und andere Schmutzstoffe belegt werden. Glaselektroden unterliegen abhängig von ihrer Behandlung einer Alterung, wodurch ihre Verwendungsdauer begrenzt wird. Die Bestimmung der Leitfähigkeit ist empfindlich gegenüber Kontamination aus Staub und Fingerabdrücken sowie gegenüber Verschleppung über die verwendeten Geräte.

3. Verfahrenskenndaten

	pH-Wert	el. Leitfähigkeit
Messbereich:	4 bis 7 bzw. 7 bis 10	10 $\mu\text{S}/\text{cm}$ bis 200 mS/cm
Verfahrensstandardabweichung (aus Regelkarten):	0,2 (abs.)	0,2% (rel.)
Mindestbestimmungsgrenze (lt. BGBl. Nr. 338/1991):	-	-(keine Angabe)

4. Grundlagen der Verfahren

In Abhängigkeit des Verhältnisses der Aktivitäten der Hydronium-Ionen in den Lösungen auf den beiden Seiten einer Membran aus Spezialglas stellt sich an ihr ein elektrisches Potential ein. Dieses Potential lässt sich über die Messung der Spannung an zwei Elektroden 2. Art (mit konstantem Potential) bestimmen. Siehe dazu 10.4. Die elektrische Leitfähigkeit wird durch Messung des Widerstandes der Lösung zwischen dimensionsstabilen, chemisch weitgehend inerten Elektroden bestimmt. Der Einfachheit halber werden die beiden Elektrodensysteme im Folgenden immer kurz als pH-Elektrode bzw. Leitfähigkeits-Elektrode bezeichnet.

5. Geräte

Wasseraufbereitungsgerät, Milli-Q UF[®], Millipore
 Messkolben aus Glas, 500 ml
 pH-Meter pH 537, WTW
 pH-Elektrode E 50, WTW
 Temperaturfühler TFK 150, WTW
 Leitfähigkeitsmessgerät LF 537, WTW
 Leitfähigkeits-Elektrode TetraCon 96, WTW
 Wägeschiffchen aus Glas, 5 cm
 Spritzflasche aus Kunststoff (LDPE) 500 ml
 Becher aus Kunststoff (PP), 1 l und 2 l
 Graduierte Röhrchen aus Kunststoff (PP) mit Schraubverschluss 50 ml, Sarstedt
 Pulverdosen aus Kunststoff (LDPE), 50 ml
 Fusselfreie Zellstoff-Tücher, Roth

6. Reagenzien

Milli-Q-Wasser (17-18,2 $\text{M}\Omega\text{cm}$) aus dem Milli-Q-Wasseraufbereitungsgerät
Pufferlösung gebrauchsfertig pH=7,00±0,02 (20 °C) (Phosphat), Farbkodierung grün, Merck 1.09477 (P013)
Pufferlösung gebrauchsf. pH=4,00±0,02 (20 °C) (Citrat-Salzsäure), Farbkodierung rot, Merck 1.09475 (P014)
Pufferlösung gebrauchsf. pH=10,00±0,02 (20 °C) (Borsäure, Kaliumchlorid, NaOH), Merck 1.09475 (P015)
Elektrolytlösung 3 mol/l KCl gesättigt mit AgCl, WTW 109700 (K043)
Kaliumchlorid Suprapur[®], Merck 1.04938 (K009)

Herstellung der Standardlösungen

Die im Folgenden beschriebenen Lösungen werden prinzipiell immer in dem selben Messkolben angesetzt bzw. in die selben Gefäße abgefüllt. Die Lösungen verbleiben in den Gefäßen, wodurch diese für die entsprechenden Lösungen konditioniert werden. Wenn die Verdünnung neu bereitet wird, so wird der Kolben unmittelbar vorher entleert und fünf Mal mit Milli-Q-Wasser gespült.

Kaliumchlorid-Lösung 0,01 mol/l: 372,76 mg Kaliumchlorid s.p. werden auf 0,5 mg genau eingewogen und mit Milli-Q-Wasser in den dafür vorgesehenen 500-ml-Messkolben eingespült. Nachdem sich das Salz gelöst hat, wird der Kolben mit Milli-Q-Wasser bis zur Marke aufgefüllt, verschlossen und 60 s lang kräftig geschüttelt. Die Lösung wird bei Bedarf immer frisch hergestellt.

Pufferlösungen (Arbeitslösungen): Je 20 ml Pufferlösung werden aus den bei 4 °C gelagerten Originalflaschen in die dafür vorgesehenen Pulverdosen abgefüllt. Die abgefüllten Lösungen werden auf 18 °C bis 25 °C temperiert. Sie werden im Dunkeln bei Raumtemperatur aufbewahrt und sind eine Woche lang verwendbar.

7. Durchführung

Proben, die Stoffe enthalten, welche die Elektroden verschmutzen könnten, müssen vorbehandelt werden. Es wird überprüft, ob die pH-Elektrode, insbesondere das Diaphragma, vollständig von der Elektrolytlösung benetzt wird. Wenn das nicht der Fall ist, muss die pH-Elektrode vor der Inbetriebnahme in der Elektrolytlösung mindestens 12 h gewässert werden. Der Füllstand des Innenelektrolyts wird überprüft. Konzentrierte Salzlösungen, wie diese Lösung und die Pufferlösungen sind anfällig gegenüber Pilzbefall. Wenn irgendwelche Veränderungen sichtbar sind, muss die betreffende Lösung entsorgt und ersetzt werden. Beim Umgang mit konzentrierten Salzlösungen ist besondere Vorsicht angebracht, da sie eine potenzielle Kontaminationsquelle sind. Wird dennoch etwas verschüttet, so wird die Flüssigkeit sofort weggewischt und die Stelle sorgfältig mit Wasser nachgereinigt.

Die pH-Elektrode wird mit Milli-Q-Wasser gut gespült und für mindestens 10 min in die Pufferlösung pH=7,00 getaucht. Die Leitfähigkeits-Elektrode wird mit Milli-Q-Wasser gut gespült. Etwa 15 ml Probe werden in ein 50-ml-Röhrchen gefüllt. Die Leitfähigkeits-Elektrode wird in das Röhrchen getaucht und durch Schwenken allseitig gut benetzt. Der Inhalt des Röhrchens wird verworfen. Bei der ersten Messung einer Serie und nach jeder Spülung mit Milli-Q-Wasser wird dieses Vorspülen der Leitfähigkeits-Elektrode mit Probe wiederholt. 20 ml Probe werden in das Röhrchen gefüllt. Die Leitfähigkeits-Elektrode wird ganz in das Röhrchen eingetaucht. Dabei muss darauf geachtet werden, dass die Ausnehmung der Elektrode vollständig mit der Probe gefüllt wird und auf den beiden innenliegenden Wänden der Elektrode keine Luftblasen sichtbar sind. Die Temperatur der Probe muss zwischen 21 °C und 26 °C liegen. Bei gekühlten Proben wird das 50-ml-Röhrchen zusammen mit der eingeführten Elektrode vorsichtig in dem mit heißem Wasser gefüllten 2-l-Becher geschwenkt, bis die angezeigte Temperatur über 21 °C liegt. Nun werden die angezeigten Werte für Leitfähigkeit und Temperatur im Laborjournal festgehalten und bestätigt. Die Leitfähigkeits-Elektrode lässt man nun gut abtropfen. Sie muss nicht gespült werden, wenn die Leitfähigkeit der folgenden Probe im gleichen Bereich (Richtwert: Faktor 3) liegt. Das Röhrchen wird zur pH-Messung weitergereicht, wenn der angezeigte Wert größer als 10 µS/cm war. Die pH-Elektrode wird zusammen mit dem Temperaturfühler mit Milli-Q-Wasser gut abgespült und in das Röhrchen getaucht. Das Röhrchen wird kurz geschwenkt. Die Messung wird bei eingeschalteter „AUTO READ“-Funktion durchgeführt. Die angezeigten Werte für pH und Temperatur werden im Laborjournal festgehalten und bestätigt. Wenn man länger als 30 s auf das Ergebnis warten muss, oder bei wiederholter Messung das zweite Ergebnis mehr als 0,03 Einheiten vom ersten abweicht, so muss die pH-Elektrode gereinigt (10.5), genau auf ihre Verwendbarkeit geprüft und gegebenenfalls ersetzt werden. Die pH-Elektrode wird gut abgespült und der Inhalt des Röhrchens möglichst restlos entleert. Das Röhrchen muss nicht gespült werden, wenn die Leitfähigkeit der folgenden Probe wieder im gleichen Bereich (Richtwert: Faktor 3) liegt. Sollte mehr als ein kleiner Tröpfchen in dem Röhrchen hängenbleiben, so wird das Röhrchen durch ein neues ersetzt, ansonsten kann es zur Leitfähigkeits-Messung zurückgegeben und mit der nächsten Probe befüllt werden.

Am Ende einer Messserie werden beide Elektroden gut mit Milli-Q-Wasser abgespült. Die Leitfähigkeits-Elektrode lässt man in hängender Position abtropfen. Die Verschlusskappe der pH-Elektrode wird frisch mit Elektrolytlösung gefüllt und so auf die Elektrode aufgesetzt, dass der Innenraum vollständig mit Lösung gefüllt ist. Dabei darf jedoch keine Lösung austreten. Ein leichter Zug an der Verschlusskappe bewirkt in ihr einen Unterdruck, welcher das Herauswachsen von Salzkristallen verhindert.

Da die beiden Messgeräte nicht automatisch protokollieren, müssen alle Messwerte von einer zweiten Person mittels Unterschrift bestätigt werden. Der zusätzliche Zeitaufwand ist gering, weil an zwei Messgeräten gleichzeitig gearbeitet wird.

Kalibrierung

	pH	el. Leitfähigkeit
Lösungsmittel:	Wasser	Wasser
Anzahl Standards:	2 von 3	1
Werte:	4; 7; 10	1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (bei 25 °C)
Kalibrierfunktion:	linear mit Temperaturkompensation	linear mit Temperaturkompensation
Achsenabschnitt:	± 10 mV (Richtwert)	0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (fix)
Steigung:	-58 mV/pH (Richtwert)	0,609/cm (festgelegt)

Die Kalibrierung des pH-Messgeräts erfolgt vor jeder Messserie. Der Schalter auf der Rückseite des Geräts muss sich in der Stellung „ct“ befinden. Die Kalibrierung erfolgt zuerst („Ct 1“) mit der Pufferlösung pH=7,00, dann („Ct 2“) in Abhängigkeit von den Proben mit der Pufferlösung pH=10,00 oder der Pufferlösung pH=4,00. Nach der Kalibrierung werden die Messkettensteilheit und das Asymmetriepotenzial angezeigt. Die Werte werden im Laborjournal notiert und bestätigt. Die Messkettensteilheit muss zwischen -57 mV/pH und -59,2 mV/pH liegen, das Asymmetriepotenzial zwischen -15 und 15 mV. Nach der Kalibrierung und am Ende der Messserie werden die beiden Pufferlösungen wie Proben gemessen und die Werte notiert. Die angezeigten Werte müssen im Bereich von $\pm 0,03$ Einheiten um den Sollwert der jeweiligen Pufferlösung liegen. Wird eines der Kriterien bezüglich Asymmetriepotenzial, Messkettensteilheit und Nachmessung der Pufferlösungen nicht erfüllt, so ist die Kalibrierung zu wiederholen. Führt dies nicht zur Erfüllung aller Kriterien, so muss die pH-Elektrode gereinigt (10.5), genau auf ihre Verwendbarkeit geprüft und gegebenenfalls ersetzt werden. Über- oder unterschreitet der Messwert bei einer Probe pH 7, so dass er nicht mehr im Kalibrierbereich liegt, so muss nicht neu kalibriert werden, wenn die Messung der dritten Pufferlösung eine Anzeige im Bereich von $\pm 0,05$ Einheiten um den Sollwert ergibt. Unter pH 4 und über pH 10 kann nach dieser Arbeitsanweisung nicht gemessen werden.

Vor den Messungen mit dem Leitfähigkeits-Messgerät müssen nur die gespeicherten Einstellungen (Temperaturkompensation „nLF“ und Zellkonstante „0,609“) sowie die Stellung des Schalters auf der Rückseite auf 25 °C Bezugstemperatur überprüft werden. Eine Kalibrierung des Messgeräts muss auf Grund der großen Stabilität der Leitfähigkeits-Elektrode nur ein Mal im Jahr und bei Verdacht, dass sie verschmutzt worden ist erfolgen. Dazu wird die Kaliumchlorid-Lösung 0,01 mol/l auf $25,0 \pm 0,5$ °C temperiert und ihre Leitfähigkeit gemessen. Der Sollwert beträgt 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Weicht der angezeigte Wert mehr als 5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ab, so muss die Elektrode gereinigt werden (10.6). Wird danach dieses Kriterium nicht erfüllt, so muss die Zellkonstante exakt bestimmt und neu festgelegt werden.

Vor den Messungen der Proben wird die Richtigkeit durch Messung eines Referenzmaterials überprüft. Die gemessene Leitfähigkeit darf nicht mehr als 1% vom Sollwert abweichen.

8. Systemeignungstests

Optische Kontrolle der Elektroden

Einstellungen am Leitfähigkeits-Messgerät: nLF; 0,609; 25°C

Einstellung am pH-Messgerät: ct (2,00; 4,01; 7,00; 10,00)

9. QS-Maßnahmen und -ziele

- Steilheit der pH-Elektrode: -57 mV/pH bis -59,2 mV/pH
- Asymmetriepotenzial der pH-Elektrode: -15 mV bis 15 mV
- Wiederholte Messung der beiden Pufferlösung nach der Kalibrierung und am Ende, wobei der Sollwert auf $\pm 0,03$ Einheiten reproduziert werden muss.
- Einstellzeit im „AUTO READ“-Modus: max. 30 s
- Überprüfung der Richtigkeit mittels eines zertifizierten Referenzmaterials, Abweichung bei el. Leitfähigkeit max. 1%

10. Literatur

- 10.1 DIN 38404-Teil 4, „Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C), Bestimmung der Temperatur“, DEV C4, Dez. 1996
- 10.2 DIN 38404-Teil 5, „Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C), Bestimmung des pH-Werts“, DEV C5, Jan. 1984
- 10.3 DIN EN 27888, „Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit“, DEV C8, Nov. 1993
- 10.4 H. Galster, „pH-Messung“, 1. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, 1990
- 10.5 Bedienungsanleitung Mikroprozessor pH-Meter pH 537, WTW, Weilheim, BRD, 1991
- 10.6 Bedienungsanleitung Mikroprozessor Konduktometer LF 537, WTW, Weilheim, BRD, Okt. 1991
- 10.7 Bundesgesetzblatt für die Republik Österreich, 338. Verordnung: Wassergüte-Erhebungsverordnung - WGEV, S.1631-1660, 27. Juni 1991
- 10.8 Bundesgesetzblatt für die Republik Österreich, 502. Verordnung: Grundwasserschwellenwertverordnung - GSwV, S. 2147-2152, 17. Sept. 1991)

11. Ergänzende Angaben

Nummer der Arbeitsanweisung: A01-02.1
Dokumentendatei: PHEL.DOC
Datum der Erstellung: 1.6.1995
Datum der letzten Änderung: 1.4.1998 Alle früheren Versionen verlieren somit ihre Gültigkeit
Eingesetztes Referenzmaterial: CRM „DWA 1“, VKI
Angabe des Ergebnisses: wie Anzeigewert der Messgeräte, zusammen mit Messtemperatur
Zugrundeliegende Normen: siehe 10.1, 10.2, 10.3

Die hier beschriebenen Verfahren entsprechen im analytischen Prinzip den zitierten Normen. In der Durchführung können sie sich wesentlich unterscheiden. Im Hinblick auf die Vorgaben der WGEV sind die hier beschriebenen Verfahren den Normen gleichwertig oder überlegen.

Unterschrift und Datum:

Titrimetrische Bestimmung der Säurekapazität (KS_{4,3}) von Wasser

1. Anwendungsbereich

Bestimmung der Säurekapazität (KS_{4,3}) von Wasser.

2. Störungen

Alle Puffersysteme, welche in dem bei der Titration relevanten pH-Bereich wirksam sind (Anionen schwacher Säuren, wie z. Bsp. Orthophosphat oder Borat) werden bei der Bestimmung miterfasst. Bei natürlichen Wässern ist diese Störung wegen des großen relativen Überschusses von Hydrogencarbonat in der Regel vernachlässigbar. Bei Wässern, die viel CO₂ (erkennbare Blasenbildung) enthielten, wurde eine kinetische Störung beobachtet, da das CO₂ das System nur relativ langsam verlässt. Der pH-Wert stieg nach dem Erreichen des Endpunktes wieder langsam an. Die Erkennung des Endpunktes kann durch Belegung der Glaselektrode mit Öl, Fett und andere Schmutzstoffe gestört werden. Glaselektroden unterliegen abhängig von ihrer Behandlung einer Alterung, wodurch ihre Verwendungsdauer begrenzt wird.

3. Verfahrenskenndaten

Aus Validierung vom 29.3.98/5.5.95 ermittelt

Nachweisgrenze:	0,06 mmol/l
Erfassungsgrenze:	0,12 mmol/l
Bestimmungsgrenze:	0,22 mmol/l
Rel. Verfahrensstandardabweichung:	1,8%
Mindestbestimmungsgrenze (lt. BGI. Nr. 338/1991):	0,3 mmol/l

4. Grundlagen des Verfahrens

Ein bestimmtes Volumen der Probe (50 ml) wird automatisch mit Salzsäure 0,1 mol/l bis zum pH-Wert 4,3 titriert. Die Erkennung des Endpunktes erfolgt potentiometrisch mit einer pH-Elektrode.

5. Geräte

Wasseraufbereitungsgerät, Milli-Q UF[®], Millipore
 Titrator DL25, Mettler
 pH-Elektrode DG 111-SC, Mettler
 Spritzflasche aus Kunststoff (LDPE) 500 ml
 Vollpipetten aus Glas, 10 ml und 50 ml
 Becher aus Kunststoff (PP) für den Titrator, 100 ml
 Becher aus Kunststoff (PP), 1 l
 Fusselfreie Zellstoff-Tücher, Roth

6. Reagenzien

Milli-Q-Wasser (17-18,2 MΩcm) aus dem Milli-Q-Wasseraufbereitungsgerät

Salzsäure 0,1 mol/l Titrisol für 1 l Maßlösung, Merck 1.09973 (S020)

Pufferlösung gebrauchsfertig pH=7,00±0,02 (20 °C) (Phosphat), Farbkodierung grün, Merck 1.09477 (P013)

Pufferlösung gebrauchsf. pH=4,00±0,02 (20 °C) (Citrat-Salzsäure), Farbkodierung rot, Merck 1.09475 (P014)

Elektrolytlösung 3 mol/l KCl gesättigt mit AgCl, WTW 109700 (K043)

Pufferlösungen (Arbeitslösungen): Je 20 ml Pufferlösung werden aus den bei 4 °C gelagerten Originalflaschen in die dafür vorgesehenen Pulverdosen abgefüllt. Die abgefüllten Lösungen werden auf 18 °C bis 25 °C gebracht. Sie werden im Dunkeln bei Raumtemperatur aufbewahrt und sind eine Woche lang verwendbar.

7. Durchführung

Proben, die Stoffe enthalten, welche die Elektroden verschmutzen könnten, müssen vorbehandelt werden. Es wird überprüft, ob die pH-Elektrode, insbesondere das Diaphragma, vollständig von der Elektrolytlösung benetzt wird. Wenn das nicht der Fall ist, muss die pH-Elektrode vor der Inbetriebnahme in der Elektrolytlösung mindestens 12 h gewässert werden. Der Füllstand des Innenelektrolyts wird überprüft. Konzentrierte Salzlösungen, wie diese Lösung und die Pufferlösungen sind anfällig gegenüber Pilzbefall. Wenn irgendwelche Veränderungen sichtbar sind, muss die betreffende Lösung entsorgt und ersetzt werden. Beim Umgang mit konzentrierten Salzlösungen ist besondere Vorsicht angebracht, da sie eine potenzielle Kontaminationsquelle sind. Wird dennoch etwas verschüttet, so wird die Flüssigkeit sofort weggewischt und die Stelle sorgfältig mit Wasser nachgereinigt.

Proben, die Stoffe enthalten, welche die Elektrode verschmutzen könnten, müssen vorbehandelt werden. Wenn die Proben viel CO₂ enthalten (erkennbare Blasenbildung), so müssen sie vor der Bestimmung im Ultraschallbad oder durch Rühren am Titrator entgast werden. Die pH-Elektrode wird mit Milli-Q-Wasser gut gespült und für mindestens 10 min in die Pufferlösung pH=7,00 getaucht. Der Titrator und der Drucker werden eingeschaltet und das Datum eingegeben. Die Methode 3 wird angewählt. Die beiden Pufferlösungen werden in die dafür vorgesehenen Becher für den Titrator geleert. Die pH-Elektrode wird gut mit Milli-Q-Wasser abgespült, eingesetzt und bei laufendem Rührer kalibriert. Nach jedem Wechsel des Bechers werden der Rührer, der Schlauch und die pH-Elektrode gut mit Milli-Q-Wasser abgespült. Die Werte für die Elektrodensteilheit und die Asymmetrie werden ausgedruckt. Die Elektrodensteilheit muss zwischen -56 mV/pH und -59,2 mV/pH liegen. Die Asymmetrie muss zwischen pH 6,5 und pH 7,5 liegen. Trifft dies nicht zu, so ist die Kalibrierung zu wiederholen. Führt dies nicht zur Erfüllung der Kriterien, so muss die pH-Elektrode gereinigt (10.4), genau auf ihre Verwendbarkeit geprüft und gegebenenfalls ersetzt werden. Ein 1-l-Becher wird untergestellt und das Schlauchsystem durch drei volle Kolbenhübe entlüftet. Wenn sich dann noch Luftblasen im Schlauchsystem befinden, muss wiederholt gepumpt werden, während man leicht an die Stellen mit den Luftblasen klopft. Als Konstante („CONST“) wird 20 eingegeben, wenn 50 ml Probe pipettiert werden bzw. 100, wenn 10 ml Probe pipettiert werden. 50 ml Probe werden in einen mit Milli-Q-Wasser gut gespülten Becher pipettiert, wobei die Pipette immer ein Mal mit etwa 10 ml Probe vorgespült wird. Übersteigt die Säurekapazität einer Probe 20 mmol/l, so wird ein kleineres Probenvolumen (10 ml) pipettiert. Der Becher wird mit Milli-Q-Wasser auf 50 ml aufgefüllt. und in den Titrator eingespannt. Danach wird die Titration gestartet. Bei „WEIGHT“ wird der Standardwert 1 eingegeben. Zur Probenidentifizierung können nur 5-stellige Zahlen mit einem Dezimalpunkt eingegeben werden. Wenn dadurch die spätere Zuordnung des Ausdrucks zur Probe gestört werden kann, so muss die Identifizierung im Laborjournal vermerkt werden. Der Rührer wird so eingestellt, dass bei kräftigem Rühren gerade noch keine Luft eingerührt wird. Nach der Titration wird der Becher ausgeleert und gut mit Milli-Q-Wasser gespült.

Am Ende der Messserie wird das System gut mit Milli-Q-Wasser gespült. Die Verschlusskappe der pH-Elektrode wird frisch mit Elektrolytlösung gefüllt und so auf die Elektrode aufgesetzt, dass der Innenraum vollständig mit Lösung gefüllt ist. Zum Schutz des Rührers wird ein trockener Becher aufgesetzt.

Kalibrierung

Eine Titration bedarf als Absolutmethode keiner Kalibrierung. Die Kalibrierung der pH-Elektrode zur Endpunktserkennung muss gewissenhaft durchgeführt werden. Der durch sie verursachte Fehler geht dann in die Messung praktisch nicht ein (Titrationsende am Äquivalenzpunkt).

Vor den Messungen der Proben wird die Richtigkeit durch Messung eines Referenzmaterials überprüft. Der gemessene Wert darf nicht mehr als 2% vom Sollwert abweichen.

Instrumentelle Bedingungen

Method	3
conc mol/l	0,10000
const reag	
back mmol	0,00000
blank mmol	0,00000
Configuration	V2.0
1 Type	4014
2 Control	3
3 Predosing	0
4 Bur/Maxvol	10
5	0
6 Stir Time	2
7 Output	810
8 System	1
9	0
A	0
B	0
C	0
pH0 pH	6,680 (Richtwert)
Slope mV/pH	-56,9 (Richtwert)
M-Point pH	4,300
P-Point pH	8,200

8. Systemeignungstests

Optische Kontrolle der pH-Elektrode
Beobachtung der Einstellzeit beim Kalibrieren
Optische Kontrolle der Schläuche auf Blasenfreiheit

9. QS-Maßnahmen und -ziele

- Steilheit der pH-Elektrode: -56 mV/pH bis -59,2 mV/pH
- Asymmetrie der pH-Elektrode: pH 6,5 bis pH 7,5
- Überprüfung der Richtigkeit mittels eines zertifizierten Referenzmaterials, Abweichung max. 2%

10. Literatur

- 10.1 DIN 38409-Teil 7 , „Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H), Bestimmung der Säure- und Basekapazität“, DEV H7, Mai 1979
- 10.2 Bedienungsanleitung Titrator DL25, Mettler, Schwerzenbach (Schweiz), 1992
- 10.3 Bedienungsanleitung pH-Elektrode DG 111-SC, Mettler, Schwerzenbach (Schweiz)
- 10.4 Bundesgesetzblatt für die Republik Österreich, 338. Verordnung: Wassergüte-Erhebungsverordnung - WGEV, S.1631-1660, 27. Juni 1991
- 10.5 Bundesgesetzblatt für die Republik Österreich, 502. Verordnung: Grundwasserschwellenwertverordnung - GSwV, S. 2147-2152, 17. Sept. 1991)

11. Ergänzende Angaben

Nummer der Arbeitsanweisung: A03.1
Dokumentendatei: KS43.DOC
Datum der Erstellung: 2.6.1995
Datum der letzten Änderung: 1.4.1998 Alle früheren Versionen verlieren somit ihre Gültigkeit
Eingesetztes Referenzmaterial: CRM „DWA 1“, VKI
Angabe des Ergebnisses: wie Anzeigewert der Messgeräte, zusammen mit Messtemperatur
Zugrundeliegende Normen: siehe 10.1

Das hier beschriebene Verfahren entspricht im analytischen Prinzip der zitierten Norm. In der Durchführung kann es sich wesentlich unterscheiden. Im Hinblick auf die Vorgaben der WGEV sind die hier beschriebenen Verfahren der Norm gleichwertig oder überlegen.

Unterschrift und Datum:

Berechnung der Karbonathärte und der Konzentration von Hydrogencarbonat aus der Säurekapazität (KS_{4,3}) und der Gesamthärte aus den Konzentrationen von Calcium und Magnesium

1. Anwendungsbereich

Obwohl die Begriffe „Gesamthärte“ und „Karbonathärte“ als veraltet anzusehen und zu vermeiden wären (3.1), werden diese Angaben im Parameterumfang der WGEV (3.4) vorgeschrieben. Ihre Anwendung ist daher auf Analysen im Rahmen der Durchführung der WGEV beschränkt. Die hier angeführte Berechnung der Konzentration von Hydrogencarbonat aus der Säurekapazität kann nur angewendet werden, wenn der pH-Wert der Probe unter 8,3 liegt (3.2). Dies ist bei den meisten natürlichen Wässern der Fall.

2. Durchführung

Die Berechnungen werden zweckmäßigerweise automatisch auf den zur Auswertung der Analysenergebnisse verwendeten Excel[®]-Arbeitsblättern durchgeführt. Dabei kommen folgende Formeln zum Einsatz:

Gesamthärte (in °d)	= $(c(\text{Ca}^{2+})/40078 + c(\text{Mg}^{2+})/24305) * 5607,7$	$c(\text{Ca}^{2+})$ und $c(\text{Mg}^{2+})$ in mg/l
Karbonathärte (in °d)	= $\text{KS}_{4,3} * 56,077/20$	$\text{KS}_{4,3}$ in mmol/l
$c(\text{HCO}_3^-)$ (in mg/l)	= $(\text{KS}_{4,3} - 0,05) * 61,016$	$\text{KS}_{4,3}$ in mmol/l

3. Literatur

- 3.1 DIN 38409-Teil 6, „Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H), Härte eines Wassers“, DEV H6, Jan. 1986
- 3.2 DIN 38405-Teil 8, „Die Berechnung des gelösten Kohlendioxids (der freien Kohlensäure), des Carbonat- und Hydrogencarbonat-Ions.“, DEV D8, 1971
- 3.3 DIN 38404-Teil 10, „Physikalische und physikalisch-chemische Stoffkenngrößen (Gruppe C), Teil 10: Calcitsättigung eines Wassers“, DEV C10, April 1995
- 3.4 Bundesgesetzblatt für die Republik Österreich, 338. Verordnung: Wassergüte-Erhebungsverordnung - WGEV, S.1631-1660, 27. Juni 1991
- 3.5 Bundesgesetzblatt für die Republik Österreich, 502. Verordnung: Grundwasserswellenwertverordnung - GSwV, S. 2147-2152, 17. Sept. 1991)

11. Ergänzende Angaben

Nummer der Arbeitsanweisung:	A04-06.1	
Dokumentendatei:	DH.DOC	
Datum der Erstellung:	29.3.1995	
Datum der letzten Änderung:	1.4.1998	Alle früheren Versionen verlieren somit ihre Gültigkeit
Angabe des Ergebnisses:	Gesamt- und Karbonathärte mit einer Nachkommastelle, bei Hydrogencarbonat Rundung auf die erste nicht signifikante Stelle	
Zugrundeliegende Normen:	siehe 3.1, 3.2, 3.3	

Unterschrift und Datum:

Bestimmung von Calcium und Magnesium in Wasser mittels FAAS

1. Anwendungsbereich

Sequenzielle Bestimmung der Konzentrationen von in Wasser gelöstem Calcium und Magnesium.

2. Störungen

Kontamination aus Staub und Verschleppung (Ionenaustausch) über die verwendeten Glasgeräte.

3. Verfahrenskenndaten

Aus Nachvalidierung vom 8.7.1997/1.7.1997 ermittelt

	Calcium	Magnesium
Nachweisgrenze (bezogen auf Analysenprobe):	0,04 (0,05) mg/l	0,003 (0,004) mg/l
Erfassungsgrenze (bezogen auf Analysenprobe):	0,07 (0,09) mg/l	0,004 (0,008) mg/l
Bestimmungsgrenze (bezogen auf Analysenprobe):	0,13 (0,16) mg/l	0,012 (0,015) mg/l
Rel. Verfahrensstandardabweichung:	1,7%	2,1%
Mindestbestimmungsgrenze (lt. BGBl. Nr. 338/1991):	3 mg/l	1 mg/l

4. Grundlagen des Verfahrens

Die Wasserprobe wird mit 0,1% La(III) als Ionisationspuffer und 1% HCl versetzt. Diese Messprobe wird versprüht und in eine Acetylen-Luft-Flamme eingebracht. In der Flamme wird die Probe bei etwa 2300 °C atomisiert. Die freien Atome des Analyts absorbieren die für das Element charakteristische Strahlung. Die Messung der Extinktion wird bei einer ausgewählten Wellenlänge durchgeführt. Siehe dazu 11.2.

5. Geräte

Atomabsorptionsspektrometer, 4100, Perkin Elmer
 Probengeber AS 90, Perkin Elmer
 Hohlkathodenlampe für Calcium, N060-1293, Perkin Elmer
 Hohlkathodenlampe für Magnesium, N060-1292, Perkin Elmer
 Analysenwaage, R160P, Sartorius
 Wasseraufbereitungsgerät, Milli-Q UF[®], Millipore
 Kolbenhubpipetten fix 500 µl und 1000 µl, Fortuna
 Kolbenhubpipetten fix 50 µl, 100 µl und 500 µl, La Fontaine
 Pipettenspitzen 100 µl („gelb“) und 1000 µl („blau“), Eppendorf
 Vollpipetten aus Glas, 5 ml und 50 ml
 Dispenser 10 ml
 Flasche aus Glas (Duran), 1 l
 5 Messkolben aus Kunststoff (PP) 100 ml, Brand
 Messkolben aus Glas 25 ml, 100 ml und 500 ml
 2 Spritzflaschen aus Kunststoff (LDPE) 500 ml
 Graduierte Röhrchen aus Kunststoff (PP) mit Schraubverschluss 15 ml und 50 ml, Sarstedt
 Probenröhrchen aus Kunststoff (PS) mit Stopfen 10 ml, Sarstedt
 Fusselfreie Zellstoff-Tücher, Roth

6. Reagenzien

Milli-Q-Wasser (17-18,2 MΩcm) aus dem Milli-Q-Wasseraufbereitungsgerät

Salzsäure z. A. 36-38%, Baker 6081 (S004)

8:100 (8%) Salzsäure: Die 500-ml-Spritzflasche wird mit Milli-Q-Wasser bis zur Marke gefüllt. Mit dem dafür vorgesehenen 50-ml-Röhrchen werden 40 ml HCl abgemessen und zugegeben. Die Spritzflasche wird verschlossen und vorsichtig geschüttelt.

Salzsäure Suprapur[®] 30%, Merck 1.00318 (S003)

1:100 (1%) HCl: Die 500-ml-Spritzflasche wird mit Milli-Q-Wasser bis zur Marke gefüllt. Mit dem 50-ml-Röhrchen werden 5 ml HCl 30% s.p. abgemessen und zugegeben. Die Spritzflasche wird verschlossen und vorsichtig geschüttelt. Sämtliche dafür benötigten Geräte werden immer zum gleichen Zweck verwendet.

Salpetersäure Suprapur® 65%, Merck 1.00441 (S018)

1:100 (1%) HNO₃: Die 500-ml-Spritzflasche wird mit Milli-Q-Wasser bis zur Marke gefüllt. Mit dem 50-ml-Röhrchen werden 5 ml Salpetersäure 65% s.p. abgemessen und zugegeben. Die Spritzflasche wird verschlossen und vorsichtig geschüttelt. Die 1:100 HNO₃ kann auch in dem 2000 ml Glaskolben hergestellt werden und in die Spritzflasche umgefüllt werden. Sämtliche dafür benötigten Geräte werden immer zum gleichen Zweck verwendet.

Lanthan(III)oxid, Merck 1.10982 (L004)

Ionisationspuffer: In die dafür vorgesehene 1 l-Flasche werden etwa 200 ml Milli-Q-Wasser vorgelegt. 11,8 g Lanthanoxid werden zugegeben und dispergiert. Danach werden vorsichtig 100 ml Salzsäure s.p. zugefügt. Sobald das Oxid vollständig gelöst ist, wird mit Milli-Q-Wasser auf einen Liter aufgefüllt.

Acetylen, Qualität 2.6, AGA

Druckluft

Calcium-Standardlösung: 1000 mg/l Ca in 0,5 mol/l HNO₃, Merck 1.19778 (C023)

Magnesium-Standardlösung: 1000 mg/l Mg in 0,5 mol/l HNO₃, Merck 1.19788 (M023)

Herstellung der Standardlösungen

Die im Folgenden beschriebenen Lösungen werden prinzipiell immer in den selben Messkolben angesetzt. Die Lösungen verbleiben in den Kolben, wodurch diese für die entsprechenden Konzentrationen konditioniert werden. Wenn die Verdünnungen neu bereitet werden, so werden die Kolben unmittelbar vorher entleert, ein Mal mit 8:100 HCl und drei Mal mit Milli-Q-Wasser gespült. Für die nachfolgenden Wägungen müssen die Kolben auf der Außenseite trocken sein, evtl. muss man sie mit den fusselfreien Tüchern abwischen. Alle Pipettierungen werden durch Einwägen kontrolliert. Die gemessenen Wägewerte werden im Laborjournal notiert. Bei neuen Pipettenspitzen wird immer die erste Pipettierung verworfen.

a) Ca/Mg Mischstandard (Stammlösung): Ein 50-ml-Probenröhrchen wird mit der Calcium-Standardlösung ganz gefüllt. Aus ihm werden 50 ml in den 500-ml-Messkolben pipettiert. Ein Probenröhrchen wird mit Magnesium-Standardlösung gefüllt. Aus diesem Röhrchen werden 5 ml in den 500-ml-Messkolben pipettiert. Der Kolben wird mit 1:100 HNO₃ s.p. bis zur Marke aufgefüllt, verschlossen und 60 s lang kräftig geschüttelt. Diese Stammlösung enthält 100 mg/l Ca und 10 mg/l Mg. Sie wird alle 6 Monate neu hergestellt.

b) Herstellung der Standards zur Kalibrierung: Ein Probenröhrchen wird mit der Stammlösung gefüllt, wobei dieses zwei Mal vorgespült wird. Aus dem Röhrchen wird wie in folgender Tabelle zusammengestellt in die entsprechenden 100-ml-Messkolben pipettiert:

Stammlösung pipettiert:	-	500 µl	1 ml	2 ml (2x 1 ml)	5 ml
Ca im Kalibrierstandard (mg/l)	Blindwert	0,50	1,00	2,00	5,00
Mg im Kalibrierstandard (mg/l)	Blindwert	0,050	0,100	0,200	0,500

Mit dem Dispenser werden je 10 ml Ionisationspuffer zugegeben. Die Messkolben werden mit Milli-Q-Wasser bis zur Marke aufgefüllt, verschlossen und 30 s lang kräftig geschüttelt. Der Standard für den Blindwert wird analog bereitet. Diese Kalibrierstandards werden längstens eine Woche vor der Messung hergestellt.

7. Durchführung

Alle verwendeten Glasgeräte werden ein Mal mit 8:100 HCl und drei Mal mit Milli-Q-Wasser gespült. Die Kalibrierstandards werden wie oben beschrieben hergestellt. Von jeder Probe wird ein solches Volumen in einen dokumentierten 25-ml-Messkolben pipettiert, dass in der Messprobe sowohl bei Calcium als auch bei Magnesium eine Konzentration in der Mitte des Messbereichs erhalten wird. Eventuell müssen zwei verschiedene Verdünnungen bereitet werden. Jede Verdünnung wird doppelt durchgeführt (Doppelbestimmung). Mit den Dispensern werden je 2,5 ml Ionisationspuffer zugegeben. Die Messkolben werden mit Milli-Q-Wasser bis zur Marke aufgefüllt, verschlossen und 30 s lang kräftig geschüttelt. Das Messinstrument und die Hohlkathodenlampe für Calcium werden eingeschaltet. Wenn notwendig, werden der Brenner eingebaut und die Schlauchverbindungen hergestellt. Nun erfolgt das Justieren der Lampe und die Einstellung des Brennerkopfes parallel zum Strahl. Das Gefäß in der Position 0 des Probengebers wird mit 1:100 HCl gefüllt. Die Flamme wird gezündet. Zur Reinigung des Systems wird einige Minuten lang 1:100 HCl aus der Position 0 angesaugt. Um Kontamination und Probenverwechslungen vorzubeugen, werden alle Proben und Standards direkt neben dem Messinstrument abgefüllt. Sie werden unverzüglich in die vorgesehenen Positionen des Probengebers gestellt. Die Identifizierungsliste („Id/Weight File“) wird zweckmäßigerweise schon vorher

erstellt. Der Verdünnungsfaktor der Proben muss ebenfalls eingetragen werden. Vor dem Starten jeder Messung muss unbedingt die Brennerposition optimiert werden.

Kalibrierung

	Calcium	Magnesium
Lösungsmittel:	1:100 HCl	1:100 HCl
Anzahl Standards:	5	5
Konzentrationen (mg/l):	0; 0,5; 1; 2; 5	0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,5
Kalibrierfunktion:	linear	linear
Charakteristische Konzentration:	0,09 mg/l /0,0044 A	0,008 mg/l /0,0044 A

Während der Kalibrierung wird die charakteristische Konzentration überprüft. Wenn sie mehr als 20% über dem Vergleichswert liegt, sind alle Justierungen zu wiederholen. Nach der Kalibrierung muss der Korrelationskoeffizient über 0,9998 liegen. Nach der Kalibrierung, alle 8 Proben und am Ende der Messserie wird ein Standard aus der Kalibrierung wiederholt. Der gemessene Wert muss innerhalb 95% und 105% liegen. Trifft eine der letztgenannten Bedingungen nicht zu, so ist die Kalibrierung zu wiederholen. Gegebenenfalls sind die Justierungen zu wiederholen. Vor den Messungen der Proben wird die Richtigkeit der Kalibrierung durch Messung eines Referenzmaterials überprüft. Der gemessene Wert darf nicht mehr als 5% vom Sollwert abweichen

Ca und Mg werden nacheinander gemessen, wobei beim zweiten Messdurchgang die Probengefäße nicht mehr neu befüllt werden müssen. Die Brennerposition muss wieder optimiert werden.

Instrumentelle Bedingungen

	Calcium	Magnesium
Method:	CA 97.FEL	MG 97.FEL
Instrument	4100	4100
Lamp:	HCL	HCL
Lamp Current:	10 mA	6 mA
Technique:	Flame	Flame
Wavelength:	422,7 nm Peak	285,2 nm Peak
Slit:	0,70 nm High	0,70 nm High
Signal Type:	AA	AA
Signal Measurement:	Time Average	Time Average
Read Time:	5,0 s	5,0 s
Read Delay:	10,0	10,0 s
BOC Time:	4,0	4,0 s
Sample Replicates:	3	3
Standard Replicates	3	3
Air	8,0 l/min	8,0 l/min
Acetylene	2,5 l/min	2,5 l/min

Wash Location:	0
Wash Time:	5 s

Checks:

Ca: If %RSD>5,0 and Concentration>0,3 then Retry 1 times
 Ca: If %RSD>5,0 and Concentration>0,03 then Retry 1 times
 Check %RSD on: Samples + Standards

QC:

Standard 2 Conc. Limits:
 Ca: Lower 0,95; Upper 1,05
 Mg: Lower 0,095; Upper 0,105
 After Calibration, Periodic Check (Every 8), At End

8. Systemeignungstests

Justierung der Lampe
Lampenenergie: Ca 69; Mg 68 (Richtwerte)
Justierung des Brennerkopfes (manuell)
Justierung der Brennerposition (automatisiert)
Optische Überprüfung der Ansaugleistung

9. QS-Maßnahmen und -ziele

- Blindwertsignal $<0,003$ A
- Charakteristische Konzentration: $\pm 20\%$
- Korrelationskoeffizient $>0,9998$
- Doppelbestimmung: Herstellung zweier Messproben von jeder Probe, Positionierung im Probengeber mit größtmöglichem relativen Abstand.
- rel. Standardabweichung bei den Dreifachmessungen $<5\%$
- Wiederholte Messung eines Kalibrierstandards nach der Kalibrierung, alle 8 Proben und am Ende, wobei die Wiederfindung immer zwischen 95% und 105% liegen muss.
- Überprüfung der Richtigkeit mittels eines zertifizierten Referenzmaterials, Abweichung max. 5%

10. Sicherheitshinweise

Der Abzug über der Flamme muss während der Bestimmung eingeschaltet sein. Der Druck des Acetylens in den Zuleitungen darf einen bestimmten Wert nicht überschreiten (rote Markierungen auf den Manometern beachten!) Nach der Bestimmung unbedingt die Acetylen-Zufuhr an der Gasflasche absperren.

11. Literatur

- 11.1 DIN 38406-Teil 3, „Kationen (Gruppe E), Bestimmung von Calcium und Magnesium“, DEV E3, Sept. 1982
- 11.2 Welz B., „Atomabsorptionsspektrometrie“, 3. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, 1983
- 11.3 Gerätehandbuch 4100, Perkin Elmer, Ausgabe 1.1, Überlingen (BRD), März 1992
- 11.4 Gerätehandbuch AS 90, Perkin Elmer, Ausgabe 4.0, Überlingen (BRD), April 1994
- 11.5 Bundesgesetzblatt für die Republik Österreich, 338. Verordnung: Wassergüte-Erhebungsverordnung - WGEV, S.1631-1660, 27. Juni 1991
- 11.6 Bundesgesetzblatt für die Republik Österreich, 502. Verordnung: Grundwasserschwellenwertverordnung - GSwV, S. 2147-2152, 17. Sept. 1991)

11. Ergänzende Angaben

Nummer der Arbeitsanweisung: A07-08.1
Dokumentendatei: CAMG.DOC
Datum der Erstellung: 15.7.1997
Datum der letzten Änderung: 1.4.1998 Alle früheren Versionen verlieren somit ihre Gültigkeit
Angabe des Ergebnisses: Arithmetisches Mittel der beiden Werte der Doppelbestimmung nach Überprüfung auf Plausibilität. Rundung auf die erste nicht signifikante Stelle
Zugrundeliegende Norm: siehe 11.1

Das hier beschriebene Verfahren entspricht im analytischen Prinzip der zitierten Norm. In der Durchführung kann es sich wesentlich unterscheiden. Im Hinblick auf die Vorgaben der WGEV ist das hier beschriebene Verfahren der Norm gleichwertig oder überlegen.

Unterschrift und Datum:

Bestimmung von Natrium und Kalium in Wasser mittels FAES

1. Anwendungsbereich

Sequenzielle Bestimmung der Konzentrationen von in Wasser gelöstem Natrium und Kalium.

Störungen

Kontamination aus Staub und Fingerabdrücken. Verschleppung (Ionenaustausch) über die verwendeten Glasgeräte.

3. Verfahrenskenndaten

Aus Nachvalidierung vom 18.7.97 ermittelt

	Natrium	Kalium
Nachweisgrenze (bezogen auf Analysenprobe):	0,01 (0,02) mg/l	0,007 (0,009) mg/l
Erfassungsgrenze (bezogen auf Analysenprobe):	0,02 (0,03) mg/l	0,014 (0,018) mg/l
Bestimmungsgrenze (bezogen auf Analysenprobe):	0,04 (0,05) mg/l	0,026 (0,033) mg/l
Rel. Verfahrensstandardabweichung:	2,7%	1,6%
Mindestbestimmungsgrenze (lt. BGBl. Nr. 338/1991):	1 mg/l	2 mg/l

4. Grundlagen des Verfahrens

Die Wasserprobe wird mit 0,5% CsCl als Ionisationspuffer und 1% HCl versetzt. Diese Messprobe wird versprüht und in eine Acetylen-Luft-Flamme eingebracht. In der Flamme wird die Probe bei etwa 2300 °C atomisiert. Die freien Atome des Analyts werden in der Flamme angeregt und emittieren die für das Element charakteristische Strahlung. Die Intensität dieser Strahlung wird bei einer ausgewählten Wellenlänge gemessen. Siehe dazu 11.2.

5. Geräte

Atomabsorptionsspektrometer, 4100, Perkin Elmer
 Probengeber AS 90, Perkin Elmer
 Hohlkathodenlampe beliebig (z. Bsp. für Calcium, N060-1293, Perkin Elmer)
 Analysenwaage, R160P, Sartorius
 Wasseraufbereitungsgerät, Milli-Q UF[®], Millipore
 Kolbenhubpipetten fix 500 µl und 1000 µl, Fortuna
 Kolbenhubpipetten fix 50 µl, 100 µl und 500 µl, La Fontaine
 Pipettenspitzen 100 µl („gelb“) und 1000 µl („blau“), Eppendorf
 Vollpipetten aus Glas, 5 ml und 50 ml
 Dispenser 10 ml
 Flasche aus Glas (Duran), 1 l
 5 Messkolben aus Kunststoff (PP) 100 ml, Brand
 Messkolben aus Glas 25 ml, 100 ml und 500 ml
 2 Spritzflaschen aus Kunststoff (LDPE) 500 ml
 Graduierte Röhrchen aus Kunststoff (PP) mit Schraubverschluss 15 ml und 50 ml, Sarstedt
 Probenröhrchen aus Kunststoff (PS) mit Stopfen 10 ml, Sarstedt
 Fusselfreie Zellstoff-Tücher, Roth

6. Reagenzien

Milli-Q-Wasser (17-18,2 MΩcm) aus dem Milli-Q-Wasseraufbereitungsgerät

Salzsäure z. A. 36-38%, Baker 6081 (S004)

8:100 (8%) Salzsäure: Die 500-ml-Spritzflasche wird mit Milli-Q-Wasser bis zur Marke gefüllt. Mit dem 50-ml-Röhrchen werden 40 ml HCl abgemessen und zugegeben. Die Spritzflasche wird verschlossen und vorsichtig geschüttelt.

Salzsäure Suprapur[®] 30%, Merck 1.00318 (S003)

1:100 (1%) HCl: Die 500-ml-Spritzflasche wird mit Milli-Q-Wasser bis zur Marke gefüllt. Mit dem 50-ml-Röhrchen werden 5 ml HCl 30% s.p. abgemessen und zugegeben. Die Spritzflasche wird verschlossen und vorsichtig geschüttelt. Sämtliche dafür benötigten Geräte werden immer zum gleichen Zweck verwendet.

Salpetersäure Suprapur® 65%, Merck 1.00441 (S018)

1:100 (1%) HNO₃: Die 500-ml-Spritzflasche wird mit Milli-Q-Wasser bis zur Marke gefüllt. Mit dem dafür vorgesehenen 50-ml-Röhrchen werden 5 ml Salpetersäure 65% s.p. abgemessen und zugegeben. Die Spritzflasche wird verschlossen und vorsichtig geschüttelt. Die 1:100 HNO₃ kann auch in dem 2000 ml Glaskolben hergestellt werden und in die Spritzflasche umgefüllt werden. Sämtliche dafür benötigten Geräte werden immer zum gleichen Zweck verwendet.

Cäsiumchlorid Baker Analyzed®, Baker 1955 (C020)

Ionisationspuffer: In der dafür vorgesehenen 1 l-Flasche werden in etwa 200 ml Milli-Q-Wasser 50 g CsCl gelöst. Danach werden vorsichtig 100 ml Salzsäure s.p. zugefügt. Mit Milli-Q-Wasser wird auf einen Liter aufgefüllt.

Acetylen, Qualität 2.6, AGA

Druckluft

Natrium-Standardlösung: 1000 mg/l Na in Wasser, Merck 1.19507 (N052)

Kalium-Standardlösung: 1000 mg/l K in Wasser, Merck 1.19505 (K036)

Herstellung der Standardlösungen

Die im Folgenden beschriebenen Lösungen werden prinzipiell immer in den selben Messkolben angesetzt. Die Lösungen verbleiben in den Kolben, wodurch diese für die entsprechenden Konzentrationen konditioniert werden. Wenn die Verdünnungen neu bereitet werden, so werden die Kolben unmittelbar vorher entleert, ein Mal mit 8:100 HCl und drei Mal mit Milli-Q-Wasser gespült. Für die nachfolgenden Wägungen müssen die Kolben auf der Außenseite trocken sein, evtl. muss man sie mit den fusselfreien Tüchern abwischen. Alle Pipettierungen werden durch Einwägen kontrolliert. Die gemessenen Wägewerte werden im Laborjournal notiert. Bei neuen Pipettenspitzen wird immer die erste Pipettierung verworfen.

a) Na/K Mischstandard (Stammlösung): Je ein Probenröhrchen wird mit den Standardlösungen gefüllt. Aus diesen Röhrchen werden je 10 ml in den 100-ml-Messkolben pipettiert. Der Kolben wird mit 1:100 HNO₃ s.p. bis zur Marke aufgefüllt, verschlossen und 60 s lang kräftig geschüttelt. Diese Stammlösung enthält 100 mg/l Na und K. Sie wird alle 6 Monate neu hergestellt.

b) Herstellung der Standards zur Kalibrierung: Ein Probenröhrchen wird mit der Stammlösung gefüllt, wobei dieses zwei Mal vorgespült wird. Aus dem Röhrchen wird wie in folgender Tabelle zusammengestellt in die entsprechenden 100-ml-Messkolben pipettiert:

Stammlösung pipettiert:	-	100 µl	200 µl (2x100 µl)	500 µl	1 ml
Na, K im Kalibrierstandard (mg/l)	Blindwert	0,100	0,200	0,500	1,00

Mit dem Dispenser werden je 10 ml Ionisationspuffer zugegeben. Die Messkolben werden mit Milli-Q-Wasser bis zur Marke aufgefüllt, verschlossen und 30 s lang kräftig geschüttelt. Der Standard für den Blindwert wird analog bereitet. Diese Kalibrierstandards werden längstens eine Woche vor der Messung hergestellt.

7. Durchführung:

Alle verwendeten Glasgeräte werden ein Mal mit 8:100 HCl und drei Mal mit Milli-Q-Wasser gespült. Die Kalibrierstandards werden wie oben beschrieben hergestellt. Von jeder Probe wird ein solches Volumen in einen dokumentierten 25-ml-Messkolben pipettiert, dass in der Messprobe sowohl bei Natrium als auch bei Kalium eine Konzentration in der Mitte des Messbereichs erhalten wird. Eventuell müssen zwei verschiedene Verdünnungen bereitet werden. Jede Verdünnung wird doppelt durchgeführt (Doppelbestimmung). Mit den Dispensern werden je 2,5 ml Ionisationspuffer zugegeben. Die Messkolben werden mit Milli-Q-Wasser bis zur Marke aufgefüllt, verschlossen und 30 s lang kräftig geschüttelt. Das Messinstrument wird eingeschaltet. Dabei muss darauf geachtet werden, dass sich in Position 1 eine Hohlkathodenlampe befindet. Wenn noch nicht erfolgt, werden der Brenner eingebaut und die Schlauchverbindungen hergestellt. Der Brennerkopf wird normal zum Strahl gestellt. Das Gefäß in der Position 0 des Probengebers wird mit 1:100 HCl gefüllt. Die Flamme wird gezündet (Taste F8). Zur Reinigung des Systems wird mindestens 10 Minuten lang 1:100 HCl aus der Position 0 angesaugt. In dieser Zeit werden die Standards und die Proben in die Röhrchen für den Probengeber abgefüllt. Um Kontamination und Probenverwechslungen vorzubeugen, erfolgt dies direkt neben dem Messinstrument. Die Röhrchen werden unverzüglich in die vorgesehenen Positionen des Probengebers gestellt. Die Identifizierungsliste („Id/Weight File“) wird zweckmäßigerweise schon vorher erstellt. Der Verdünnungsfaktor der Proben muss ebenfalls eingetragen werden. Danach wird bei brennender Flamme die Methode geladen. Für

die automatische Einstellung des Monochromators wird die Standardlösung in Position 5 benötigt. Vor dem Starten jeder Messung muss unbedingt die Brennerposition optimiert werden.

Kalibrierung

	Natrium	Kalium
Lösungsmittel:	1:100 HCl	1:100 HCl
Anzahl Standards:	5	5
Konzentrationen (mg/l):	0; 0,1; 0,2; 0,5; 1	0; 0,1; 0,2; 0,5; 1
Kalibrierfunktion:	linear	linear
Charakteristische Konzentration:	0,043 mg/l	0,09 mg/l

Während der Kalibrierung wird die charakteristische Konzentration überprüft. Wenn sie mehr als 20% über dem Vergleichswert liegt, sind alle Justierungen zu wiederholen. Nach der Kalibrierung muss der Korrelationskoeffizient über 0,9998 liegen. Nach der Kalibrierung, alle 6 Proben und am Ende der Messserie wird ein Standard aus der Kalibrierung wiederholt. Der gemessene Wert muss innerhalb 95% und 105% liegen. Trifft eine der letztgenannten Bedingungen nicht zu, so ist die Kalibrierung zu wiederholen. Gegebenenfalls sind die Justierungen zu wiederholen. Vor den Messungen der Proben wird die Richtigkeit der Kalibrierung noch durch Messung eines Referenzmaterials überprüft. Der gemessene Wert darf nicht mehr als 10% vom Sollwert abweichen. Bei der Messung in Emission beobachtet man in der Regel eine langsame Veränderung der Empfindlichkeit (Drift). Dem wurde in der Methode Rechnung getragen, so dass das Messinstrument automatisch neu kalibriert, sobald das Ergebnis beim Kontrollstandard nicht mehr im Toleranzbereich liegt. Kommt es öfter als ein Mal zu einer Neukalibrierung, wird der Messlauf bis zum Ende fortgesetzt und dann wiederholt

Na und K werden nacheinander gemessen, wobei beim zweiten Messdurchgang die Probengefäße nicht mehr neu befüllt werden müssen. Die Brennerposition muss wieder optimiert werden.

Instrumentelle Bedingungen

	Natrium	Kalium
Method:	NA 97.FEL	K 97.FEL
Instrument	4100	4100
Lamp:	HCL	HCL
Technique:	Flame	Flame
Wavelength:	589,0 nm Peak	766,5 nm Peak
Slit:	0,70 nm High	0,70 nm High
Signal Type:	AE	AE
Signal Measurement:	Time Average	Time Average
Read Time:	6,0 s	5,0 s
Read Delay:	10,0	10,0 s
BOC Time:	3,0	4,0 s
Sample Replicates:	3	3
Standard Replicates	3	3
Air	8,0 l/min	8,0 l/min
Acetylene	2,5 l/min	2,5 l/min

Wash Location:	0
Wash Time:	5 s

Checks:

Ca: If %RSD>5,0 and Concentration>0,3 then Retry 1 times

Ca: If %RSD>5,0 and Concentration>0,03 then Retry 1 times

Check %RSD on: Samples + Standards

QC:

Standard 2 Conc. Limits: Lower 0,19; Upper 0,21
After Calibration, Periodic Check (Every 5), At End

8. Systemeignungstests

Justierung der Brennerposition (automatisiert)

Optische Überprüfung der Ansaugleistung

Beobachtung der Flamme im Hinblick auf Kontamination des Systems mit Na

9. QS-Maßnahmen und -ziele

- Korrelationskoeffizient $>0,9998$
- Doppelbestimmung: Herstellung zweier Messproben von jeder Probe, Positionierung im Probengeber mit größtmöglichem relativen Abstand.
- rel. Standardabweichung bei den Dreifachmessungen $<5\%$
- Wiederholte Messung eines Kalibrierstandards nach der Kalibrierung, alle 6 Proben und am Ende, wobei die Wiederfindung immer zwischen 95% und 105% liegen muss.
- Überprüfung der Richtigkeit mittels eines zertifizierten Referenzmaterials, Abweichung max. 10%

10. Sicherheitshinweise

Der Abzug über der Flamme muss während der Bestimmung eingeschaltet sein. Der Druck des Acetylens in den Zuleitungen darf einen bestimmten Wert nicht überschreiten (rote Markierungen auf den Manometern beachten!) Nach der Bestimmung unbedingt die Acetylen-Zufuhr an der Gasflasche absperren.

11. Literatur

- 11.1 DIN ISO 9964-3, „Bestimmung von Natrium und Kalium, Teil 3: Bestimmung von Natrium und Kalium mittels Flammenfotometrie“, Aug. 1996
- 11.2 Welz B., „Atomabsorptionsspektrometrie“, 3. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, 1983
- 11.3 Gerätehandbuch 4100, Perkin Elmer, Ausgabe 1.1, Überlingen (BRD), März 1992
- 11.4 Gerätehandbuch AS 90, Perkin Elmer, Ausgabe 4.0, Überlingen (BRD), April 1994
- 11.5 Bundesgesetzblatt für die Republik Österreich, 338. Verordnung: Wassergüte-Erhebungsverordnung - WGEV, S.1631-1660, 27. Juni 1991
- 11.6 Bundesgesetzblatt für die Republik Österreich, 502. Verordnung: Grundwasserschwellenwertverordnung - GSwV, S. 2147-2152, 17. Sept. 1991)

11. Ergänzende Angaben

Nummer der Arbeitsanweisung: A09-10.1

Dokumentendatei: NAK.DOC

Datum der Erstellung: 19.7.1997

Datum der letzten Änderung: 1.4.1998 Alle früheren Versionen verlieren somit ihre Gültigkeit

Angabe des Ergebnisses: Arithmetisches Mittel der beiden Werte der Doppelbestimmung nach Überprüfung auf Plausibilität. Rundung auf die erste nicht signifikante Stelle

Zugrundeliegende Norm: siehe 11.1

Das hier beschriebene Verfahren entspricht im analytischen Prinzip der zitierten Norm. In der Durchführung kann es sich wesentlich unterscheiden. Im Hinblick auf die Vorgaben der WGEV ist das hier beschriebene Verfahren der Norm gleichwertig oder überlegen.

Unterschrift und Datum:

Bestimmung von Calcium, Magnesium, Natrium und Kalium in Wasser mittels Ionenchromatografie

1. Anwendungsbereich

Bestimmung der Konzentrationen von in Wasser gelöstem Calcium, Magnesium, Natrium und Kalium.

2. Störungen

Kontamination aus Staub und Verschleppung (Ionenaustausch) über die verwendeten Glasgeräte. Das zu untersuchende Wasser muss frei von ungelösten Stoffen sein. Wenn der pH-Wert kleiner als 2 ist, so beobachtet man eine schlechtere Trennung und eine Verschiebung der Retentionszeiten

3. Verfahrenskenndaten

Aus Validierung vom 25.9.1997/13.1.1997 ermittelt

	Calcium	Magnesium	Natrium	Kalium
Nachweisgrenze:	0,09 mg/l	0,03 mg/l	0,05 mg/l	0,08 mg/l
Erfassungsgrenze:	0,18 mg/l	0,07 mg/l	0,09 mg/l	0,13 mg/l
Bestimmungsgrenze:	0,32 mg/l	0,12 mg/l	0,16 mg/l	0,23 mg/l
Rel. Verfahrensstandardabweichung:	0,6%	0,9%	0,5%	0,5%
Mindestbestimmungsgrenze (lt. BGBL. Nr. 338/1991):	3 mg/l	1 mg/l	1 mg/l	2 mg/l

4. Grundlagen des Verfahrens

Ein kleines Volumen (5 µl) der Probe wird in einen Eluenten (41,5 mmol/l Schwefelsäure) injiziert und durch eine Säule gepumpt, welche mit einem Kationenaustauscher gefüllt ist. Auf Grund der unterschiedlichen Adsorptionseigenschaften der Kationen ergeben sich verschiedene Wanderungsgeschwindigkeiten, wodurch die Ionen die Säule zeitlich getrennt verlassen. Ihre Detektion erfolgt über die elektrische Leitfähigkeit, wobei mittels Suppressor für den Abschnitt, in welchem die Leitfähigkeitsmesszelle liegt, alle Anionen gegen Hydroxid-Ionen ausgetauscht werden. Siehe dazu 10.1.

5. Geräte

Gradientenpumpe GP40, Dionex
 Probengeber mit 5 µl Probenschleife, Basic Marathon, Spark
 Säulen IONPAC® CS12A und CG 12A, Dionex
 Kationen-Suppressor, Dionex
 Leitfähigkeitsdetektor CD20, Dionex
 Analysenwaage, R160P, Sartorius
 Wasseraufbereitungsgerät, Milli-Q UF®, Millipore
 Kolbenhubpipetten fix 500 µl und 1000 µl, Fortuna
 Kolbenhubpipetten fix 100 µl und 500 µl, La Fontaine
 Pipettenspitzen 100 µl („gelb“) und 1000 µl („blau“), Eppendorf
 Kolbenhubpipette einstellbar 5 ml, La Fontaine
 Vollpipetten aus Glas, 10 ml und 25 ml
 5 Messkolben aus Kunststoff (PMP) 25 ml
 Messkolben aus Kunststoff (PP), 100 ml, Brand
 Messkolben aus Glas 500 ml, 2 l
 Spritzflasche aus Kunststoff (LDPE) 500 ml
 Probenröhrchen aus Kunststoff (PS) mit Stopfen 10 ml, Sarstedt
 Probengefäße aus Kunststoff (PP) für den Probengeber („Vials“), 1,5 ml, Treff
 Fusselfreie Zellstoff-Tücher, Roth

6. Reagenzien

Milli-Q-Wasser (17-18,2 M Ω cm) aus dem Milli-Q-Wasseraufbereitungsgerät

Salzsäure z. A. 36-38%, Baker 6081 (S004)

8:100 (8%) Salzsäure: Die 500-ml-Spritzflasche wird mit Milli-Q-Wasser bis zur Marke gefüllt. Mit dem dafür vorgesehenen 50-ml-Röhrchen werden 40 ml HCl abgemessen und zugegeben. Die Spritzflasche wird verschlossen und vorsichtig geschüttelt.

Salpetersäure Suprapur[®] 65%, Merck 1.00441 (S018)

1:100 (1%) HNO₃: Die 500-ml-Spritzflasche wird mit Milli-Q-Wasser bis zur Marke gefüllt. Mit dem 50-ml-Röhrchen werden 5 ml Salpetersäure 65% s.p. abgemessen und zugegeben. Die Spritzflasche wird verschlossen und vorsichtig geschüttelt. Die 1:100 HNO₃ kann auch in dem 2000 ml Glaskolben hergestellt werden und in die Spritzflasche umgefüllt werden. Sämtliche dafür benötigten Geräte werden immer zum gleichen Zweck verwendet.

Schwefelsäure 96% Suprapur[®], Merck 1.00714 (S041)

Eluent C: In dem dafür vorgesehenen 2-l-Messkolben wird reichlich Milli-Q-Wasser vorgelegt. Mit der einstellbaren Pipette werden 2,3 ml Schwefelsäure 96% s.p. zugegeben. Der Kolben wird mit Milli-Q-Wasser aufgefüllt, sorgfältig verschlossen und 30 s lang kräftig geschüttelt.

Eluent B: Milli-Q-Wasser

Calciumcarbonat Suprapur[®], Merck 1.02059 (C032)

Magnesium-Standardlösung: 1000 mg/l Mg in 0,5 mol/l HNO₃, Merck 1.19788 (M023)

Natrium-Standardlösung: 1000 mg/l Na in Wasser, Merck 1.19507 (N052)

Kalium-Standardlösung: 1000 mg/l K in Wasser, Merck 1.19505 (K036)

Herstellung der Standardlösungen

Die im Folgenden beschriebenen Lösungen werden prinzipiell immer in den selben Messkolben angesetzt. Die Lösungen verbleiben in den Kolben, wodurch diese für die entsprechenden Konzentrationen konditioniert werden. Wenn die Verdünnungen neu bereitete werden, so werden die Kolben unmittelbar vorher entleert, ein Mal mit 8:100 HCl und fünf Mal mit Milli-Q-Wasser gespült. Für die nachfolgenden Wägungen müssen die Kolben auf der Außenseite trocken sein, evtl. muss man sie mit den fusselfreien Tüchern abwischen. Alle Pipettierungen werden durch Einwägen kontrolliert. Die gemessenen Wägewerte werden im Laborjournal notiert. Bei neuen Pipettenspitzen wird immer die erste Pipettierung verworfen.

a) Calcium-Stammlösung 1000 mg/l: 1,25 ±0,01g Calciumcarbonat werden in einen 500-ml-Kolben eingewogen. Nach Zugabe von 90 ml 1:100 HNO₃ und 1 ml Salpetersäure s.p. wird der Kolben mit Milli-Q-Wasser bis zur Marke aufgefüllt, verschlossen und 60 s lang kräftig geschüttelt.

b) Ca/Mg/Na/K Mischstandard (Stammlösung): Ein 50-ml-Probenröhrchen wird mit der Calcium-Standardlösung gefüllt. Aus ihm werden 25 ml in den 100-ml-Messkolben aus Kunststoff pipettiert. Je ein Probenröhrchen wird mit den 1 g/l-Standardlösung (Merck) gefüllt. Aus diesen Röhrchen werden 10 ml in den 100-ml-Messkolben pipettiert. Der Kolben wird mit Milli-Q-Wasser bis zur Marke aufgefüllt, verschlossen und 60 s lang kräftig geschüttelt. Diese Stammlösung enthält 250 mg/l Ca, 100 mg/l Mg, 100 mg/l Na und 100 mg/l K. Sie wird alle 6 Monate neu hergestellt.

c) Herstellung der Standards zur Kalibrierung: Ein Probenröhrchen wird mit der Stammlösung gefüllt, wobei dieses zwei Mal vorgespült wird. Aus dem Röhrchen wird wie in folgender Tabelle zusammengestellt in die entsprechenden 25-ml-Messkolben aus Kunststoff pipettiert:

Stammlösung pipettiert:	500 μ l	1 ml	2 ml (2x1 ml)	3 ml (3x1 ml)	4 ml (4x1 ml)	6 ml (6x1 ml)
Ca im Kalibrierstandard (mg/l)	5	10	20	30	40	60
Mg, Na, K im Kalibrierstandard (mg/l)	2	4	8	12	16	24

Die Messkolben werden mit Milli-Q-Wasser bis zur Marke aufgefüllt, verschlossen und 60 s lang kräftig geschüttelt. Als Standard für den Blindwert wird Milli-Q-Wasser verwendet. Diese Kalibrierstandards werden längstens eine Woche vor der Messung hergestellt.

7. Durchführung

Das Messinstrument wird ca. 40 h vor den Messungen eingeschaltet und mit dem Eluenten laufen gelassen, um das System zu equilibrieren. Proben, die suspendierte Teilchen enthalten, werden durch ein Membranfilter mit 0,45 µm Porenweite filtriert. Das Filter wird vor der Filtration mit 200 ml Milli-Q-Wasser und etwa 10 ml der Wasserprobe gewaschen. Die Proben werden in je zwei Probengefäße („Vials“) gefüllt (Doppelbestimmung). 1 ml Probe reicht für die Bestimmung der Kationen und der Anionen aus. Falls die Konzentrationen in einer Probe 65 mg/l Ca oder 26 mg/l Mg, Na, K übersteigen, muss verdünnt werden. Verdünnungen bis höchstens 1:11 werden vorzugsweise in den Probengefäßen durchgeführt. Dabei werden die Probe und Milli-Q-Wasser mit den Fixpipetten in ein Probengefäß pipettiert. Das Endvolumen soll zwischen 1 ml und 1,5 ml betragen. Die verdünnte Probe wird durch kräftiges Schütteln des verschlossenen Probengefäßes gut durchmischt. Stärkere Verdünnungen werden in geeigneten Messkolben vorgenommen. Zur Verdünnung wird prinzipiell Milli-Q-Wasser verwendet. Aus jedem Probengefäß werden zwei Einspritzungen vorgenommen.

Kalibrierung

	Calcium	Magnesium	Natrium	Kalium
Lösungsmittel:	Wasser	Wasser	Wasser	Wasser
Anzahl Standards:	7	7	7	7
Konzentrationen (mg/l):	5,10,20,30,40,60	2,4,8,12,16,24	2,4,8,12,16,24	2,4,8,12,16,24
Kalibrierfunktion:	nicht linear (2. Grad)	nicht linear (2. Grad)	nicht linear (2. Grad)	nicht linear (2. Grad)
Empfindlichkeit (µS/mg/l)(Richtwert)	34285	20262	66137	40793

Die Standards werden gleichmäßig über alle Proben verteilt. Mindestens in jeder zehnten Position des Probengebers muss sich ein Standard befinden. Ein Kalibrierpunkt wird aus den Messergebnissen der beiden Einspritzungen eines Vials gemittelt („autocalNr,r; autocalNr,a“). In jede sechste Position wird das Referenzmaterial gegeben. Während des Messlaufs wird die Empfindlichkeit überprüft. Der Vergleichswert darf um nicht mehr als 30% unterschritten werden. Am Ende der Messserie muss der Korrelationskoeffizient bei allen Parametern über 0,9995 liegen. Bei den Messungen des Referenzmaterials dürfen die Werte höchstens 10% von den Sollwerten abweichen. Trifft eine der letztgenannten Bedingungen nicht zu, so ist nach eingehender Prüfung gegebenenfalls die Messserie zu wiederholen und das System zu warten.

Instrumentelle Bedingungen

Methode: KAT_97.MET

GP40

unteres Drucklimit:	1301
oberes Drucklimit:	1750
Eluent A:	
Eluent B:	Milli-Q-Wasser
Eluent C:	41,5 mmol/l H ₂ SO ₄
Eluent D:	
Kolbengröße:	Standard
Druckeinheit:	PSI
Fluss	1,35 ml/min
	57% B; 43% C
TTL/REL 1	17,00 min

CD20

SRS Strom:	300 mA
Temperaturkompensation:	1,7% /°C
Zelltemperatur:	35 °C
Datenaufzeichnungszeit:	17,00 min
Abtastrate	5,00 Hz
Anfangspeakbreite:	24,00 s
Rauschschwelle:	0,14

Zeitabhängige Integrationsparameter

Zeit	Beschreibung
0,00	Peakdetektion aus
2,00	Peakdetektion ein
3,18	Doppelte Rauschschwelle
3,50	Gemeinsame Basislinie für folgende Peaks setzen
4,09	Doppelte Rauschschwelle
4,67	Schulterpeak abtrennen
7,00	Basislinie am Anfang dieses Peaks neu setzen
7,10	Gemeinsame Basislinie für folgende Peaks setzen
10,83	Schulterpeak abtrennen

Kalibrierparameter

Anzahl der Kalibrierpunkte	7
Kalibrierkurve durch Nullpunkt	Nein
Kalibrierkurventyp	Quadr.
Kalibrierung ersetzen oder mitteln	Ersetzen
Kalibrierung extern oder intern	Extern
Unbekannte Peaks berechnen über	Fläche
Vorgabewert für das Probenvolumen	1
Vorgabewert für den Verdünnungsfaktor	1
Vorgabewert für den Bezugsfaktor unb. Peaks	0
Injektionsvolumen des Kalibrierstandards	1
Maßeinheit der Konzentration	mg/l

Substanzliste

Substanzname:	Calcium	Magnesium	Natrium	Kalium
Retentionszeit:	12,40 min	10,00 min	3,72 min	5,60 min
Fenstergröße:	0,50 min	0,50 min	0,20 min	0,20 min

8. Systemeignungstests

Grundleitfähigkeit: $\leq 0,5 \mu\text{S}$

Rauschen: mittleres: 0,55 nS; min-max: 2,6 nS

Rückdruck: 1430-1490 psi

Fluss: 1,35 ml/min

9. QS-Maßnahmen und -ziele

- Empfindlichkeit: $\pm 30\%$ vom Vergleichswert
- Korrelationskoeffizient $> 0,9995$
- rel. Standardabweichung bei den Doppelinjektionen $< 5\%$
- Doppelbestimmung: Abfüllung jeder Probe in zwei Probengefäße für zwei Positionen im Probengeber mit größtmöglichem relativen Abstand.
- gleichmäßige Verteilung der Kalibrierstandards über die Messserie, mindestens jede 10. Position
- Überprüfung der Richtigkeit durch Messung eines zertifizierten Referenzmaterials in jeder 6. Position

10. Literatur

- 10.1 J. Weiß „Ionenchromatographie“, 2. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, 1991
- 10.2 Gerätehandbuch GP40, 034856, Dionex, USA, Sept. 1993
- 10.3 Gerätehandbuch CD20, 034854, Dionex, USA, Sept. 1993
- 10.4 Betriebsanleitung CG12A, CS12A, 031132, Dionex, USA, März 1995
- 10.5 Betriebsanleitung Kationen-Suppressor, 034651, Dez. 1994
- 10.6 Bedienungsanleitung PeakNet™ Vers. 4.11a, Dionex, BRD, Jan. 1995
- 10.7 Bedienungsanleitung Basic Marathon, Spark, Holland, Jan. 1995
- 10.8 Bundesgesetzblatt für die Republik Österreich, 338. Verordnung: Wassergüte-Erhebungsverordnung - WGEV, S.1631-1660, 27. Juni 1991
- 10.9 Bundesgesetzblatt für die Republik Österreich, 502. Verordnung: Grundwasserschwellenwertverordnung - GSwV, S. 2147-2152, 17. Sept. 1991)

11. Ergänzende Angaben

Nummer der Arbeitsanweisung: A07-11.1
Dokumentendatei: CAMGNAK.DOC
Datum der Erstellung: 13.1.1997
Datum der letzten Änderung: 1.4.1998 Alle früheren Versionen verlieren somit ihre Gültigkeit
Angabe des Ergebnisses: Arithmetisches Mittel der beiden Werte der Doppelbestimmung nach
Überprüfung auf Plausibilität. Rundung auf die erste nicht signifikante
Stelle
Zugrundeliegende Norm: keine
Zugrundeliegendes Verfahren: siehe 10.4
Im Hinblick auf die Vorgaben der WGEV ist das hier beschriebene Verfahren den dort angeführten
Normen gleichwertig oder überlegen.

Unterschrift und Datum:

Bestimmung von Nitrat, Chlorid und Sulfat in Wasser mittels Ionenchromatographie

1. Anwendungsbereich

Bestimmung der Konzentrationen von in Wasser gelöstem Nitrat, Chlorid und Sulfat. Der pH-Wert der Probe muss zwischen 4 und 9 liegen. Dies ist bei den meisten natürlichen Wässern der Fall.

2. Störungen

Kontamination aus Staub und Fingerabdrücken. Das zu untersuchende Wasser muss frei von ungelösten Stoffen sein.

3. Verfahrenskenndaten

Aus Validierung vom 11.12.96 ermittelt

	Nitrat	Chlorid	Sulfat
Nachweisgrenze:	0,04 mg/l	0,06 mg/l	0,03 mg/l
Erfassungsgrenze:	0,08 mg/l	0,11 mg/l	0,07 mg/l
Bestimmungsgrenze:	0,14 mg/l	0,20 mg/l	0,12 mg/l
Rel. Verfahrensstandardabweichung:	0,6%	0,6%	0,7%
Mindestbestimmungsgrenze (lt. BGBl. Nr. 338/1991):	1 mg/l	1 mg/l	1 mg/l

4. Grundlagen des Verfahrens

Ein kleines Volumen (20 µl) der Probe wird in einen Eluenten (0,36 mmol/l NaHCO₃; 3,24 mmol/l Na₂CO₃) injiziert und durch eine Säule gepumpt, welche mit einem Anionenaustauscher gefüllt ist. Auf Grund der unterschiedlichen Adsorptionseigenschaften der Anionen ergeben sich verschiedene Wanderungsgeschwindigkeiten, wodurch die Ionen die Säule zeitlich getrennt verlassen. Ihre Detektion erfolgt über die elektrische Leitfähigkeit, wobei mittels Suppressor für den Abschnitt, in welchem die Leitfähigkeitsmesszelle liegt, alle Kationen gegen Hydronium-Ionen ausgetauscht werden.

5. Geräte

Gradientenpumpe GP40, Dionex
 Probengeber mit 20 µl Probenschleife, Basic Marathon, Spark
 Säulen IONPAC[®] AS12A und AG 12A, Dionex
 Suppressor, Dionex
 Leitfähigkeitsdetektor CD20, Dionex
 Analysenwaage, R160P, Sartorius
 Wasseraufbereitungsgerät, Milli-Q UF[®], Millipore
 Kolbenhubpipetten fix 500 µl und 1000 µl, Fortuna
 Kolbenhubpipetten fix 100 µl und 500 µl, La Fontaine
 Pipettenspitzen 100 µl („gelb“) und 1000 µl („blau“), Eppendorf
 Kolbenhubpipette einstellbar 5 ml, La Fontaine
 Vollpipetten aus Glas, 10 ml und 25 ml
 Messkolben aus Glas 500 ml, 2 l
 5 Messkolben aus Glas, 25 ml
 Messkolben aus Kunststoff (PP), 100 ml, Brand
 Spritzflasche aus Kunststoff (LDPE) 500 ml
 Graduierte Röhrchen aus Kunststoff (PP) mit Schraubverschluss 50 ml, Sarstedt
 Probenröhrchen aus Kunststoff (PS) mit Stopfen 10 ml, Sarstedt
 Probengefäße aus Kunststoff (PP) für den Probengeber („Vials“), 1,5 ml, Treff
 Fusselfreie Zellstoff-Tücher, Roth

6. Reagenzien

Milli-Q-Wasser (17-18,2 MΩcm) aus dem Milli-Q-Wasseraufbereitungsgerät

Natriumcarbonat z.A., Merck, 1.06392 (N006)

Natriumhydrogencarbonat z.A., Merck 1.06329 (N014)

Eluent-Stammlösung: 13,7±0,1 g Natriumcarbonat und 1,21±0,01 g Natriumhydrogencarbonat werden in dem dafür vorgesehenen 500-ml-Kolben eingewogen und in ca. 100 ml Milli-Q-Wasser gelöst. Der Kolben wird mit Milli-Q-Wasser bis zur Marke aufgefüllt, verschlossen und 60 s geschüttelt. Diese Stammlösung kann 6 Monate lang verwendet werden.

Eluent A: In den dafür vorgesehenen 2-l-Kolben werden 25 ml Eluent-Stammlösung pipettiert. Der Kolben wird mit Milli-Q-Wasser bis zur Marke aufgefüllt, verschlossen und 60 s lang geschüttelt.

Anionen-Mehrelementstandard II gebrauchsf., $c(\text{Cl}^-, \text{NO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}) = \text{je } 1,000 \text{ g/l}$, Merck 1.11448 (A082)

Herstellung der Standardlösungen

Die im Folgenden beschriebenen Lösungen werden prinzipiell immer in den selben Messkolben angesetzt. Die Lösungen verbleiben in den Kolben, wodurch diese für die entsprechenden Konzentrationen konditioniert werden. Wenn die Verdünnungen neu bereitete werden, so werden die Kolben unmittelbar vorher entleert und fünf Mal mit Milli-Q-Wasser gespült. Für die nachfolgenden Wägungen müssen die Kolben auf der Außenseite trocken sein, evtl. muss man sie mit den fusselfreien Tüchern abwischen. Alle Pipettierungen werden durch Einwägen kontrolliert. Die gemessenen Wägewerte werden im Laborjournal notiert. Bei neuen Pipettenspitzen wird immer die erste Pipettierung verworfen.

a) Mischstandard (Stammlösung): Etwa 20 ml der 1 g/l-Standardlösung (Merck) werden in ein 50-ml-Röhrchen abgefüllt. Aus diesen Röhrchen werden 10 ml in den 100-ml-Messkolben pipettiert, wobei die Pipette einmal mit der Standardlösung gespült wird. Der Kolben wird mit Milli-Q-Wasser aufgefüllt und 60 s lang kräftig geschüttelt. Diese Stammlösung enthält 100 mg/l NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} . Sie wird alle 6 Monate neu hergestellt.

b) Herstellung der Standards zur Kalibrierung: Ein Probenröhrchen wird mit der Stammlösung gefüllt, wobei dieses zwei Mal vorgespült wird. Aus dem Röhrchen wird wie in folgender Tabelle zusammengestellt in die entsprechenden 10-ml-Messkolben aus Glas pipettiert:

Stammlösung pipettiert:	100 µl	500 µl	1 ml	2 ml (2x1 ml)	4 ml (4x1 ml)	6 ml (6x 1ml)
NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} im Kalibrierstandard (mg/l)	1	5	10	20	40	60

Die Messkolben werden mit Milli-Q-Wasser bis zur Marke aufgefüllt, verschlossen und 60 s lang kräftig geschüttelt. Als Standard für den Blindwert wird Milli-Q-Wasser verwendet. Diese Kalibrierstandards werden längstens eine Woche vor der Messung hergestellt.

7. Durchführung

Das Messinstrument wird mindestens 4 h vor den Messungen eingeschaltet und mit dem Eluenten laufen gelassen, um das System zu equilibrieren. Proben, die suspendierte Teilchen enthalten, werden durch ein Membranfilter mit 0,45 µm Porenweite filtriert. Das Filter wird vor der Filtration mit 200 ml Milli-Q-Wasser und etwa 10 ml der Wasserprobe gewaschen. Die Proben werden in je zwei Probengefäße („Vials“) gefüllt (Doppelbestimmung). 1 ml Probe reicht für die Bestimmung der Kationen und der Anionen aus. Falls die Konzentrationen von NO_3^- , Cl^- oder SO_4^{2-} in einer Probe 65 mg/l übersteigen, muss verdünnt werden. Verdünnungen bis höchstens 1:11 werden vorzugsweise in den Probengefäßen durchgeführt. Dabei werden die Probe und Milli-Q-Wasser mit den Fixpipetten in ein Probengefäß pipettiert. Das Endvolumen soll zwischen 1 ml und 1,5 ml betragen. Die verdünnte Probe wird durch kräftiges Schütteln des verschlossenen Probengefäßes gut durchmischt. Stärkere Verdünnungen werden in geeigneten Messkolben vorgenommen. Zur Verdünnung wird prinzipiell Milli-Q-Wasser verwendet. Aus jedem Probengefäß werden zwei Einspritzungen vorgenommen.

Kalibrierung

	Nitrat	Chlorid	Sulfat
Lösungsmittel:	Wasser	Wasser	Wasser
Anzahl Standards:	7	7	7
Konzentrationen (mg/l):	1,5,10,20,40,60	1,5,10,20,40,60	1,5,10,20,40,60
Kalibrierfunktion:	nicht linear (2. Grad)	nicht linear (2. Grad)	nicht linear (2. Grad)
Empfindlichkeit ($\mu\text{S}/\text{mg}/\text{l}$)(Richtwert)	25535	54156	33794

Die Standards werden gleichmäßig über alle Proben verteilt. Mindestens in jeder zehnten Position des Probengebers muss sich ein Standard befinden. Ein Kalibrierpunkt wird aus den Messergebnissen der beiden Einspritzungen eines Vials gemittelt („autocalNr,r; autocalNr,a“). In jede sechste Position wird das Referenzmaterial gegeben. In jedem Lauf wird ein Mal ein zertifiziertes Referenzmaterial gemessen. Während des Messlaufs wird die Empfindlichkeit überprüft. Der Vergleichswert darf um nicht mehr als 10% unterschritten werden. Am Ende der Messserie muss der Korrelationskoeffizient bei allen Parametern über 0,9995 liegen. Bei den Messungen der Referenzmaterialien dürfen die Werte höchstens 5% von den Sollwerten abweichen. Trifft eine der letztgenannten Bedingungen nicht zu, so ist nach eingehender Prüfung gegebenenfalls die Messserie zu wiederholen und das System zu warten.

Instrumentelle Bedingungen

Methode: AN_HCO3.met

GP40

unteres Drucklimit:	1500
oberes Drucklimit:	2000
Eluent A:	0,36 mmol/l NaHCO_3 ; 3,24 mmol/l Na_2CO_3
Eluent B:	
Eluent C:	
Eluent D:	
Kolbengröße:	Standard
Druckeinheit:	PSI
Fluss	1,50 ml/min
	100% A
TTL/REL 1	11,00 min

CD20

SRS Strom:	50 mA
Temperaturkompensation:	1,7% /°C
Zelltemperatur:	35 °C
Datenaufzeichnungszeit:	11,00 min
Abtastrate	5,00 Hz
Anfangspeakbreite:	10,00 s
Rauschschwelle:	0,30

Zeitabhängige Integrationsparameter

Zeit	Beschreibung
0,00	Peakdetektion aus
2,40	Peakdetektion ein
2,80	Basislinie am Anfang aller Peaks neu setzen

Kalibrierparameter

Anzahl der Kalibrierpunkte	7
Kalibrierkurve durch Nullpunkt	Nein
Kalibrierkurventyp	Quadr.
Kalibrierung ersetzen oder mitteln	Ersetzen
Kalibrierung extern oder intern	Extern
Unbekannte Peaks berechnen über	Fläche
Vorgabewert für das Probenvolumen	1
Vorgabewert für den Verdünnungsfaktor	1
Vorgabewert für den Bezugsfaktor unb. Peaks	0
Injektionsvolumen des Kalibrierstandards	1
Maßeinheit der Konzentration	mg/l

Substanzliste

Substanzname:	Nitrat	Chlorid	Sulfat
Retentionszeit:	6,80 min	3,10 min	8,78 min
Fenstergröße:	0,40 min	0,20 min	0,40 min

8. Systemeignungstests

Leitfähigkeit: $17 \pm 3 \mu\text{S}$

Rauschen: mittleres: 0,98 nS; min-max: 8,3 nS

Rückdruck: 1630-1680 psi

Fluss: 1,50 ml/min

9. QS-Maßnahmen und -ziele

- Empfindlichkeit: $\pm 10\%$ vom Vergleichswert
- Korrelationskoeffizient $> 0,9995$
- rel. Standardabweichung bei den Doppelmessungen $< 5\%$
- Doppelbestimmung: Abfüllung jeder Probe in zwei Probengefäße für zwei Positionen im Probengeber mit größtmöglichem relativen Abstand.
- gleichmäßige Verteilung der Kalibrierstandards über die Messserie, mindestens jede 10. Position
- Überprüfung der Richtigkeit durch Messung eines zertifizierten Referenzmaterials, Abweichung max. 5%
- Überprüfung der Richtigkeit durch Messung eines Referenzmat. in jeder 6. Position, Abweichung max. 5%

10. Literatur

- 10.1 DIN EN ISO 10304-1, Bestimmung der gelösten Anionen Fluorid, Chlorid, Nitrit, Orthophosphat, Bromid, Nitrat und Sulfat mittels Ionenchromatographie, Teil 1: Verfahren für gering belastete Wässer“, DEV D19, Apr. 1995
- 10.2 DIN EN ISO 10304-2, Bestimmung der gelösten Anionen mittels Ionenchromatographie, Teil 2: Bestimmung von Bromid, Chlorid, Nitrat, Nitrit, Orthophosphat und Sulfat in Abwasser“, DEV D20, Apr. '95
- 10.3 J. Weiß „Ionenchromatographie“, 2. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, 1991
- 10.4 Gerätehandbuch GP40, 034856, Dionex, USA, Sept. 1993
- 10.5 Gerätehandbuch CD20, 034854, Dionex, USA, Sept. 1993
- 10.6 Betriebsanleitung AG12A, AS12A, 034651, Dionex, USA, März 1994
- 10.7 Betriebsanleitung Anionen-Suppressor II, 031141, März 1997
- 10.8 Bedienungsanleitung PeakNet™ Vers. 4.11a, Dionex, BRD, Jan. 1995
- 10.9 Bedienungsanleitung Basic Marathon, Spark, Holland, Jan. 1995 Bundesgesetzblatt für die Republik Österreich, 338. Verordnung: Wassergüte-Erhebungsverordnung - WGEV, S.1631-1660, 27. Juni 1991
- 10.10 Bundesgesetzblatt für die Republik Österreich, 502. Verordnung: Grundwasserschwellenwertverordnung - GSvV, S. 2147-2152, 17. Sept. 1991)

11. Ergänzende Angaben

Nummer der Arbeitsanweisung: A11-13.1
Dokumentendatei: NO3CISO4.DOC
Datum der Erstellung: 13.1.1997
Datum der letzten Änderung: 1.4.1998 Alle früheren Versionen verlieren somit ihre Gültigkeit
Eingesetzte Referenzmaterialien: CRM „DWA 1“, VKI und hauseigene Kontrollprobe
Angabe des Ergebnisses: Arithmetisches Mittel der beiden Werte der Doppelbestimmung nach
Überprüfung auf Plausibilität. Rundung auf die erste nicht signifikante
Stelle
Zugrundeliegende Normen: siehe 10.1, 10.2

Das hier beschriebene Verfahren entspricht im analytischen Prinzip den zitierten Normen. In der Durchführung kann es sich wesentlich unterscheiden. Im Hinblick auf die Vorgaben der WGEV ist das hier beschriebene Verfahren den Normen gleichwertig oder überlegen.

Unterschrift und Datum:

Fotometrische Bestimmung von Nitrit in Wasser

1. Anwendungsbereich

Bestimmung der Konzentration von in Wasser gelöstem Nitrit.

2. Störungen

Das zu untersuchende Wasser muss farblos und frei von ungelösten Stoffen sein.

3. Verfahrenskenndaten

Aus Validierung vom 3.2.1997/12.12.1996 ermittelt

Nachweisgrenze:	0,0008 mg/l
Erfassungsgrenze:	0,0016 mg/l
Bestimmungsgrenze:	0,0028 mg/l
Rel. Verfahrensstandardabweichung:	1,1%
Mindestbestimmungsgrenze (lt. BGI. Nr. 338/1991):	0,01 mg/l

4. Grundlagen des Verfahrens

Das in der Analysenprobe gelöste Nitrit reagiert in Gegenwart von Orthophosphorsäure bei einem pH-Wert von 1,9 mit 4-Aminobenzolsulfonamid zu einem Diazoniumsalz. Dieses bildet mit dem gleichzeitig zugesetzten N-(-1-Naphthyl)-1,2-Diaminoethan-Dihydrochlorid einen rosa Farbstoff. Er wird durch Messung der Extinktion bei 540 nm bestimmt.

5. Geräte

Spektralfotometer, Lambda 16, Perkin Elmer
 Ultraschallbad, 3210, Branson
 Analysenwaage, R160P, Sartorius
 Wasseraufbereitungsgerät, Milli-Q UF[®], Millipore
 Kolbenhubpipetten fix 500 µl und 1 ml, Fortuna
 Kolbenhubpipette fix 100 µl, La Fontaine
 Kolbenhubpipette einstellbar 5 ml, La Fontaine
 Pipettenspitzen, 100 µl („gelb“) und 1000 µl („blau“), Eppendorf
 Halbmikroküvette aus optischem Glas, 45x12,5 mm, 10 mm optische Schichtdicke, 6040, Hellma
 Graduierte Röhrchen aus Kunststoff (PP) mit Schraubverschluss 15 ml und 50 ml, Sarstedt
 Probenröhrchen aus Kunststoff (PS) mit Stopfen 10 ml, Sarstedt
 Spritzflaschen aus Kunststoff (LDPE) 500 ml
 Messkolben aus Glas 10 ml, 50 ml und 500 ml
 Messzylinder aus Glas 10 ml, 100 ml und 500 ml
 Fusselfreie Zellstoff-Tücher, Roth
 Membranfilter 0,45 µm, Minisart[®], Sartorius

6. Reagenzien

Milli-Q-Wasser 17,5-18,2 MΩcm aus dem Wasseraufbereitungsgerät

Salzsäure z. A. 36-38%, Baker 6081 (S004)

8:100 (8%) Salzsäure: Die 500-ml-Spritzflasche wird mit Milli-Q-Wasser bis zur Marke gefüllt. Mit dem dafür vorgesehenen 50-ml-Röhrchen werden 40 ml HCl abgemessen und zugegeben. Die Spritzflasche wird verschlossen und vorsichtig geschüttelt.

ortho-Phosphorsäure z. A. 85%, Merck 1.00573 (P004)

4-Aminobenzolsulfonamid (Sulfanilamid) z. A., Merck 1.11799 (S036)

N-(-1-Naphthyl)-1,2-diaminoethan-Dihydrochlorid (N-(1-Naphthyl)-ethylendiamindihydrochlorid) z. A., Merck 1.06237.0005 (E025)

Farbreagenz: 2,00 g 4-Aminobenzolsulfonamid werden in einer Mischung von 5 ml Orthophosphorsäure und 25 ml Milli-Q-Wasser in einem 50-ml-Messkolben aus Glas gelöst. Danach werden 0,100 g N-(-1-Naphthyl)-1,2-diaminoethan-Dihydrochlorid zugefügt und gelöst. Der Kolben wird bis zur Marke mit Milli-Q-Wasser

aufgefüllt, gut geschüttelt und 30 min im Ultraschallbad homogenisiert. Die Lösung ist im Kühlschrank bei 4°C einen Monat haltbar.

Nitrit-Standardlösung 1000 mg/l, Merck 1.19899 (N040)

Herstellung der Standardlösungen

Die im Folgenden beschriebenen Lösungen werden prinzipiell immer in den selben Messkolben angesetzt. Wenn möglich verbleiben die Lösungen in den Kolben, wodurch diese für die entsprechenden Konzentrationen konditioniert werden. Wenn die Verdünnungen neu bereitet werden, so werden die Kolben unmittelbar vorher entleert, ein Mal mit Salzsäure (8%) und zuletzt drei Mal mit Milli-Q-Wasser gespült. Für die nachfolgenden Wägungen müssen die Kolben auf der Außenseite trocken sein, evtl. muss man sie mit den fusselfreien Tüchern abwischen. Alle Pipettierungen werden durch Einwägen kontrolliert. Die gemessenen Wägewerte werden im Laborjournal notiert. Bei neuen Pipettenspitzen wird immer die erste Pipettierung verworfen.

a) Nitrit-Standardlösung 1 mg/l (Stammlösung): Etwa 3 ml der Nitrit-Standardlösung Merck werden in ein Probenröhrchen gefüllt. Aus dem Röhrchen werden 500 µl in den 500-ml-Messkolben pipettiert. Der Kolben wird mit Milli-Q-Wasser aufgefüllt und 60 s lang kräftig geschüttelt. Diese Stammlösung wird am Tag der Messung bereitet.

b) Herstellung der Standards zur Kalibrierung: Ein Probenröhrchen wird mit der Stammlösung aufgefüllt. Aus dem Röhrchen wird wie in folgender Tabelle zusammengestellt in die entsprechenden 10-ml-Messkolben pipettiert:

Stammlösung pipettiert:	100 µl	500 µl	1000 µl	1500 µl	2000 µl
NO ₂ ⁻ im Kalibrierstandard (mg/l)	0,010	0,050	0,100	0,150	0,200

Die Messkolben werden mit Milli-Q-Wasser aufgefüllt und 30 s lang kräftig geschüttelt. Als Blindwert wird Milli-Q-Wasser verwendet. Die Kalibrierstandards werden unmittelbar vor der Bestimmung hergestellt.

7. Durchführung

Alle verwendeten Glasgeräte werden ein Mal mit Salzsäure (8%) und zuletzt drei Mal mit Milli-Q-Wasser gespült. Die Lampe des Spektralfotometers muss ca. 20 min vor den Messungen eingeschaltet werden.

Proben, die suspendierte Teilchen enthalten, werden durch ein Membranfilter mit 0,45 µm Porenweite filtriert. Das Filter wird vor der Filtration mit 200 ml Milli-Q-Wasser und etwa 10 ml der Wasserprobe gewaschen. Falls die Konzentration von Nitrit in einer Probe 0,2 mg/l übersteigt, muss mit Milli-Q-Wasser verdünnt werden. Dabei muss eine Konzentration in der Mitte des Kalibrierbereichs angestrebt werden.

Je 4 ml Wasserprobe und 100 µl Farbreagenz werden in zwei Probenröhrchen pipettiert (Doppelbestimmung). Die Kontrolle der Pipettierungen erfolgt durch Wägung. Alle Wägewerte werden im Laborjournal notiert. Die Röhrchen werden mit Stopfen fest verschlossen und gut geschüttelt. In die 10-ml-Messkolben mit den Kalibrierstandards werden jeweils 250 µl Farbreagenz pipettiert. Die Kolben werden 30 s geschüttelt. Nach 60 min wird die Extinktion der Lösungen bei 540,0 nm in einer Küvette mit 10 mm optischer Schichtdicke gemessen. Die Küvette wird unmittelbar vor der Messung drei Mal mit Milli-Q-Wasser und zuletzt mit der Messprobe gespült. Die Außenseite der Küvette muss absolut sauber und trocken sein. Andernfalls kann sie mit den fusselfreien Tüchern vorsichtig abgewischt werden. Auf der Innenseite der Küvette dürfen sich keine Luftblasen befinden.

Kalibrierung

Anzahl der Standards	5
Konzentrationen (mg/l)	0,010; 0,050; 0,100; 0,150; 0,200
Kalibrierfunktion	linear
Aschenabschnitt (AU)	0,00018 (Richtwert)
Steigung (AU/(mg/l))	1,016 (Richtwert)

Nach der Kalibrierung muss der Korrelationskoeffizient über 0,9999 liegen. Nach der Kalibrierung und am Ende der Messserie wird der Kalibrierstandard mit 0,050 mg/l wiederholt gemessen. Die Wiederfindung muss zwischen 95% und 105% liegen. Vor den Messungen der Proben wird die Richtigkeit der Kalibrierung noch durch Messung eines Referenzmaterials überprüft. Der gemessene Wert darf nicht mehr als 10% vom Sollwert abweichen.

Instrumentelle Bedingungen

Method	Conc.NO121296
Instrument	Lambda 16
Wavelength	540,0 nm
Slit	2,00 nm
Signal Measurement	Height
Response	5 s
Sample Replicate	2
Standard Replicate	1

8. QS-Maßnahmen und -Ziele

- Blindwertsignal < 0,001 AU
- Korrelationskoeffizient > 0,9999
- Doppelbestimmung: Herstellung zweier Messproben von jeder Probe.
- Wiederholte Messung eines Kalibrierstandards nach der Kalibrierung, und am Ende, wobei die Wiederfindung immer zwischen 95% und 105% liegen muss.
- Überprüfung der Richtigkeit mittels eines Referenzmaterials, Abweichung max. 10%

9. Literatur

- 9.1 EN 26 777, „Bestimmung von Nitrit“, DEV D10, April 1993
 9.2 Gerätehandbuch Lambda 16, Ausgabe 1.1, Überlingen (BRD), Aug. 1992
 9.3 Bundesgesetzblatt für die Republik Österreich, 338. Verordnung: Wassergüte-Erhebungsverordnung - WGEV, S.1631-1660, 27. Juni 1991
 9.4 Bundesgesetzblatt für die Republik Österreich, 502. Verordnung: Grundwasserswellenwertverordnung - GSwV, S. 2147-2152, 17. Sept. 1991)

10. Ergänzende Angaben

Nummer der Arbeitsanweisung: A14.1
 Dokumentendatei: NITRIT.DOC
 Datum der Erstellung: 4.2.1997
 Datum der letzten Änderung: 1.4.1998 Alle früheren Versionen verlieren somit ihre Gültigkeit
 Eingesetztes Referenzmaterial: Hauseigene Kontrollprobe, nicht älter als 3 Monate
 Angabe des Ergebnisses: Arithmetisches Mittel der beiden Werte der Doppelbestimmung nach Überprüfung auf Plausibilität. Rundung auf die erste nicht signifikante Stelle
 Zugrundeliegende Norm: siehe 9.1

Das hier beschriebene Verfahren entspricht im analytischen Prinzip der zitierten Norm. In der Durchführung kann es sich wesentlich unterscheiden. Im Hinblick auf die Vorgaben der WGEV ist das hier beschriebene Verfahren der Norm gleichwertig oder überlegen.

Unterschrift und Datum:

Fotometrische Bestimmung von Ammonium in Wasser

1. Anwendungsbereich

Bestimmung der Konzentration von in Wasser gelöstem Ammonium.

2. Störungen

Das zu untersuchende Wasser muss farblos und frei von ungelösten Stoffen sein.

3. Verfahrenskenndaten

Aus Validierung vom 31.1.1997 ermittelt

Nachweisgrenze:	0,002 mg/l
Erfassungsgrenze:	0,003 mg/l
Bestimmungsgrenze:	0,006 mg/l
Rel. Verfahrensstandardabweichung:	4,5%
Mindestbestimmungsgrenze (lt. BGBl. Nr. 338/1991):	0,02 mg/l

4. Grundlagen des Verfahrens

Ammonium-Ionen reagieren bei einem pH-Wert von 12,6 mit Hypochlorit-Ionen und Salicylat-Ionen in Gegenwart von Dinatriumpentacyanonitrosylferrat(II)-Dihydrat (Nitroprussid-Natrium-Dihydrat) als Katalysator zu einem blauen Farbstoff. Er wird durch Messung der Extinktion bei 655 nm bestimmt. Die Hypochlorit-Ionen entstehen im alkalischen Reaktionsmedium durch Hydrolyse der Dichlorisocyanursäure.

5. Geräte

Spektralfotometer, Lambda 16, Perkin Elmer
 Ultraschallbad, 3210, Branson
 Analysenwaage, R160P, Sartorius
 Wasseraufbereitungsgerät, Milli-Q UF[®], Millipore
 Kolbenhubpipetten fix 500 µl und 1 ml, Fortuna
 Kolbenhubpipette fix 100 µl, La Fontaine
 Kolbenhubpipette einstellbar 5 ml, La Fontaine
 Pipettenspitzen, 100 µl („gelb“) und 1000 µl („blau“), Eppendorf
 Vollpipette 10 ml
 Halbmikroküvette aus optischem Glas, 45x12,5 mm, 50 mm optische Schichtdicke, 7 ml, Starna
 Graduierte Röhrchen aus Kunststoff (PP) mit Schraubverschluss 15 ml und 50 ml, Sarstedt
 Probenröhrchen aus Kunststoff (PS) mit Stopfen 10 ml, Sarstedt
 Spritzflaschen aus Kunststoff (LDPE) 500 ml
 Messkolben aus Glas 50 ml
 Messkolben aus Kunststoff (PMP) 50 ml
 Becherglas 1000 ml
 Messzylinder aus Glas 10 ml, 100 ml und 500 ml
 Fusselfreie Zellstoff-Tücher, Roth
 Membranfilter 0,45 µm, Minisart[®], Sartorius

6. Reagenzien

Milli-Q-Wasser 17,5-18,2 MΩcm aus dem Wasseraufbereitungsgerät

Salzsäure z. A. 36-38%, Baker 6081 (S004)

8:100 (8%) Salzsäure: Die 500-ml-Spritzflasche wird mit Milli-Q-Wasser bis zur Marke gefüllt. Mit dem dafür vorgesehenen 50-ml-Röhrchen werden 40 ml HCl abgemessen und zugegeben. Die Spritzflasche wird verschlossen und vorsichtig geschüttelt.

tri-Natriumcitrat-Dihydrat z. A., Merck 1.06448 (N053)

Natriumsalicylat z. A., Merck 1.06601 (N055)

Dinatriumpentacyanonitrosylferrat(II)-Dihydrat (Nitroprussid-Natrium-Dihydrat) z.A., Merck 1.06541 (N054)

Natriumhydroxid z. A., Merck 1.06498 (N015)

Natriumdichlorisocyanurat z. A., Fluka 35915 (D029)

Reagenzlösung (I): 6,5 g Natriumsalicylat und 6,5 g *tri*-Natriumcitrat-Dihydrat. werden in dem dafür vorgesehenen 50-ml-Messkolben aus Glas in etwa 25 ml Milli-Q-Wasser gelöst. Zur Beschleunigung des Lösevorgangs kann der Kolben einige Minuten in das Ultraschallbad gestellt. Danach werden 0,0486 g Nitroprussid-Natrium-Dihydrat zugefügt und vollständig gelöst. Der Kolben wird bis zur Marke mit Milli-Q-Wasser aufgefüllt und gut geschüttelt. Die Lösung hat eine hellblaue Farbe.

Reagenzlösung (II): 1,6 g Natriumhydroxid werden in dem dafür vorgesehenen 50-ml-Messkolben aus Kunststoff in etwa 25 ml Milli-Q-Wasser gelöst. Nach dem Abkühlen werden 0,1 g Natriumdichlorisocyanurat zugefügt und vollständig gelöst. Der Kolben wird bis zur Marke mit Milli-Q-Wasser aufgefüllt und gut geschüttelt.

Ammonium-Standardlösung 1000 mg/l, Merck 1.19812 (A076)

Herstellung der Standardlösungen

Die im Folgenden beschriebenen Lösungen werden prinzipiell immer in den selben Messkolben angesetzt. Die Lösungen verbleiben in den Kolben, wodurch diese für die entsprechenden Konzentrationen konditioniert werden. Wenn die Verdünnungen neu bereitet werden, so werden die Kolben unmittelbar vorher entleert, ein Mal mit Salzsäure (8%) und zuletzt drei Mal mit Milli-Q-Wasser gespült. Für die nachfolgenden Wägungen müssen die Kolben auf der Außenseite trocken sein, evtl. muss man sie mit den fusselfreien Tüchern abwischen. Alle Pipettierungen werden durch Einwägen kontrolliert. Die gemessenen Wägewerte werden im Laborjournal notiert. Bei neuen Pipettenspitzen wird immer die erste Pipettierung verworfen.

a) Ammonium-Standardlösung 5 mg/l (Stammlösung): Etwa 3 ml der Ammonium-Standardlösung Merck werden in ein Probenröhrchen gefüllt. Aus dem Röhrchen werden 500 µl in den 100-ml-Messkolben aus Glas pipettiert. Der Kolben wird mit Milli-Q-Wasser aufgefüllt und 60 s lang geschüttelt. Diese Stammlösung wird am Tag der Messung bereitet.

b) Herstellung der Standards zur Kalibrierung: Ein Probenröhrchen wird mit der Stammlösung aufgefüllt. Aus dem Röhrchen wird wie in folgender Tabelle zusammengestellt in die entsprechenden 50-ml-Messkolben aus Kunststoff pipettiert:

Stammlösung pipettiert:	100 µl	300 µl (3x100 µl)	600 µl	1 ml
NH ₄ ⁺ im Kalibrierstandard (mg/l)	0,010	0,030	0,060	0,100

Die Messkolben werden mit Milli-Q-Wasser aufgefüllt und 30 s lang kräftig geschüttelt. Als Blindwert wird Milli-Q-Wasser verwendet. Die Kalibrierstandards werden unmittelbar vor der Bestimmung hergestellt.

7. Durchführung

Alle verwendeten Glasgeräte werden ein Mal mit Salzsäure (8%) und zuletzt drei Mal mit Milli-Q-Wasser gespült. Die Lampe des Spektralfotometers muss ca. 20 min vor den Messungen eingeschaltet werden.

Proben, die suspendierte Teilchen enthalten, werden durch ein Membranfilter mit 0,45 µm Porenweite filtriert. Das Filter wird vor der Filtration mit 200 ml Milli-Q-Wasser und etwa 10 ml der Wasserprobe gewaschen. Falls die Konzentration von Ammonium in einer Probe 0,1 mg/l übersteigt, muss mit Milli-Q-Wasser verdünnt werden. Dabei muss eine Konzentration in der Mitte des Kalibrierbereichs angestrebt werden.

Je 10 ml Wasserprobe bzw. Kalibrierstandard werden in zwei Probenröhrchen pipettiert (Doppelbestimmung). 1 ml Reagenzlösung (I) wird zugegeben. Die Röhrchen werden verschlossen und geschüttelt. Danach wird 1 ml Reagenzlösung (II) zugegeben. Die Kontrolle der Pipettierungen erfolgt durch Wägung. Alle Wägewerte werden im Laborjournal notiert. Die Röhrchen werden mit Stopfen fest verschlossen, gut geschüttelt und an einen dunklen Ort mit 25°C gestellt. Nach 60 Minuten wird die Extinktion der Lösungen bei 655,0 nm in einer Küvette mit 50 mm optischer Schichtdicke gemessen. Die Küvette wird unmittelbar vor der Messung drei Mal mit Milli-Q-Wasser und zuletzt mit der Messprobe gespült. Die Außenseite der Küvette muss trocken sein (evtl. mit den fusselfreien Tüchern abwischen). Auf der Innenseite der Küvette dürfen sich keine Luftblasen befinden.

Kalibrierung

Anzahl der Standards	4
Konzentrationen (mg/l)	0,010; 0,030; 0,060; 0,100
Kalibrierfunktion	linear
Aschenabschnitt (AU)	-0,0009 (Richtwert)
Steigung (AU/(mg/l))	3,6 (Richtwert)

Nach der Kalibrierung muss der Korrelationskoeffizient über 0,9990 liegen. Nach der Kalibrierung und am Ende der Messserie wird der Kalibrierstandard mit 0,030 mg/l wiederholt gemessen. Die Wiederfindung muss zwischen 95% und 105% liegen. Vor den Messungen der Proben wird die Richtigkeit der Kalibrierung noch durch Messung eines Referenzmaterials überprüft. Der gemessene Wert darf nicht mehr als 15% vom Sollwert abweichen.

Instrumentelle Bedingungen

Method	Conc.NH013197
Instrument	Lambda 16
Wavelength	655,0 nm
Slit	2
Signal Measurement	Height
Response	2 s
Sample Replicate	2
Standard Replicate	1

8. QS-Maßnahmen und -Ziele

- Blindwertsignal < 0,003 AU
- Korrelationskoeffizient > 0,9990
- Doppelbestimmung: Herstellung zweier Messproben von jeder Probe.
- Wiederholte Messung eines Kalibrierstandards nach der Kalibrierung und am Ende, wobei die Wiederfindung immer zwischen 95% und 105% liegen muss.
- Überprüfung der Richtigkeit mittels eines Referenzmaterials, Abweichung max. 15%

9. Literatur

- 9.1 DIN 38 406-Teil 5, „Kationen (Gruppe E), Bestimmung des Ammonium-Stickstoffes“, DEV E5, Okt.1983
- 9.2 Gerätehandbuch Lambda 16, Ausgabe 1.1, Überlingen (BRD), Aug. 1992
- 9.3 Bundesgesetzblatt für die Republik Österreich, 338. Verordnung: Wassergüte-Erhebungsverordnung - WGEV, S.1631-1660, 27. Juni 1991
- 9.4 Bundesgesetzblatt für die Republik Österreich, 502. Verordnung: Grundwasserschwellenwertverordnung - GSswV, S. 2147-2152, 17. Sept. 1991)

10. Ergänzende Angaben

Nummer der Arbeitsanweisung: A15.1
Dokumentendatei: AMMONIUM.DOC
Datum der Erstellung: 14.2.1997
Datum der letzten Änderung: 1.4.1998 Alle früheren Versionen verlieren somit ihre Gültigkeit
Eingesetztes Referenzmaterial: Hauseigene Kontrollprobe, nicht älter als 3 Monate
Angabe des Ergebnisses: Arithmetisches Mittel der beiden Werte der Doppelbestimmung nach Überprüfung auf Plausibilität. Rundung auf die erste nicht signifikante Stelle
Zugrundeliegende Norm: siehe 9.1

Das hier beschriebene Verfahren entspricht im analytischen Prinzip der zitierten Norm. In der Durchführung kann es sich wesentlich unterscheiden. Im Hinblick auf die Vorgaben der WGEV ist das hier beschriebene Verfahren der Norm gleichwertig oder überlegen.

Unterschrift und Datum:

Fotometrische Bestimmung von Orthophosphat in Wasser

1. Anwendungsbereich

Phosphorverbindungen können in Grund-, Oberflächen- und Abwasser in verschiedenen Konzentrationen in gelöster und ungelöster Form vorkommen. Das folgende Verfahren beschreibt die Bestimmung von Orthophosphat in Wasser.

2. Störungen

Das zu untersuchende Wasser muss farblos und frei von ungelösten Stoffen sein.

3. Verfahrenskenndaten

Aus Validierung vom 27.1.1997/24.1.1997 ermittelt

Nachweisgrenze:	0,002 mg/l
Erfassungsgrenze:	0,003 mg/l
Bestimmungsgrenze:	0,006 mg/l
Rel. Verfahrensstandardabweichung:	1,6%
Mindestbestimmungsgrenze (lt. BGBl. Nr. 338/1991):	0,02 mg/l

4. Grundlagen des Verfahrens

Orthophosphat-Ionen bilden in saurer Lösung mit Molybdat-Ionen in Gegenwart von Antimon-Ionen einen Komplex, der durch Ascorbinsäure zu Phosphormolybdänblau reduziert wird. Diese Verbindung wird durch Messung der Extinktion bei 880 nm bestimmt.

5. Geräte

Spektralfotometer, Lambda 16, Perkin Elmer
 Ultraschallbad, 3210, Branson
 Analysenwaage, R160P, Sartorius
 Wasseraufbereitungsgerät, Milli-Q UF[®], Millipore
 Kolbenhubpipetten fix 500 µl und 1 ml, Fortuna
 Kolbenhubpipetten fix 50 µl und 100 µl, La Fontaine
 Kolbenhubpipette einstellbar 1 ml, Fortuna
 Pipettenspitzen, 100 µl („gelb“) und 1000 µl („blau“), Eppendorf
 Vollpipetten aus Glas 10 ml
 Halbmikroküvette aus optischem Glas, 45x12,5 mm, 50 mm optische Schichtdicke, 7 ml, Starna
 Graduierte Röhrchen aus Kunststoff (PP) mit Schraubverschluss 15 ml und 50 ml, Sarstedt
 Probenröhrchen aus Kunststoff (PS) mit Stopfen 10 ml, Sarstedt
 Spritzflaschen aus Kunststoff (LDPE) 500 ml
 Messkolben aus Glas 50 ml, 100 ml und 500 ml
 Messzylinder aus Glas 500 ml
 Fusselfreie Zellstoff-Tücher, Roth
 Membranfilter 0,45 µm, Minisart[®], Sartorius

6. Reagenzien

Milli-Q-Wasser 17,5-18,2 MΩcm aus dem Wasseraufbereitungsgerät

Salzsäure z. A. 36-38%, Baker 6081 (S004)

8:100 (8%) Salzsäure: Die 500-ml-Spritzflasche wird mit Milli-Q-Wasser bis zur Marke gefüllt. Mit dem dafür vorgesehenen 50-ml-Röhrchen werden 40 ml HCl abgemessen und zugegeben. Die Spritzflasche wird verschlossen und vorsichtig geschüttelt.

Schwefelsäure z. A. 95-97%, Merck 1.00731 (S005)

Schwefelsäure (II): In den dafür vorgesehenen 500-ml-Messkolben werden etwa 200 ml Milli-Q-Wasser vorgelegt und unter Kühlung vorsichtig 250 ml H₂SO₄ eingerührt. Nach dem Abkühlen der Lösung wird der Kolben aufgefüllt, sorgfältig verschlossen und geschüttelt (Schutzbrille!).

Schwefelsäure (III): In das dafür vorgesehene 15-ml-Röhrchen werden gleiche Volumina Milli-Q-Wasser und Schwefelsäure (II) gegeben. Das Röhrchen wird verschlossen und gut geschüttelt.

L(+)-Ascorbinsäure z. A., Merck 1.00127 (A023)

Ascorbinsäure-Lösung: 5,0 g L(+)-Ascorbinsäure werden in den dafür vorgesehenen 50-ml-Messkolben gegeben. Der Kolben wird zur Hälfte mit Milli-Q-Wasser gefüllt und geschwenkt, bis die Ascorbinsäure vollständig gelöst ist. Danach wird der Kolben mit Milli-Q-Wasser bis zur Marke aufgefüllt, verschlossen und gut geschüttelt. Die Lösung ist bei 4°C im Dunkeln 3 Monate haltbar.

Ammoniummolybdat Tetrahydrat puriss. p.a., Fluka 09880 (A063)

Kaliumantimon(III)-oxidtartrat Hemihydrat purum p.a., Fluka 60063 (K042)

Reagenzlösung (I): In den dafür vorgesehenen 50-ml-Messkolben werden 1,625 g Ammoniummolybdat Tetrahydrat in etwa 10 ml Milli-Q-Wasser gelöst. Danach werden 37,5 ml Schwefelsäure (II) zugefügt. Der Kolben wird mit Milli-Q-Wasser bis zur Marke aufgefüllt, verschlossen und gut geschüttelt.

Reagenzlösung (II): In den dafür vorgesehenen 50-ml-Messkolben werden 0,175 g Kaliumantimon(III)-oxidtartrat Hemihydrat in etwa 40 ml Milli-Q-Wasser gelöst. Der Kolben wird mit Milli-Q-Wasser bis zur Marke aufgefüllt, verschlossen und gut geschüttelt

Die beiden Reagenzlösungen sind im Dunkeln bei 4°C einen Monat haltbar.

Molybdat-Reagenzlösung: In ein neues Probenröhrchen werden 8 ml Reagenzlösung (I) und 2 ml Reagenzlösung (II) gegeben. Das Röhrchen wird verschlossen und gut geschüttelt.

Phosphat-Standardlösung 1000 mg/l, Merck 1.19898 (P031)

Herstellung der Standardlösungen

Die im Folgenden beschriebenen Lösungen werden prinzipiell immer in den selben Messkolben angesetzt. Die Lösungen verbleiben in den Kolben, wodurch diese für die entsprechenden Konzentrationen konditioniert werden. Wenn die Verdünnungen neu bereitete werden, so werden die Kolben unmittelbar vorher entleert, ein Mal mit Salzsäure (8%) und zuletzt drei Mal mit Milli-Q-Wasser gespült. Für die nachfolgenden Wägungen müssen die Kolben auf der Außenseite trocken sein, evtl. muss man sie mit den fusselfreien Tüchern abwischen. Alle Pipettierungen werden durch Einwägen kontrolliert. Die gemessenen Wägewerte werden im Laborjournal notiert. Bei neuen Pipettenspitzen wird immer die erste Pipettierung verworfen.

a) Phosphat-Standardlösung 5 mg/l (Stammlösung): Etwa 3 ml der Phosphat-Standardlösung Merck werden in ein Probenröhrchen gefüllt. Aus dem Röhrchen werden 500 µl in den 100-ml-Messkolben pipettiert. Der Kolben wird zur Hälfte mit Milli-Q-Wasser gefüllt und geschwenkt. Danach werden 100 µl Schwefelsäure (III) zugegeben. Der Kolben wird bis zur Marke mit Milli-Q-Wasser aufgefüllt und 60 s lang kräftig geschüttelt. Diese Stammlösung wird am Tag der Messung bereitete.

b) Herstellung der Standards zur Kalibrierung: Ein Probenröhrchen wird mit der Stammlösung aufgefüllt. Aus dem Röhrchen wird wie in folgender Tabelle zusammengestellt in die entsprechenden 50-ml-Messkolben aus Kunststoff pipettiert:

Stammlösung pipettiert:	250 µl	500 µl	1 ml	1,5 ml	2 ml	2,5 ml
PO ₄ im Kalibrierstandard (mg/l)	0,025	0,050	0,100	0,150	0,200	0,250

Die Messkolben werden mit Milli-Q-Wasser aufgefüllt und 30 s lang kräftig geschüttelt. Als Blindwert wird Milli-Q-Wasser verwendet. Die Kalibrierstandards werden unmittelbar vor der Bestimmung hergestellt.

7. Durchführung

Alle verwendeten Glasgeräte werden ein Mal mit Salzsäure (8%) und zuletzt drei Mal mit Milli-Q-Wasser gespült. Die Lampe des Spektralfotometers muss ca. 20 min vor den Messungen eingeschaltet werden.

Proben, die suspendierte Teilchen enthalten, werden durch ein Membranfilter mit 0,45 µm Porenweite filtriert. Das Filter wird vor der Filtration mit 200 ml Milli-Q-Wasser und etwa 10 ml der Wasserprobe gewaschen. Der pH-Wert der Probe muss nach der Zugabe der Ascorbinsäure-Lösung (siehe unten) zwischen 3 und 4 liegen. Ist das nicht der Fall, muss der pH-Wert der Probe zuerst durch Zugabe von verdünnter Natronlauge oder Schwefelsäure (III) eingestellt werden. Falls die Konzentration von Orthophosphat in einer Probe 0,25 mg/l übersteigt, muss mit Milli-Q-Wasser verdünnt werden. Dabei muss eine Konzentration in der Mitte des Kalibrierbereichs angestrebt werden.

Je 10 ml Wasserprobe bzw. Kalibrierstandard werden in zwei Probenröhrchen pipettiert (Doppelbestimmung). 0,2 ml Ascorbinsäure-Lösung werden zugegeben, die Röhrchen verschlossen und geschüttelt. Danach werden 0,4 ml Molybdat-Reagenzlösung zugegeben. Die Röhrchen werden mit Stopfen fest verschlossen und gut geschüttelt. Nach 30 Minuten wird die Extinktion der Lösungen bei 880,0 nm in einer Küvette mit 50 mm optischer Schichtdicke gemessen. Die Küvette wird unmittelbar vor der Messung drei Mal mit Milli-Q-Wasser und zuletzt mit der Messprobe gespült. Die Außenseite der Küvette muss trocken sein (evtl. mit den fusselfreien Tüchern abwischen). Auf der Innenseite der Küvette dürfen sich keine Luftblasen befinden.

Kalibrierung

Anzahl der Standards	6
Konzentrationen (mg/l)	0; 0,25; 0,050; 0,100; 0,150; 0,200; 0,250
Kalibrierfunktion	linear
Aschenabschnitt (AU)	-0,0013 (Richtwert)
Steigung (AU/(mg/l))	1,13 (Richtwert)

Nach der Kalibrierung muss der Korrelationskoeffizient über 0,9996 liegen. Nach der Kalibrierung und am Ende wird der Kalibrierstandard mit 0,050 mg/l wiederholt gemessen. Die Wiederfindung muss zwischen 95% und 105% liegen. Vor den Messungen der Proben wird die Richtigkeit der Kalibrierung noch durch Messung eines Referenzmaterials überprüft. Der gemessene Wert darf nicht mehr als 10% vom Sollwert abweichen.

Instrumentelle Bedingungen

Method	Conc.PO012797
Instrument	Lambda 16
Wavelength	880,0 nm
Slit	8,0 nm
Signal Measurement	Height
Response	2 s
Sample Replicate	2
Standard Replicate	1

Anmerkung: Bei einer Wellenlänge von 880,0 nm stellt das Instrument Lambda 16 die spektrale Spaltbreite automatisch auf 8,0 nm ein.

8. QS-Maßnahmen und -Ziele

- Blindwertsignal < 0,003 AU
- Korrelationskoeffizient > 0,9996
- Doppelbestimmung: Herstellung zweier Messproben von jeder Probe.
- Überprüfung der Richtigkeit mittels eines Kalibrierstandards und eines Referenzmaterials
- Wiederholte Messung eines Kalibrierstandards nach der Kalibrierung und am Ende, wobei die Wiederfindung immer zwischen 95% und 105% liegen muss.
- Überprüfung der Richtigkeit mittels eines Referenzmaterials, Abweichung max. 10%

9. Literatur

- 9.1 DIN EN 1189, „Bestimmung von Phosphor“ (DEV D11), Dez. 1996
- 9.2 Gerätehandbuch Lambda 16, Ausgabe 1.1, Überlingen (BRD), Aug. 1992
- 9.3 Bundesgesetzblatt für die Republik Österreich, 338. Verordnung: Wassergüte-Erhebungsverordnung - WGEV, S.1631-1660, 27. Juni 1991
- 9.4 Bundesgesetzblatt für die Republik Österreich, 502. Verordnung: Grundwasserswellenwertverordnung - GSwV, S. 2147-2152, 17. Sept. 1991)

10. Ergänzende Angaben

Nummer der Arbeitsanweisung: A16.1
Dokumentendatei: PHOSPHAT.DOC
Datum der Erstellung: 14.2.1997
Datum der letzten Änderung: 1.4.1998 Alle früheren Versionen verlieren somit ihre Gültigkeit
Eingesetztes Referenzmaterial: Hauseigene Kontrollprobe, nicht älter als 3 Monate
Angabe des Ergebnisses: Arithmetisches Mittel der beiden Werte der Doppelbestimmung nach
Überprüfung auf Plausibilität. Rundung auf die erste nicht signifikante
Stelle

Zugrundeliegende Norm: siehe 9.1

Das hier beschriebene Verfahren entspricht im analytischen Prinzip der zitierten Norm. In der Durchführung kann es sich wesentlich unterscheiden. Im Hinblick auf die Vorgaben der WGEV ist das hier beschriebene Verfahren der Norm gleichwertig oder überlegen.

Unterschrift und Datum:

Fotometrische Bestimmung von Borat in Wasser

1. Anwendungsbereich

Bestimmung der Konzentration von in Wasser gelöstem Borat.

2. Störungen

Ionen der folgenden Elemente können bei dieser Bestimmung Borat vortäuschen: Zr, Cr, Ti, Cu, V, Al, Be, Fe. Das zu untersuchende Wasser muss farblos und frei von ungelösten Stoffen sein. Bei Wasserproben, welche sich schon einige Wochen in Flaschen aus LDPE der Firma Nalge („Nalgene“) befanden, wurden erhöhte Werte (entsprechend etwa 10-40 µg/l B) beobachtet.

3. Verfahrenskenndaten

Aus Validierung vom 22.1.1997/17.1.1997 ermittelt

Nachweisgrenze:	0,004 mg/l
Erfassungsgrenze:	0,007 mg/l
Bestimmungsgrenze:	0,013 mg/l
Rel. Verfahrensstandardabweichung:	2,3%
Mindestbestimmungsgrenze (lt. BGBL. Nr. 338/1991):	0,02 mg/l

4. Grundlagen des Verfahrens

Borat-Ionen ergeben in einer auf pH 5,9 gepufferten Lösung mit Azomethin-H einen gelben Farbstoff. Er wird durch Messung der Extinktion bei 414 nm bestimmt.

5. Geräte

Spektralfotometer, Lambda 16, Perkin Elmer
 Analysenwaage, R160P, Sartorius
 Ultraschallbad, 3210, Branson
 Wasseraufbereitungsgerät, Milli-Q UF[®], Millipore
 Kolbenhubpipetten fix 500 µl und 1 ml, Fortuna
 Kolbenhubpipetten fix 50 µl und 100 µl, La Fontaine
 Kolbenhubpipette einstellbar 5 ml, La Fontaine
 Pipettenspitzen 100 µl („gelb“) und 1000 µl („blau“), Eppendorf
 Vollpipette 5 ml
 Halbmikroküvette aus optischem Glas, 45x12,5 mm, 10 mm optische Schichtdicke, 6040, Hellma
 Graduierte Röhrchen aus Kunststoff (PP) mit Schraubverschluss 15 ml und 50 ml, Sarstedt
 Probenröhrchen aus Kunststoff (PS) mit Stopfen 10 ml, Sarstedt
 Spritzflaschen aus Kunststoff (LDPE) 500 ml
 Messkolben aus Glas 50 ml und 100 ml
 Messkolben aus Kunststoff (PMP) 50 ml
 Becherglas 1000 ml
 Messzylinder aus Glas 10 ml, 100 ml und 500 ml
 500-ml-Fläschchen aus Kunststoff (LDPE), Nalge
 Fusselfreie Zellstoff-Tücher, Roth
 Membranfilter 0,45 µm, Minisart[®], Sartorius

6. Reagenzien

Milli-Q-Wasser 17,5-18,2 MΩcm aus dem Wasseraufbereitungsgerät

Salzsäure z. A. 36-38%, Baker 6081 (S004)

8:100 (8%) Salzsäure: Die 500-ml-Spritzflasche wird mit Milli-Q-Wasser bis zur Marke gefüllt. Mit dem dafür vorgesehenen 50-ml-Röhrchen werden 40 ml HCl abgemessen und zugegeben. Die Spritzflasche wird verschlossen und vorsichtig geschüttelt.

Schwefelsäure z. A. 95-97%, Merck 1.00731 (S005)

1:5 (20%) Schwefelsäure: In dem 100-ml-Messkolben wird Milli-Q-Wasser vorgelegt. Mit dem dafür vorgesehenen 50-ml- Röhrchen werden 20 ml H₂SO₄ abgemessen und langsam zugegeben. Der Kolben wird mit Milli-Q-Wasser bis zur Marke aufgefüllt, verschlossen und gut geschüttelt (Schutzbrille!).

ortho-Phosphorsäure z. A. 85%, Merck 1.00573 (P004)

Citronensäure Monohydrat z. A., Merck 1.00244 (C007)

Ammoniumacetat z. A., 1.01116 (A012)

Dinatriumdihydrogenethylendiaminotetraacetat z. A (EDTA, Titriplex III), Merck 1.08418 (T028)

L(+)-Ascorbinsäure z. A., Merck 1.00127 (A023)

Pufferlösung, pH-Wert 5,9: Aus 250 ml Milli-Q-Wasser, 250 g Ammoniumacetat, 80 ml Schwefelsäure (20%), 5 ml Phosphorsäure, 1,0 g Zitronensäure und 1,0 g EDTA wird in einem Becherglas eine Lösung bereitet. Die Lösung wird in das dafür vorgesehene 500-ml-Fläschchen gefüllt. Sie ist bei 4°C im Dunkeln 6 Monate haltbar.

Azomethin-H, Natriumsalz z. A., Merck 1.11962 (A061): Das Präparat muss bei 4°C aufbewahrt werden.

Azomethin-H-Lösung: 0,50 g Azomethin-H, Natriumsalz und 1,50 g L(+)-Ascorbinsäure werden in den dafür vorgesehenen 50-ml-Messkolben aus Kunststoff gegeben. Der Kolben wird bis zur Marke mit Milli-Q-Wasser aufgefüllt und zur Beschleunigung des Lösevorgangs für 20 min in das Ultraschallbad gestellt. Die bei -20°C tiefgefrorene Lösung ist mindestens einen Monat haltbar.

Farbreagenz: Gleiche Volumina Azomethin-H-Lösung und Pufferlösung werden in dem dafür vorgesehenen Röhrchen vor der Analyse miteinander vermischt.

Bor-Standardlösung 1000 mg/l, Merck 1.19500 (B023)

Herstellung der Standardlösungen

Die im Folgenden beschriebenen Lösungen werden prinzipiell immer in den selben Messkolben angesetzt. Die Lösungen verbleiben in den Kolben, wodurch diese für die entsprechenden Konzentrationen konditioniert werden. Wenn die Verdünnungen neu bereitet werden, so werden die Kolben unmittelbar vorher entleert, ein Mal mit Salzsäure (8%) und zuletzt drei Mal mit Milli-Q-Wasser gespült. Für die nachfolgenden Wägungen müssen die Kolben auf der Außenseite trocken sein, evtl. muss man sie mit den fusselfreien Tüchern abwischen. Alle Pipettierungen werden durch Einwägen kontrolliert. Die gemessenen Wägewerte werden im Laborjournal notiert. Bei neuen Pipettenspitzen wird immer die erste Pipettierung verworfen.

a) Bor-Standardlösung 50 mg/l (Stammlösung): Etwa 7 ml der Bor-Standardlösung Merck werden in ein Probenröhrchen gefüllt. Aus dem Röhrchen werden 5 ml in den 100-ml-Messkolben aus Glas pipettiert. Der Kolben wird mit Milli-Q-Wasser aufgefüllt und 60 s lang kräftig geschüttelt.

b) Herstellung der Standards zur Kalibrierung: Ein Probenröhrchen wird mit der Stammlösung aufgefüllt. Aus dem Röhrchen wird wie in folgender Tabelle zusammengestellt in die entsprechenden 50-ml-Messkolben aus Kunststoff pipettiert:

Stammlösung pipettiert:	50 µl	100 µl	200 µl (2x100 µl)	300 µl (3x100 µl)	500 µl
B im Kalibrierstandard (mg/l)	0,050	0,100	0,200	0,300	0,500

Die Messkolben werden mit Milli-Q-Wasser aufgefüllt und 30 s lang kräftig geschüttelt. Als Blindwert wird Milli-Q-Wasser verwendet. Die Kalibrierstandards werden unmittelbar vor der Analyse hergestellt.

7. Durchführung

Alle verwendeten Glasgeräte werden ein Mal mit Salzsäure (8%) und zuletzt drei Mal mit Milli-Q-Wasser gespült. Die Lampe des Spektralfotometers muss ca. 20 min vor den Messungen eingeschaltet werden.

Proben, die suspendierte Teilchen enthalten, werden durch ein Membranfilter mit 0,45 µm Porenweite filtriert. Das Filter wird vor der Filtration mit 200 ml Milli-Q-Wasser und etwa 10 ml der Wasserprobe gewaschen. Falls die Konzentration von Bor in einer Probe 0,5 mg/l übersteigt, muss mit Milli-Q-Wasser verdünnt werden. Dabei muss eine Konzentration in der Mitte des Kalibrierbereichs angestrebt werden.

Je 5 ml Wasserprobe bzw. Kalibrierstandard und 2 ml Farbreagenz werden in zwei Probenröhrchen pipettiert (Doppelbestimmung). Die Kontrolle der Pipettierungen erfolgt durch Wägung. Alle Wägewerte werden im Laborjournal notiert. Die Röhrchen werden mit Stopfen fest verschlossen, geschüttelt und an einen dunklen Ort gestellt. Nach 2 h wird die Extinktion der Lösungen bei 414,0 nm in einer Küvette mit 10 mm optischer Schichtdicke gemessen. Die Küvette wird unmittelbar vor der Messung drei Mal mit Milli-Q-Wasser und zuletzt mit der Messprobe gespült. Die Außenseite der Küvette muss absolut sauber und trocken sein. Andernfalls kann sie mit den fusselfreien Tüchern vorsichtig abgewischt werden. Auf der Innenseite der Küvette dürfen sich keine Luftblasen befinden.

Kalibrierung

Anzahl der Standards	5
Konzentrationen (mg/l)	0,050; 0,100; 0,200; 0,300; 0,500
Kalibrierfunktion	nicht linear (2. Grad)
Achsenabschnitt (AU)	0,0006 (Richtwert)
Steigung (AU/(mg/l))	0,48 (Richtwert)

Nach der Kalibrierung muss der Korrelationskoeffizient über 0,9999 liegen. Nach der Kalibrierung und am Ende der Messserie wird der Kalibrierstandard mit 0,100 mg/l wiederholt gemessen. Die Wiederfindung muss zwischen 95% und 105% liegen. Vor den Messungen der Proben wird die Richtigkeit der Kalibrierung noch durch Messung eines Referenzmaterials überprüft. Der gemessene Wert darf nicht mehr als 10% vom Sollwert abweichen.

Instrumentelle Bedingungen

Method	Conc.B012296
Instrument	Lambda 16
Wavelength	414,0 nm
Slit	2,00 nm
Signal Measurement	Height
Response	2 s
Sample Replicate	2
Standard Replicate	1

8. QS-Maßnahmen und -Ziele

- Blindwertsignal < 0,001 AU
- Korrelationskoeffizient > 0,9999
- Doppelbestimmung: Herstellung zweier Messproben von jeder Probe.
- Wiederholte Messung eines Kalibrierstandards nach der Kalibrierung und am Ende, wobei die Wiederfindung immer zwischen 95% und 105% liegen muss.
- Überprüfung der Richtigkeit mittels eines Referenzmaterials, Abweichung max. 10%

9. Literatur

- 9.1 DIN 38 405-Teil 17 , „Anionen (Gruppe D), Bestimmung von Borat-Ionen“, DEV D17, März 1981
- 9.1 Gerätehandbuch Lambda 16, Ausgabe 1.1, Überlingen (BRD), Aug. 1992
- 9.2 Bundesgesetzblatt für die Republik Österreich, 338. Verordnung: Wassergüte-Erhebungsverordnung - WGEV, S.1631-1660, 27. Juni 1991
- 9.3 Bundesgesetzblatt für die Republik Österreich, 502. Verordnung: Grundwasserswellenwertverordnung - GSwV, S. 2147-2152, 17. Sept. 1991)

10. Ergänzende Angaben

Nummer der Arbeitsanweisung: A17.1
Dokumentendatei: BORAT.DOC
Datum der Erstellung: 10.2.1997
Datum der letzten Änderung: 1.4.1998 Alle früheren Versionen verlieren somit ihre Gültigkeit
Eingesetztes Referenzmaterial: Hauseigene Kontrollprobe, nicht älter als 3 Monate
Angabe des Ergebnisses: Arithmetisches Mittel der beiden Werte der Doppelbestimmung nach Überprüfung auf Plausibilität. Rundung auf die erste nicht signifikante Stelle

Zugrundeliegende Norm: siehe 9.1

Das hier beschriebene Verfahren entspricht im analytischen Prinzip der zitierten Norm. In der Durchführung kann es sich wesentlich unterscheiden. Im Hinblick auf die Vorgaben der WGEV ist das hier beschriebene Verfahren der Norm gleichwertig oder überlegen.

Unterschrift und Datum:

Bestimmung von NPOC in Wasser mittels TOC-Analysator

1. Anwendungsbereich

Summenbestimmung des gelösten nicht austreibbaren organisch gebundenen Kohlenstoffs (NPOC, Non-Purgeable Organic Carbon) in Wasserproben.

2. Einleitung

Organische Stoffe kommen in jedem natürlichen Wasser in gelöster und häufig auch in ungelöster Form vor. Aufgrund der Vielzahl der möglichen Verbindungen ist die quantitative Bestimmung aller organischen Einzelkomponenten nicht möglich. Daher wird der gesamte organisch gebundene Kohlenstoff bestimmt. Das folgende Verfahren beschreibt die Bestimmung des organisch gebundenen Kohlenstoffs in gelösten nicht austreibbaren organischen Verbindungen (NPOC). Ungelöste organische Verbindungen in Partikeln, welche kleiner als 50 µm sind, werden erfasst. Da in den meisten natürlichen Wässern (Grund-, Trink- und Oberflächenwässern) der Gehalt an leichtflüchtigen Stoffen klein ist, entspricht bei ihnen der NPOC der filtrierten Probe dem DOC (Dissolved Organic Carbon, Summe des organisch gebundenen Kohlenstoffs in gelösten organischen Verbindungen).

3. Störungen

Durch Schwebstoffe in den Proben und der eventuell durch sie verursachten Verschmutzung des Analysators kann es zu nachhaltigen Störungen kommen. Bei Verdacht auf Schwebstoffe muss die Probe unbedingt vor der Analyse filtriert werden.

4. Verfahrenskenndaten

Aus Validierung vom 15.1.1997/11.03.1996 ermittelt

Nachweisgrenze:	0,02 mg/l
Erfassungsgrenze:	0,03 mg/l
Bestimmungsgrenze:	0,06 mg/l
Rel. Verfahrensstandardabweichung:	1,8%
Mindestbestimmungsgrenze (lt. BGBl. Nr. 338/1991):	0,5 mg/l

5. Grundlage des Verfahrens

Die gelösten organischen Verbindungen werden nasschemisch durch ein starkes Oxidationsmittel (Natriumperoxodisulfat) bei gleichzeitiger UV-Bestrahlung oxidiert. Die Menge des bei der Oxidation entstehenden Kohlendioxids (CO₂) wird mit einem Detektor (NDIR-Detektor) bestimmt.

a) Messabschnitt 1

Bei ausgeschalteter UV-Lampe wird die Probe in einem Reaktor mit Phosphorsäure auf pH<2 angesäuert und dadurch in der Probe enthaltenes Carbonat und Hydrogencarbonat in CO₂ überführt. Das CO₂ und andere flüchtige Nebenprodukte werden mit einem Trägergas aus dem Reaktor ausgeblasen und in die Messzelle des NDIR-Detektors überführt.

b) Messabschnitt 2

Ein bestimmtes Volumen Natriumperoxodisulfatlösung wird dem Reaktionsgemisch zugefügt. Gleichzeitig werden Reaktorheizung und UV-Lampe eingeschaltet. Unter diesen Bedingungen werden die in der Probe gelösten organischen Verbindungen zu CO₂ oxidiert. Das CO₂ wird mit dem Trägergas aus der Probe ausgetrieben und in die Messzelle des NDIR-Detektors überführt. Dort wird die IR-Absorption des CO₂ gemessen. Durch Integration der Messwerte kann man die Gesamtmenge des entstandenen CO₂ bestimmen, aus welcher sich der NPOC errechnen lässt. Das Resultat wird in mg/l C angezeigt.

6. Geräte

TOC Analysator, liquiTOC®, Heraeus
Ultraschallbad, 3210, Branson
Magnetrührer, IKAMAG® REO, Janke & Kunkel GmbH & Co KG
Analysenwaage, R160P, Sartorius
Wasseraufbereitungsgerät, Milli-Q UF®, Millipore
Kolbenhubpipetten fix 500 µl und 1 ml, Fortuna
Kolbenhubpipetten fix 50 µl und 100 µl, La Fontaine
Kolbenhubpipette einstellbar 1000 µl, Fortuna
Pipettenspitzen 100 µl („gelb“) und 1000 µl („blau“), Eppendorf
Vollpipette aus Glas, 10 ml
Graduierte Röhrchen aus Kunststoff (PP) mit Schraubverschluss 15 ml und 50 ml, Sarstedt
Probenröhrchen aus Kunststoff (PS) mit Stopfen 10 ml, Sarstedt
Spritzflaschen aus Kunststoff (LDPE) 500 ml
Messkolben aus Glas 100 ml, 250 ml, 500 ml und 1000 ml
Messzylinder aus Glas 1000 ml
Becherglas 1000 ml
Reagenzgläser 30 ml
Fusselfreie Zellstoff-Tücher, Roth
Membranfilter 0,45 µm, Minisart®, Sartorius

7. Reagenzien

Sauerstoff, Qualität 5.0, AGA

Milli-Q-Wasser, 17,5-18,2 MΩcm aus dem Wasseraufbereitungsgerät

Salzsäure z. A. 36-38%, Baker 6081 (S004)

8:100 (8%) Salzsäure: Die 500-ml-Spritzflasche wird mit Milli-Q-Wasser bis zur Marke gefüllt. Mit dem dafür vorgesehenen 50-ml-Röhrchen werden 40 ml HCl abgemessen und zugegeben. Die Spritzflasche wird verschlossen und vorsichtig geschüttelt.

ortho-Phosphorsäure z. A. 85%, Merck 1.00573 (P004)

Phosphorsäure-Lösung: In den dafür vorgesehenen 1-l-Messkolben werden etwa 500 ml Milli-Q-Wasser und 118 ml H₃PO₄ gegeben. Der Kolben wird bis zur Marke mit Milli-Q-Wasser aufgefüllt, gut verschlossen und 60 s lang kräftig geschüttelt. Die Lösung ist bei 4°C im Dunkeln 6 Monate haltbar.

Natriumperoxodisulfat z. A., Merck 1.06609 (N021)

Natriumperoxodisulfat-Lösung: Auf dem Magnetrührer werden in einem Becherglas 178,5 g Natriumperoxodisulfat in etwa 400 ml Milli-Q-Wasser vollständig gelöst. Die Lösung wird in den dafür vorgesehenen 500-ml-Messkolben überführt. Der Kolben wird bis zur Marke mit Milli-Q-Wasser aufgefüllt und 30 s lang geschüttelt. Diese Lösung muss mindestens 3 Tage vor der Messung hergestellt werden. Sie ist bei 4°C im Dunkeln zwei Wochen haltbar.

Kaliumhydrogenphthalat z. A. Ursubstanz (KHP), Merck 1.04876 (K020)

Glycin z. A., Merck 1.042001 (G004)

Herstellung der Standardlösungen

Die im Folgenden beschriebenen Lösungen werden prinzipiell immer in den selben Messkolben angesetzt. Die Lösungen verbleiben in den Kolben, wodurch diese für die entsprechenden Konzentrationen konditioniert werden. Wenn die Verdünnungen neu bereitet werden, so werden die Kolben unmittelbar vorher entleert, ein Mal mit Salzsäure (8%) und zuletzt drei Mal mit Milli-Q-Wasser gespült. Für die nachfolgenden Wägungen müssen die Kolben auf der Außenseite trocken sein, evtl. muss man sie mit den fusselfreien Tüchern abwischen. Alle Pipettierungen werden durch Einwägen kontrolliert. Die gemessenen Wägewerte werden im Laborjournal notiert. Bei neuen Pipettenspitzen wird immer die erste Pipettierung verworfen.

a) Glycin-Stammlösung 1000 mg/l C: In den 1000-ml-Messkolben werden etwa 500 ml Milli-Q-Wasser gegeben und darin 3,130±0,003 g Glycin gelöst. Danach werden 2 ml Phosphorsäure 85% zupipettiert. Der Kolben wird bis zur Marke mit Milli-Q-Wasser aufgefüllt und 60 s lang kräftig geschüttelt. Die Lösung ist bei 4°C im Dunkeln 6 Monate haltbar.

b) Glycin-Kontrollstandardlösung 1,00 mg/l C: Ein Probenröhrchen wird mit der Glycin-Stammlösung gefüllt. Aus dem Röhrchen werden 100 µl in den 100-ml-Messkolben pipettiert. Der Kolben wird bis zur Marke mit Milli-Q-Wasser aufgefüllt und 30 s lang geschüttelt.

c) KHP-Standardlösung 1000 mg/l C: In den 1000-ml-Messkolben werden etwa 500 ml Milli-Q-Wasser gegeben und darin $2,125 \pm 0,002$ g Kaliumhydrogenphthalat gelöst. Der Kolben wird zur Beschleunigung des Lösevorgangs für 20 min in das Ultraschallbad gestellt. Danach werden 2 ml Phosphorsäure 85% zupipettiert. Der Kolben wird bis zur Marke mit Milli-Q-Wasser aufgefüllt und 60 s lang kräftig geschüttelt. Die Lösung ist bei 4°C im Dunkeln 6 Monate haltbar.

d) Herstellung der Standards zur Kalibrierung: Ein Probenröhrchen wird mit der KHP-Standardlösung aufgefüllt. Aus dem Röhrchen wird wie in folgender Tabelle zusammengestellt in die entsprechenden Messkolben pipettiert:

Stammlösung pipettiert	50 µl	50 µl	100 µl	200 µl	500 µl	750 µl
in Messkolben	250 ml	100 ml				
C im Kalibrierstandard (mg/l)	0,20	0,50	1,00	2,00	5,00	7,50

Die Messkolben werden mit Milli-Q-Wasser bis zur Marke aufgefüllt und 30 s lang kräftig geschüttelt. Als Blindwert wird Milli-Q-Wasser verwendet. Die Kalibrierstandards und der Kontrollstandard werden unmittelbar vor der Analyse hergestellt.

8. Durchführung

Alle verwendeten Glasgeräte werden ein Mal mit Salzsäure (8%) und zuletzt drei Mal mit Milli-Q-Wasser gespült. Die Reagenzflaschen des Analysators werden mit den Reagenzien bis ca. 4 cm unter den Deckelrand gefüllt und fest zugeschraubt. Das Vorratsgefäß wird zur Hälfte mit Milli-Q-Wasser gefüllt. Das Ventil an der Sauerstoffflasche wird geöffnet und ein Vordruck von 3 bar eingestellt. Der Druck des Reagenzienstroms muss 8,0 psi (0,5 bar) und der Druck des Trägergasstroms 12 psi (0,8 bar) betragen. Danach werden der Probengeber und der Analysator eingeschaltet und das Programm gestartet. Die Vorratsspirale und der Ansaugschlauch für die Proben werden vollständig entlüftet.

Proben, die suspendierte Teilchen enthalten, werden durch ein Membranfilter mit 0,45 µm Porenweite filtriert. Das Filter wird vor der Filtration mit 200 ml Milli-Q-Wasser und etwa 10 ml der Wasserprobe gewaschen. Falls der DOC in einer Probe 7,5 mg/l übersteigt, muss mit Milli-Q-Wasser verdünnt werden. Dabei muss eine Konzentration in der Mitte des Kalibrierbereichs angestrebt werden.

Die Probeliste wird in den Messplan eingegeben. Beim Probenvolumen werden immer 10 ml eingetragen. Die Blindproben erhalten die Bezeichnung „BLINDWERT1“, alle Kalibrierstandards die Bezeichnung „STANDARD1“. Bei der letzten Probe im Messplan muss die Endmarke gesetzt werden. Je 20 ml Probe bzw. Standard werden in zwei Reagenzgläser gegeben und in die vorgesehenen Positionen im Karussell des Probengebers gestellt (Doppelbestimmung). Danach wird der Analysator gestartet. Wenn eine Messung beendet ist, werden die Resultate in einer temporären Datei abgespeichert und ausgedruckt (11.2, Kap. 4.2.6.1.1). Nach der letzten Messung muss die temporäre Datei unbedingt abgespeichert werden. Das System wird gespült. Das Ventil an der Sauerstoffflasche und die Vordruckventile werden geschlossen und der Probengeber und der Analysator abgeschaltet. Das Abfallgefäß wird entleert und mit Wasser gespült.

Kalibrierung

a) Reagenzien-Blindwert

Der Reagenzien-Blindwert ist auf organische Spurenverunreinigungen der Reagenzien zurückzuführen. Im entsprechenden Menüpunkt werden dazu 5 Messungen im IR-Bereich 1 vorgenommen.

b) Wasserblindwert

Die Messung des Wasserblindwerts dient nur zur Kontrolle. Eine Wasserblindwert-Korrektur wird nicht durchgeführt, da der DOC des Milli-Q-Wasser (garantiert <0,05 mg/l) unterhalb des mit dem Gerät messbaren Bereichs liegt.

c) Mehrpunktkalibrierung

Anzahl der Standards	6
Konzentrationen (mg/l)	0,20; 0,50; 1,00; 2,00; 5,00; 7,50
Kalibrierfunktion	linear
Achsenabschnitt (Vs)	5 (Richtwert)
Steigung (Vs/(mg/l))	40 (Richtwert)

Nachdem die Messung der Kalibrierstandards beendet ist, wird die Berechnung der Koeffizienten durchgeführt (11.2, Kap. 4.2.8. und 7.2.). Dazu wird der entsprechende Menüpunkt angewählt. Wenn im Messplan in der Position nach dem letzten Kalibrierstandard die Prozesssyntax CC angegeben war, wird die Berechnung automatisch durchgeführt. Nach der Kalibrierung muss der Korrelationskoeffizient über 0,9990 liegen. Nach der Kalibrierung, alle 8 Proben und am Ende wird der Glycin-Kontrollstandard mit 1,00 mg/l C wiederholt gemessen. Die Wiederfindung muss zwischen 95% und 105% liegen. Der Blindwert wird durch Messung von Milli-Q-Wasser vor der Kalibrierung und am Ende überprüft. Der angezeigte Wert muss kleiner als 0,05 mg/l bzw. nicht mehr als 2 Vs über dem Reagenzien-Blindwert sein. Vor den Messungen der Proben wird die Richtigkeit der Kalibrierung noch durch Messung eines Referenzmaterials überprüft. Der gemessene Wert darf nicht mehr als 10% vom Sollwert abweichen.

9. QS- Maßnahmen und -Ziele

- (Wasserblindwert)-(Reagenzien-Blindwert) < 2 Vs
- Korrelationskoeffizient > 0,999
- Doppelbestimmung: Abfüllung jeder Probe in zwei Reagenzgläser für den Probengeber, größtmöglicher relativer Abstand im Messplan.
- Wiederholte Messung eines Kontrollstandards nach der Kalibrierung und am Ende, wobei die Wiederfindung immer zwischen 95% und 105% liegen muss.
- Überprüfung der Richtigkeit mittels eines Referenzmaterials, Abweichung max. 10%

10. Sicherheitshinweise

Beim Betrieb der UV-Lampe entsteht Ozon. Die Abzugshaube muss sich über dem Gerät befinden und eingeschaltet sein. Die Reagenzienflaschen stehen während des Betriebes unter Druck, daher müssen sie vorsichtig (Schutzbrille!) geöffnet werden. Die Flaschen dürfen nur bis etwa 4 cm unter den Deckelrand befüllt werden. Vor dem Wechsel der Gasflasche sind die Reagenzienflaschen zu öffnen, da sonst Reagenzienlösung in die Gasregeleinheit gedrückt werden kann.

11. Literatur

- 11.1 DIN EN 1484, „Anleitungen zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs(TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (TOC)“, DEV H3, Aug. 1997
- 11.2 Gerätehandbuch liquiTOC, elementar Analysensysteme, BRD, April 1993
- 11.3 Bundesgesetzblatt für die Republik Österreich, 338. Verordnung: Wassergüte-Erhebungsverordnung - WGEV, S.1631-1660, 27. Juni 1991
- 11.4 Bundesgesetzblatt für die Republik Österreich, 502. Verordnung: Grundwasserschwellenwertverordnung - GSwV, S. 2147-2152, 17. Sept. 1991)

12. Ergänzende Angaben

Nummer der Arbeitsanweisung: A18.1
Dokumentendatei: DOC.DOC
Datum der Erstellung: 14.2.1997
Datum der letzten Änderung: 1.4.1998 Alle früheren Versionen verlieren somit ihre Gültigkeit
Eingesetztes Referenzmaterial: Hauseigene Kontrollprobe, nicht älter als 3 Monate
Angabe des Ergebnisses: Arithmetisches Mittel der beiden Werte der Doppelbestimmung nach Überprüfung auf Plausibilität. Rundung auf die erste nicht signifikante Stelle
Zugrundeliegende Norm: siehe 11.1

Das hier beschriebene Verfahren entspricht im analytischen Prinzip der zitierten Norm. In der Durchführung kann es sich wesentlich unterscheiden. Im Hinblick auf die Vorgaben der WGEV ist das hier beschriebene Verfahren der Norm gleichwertig oder überlegen.

Bestimmung von Blei und Cadmium in Wasser mittels ET-AAS

1. Anwendungsbereich

Sequenzielle Bestimmung der Konzentrationen von in Wasser gelöstem Blei und Cadmium.

2. Störungen

Kontamination aus Staub und Verschleppung über die verwendeten Geräte. Die Packung mit den Probengefäßen muss immer sorgfältig verschlossen werden.

3. Verfahrenskenndaten

Aus Nachvalidierung vom 4.1.97 ermittelt

	Blei	Cadmium
Nachweisgrenze:	0,0002 mg/l	0,00002 mg/l
Erfassungsgrenze:	0,0003 mg/l	0,00003 mg/l
Bestimmungsgrenze:	0,0006 mg/l	0,00006 mg/l
Rel. Verfahrensstandardabweichung:	1,0%	1,8%
Mindestbestimmungsgrenze (lt. BGBI. Nr. 338/1991):	0,001 mg/l	0,0002 mg/l

4. Grundlagen des Verfahrens

Eine kleines Volumen der Probe (20 µl) wird zusammen mit einem Matrix-Modifier in ein Grafitrohr eingebracht. In ihm wird die Probe thermisch getrocknet, pyrolysiert und schließlich atomisiert. Die freien Atome des Analyts absorbieren die für das Element charakteristische Strahlung. Die Messung der Extinktion wird bei einer ausgewählten Wellenlänge durchgeführt. Siehe dazu 10.3.

5. Geräte

Atomabsorptionsspektrometer, 4100 ZL, Perkin Elmer
 Probengeber AS 71, Perkin Elmer
 EDL-Power Supply System 2, Perkin Elmer
 Elektrodenlose Lampe (EDL) für Blei N305-0657, Perkin Elmer
 Elektrodenlose Lampe (EDL) für Cadmium N305-0615, Perkin Elmer
 Wasseraufbereitungsgerät, Milli-Q UF[®], Millipore
 Kolbenhubpipetten fix 500 µl und 1000 µl, Fortuna
 Kolbenhubpipetten fix 50 µl, 100 µl und 500 µl, La Fontaine
 Pipettenspitzen 100 µl („gelb“) und 1000 µl („blau“), Eppendorf
 5 Messkolben aus Kunststoff (PMP) 50 ml
 Messkolben aus Glas 100 ml und 2000 ml
 Probengefäße aus Kunststoff (PS) 1,5 ml („Cups“) für den Probengeber
 2 Spritzflaschen aus Kunststoff (LDPE) 500 ml
 Graduierte Röhrchen aus Kunststoff (PP) mit Schraubverschluss 15 ml und 50 ml, Sarstedt
 Probenröhrchen aus Kunststoff (PS) mit Stopfen 10 ml, Sarstedt
 125-ml-Fläschchen aus Kunststoff (HDPE), Nalge
 Fusselfreie Zellstoff-Tücher, Roth

6. Reagenzien

Milli-Q-Wasser (17-18,2 MΩcm) aus dem Milli-Q-Wasseraufbereitungsgerät

Salpetersäure Suprapur[®] 65%, Merck 1.00441.1000 (S018)

1:100 (1%) HNO₃: Die 500-ml-Spritzflasche wird mit Milli-Q-Wasser bis zur Marke gefüllt. Mit dem 50-ml-Röhrchen werden 5 ml HNO₃ 65% s.p. abgemessen und zugegeben. Die Spritzflasche wird verschlossen und vorsichtig geschüttelt. Die 1:100 HNO₃ kann auch in dem 2000-ml-Glaskolben hergestellt werden und in die Spritzflasche umgefüllt werden. Sämtliche dafür benötigten Geräte werden immer zum gleichen Zweck verwendet.

Ammoniumdihydrogenphosphat Suprapur®, Merck 1.01440 (A014)

Magnesiumnitrat-Hexahydrat Suprapur®, Merck 1.05855 (M022)

Modifier: 0,5g NH₄H₂PO₄ und 0,025g Mg(NO₃)₂·6H₂O werden in 100 ml 1:100 HNO₃ s.p. gelöst. Diese Lösung wird direkt in dem dafür vorgesehenen 125-ml-Flaschen hergestellt.

Argon, Qualität 5.0, AGA

Blei-Standardlösung: 1000 mg/l Pb in 0,5 mol/l HNO₃, Merck 1.19776 (B020)

Cadmium-Standardlösung: 1000 mg/l Cd in 0,5 mol/l HNO₃, Merck 1.19777 (C025)

Herstellung der Standardlösungen

Die im Folgenden beschriebenen Lösungen werden prinzipiell immer in den selben Messkolben angesetzt. Die Lösungen verbleiben in den Kolben, wodurch diese optimal für die entsprechenden Konzentrationen konditioniert werden. Wenn die Verdünnungen neu bereitet werden, so werden die Kolben unmittelbar vorher entleert, drei Mal mit Milli-Q-Wasser und zuletzt ein Mal mit 1:100 HNO₃ gespült. Für die nachfolgenden Wägungen müssen die Kolben auf der Außenseite trocken sein, evtl. muss man sie mit den fusselfreien Tüchern abwischen. Alle Pipettierungen werden durch Einwägen kontrolliert. Die gemessenen Wägewerte werden im Laborjournal notiert. Bei neuen Pipettenspitzen wird immer die erste Pipettierung verworfen.

a) Herstellung eines Pb/Cd Mischstandards (Stammlösung): Etwa 5 ml der 1 g/l-Standardlösungen (Merck) werden in Probenröhrchen abgefüllt. Aus diesen Röhrchen wird pipettiert. In den 100-ml-Messkolben werden nacheinander 50 µl Cd-Standard und 500 µl Pb-Standard pipettiert. Der Kolben wird mit 1:100 HNO₃ s.p. aufgefüllt und 60 s lang kräftig geschüttelt. Diese Stammlösung enthält 5 mg/l Pb und 0,5 mg/l Cd. Sie wird alle 3 Monate neu hergestellt.

b) Herstellung der Standards zur Kalibrierung: Aus dem Kolben mit der Stammlösung werden ca. 5 ml in ein Probenröhrchen abgefüllt, wobei dieses zwei Mal vorgespült wird. Aus diesem Röhrchen wird wie in folgender Tabelle zusammengestellt in die entsprechenden 50-ml-Messkolben pipettiert:

Stammlösung pipettiert:	50 µl	100 µl	200 µl (2x100 µl)	300 µl (3x 100 µl)	500 µl
Pb im Kalibrierstandard (µg/l)	5,0	10,0	20,0	30,0	50,0
Cd im Kalibrierstandard (µg/l)	0,50	1,00	2,00	3,00	5,00

Die Messkolben werden mit 1:100 HNO₃ aufgefüllt und 30 s kräftig geschüttelt. Als Standard für den Blindwert wird 1:100 HNO₃ verwendet. Diese Kalibrierstandards werden längstens einen Tag vor der Messung hergestellt.

7. Durchführung

Das Messinstrument und die elektrodenlosen Lampen werden mindestens eine Stunde vor der Kalibrierung eingeschaltet. Die Kalibrierstandards werden wie oben beschrieben hergestellt. Ein geeignetes Grafitrohr wird eingesetzt. Nach der Aufwärmzeit erfolgt eine genaue Justierung der Lampe und der Pipette des Probengebers. Wenn notwendig wird der Spülflüssigkeitsbehälter mit 1:100 HNO₃ nachgefüllt.

Um Kontamination durch Staub aus der Luft und Probenverwechslungen vorzubeugen, werden alle Proben, die Standards und der Modifier direkt neben dem Messinstrument in die Probengefäße abgefüllt. Die Probengefäße werden wenn möglich zwei Mal mit der abzufüllenden Lösung gespült. Sie werden unverzüglich in die vorgesehenen Positionen am Probenkarussell gestellt. Zweckmäßigerweise wird die Identifizierungsliste („Id/Weight File“) schon vorher erstellt. Falls die Konzentrationen in einer Probe 50 µg/l Pb oder 5 µg/l Cd übersteigen, muss für die entsprechende Bestimmung verdünnt werden. Dabei muss eine Konzentration in der Mitte des Kalibrierbereichs angestrebt werden. Verdünnungen bis höchstens 1:11 werden vorzugsweise in den Probengefäßen („Cups“) durchgeführt. Dabei werden die Probe und 1:100 HNO₃ mit den Fixpipetten in ein Probengefäß pipettiert. Das Endvolumen soll zwischen 500 µl und 1500 µl betragen. Die verdünnte Probe wird durch mehrmaliges vorsichtiges Betätigen der Pipette gut durchmischt. Stärkere Verdünnungen werden in geeigneten Messkolben vorgenommen. Die 50-µl-Pipette soll für diesen Zweck nicht verwendet werden. Zur Verdünnung wird prinzipiell 1:100 HNO₃ verwendet. Alle Pipettierungen werden durch Einwägen kontrolliert. Die gemessenen Wägewerte werden im Laborjournal notiert.

Kalibrierung

	Blei	Cadmium
Lösungsmittel:	1:100 HNO ₃	1:100 HNO ₃
Anzahl Standards:	6	6
Konzentrationen (µg/l):	0; 5; 10; 20; 30; 50	0; 0,5; 1; 2; 3; 5
Kalibrierfunktion:	nicht linear (2. Grad)	nicht linear (2. Grad)
Charakteristische Masse:	30 pg/0,0044 As	1,3 pg/0,0044 As

Mit der Kalibrierung wird erst begonnen, sobald die Messung der Blindprobe (1:100 HNO₃) einen Wert unter 0,004 As ergibt. Während der Kalibrierung wird die charakteristische Masse überprüft. Wenn sie mehr als 30% über dem Vergleichswert liegt, ist in der Regel das Grafitrohr nicht mehr geeignet und muss gewechselt werden. Nach der Kalibrierung muss der Korrelationskoeffizient über 0,9998 liegen. Nach der Kalibrierung, alle 7 Proben und am Ende der Messserie wird ein Standard aus der Kalibrierung wiederholt. Der gemessene Wert muss innerhalb 95% und 105% liegen. Trifft eine der letztgenannten Bedingungen nicht zu, so ist die Kalibrierung zu wiederholen. Gegebenenfalls ist das Grafitrohr zu wechseln. Vor den Messungen der Proben wird die Richtigkeit der Kalibrierung noch durch Messung eines Referenzmaterials überprüft. Der gemessene Wert darf nicht mehr als 10% vom Sollwert abweichen.

Pb und Cd werden nacheinander gemessen, wobei beim zweiten Messdurchgang die Probengefäße nicht mehr neu befüllt werden müssen. Damit der Fehler durch die Verdunstung der Proben klein bleibt, dürfen zwischen Abfüllung und Messung nicht mehr als 20 Stunden vergehen. Es ist darauf zu achten, dass der Boden unter dem Probenkarussell ausreichend mit Wasser bedeckt ist und der Deckel richtig aufgesetzt ist. Der Spalt unter dem Deckel kann für länger andauernde Messungen mit Parafilm abgedichtet werden

Instrumentelle Bedingungen

	Blei	Cadmium
Method:	PB_97.GEL	CD_97.GEL
Instrument	4100 ZL	4100 ZL
Lamp:	EDL	EDL
Lamp Current:	400 mA	230 mA
Technique:	HGA	HGA
Wavelength:	283,3 nm Peak	228,8 nm Peak
Slit:	0,70 nm Low	0,70 nm Low
Signal Type:	Zeeman AA	Zeeman AA
Signal Measurement:	Peak Area	Peak Area
Read Time:	3,0 s	4,0 s
Read Delay:	0,0 s	0,0 s
BOC Time:	3,0 s	4,0 s
Sample Replicates:	2	2
Standard Replicates	2	2

Step	Temp. Pb	Temp. Cd	Ramp	Hold	Gas Flow	Read	Gas Type
1	110	110	1	30	250		Norm
2	130	130	10	30	250		Norm
3	800	700	10	20	250		Norm
4	1500	1400	0	5	0	*	Norm
5	2400	2400	1	2	250		Norm

Standard Volume:	20 µl
Sample Volume:	20 µl
Modifier Volume:	10 µl
Injection Temp:	20 °C
Pipette Speed:	100%
Extraction System:	Off

Sequence:

1. Pipet modifier 1 + sample/std
2. Run HGA steps 1 to End

Checks:

Pb: If %RSD>3,0 and Concentration>4,9 then Retry 1 times
 Cd: If %RSD>3,0 and Concentration>0,99 then Retry 1 times
 Check %RSD on: Samples + Standards

QC:

Standard 2 Conc. Limits:
 Pb: Lower 9,5; Upper 10,5
 Cd: Lower 0,95; Upper 1,05
 After Calibration, Periodic Check (Every 7), At End

8. Systemeignungstests

Justierung der Lampe
 Lampenenergie: Pb 66; Cd 57 (Richtwerte)
 Justierung der Pipette des Probengebers
 Optische Kontrolle der Pipettierung

9. QS-Maßnahmen und -ziele

- Blindwertsignal <0,004 As
- Charakteristische Konzentration: $\pm 30\%$
- Korrelationskoeffizient >0,9998
- Doppelbestimmung: Abfüllung jeder Probe in zwei Probengefäße für zwei Positionen im Probengeber mit größtmöglichem relativen Abstand.
- rel. Standardabweichung bei den Doppelmessungen <3%
- Wiederholung eines Kalibrierstandards nach der Kalibrierung, alle 7 Proben und am Ende, wobei die Wiederfindung immer zwischen 95% und 105% liegen muss.
- Überprüfung der Richtigkeit mittels eines Referenzmaterials, Abweichung max. 10%

10. Literatur

- 10.1 DIN 38406-Teil 6, „Kationen (Gruppe E), Bestimmung von Blei“, DEV E6, Mai 1981
 10.2 DIN EN ISO 5961, „Bestimmung von Cadmium durch Atomabsorptionsspektroskopie“, DEV E19, Mai 1995
 10.3 Welz B., „Atomabsorptionsspektrometrie“, 3. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, 1983
 10.4 Gerätehandbuch 4100 ZL, Ausgabe 1.1, Überlingen (BRD), Jan. 1992
 10.5 Bundesgesetzblatt für die Republik Österreich, 338. Verordnung: Wassergüte-Erhebungsverordnung - WGEV, S.1631-1660, 27. Juni 1991
 10.6 Bundesgesetzblatt für die Republik Österreich, 502. Verordnung: Grundwasserswellenwertverordnung - GSwV, S. 2147-2152, 17. Sept. 1991)

11. Ergänzende Angaben

Nummer der Arbeitsanweisung: A19-20.1
 Dokumentendatei: PBCD.DOC
 Datum der Erstellung: 8.1.1996
 Datum der letzten Änderung: 1.4.1998 Alle früheren Versionen verlieren somit ihre Gültigkeit
 Eingesetztes Referenzmaterial: CRM „Nist 1643d“, NIST
 Angabe des Ergebnisses: Arithmetisches Mittel der beiden Werte der Doppelbestimmung nach Überprüfung auf Plausibilität. Rundung auf die erste nicht signifikante Stelle
 Zugrundeliegende Normen: siehe 10.1, 10.2

Das hier beschriebene Verfahren entspricht im analytischen Prinzip den zitierten Normen. In der Durchführung kann es sich wesentlich unterscheiden. Im Hinblick auf die Vorgaben der WGEV ist das hier beschriebene Verfahren den Normen gleichwertig oder überlegen.

Bestimmung von Eisen, Aluminium, Chrom und Mangan in Wasser mittels ET-AAS

1. Anwendungsbereich

Sequenzielle Bestimmung der Konzentrationen von in Wasser gelöstem Eisen, Aluminium, Chrom und Mangan.

2. Störungen

Kontamination aus Staub und Verschleppung über die verwendeten Geräte. Besonders länger in der geöffneten Packung gelagerte Probengefäße können mit Eisenspuren aus dem Staub kontaminiert sein. Es empfiehlt sich, für die Eisenbestimmung Probengefäße aus einer möglichst frisch angebrochenen Verpackungen zu verwenden. Die Packung muss immer sorgfältig verschlossen werden.

3. Verfahrenskenndaten

Aus Nachvalidierung vom 4.1.97 ermittelt

	Eisen	Aluminium	Chrom	Mangan
Nachweisgrenze:	0,0004 mg/l	0,001 mg/l	0,0003 mg/l	0,0003 mg/l
Erfassungsgrenze:	0,0008 mg/l	0,003 mg/l	0,0007 mg/l	0,0006 mg/l
Bestimmungsgrenze:	0,0015 mg/l	0,004 mg/l	0,0012 mg/l	0,0011 mg/l
Rel. Verfahrensstandardabweichung:	3,2%	7,2%	3,1%	2,1%
Mindestbestimmungsgrenze (lt. BGBl. Nr. 338/1991):	0,02 mg/l	0,01 mg/l	0,001 mg/l	0,02 mg/l

4. Grundlagen des Verfahrens

Ein kleines Volumen der Probe (20 µl) wird zusammen mit einem Matrix-Modifier in ein Grafitrohr eingebracht. In ihm wird die Probe thermisch getrocknet, pyrolysiert und schließlich atomisiert. Die freien Atome des Analyts absorbieren die für das Element charakteristische Strahlung. Die Messung der Extinktion wird bei einer ausgewählten Wellenlänge durchgeführt. Siehe dazu 10.3.

5. Geräte

Atomabsorptionsspektrometer, 4100 ZL, Perkin Elmer
 Probengeber AS 71, Perkin Elmer
 Hohlkathodenlampe für Eisen, N060-1298, Perkin Elmer
 Hohlkathodenlampe für Aluminium, N060-1290, Perkin Elmer
 Hohlkathodenlampe für Mangan, N060-1294, Perkin Elmer
 Hohlkathodenlampe für Chrom, N060-1297, Perkin Elmer
 Analysenwaage, R160P, Sartorius
 Wasseraufbereitungsgerät, Milli-Q UF[®], Millipore
 Kolbenhubpipetten fix 500 µl und 1000 µl, Fortuna
 Kolbenhubpipetten fix 50 µl, 100 µl und 500 µl, La Fontaine
 Pipettenspitzen 100 µl („gelb“) und 1000 µl („blau“), Eppendorf
 5 Messkolben aus Kunststoff (PMP) 50 ml
 Messkolben aus Glas 100 ml und 2000 ml
 Probengefäße aus Kunststoff (PS) 1,5 ml („Cups“) für den Probengeber
 2 Spritzflaschen aus Kunststoff (LDPE) 500 ml
 Graduierte Röhrchen aus Kunststoff (PP) mit Schraubverschluss 15 ml und 50 ml, Sarstedt
 Probenröhrchen aus Kunststoff (PS) mit Stopfen 10 ml, Sarstedt
 125-ml-Fläschchen aus Kunststoff (HDPE), Nalge
 Fusselfreie Zellstoff-Tücher, Roth

6. Reagenzien

Milli-Q-Wasser (17-18,2 MΩcm) aus dem Wasseraufbereitungsgerät

Salpetersäure Suprapur® 65%, Merck 1.00441 (S018)

1:100 (1%) HNO₃: Die 500-ml-Spritzflasche wird mit Milli-Q-Wasser bis zur Marke gefüllt. Mit dem 50-ml-Röhrchen werden 5 ml HNO₃ 65% s.p. abgemessen und zugegeben. Die Spritzflasche wird verschlossen und vorsichtig geschüttelt. Die 1:100 HNO₃ kann auch in dem 2000 ml Glaskolben hergestellt werden und in die Spritzflasche umgefüllt werden. Sämtliche dafür benötigten Geräte werden immer zum gleichen Zweck verwendet.

Magnesiumnitrat-Hexahydrat Suprapur®, Merck 1.05855 (M022)

Modifier: 0,15g Mg(NO₃)₂·6H₂O werden in 100 ml 1:100 HNO₃ s.p. gelöst. Diese Lösung wird direkt in dem dafür vorgesehenen 125-ml-Flaschen hergestellt.

Argon, Qualität 5.0, AGA

Eisen-Standardlösung: 1000 mg/l Fe in 0,5 mol/l HNO₃, Merck 1.19781 (E012)

Aluminium-Standardlösung: 1000 mg/l Al in 0,5 mol/l HNO₃, Merck 1.19770 (A042)

Chrom-Standardlösung: 1000 mg/l Cr in 0,5 mol/l HNO₃, Merck 1.19779 (C024)

Mangan-Standardlösung: 1000 mg/l Fe in 0,5 mol/l HNO₃, Merck 1.19789 (M025)

Herstellung der Standardlösungen

Die im Folgenden beschriebenen Lösungen werden prinzipiell immer in den selben Messkolben angesetzt. Die Lösungen verbleiben in den Kolben, wodurch diese für die entsprechenden Konzentrationen konditioniert werden. Wenn die Verdünnungen neu bereitet werden, so werden die Kolben unmittelbar vorher entleert, drei Mal mit Milli-Q-Wasser und zuletzt ein Mal mit 1:100 HNO₃ gespült. Für die nachfolgenden Wägungen müssen die Kolben auf der Außenseite trocken sein, evtl. muss man sie mit den fusselfreien Tüchern abwischen. Alle Pipettierungen werden durch Einwägen kontrolliert. Die gemessenen Wägewerte werden im Laborjournal notiert. Bei neuen Pipettenspitzen wird immer die erste Pipettierung verworfen.

a) Fe/Al/Cr/Mn Mischstandard 5 mg/l (Stammlösung): Etwa 5 ml der 1 g/l-Standardlösungen (Merck) werden in Probenröhrchen abgefüllt. Aus diesen Röhrchen wird pipettiert. In den 100-ml-Messkolben werden nacheinander je 500 µl der vier Standards pipettiert. Der Kolben wird mit 1:100 HNO₃ s.p. aufgefüllt und 60 s lang kräftig geschüttelt. Diese Stammlösung enthält 5 mg/l Fe, Al, Cr und Mn. Sie wird alle 3 Monate neu hergestellt.

b) Herstellung der Standards zur Kalibrierung: Aus dem Kolben mit der Stammlösung werden ca. 5 ml in ein Probenröhrchen abgefüllt, wobei dieses zwei Mal vorgespült wird. Aus dem Röhrchen wird wie in folgender Tabelle zusammengestellt in die entsprechenden 50-ml-Messkolben pipettiert:

Stammlösung pipettiert:	50 µl	100 µl	200 µl (2x100 µl)	300 µl (3x 100 µl)	500 µl
Fe, Al, Cr, Mn im Kalibrierstandard (µg/l)	5,0	10,0	20,0	30,0	50,0

Die Messkolben werden mit 1:100 HNO₃ aufgefüllt und 30 s lang kräftig geschüttelt. Als Standard für den Blindwert wird 1:100 HNO₃ verwendet. Diese Kalibrierstandards werden längstens einen Tag vor der Messung hergestellt.

7. Durchführung

Das Messinstrument und die Hohlkathodenlampe für Eisen werden mindestens eine Stunde vor der Kalibrierung eingeschaltet. Ein geeignetes Grafitrohr wird eingesetzt. Nach der Aufwärmzeit erfolgt eine genaue Justierung der Lampe und der Pipette des Probengebers. Der Monochromator wird noch einmal auf die Wellenlänge eingestellt („Repeak“). Wenn notwendig wird der Spülflüssigkeitsbehälter mit 1:100 HNO₃ nachgefüllt.

Um Kontamination durch Staub aus der Luft und Probenverwechslungen vorzubeugen, werden alle Proben, die Standards und der Modifier direkt neben dem Messinstrument in die Probengefäße abgefüllt. Die Probengefäße werden wenn möglich zwei Mal mit der Probe vorgespült. Sie werden unverzüglich in die vorgesehenen Positionen am Probenkarussell gestellt. Zweckmäßigerweise wird die Identifizierungsliste („Id/Weight File“) schon vorher erstellt. Falls die Konzentrationen von Fe, Al, Cr oder Mn in einer Probe 50 µg/l übersteigen, muss für die entsprechende Bestimmung mit 1:100 HNO₃ verdünnt werden. Dabei muss eine Konzentration in der Mitte des Kalibrierbereichs angestrebt werden. Verdünnungen bis höchstens 1:11 werden vorzugsweise in den Probengefäßen („Cups“) durchgeführt. Dabei werden die Probe und 1:100 HNO₃ mit den Fixpipetten in ein Probengefäß pipettiert. Das Endvolumen soll zwischen 500 µl und 1500 µl betragen. Die verdünnte Probe wird

durch mehrmaliges vorsichtiges Betätigen der Pipette gut durchmischt. Stärkere Verdünnungen werden in geeigneten Messkolben vorgenommen. Die 50- μ l-Pipette soll für diesen Zweck nicht verwendet werden. Alle Pipettierungen werden durch Einwägen kontrolliert. Die gemessenen Wägewerte werden im Laborjournal notiert.

Kalibrierung

	Eisen	Aluminium	Chrom	Mangan
Lösungsmittel:	1:100 HNO ₃	1:100 HNO ₃	1:100 HNO ₃	1:100 HNO ₃
Anzahl Standards:	6	6	6	6
Konzentrationen (μ g/l):	0; 5; 10; 20; 30; 50	0; 5; 10; 20; 30; 50	0; 5; 10; 20; 30; 50	0; 5; 10; 20; 30; 50
Kalibrierfunktion:	nicht lin. (2. Grad)			
Charakteristische Masse:	12 pg/0,0044 As	31 pg/0,0044 As	10 pg/0,0044 As	7 pg/0,0044 As

Die Kalibrierstandards werden wie oben beschrieben hergestellt. Mit der Kalibrierung wird erst begonnen, sobald die Messung der Blindprobe (1:100 HNO₃) einen Wert unter 0,007 As ergibt. Während der Kalibrierung wird die charakteristische Masse überprüft. Wenn sie mehr als 30% über dem Vergleichswert liegt, ist in der Regel das Grafitrohr nicht mehr geeignet und muss gewechselt werden. Nach der Kalibrierung muss der Korrelationskoeffizient über 0,9998 liegen. Nach der Kalibrierung, alle 7 Proben und am Ende wird ein Standard aus der Kalibrierung wiederholt. Der gemessene Wert muss innerhalb 95% und 105% liegen. Trifft eine der letztgenannten Bedingungen nicht zu, so ist die Kalibrierung zu wiederholen. Gegebenenfalls ist das Grafitrohr zu wechseln. Vor den Messungen der Proben wird die Richtigkeit der Kalibrierung noch durch Messung eines Referenzmaterials überprüft. Der gemessene Wert darf nicht mehr als 10% vom Sollwert abweichen.

Fe Al, Cr und Mn werden nacheinander gemessen, wobei beim zweiten Messdurchgang die Probengefäße nicht mehr neu befüllt werden müssen. Da Eisen erfahrungsgemäß am anfälligsten für Kontamination durch Staub ist, beginnt man immer mit diesem Element. Damit der Fehler durch die Verdunstung der Proben klein bleibt, dürfen zwischen Abfüllung und Messung nicht mehr als 20 Stunden vergehen. Es ist darauf zu achten, dass der Boden unter dem Probenkarussell ausreichend mit Wasser bedeckt ist und der Deckel richtig aufgesetzt ist. Der Spalt unter dem Deckel kann für länger andauernde Messungen mit Parafilm abgedichtet werden

Instrumentelle Bedingungen

	Eisen	Aluminium	Chrom	Mangan
Method:	FE_97.GEL	AL_97.GEL	CR_97.GEL	MN_97.GEL
Instrument	4100 ZL	4100 ZL	4100 ZL	4100 ZL
Lamp:	HCL	EDL	HCL	HCL
Lamp Current:	30 mA	25 mA	25 mA	20 mA
Technique:	HGA	HGA	HGA	HGA
Wavelength:	248,3 nm Peak	309,3 nm Peak	357,9 nm Peak	279,5 nm Peak
Slit:	0,20 nm Low	0,70 nm Low	0,70 nm Low	0,20 nm Low
Signal Type:	Zeeman AA	Zeeman AA	Zeeman AA	Zeeman AA
Signal Measurement:	Peak Area	Peak Area	Peak Area	Peak Area
Read Time:	5,0 s	5,0 s	5,0 s	5,0 s
Read Delay:	0,0 s	0,0 s	0,0 s	0,0 s
BOC Time:	4,0 s	4,0 s	4,0 s	4,0 s
Sample Replicates:	2	2	2	2
Standard Replicates	2	2	2	2

Step	Temp. Fe	Temp. Al	Temp. Cr	Temp. Mn	Ramp	Hold	Gas Flow	Read	Gas Type
1	110	110	110	110	1	30	250		Norm
2	130	130	130	130	10	30	250		Norm
3	1300	1200	1500	1100	10	20	250		Norm
4	2100	2300	2300	1800	0	5	0	*	Norm
5	2400	2400	2400	2400	1	2	250		Norm

Standard Volume:	20 µl
Sample Volume:	20 µl
Modifier Volume:	10 µl
Injection Temp:	20 °C
Pipette Speed:	100%
Extraction System:	Off

Sequence:

1. Pipet modifier 1 + sample/std
2. Run HGA steps 1 to End

Checks:

Fe: If %RSD>3 and Concentration>9 then Retry 1 times
 Al: If %RSD>10 and Concentration>4 then Retry 1 times
 Cr: If %RSD>3 and Concentration>4 then Retry 1 times
 Mn: If %RSD>3 and Concentration>4 then Retry 1 times
 Check %RSD on: Samples + Standards

QC:

Standard 2 Conc. Limits:
 Fe: Lower 19; Upper 21
 Al: Lower 18; Upper 22
 Cr: Lower 19; Upper 21
 Mn: Lower 19; Upper 21
 After Calibration, Periodic Check (Every 7), At End

8. Systemeignungstests

Justierung der Lampe
 Lampenenergie: Fe 48; Al 69; Cr 74; Mn 58 (Richtwerte)
 Justierung der Pipette des Probengebers
 Optische Kontrolle der Pipettierung

9. QS-Maßnahmen und -ziele

- Blindwertsignal <0,007 As
- Charakteristische Konzentration: ±30%
- Korrelationskoeffizient >0,9998
- Doppelbestimmung: Abfüllung jeder Probe in zwei Probengefäße für zwei Positionen im Probengeber mit größtmöglichem relativen Abstand.
- rel. Standardabweichung bei den Doppelmessungen <3% (bei Al < 10%)
- Wiederholung eines Kalibrierstandards nach der Kalibrierung, alle 7 Proben und am Ende, wobei die Wiederfindung immer zwischen 95% und 105% liegen muss.
- Überprüfung der Richtigkeit mittels eines zertifizierten Referenzmaterials, Abweichung max. 10%

10. Literatur

- 10.1 DIN 38406-25, „Kationen (Gruppe E), Teil 25: Bestimmung von Aluminium mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)“, DEV E25, Juni 1995
- 10.2 DIN EN 1233, „Bestimmung von Chrom“, DEV E10, August 1996
- 10.3 Welz B., „Atomabsorptionsspektrometrie“, 3. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, 1983
- 10.4 Gerätehandbuch 4100 ZL, Ausgabe 1.1, Perkin Elmer, Überlingen (BRD), Jan. 1992
- 10.5 Bundesgesetzblatt für die Republik Österreich, 338. Verordnung: Wassergüte-Erhebungsverordnung - WGEV, S.1631-1660, 27. Juni 1991
- 10.6 Bundesgesetzblatt für die Republik Österreich, 502. Verordnung: Grundwasserswellenwertverordnung - GSwV, S. 2147-2152, 17. Sept. 1991

11. Ergänzende Angaben

Nummer der Arbeitsanweisung: A21-24.1
Dokumentendatei: FEALCRMN.DOC
Datum der Erstellung: 8.1.1996
Datum der letzten Änderung: 1.4.1998 Alle früheren Versionen verlieren somit ihre Gültigkeit
Eingesetztes Referenzmaterial: CRM „Nist 1643d“, NIST
Angabe des Ergebnisses: Arithmetisches Mittel der beiden Werte der Doppelbestimmung nach
Überprüfung auf Plausibilität. Rundung auf die erste nicht signifikante
Stelle
Zugrundeliegende Normen siehe 10.1, 10.2

Das hier beschriebene Verfahren entspricht im analytischen Prinzip den zitierten Normen. In der Durchführung kann es sich wesentlich unterscheiden. Im Hinblick auf die Vorgaben der WGEV ist das hier beschriebene Verfahren den Normen gleichwertig oder überlegen.

Unterschrift und Datum:

Bestimmung von Quecksilber in Wasser mittels FIA-CV-AAS

1. Anwendungsbereich

Bestimmung der Konzentration von in Wasser gelöstem Quecksilber.

2. Störungen

Verschleppung über die verwendeten Glasgeräte. Metallionen, die von NaBH_4 zum Metall reduziert werden (insbesondere Cu und Edelmetalle) und Oxidationsmittel können die Empfindlichkeit senken oder vollständig unterdrücken. In den meisten natürlichen Wässern (Grund- Trink- und Oberflächenwässer) kann man von der Abwesenheit derartiger Stoffe ausgehen. Die Proben müssen unbedingt mit 1% HCl oder 1% HNO_3 stabilisiert sein. HCl ist für die Analyse auf Quecksilber zu bevorzugen. Bei angesäuerten künstlichen Wasserproben, welche bei 4 °C in Flaschen aus HDPE oder LDPE der Firma Nalge gelagert wurden, wurde eine stetige Abnahme der Quecksilber-Konzentration von etwa 3% pro Monat beobachtet. Sarstedt-Röhrchen eignen sich nicht zur Lagerung der Proben. Neue Gefäßmaterialien müssen unbedingt auf ihre Eignung überprüft werden.

3. Verfahrenskenndaten

Aus Nachvalidierung vom 2.1.97 ermittelt

Nachweisgrenze:	0,00008 mg/l
Erfassungsgrenze:	0,00016 mg/l
Bestimmungsgrenze:	0,00028 mg/l
Rel. Verfahrensstandardabweichung:	2,7%
Mindestbestimmungsgrenze (lt. BGBl. Nr. 338/1991):	0,0002 mg/l

4. Grundlagen des Verfahrens

Ein kleines Volumen der Probe (1 ml) wird in einen Trägerstrom injiziert. Gelöste Quecksilber-Verbindungen werden mittels NaBH_4 zum Metall reduziert. Das so entstandene Hg^0 wird durch Argon in die Gasphase überführt und in eine auf 100 °C beheizte Quarzküvette geleitet. Gasförmiges Quecksilber liegt als einatomiger Dampf vor. Die freien Quecksilberatome absorbieren die für das Element charakteristische Strahlung. Die Messung der Extinktion wird bei 253,7 nm durchgeführt. Siehe dazu 10.2.

5. Geräte

Atomabsorptionsspektrometer, 4100, Perkin Elmer
 Probengeber AS 90, Perkin Elmer
 EDL-Power Supply System 2, Perkin Elmer
 Elektrodenlose Lampe (EDL) für Quecksilber N305-0634, Perkin Elmer
 Wasseraufbereitungsgerät, Milli-Q UF[®], Millipore
 Kolbenhubpipetten fix 500 µl und 1000 µl, Fortuna
 Kolbenhubpipetten fix 50 µl, 100 µl und 500 µl, La Fontaine
 Pipettenspitzen 100 µl („gelb“) und 1000 µl („blau“), Eppendorf
 Pasteurpipette
 5 Messkolben aus Glas 50 ml
 Messkolben aus Glas 100 ml, 500 ml 1000 ml und 2000 ml
 2 Spritzflaschen aus Kunststoff (LDPE) 500 ml
 Graduierte Röhrchen aus Kunststoff (PP) mit Schraubverschluss 15 ml und 50 ml, Sarstedt
 Probenröhrchen aus Kunststoff (PS) mit Stopfen 10 ml, Sarstedt
 Fusselfreie Zellstoff-Tücher, Roth

6. Reagenzien

Milli-Q-Wasser (17-18,2 MΩcm) aus dem Milli-Q-Wasseraufbereitungsgerät

Salzsäure z. A. 36-38%, Baker 6081 (S004)

8:100 (8%) Salzsäure: Die 500-ml-Spritzflasche wird mit Milli-Q-Wasser bis zur Marke gefüllt. Mit dem dafür vorgesehenen 50-ml-Röhrchen werden 40 ml HCl abgemessen und zugegeben. Die Spritzflasche wird verschlossen und vorsichtig geschüttelt.

Salzsäure z. A. 37% max. 5 µg/l Hg, Baker 6159 (S044)

Salzsäure Suprapur® 30%, Merck 1.00318 (S003)

1:100 (1%) HCl: Die 500-ml-Spritzflasche wird mit Milli-Q-Wasser bis zur Marke gefüllt. Mit dem 50-ml-Röhrchen werden 5 ml HCl 30% s.p. abgemessen und zugegeben. Die Spritzflasche wird verschlossen und vorsichtig geschüttelt. Sämtliche dafür benötigten Geräte werden immer zum gleichen Zweck verwendet.

3:100 (3%) Salzsäure: In den 2000-ml-Messkolben wird reichlich Milli-Q-Wasser vorgelegt. Mit dem 50-ml-Röhrchen werden 40 ml HCl 37% abgemessen und zugegeben. Der Kolben wird bis zur Marke mit Milli-Q-Wasser gefüllt, verschlossen und gut geschüttelt. Sämtliche dafür benötigten Geräte werden immer zum gleichen Zweck verwendet.

Trägerflüssigkeit: 3:100 HCl, die Lösung ist mehrere Monate lagerfähig.

Natriumhydroxid z. A., Merck 1.06498 (N015)

Natriumborhydrid z. A., Merck 1.06371 (N004)

Reduktionslösung: 0,5 g NaOH werden in dem dafür vorgesehenen 1-l-Messkolben in wenig Milli-Q-Wasser gelöst. Der Kolben wird zur Hälfte mit Milli-Q-Wasser gefüllt. Danach werden 2,0 g NaBH₄ zugegeben und vollständig gelöst. Der Kolben wird bis zur Marke aufgefüllt. Die Lösung kann eine Woche lang verwendet werden. Danach muss der Kolben unbedingt entleert und mit Milli-Q-Wasser gespült werden.

Argon, Qualität 5.0, AGA

Quecksilber-Standardlösung: 1000 mg/l Hg in 0,5 mol/l HNO₃, Merck 1.19795 (Q001)

Herstellung der Standardlösungen

Die im Folgenden beschriebenen Lösungen werden prinzipiell immer in den selben Messkolben angesetzt. Die Lösungen verbleiben in den Kolben, wodurch diese optimal für die entsprechenden Konzentrationen konditioniert werden. Wenn die Verdünnungen neu bereitet werden, so werden die Kolben unmittelbar vorher entleert, drei Mal mit Milli-Q-Wasser und zuletzt ein Mal mit 1:100 HCl gespült. Für die nachfolgenden Wägungen müssen die Kolben auf der Außenseite trocken sein, evtl. muss man sie mit den fusselfreien Tüchern abwischen. Alle Pipettierungen werden durch Einwägen kontrolliert. Die gemessenen Wägewerte werden im Laborjournal notiert. Bei neuen Pipettenspitzen wird immer die erste Pipettierung verworfen.

a) Hg-Standard 0,5 mg/l (Stammlösung): Etwa 5 ml der 1 g/l-Standardlösung (Merck) werden in ein Probenröhrchen abgefüllt. Aus diesem Röhrchen werden 50 µl in den 100-ml-Messkolben pipettiert. Der Kolben wird mit 1:100 HCl s.p. aufgefüllt und 60 s lang kräftig geschüttelt. Diese Stammlösung wird am Tag der Messung hergestellt.

b) Herstellung der Standards zur Kalibrierung: Aus dem Kolben mit der Stammlösung werden ca. 5 ml in ein Sarstedt-Röhrchen abgefüllt, wobei dieses zwei Mal vorgespült wird. Aus diesem Röhrchen wird wie in folgender Tabelle zusammengestellt in die entsprechenden 50-ml-Messkolben pipettiert:

Stammlösung pipettiert:	50 µl	100 µl	200 µl (2x100 µl)	500 µl	1000 µl
Hg im Kalibrierstandard (µg/l)	0,50	1,00	2,00	5,00	10,0

Die Messkolben werden mit 1:100 HCl aufgefüllt und 30 s kräftig geschüttelt. Als Standard für den Blindwert wird 1:100 HCl verwendet. Die Kalibrierstandards werden unmittelbar vor der Bestimmung hergestellt.

7. Durchführung

Das Messinstrument und die elektrodenlose Lampe werden mindestens eine Stunde vor der Kalibrierung eingeschaltet. Die Kalibrierstandards werden wie oben beschrieben hergestellt. Die Verbindung zur Quarzküvette wird getrennt. Die Durchflüsse der Trägerflüssigkeit (9-11 ml/min) und des Reduktionsmittels (6-8 ml/min) werden überprüft, indem genau eine Minute lang Milli-Q-Wasser aus einem 50-ml-Messzylinder angesaugt wird. Die anderen Durchflüsse (Absaugung und Probenansaugung) werden so eingestellt, dass augenscheinlich die beste Pumpleistung erzielt wird. Eine Messung dieser Durchflüsse ist nicht notwendig. Der Argon-Durchfluss wird bei laufender Pumpe auf 50 ml/min eingestellt. Die Pumpschläuche werden genau überprüft. Sie müssen bei auffälligen Abnutzungsspuren, oder wenn die Durchflüsse nicht mehr erreicht werden,

gewechselt werden. Nach der Aufwärmzeit erfolgt eine genaue Justierung der Lampe und der Quarzküvette. Die Verbindung zur Quarzküvette wird wieder hergestellt. Das Gefäß in der Position 0 wird mit 1:100 HCl gefüllt. Die unmittelbar zuvor entleerten dafür vorgesehenen 50-ml-Röhrchen werden zur Hälfte mit den Standards zur Kalibrierung gefüllt.

Um Kontamination und Probenverwechslungen vorzubeugen, werden alle Proben wie oben beschrieben direkt neben dem Messinstrument abgefüllt. Die Identifizierungsliste („Id/Weight File“) wird erstellt und der Probengeber mit der notwendigen Anzahl Sarstedt-Röhrchen bestückt. In jedes Röhrchen wird mit der Pasteurpipette ein Tropfen HCl s.p. vorgelegt. Danach werden je 6 ml Probe eingefüllt, die Röhrchen verschlossen und gut geschüttelt. Falls die Konzentrationen von Hg in einer Probe 10 µg/l übersteigt, muss verdünnt werden. Dabei muss eine Konzentration in der Mitte des Kalibrierbereichs angestrebt werden. Verdünnungen werden vorzugsweise in dokumentierten mit 8:100 HCl und viel Milli-Q-Wasser gereinigten 10-ml-Messkolben durchgeführt. Zum Verdünnen wird prinzipiell 1:100 HCl verwendet. Alle Pipettierungen werden durch Einwägen kontrolliert. Die gemessenen Wägewerte werden im Laborjournal notiert.

Kalibrierung

Lösungsmittel:	1:100 HCl
Anzahl Standards:	5
Konzentrationen (µg/l):	0; 1; 2; 5; 10
Kalibrierfunktion:	linear
Charakteristische Masse:	314 pg/0,0044A

Während der Kalibrierung wird die charakteristische Masse überprüft. Wenn sie mehr als 20% über dem Vergleichswert liegt, sind alle Justierungen zu wiederholen. Nach der Kalibrierung muss der Korrelationskoeffizient über 0,9998 liegen. Nach der Kalibrierung, alle 7 Proben und am Ende wird ein Standard aus der Kalibrierung wiederholt. Der gemessene Wert muss innerhalb 92,5% und 107,5% liegen. Trifft eine der letztgenannten Bedingungen nicht zu, so ist die Kalibrierung zu wiederholen. Gegebenenfalls sind auch die Justierungen zu wiederholen. Vor den Messungen der Proben wird die Richtigkeit der Kalibrierung noch durch Messung eines Referenzmaterials überprüft. Der gemessene Wert darf nicht mehr als 15% vom Sollwert abweichen.

Instrumentelle Bedingungen

Method:	HG_97.MEL
Instrument	4100
Lamp:	EDL
Lamp Current:	180 mA
Technique:	MHS
Wavelength:	253,7 nm Peak
Slit:	0,70 nm Low
Signal Type:	AA
Signal Measurement:	Peak Height (5)
Read Time:	25,0 s
Read Delay:	0,0 s
BOC Time:	2,0 s
Sample Replicates:	2
Standard Replicates	2

Step	Time	Pump		Valve Pos.	Read	Remotes				
		#1	#2			2	3	4	5	
Prefill	15	100	120	Fill						
1	15	100	120	Fill						
2	15	0	120	Inject	On					

Sample Loop:	1000 µl
Wash Location:	0
Wash Time:	5 s
Pump Speed:	120

Checks:

If %RSD>5,0 and Concentration>5 then Retry 1 times
 Check %RSD on: Samples + Standards

QC:

Standard 2: Conc. Limits: Lower 1,85; Upper 2,15
 After Calibration, Periodic Check (Every 7), At End

8. Systemeignungstests

Justierung der Lampe
 Justierung der Quarzküvette
 Optische Überprüfung der Pumpschläuche
 Lampenenergie: 69 (Richtwert)
 Einstellung und Optimierung der Schlauchquetschpumpen
 Überprüfung der Pumpschläuche

9. QS-Maßnahmen und -ziele

- Blindwertsignal <0,002 As
- Charakteristische Konzentration: ±20%
- Korrelationskoeffizient >0,9998
- Doppelbestimmung: Abfüllung jeder Probe in zwei Probengefäße für zwei Positionen im Probengeber mit größtmöglichem relativen Abstand.
- rel. Standardabweichung bei den Doppelmessungen <5%
- Wiederholung eines Kalibrierstandards nach der Kalibrierung, alle 7 Proben und am Ende, wobei die Wiederfindung immer zwischen 92,5% und 107,5% liegen muss.
- Überprüfung der Richtigkeit mittels eines Referenzmaterials, Abweichung max. 15%

10. Literatur

- 10.1 DIN EN 1483, „Bestimmung von Quecksilber“, DEV E12, August 1997
 10.2 Welz B., „Atomabsorptionsspektrometrie“, 3. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, 1983
 10.3 Gerätehandbuch 4100, Perkin Elmer, Ausgabe 1.1, Überlingen (BRD), März 1992
 10.4 Gerätehandbücher FIAS, Perkin Elmer, Ausgabe 1.0, Überlingen (BRD), Jan. 1992/Dez. 1992/Mai 1993
 10.5 Gerätehandbuch AS 90, Perkin Elmer, Ausgabe 4.0, Überlingen (BRD), April 1994
 10.6 Bundesgesetzblatt für die Republik Österreich, 338. Verordnung: Wassergüte-Erhebungsverordnung - WGEV, S.1631-1660, 27. Juni 1991
 10.7 Bundesgesetzblatt für die Republik Österreich, 502. Verordnung: Grundwasserschwellenwertverordnung - GSswV, S. 2147-2152, 17. Sept. 1991)

11. Ergänzende Angaben

Nummer der Arbeitsanweisung: A25.1
 Dokumentendatei: HG.DOC
 Datum der Erstellung: 11.1.1996
 Datum der letzten Änderung: 1.4.1998 Alle früheren Versionen verlieren somit ihre Gültigkeit
 Eingesetztes Referenzmaterial: Hauseigene Kontrollprobe, max. 3 Monate alt
 Angabe des Ergebnisses: Arithmetisches Mittel der beiden Werte der Doppelbestimmung nach Überprüfung auf Plausibilität. Rundung auf die erste nicht signifikante Stelle
 Zugrundeliegende Normen siehe 10.1

Das hier beschriebene Verfahren entspricht im analytischen Prinzip der zitierten Norm. In der Durchführung kann es sich wesentlich unterscheiden. Im Hinblick auf die Vorgaben der WGEV ist das hier beschriebene Verfahren der Norm gleichwertig oder überlegen.

Bestimmung von Arsen in Wasser mittels FIA-HG-AAS

1. Anwendungsbereich

Summenbestimmung der Konzentration von in Wasser gelöstem As(III) und As(V).

2. Störungen

Verschleppung über die verwendeten Glasgeräte. Metallionen, die von NaBH₄ zum Metall reduziert werden (insbesondere Cu und Edelmetalle) und Oxidationsmittel können die Empfindlichkeit senken oder vollständig unterdrücken. In den meisten natürlichen Wässern (Grund- Trink- und Oberflächenwässer) kann man von der Abwesenheit derartiger Stoffe ausgehen.

3. Verfahrenskenndaten

Aus Nachvalidierung vom 25.9.1997 ermittelt

Nachweisgrenze (bezogen auf Analysenprobe):	0,00004 (0,00014) mg/l
Erfassungsgrenze (bezogen auf Analysenprobe):	0,00009 (0,00028) mg/l
Bestimmungsgrenze (bezogen auf Analysenprobe):	0,00015 (0,00050) mg/l
Rel. Verfahrensstandardabweichung:	3,3%
Mindestbestimmungsgrenze (lt. BGBl. Nr. 338/1991):	0,001 mg/l

4. Grundlagen des Verfahrens

In der Probe enthaltene As(V)-Verbindungen werden im stark salzsauren Milieu mit Ascorbinsäure und Kaliumiodid zu As(III) reduziert. Ein kleines Volumen der Messprobe (0,5 ml) wird in einen Trägerstrom injiziert. Gelöste As(III)-Verbindungen reagieren mit NaBH₄ zu gasförmigem Arsen(III)hydrid. Dieses wird durch einen Argonstrom in eine auf 900 °C beheizte Quarzküvette geleitet. Dort wird das AsH₃ zersetzt, wobei freie Arsenatome entstehen. Sie absorbieren die für das Element charakteristische Strahlung. Die Messung der Extinktion wird bei 193,7 nm durchgeführt. Siehe dazu 11.2.

5. Geräte

Atomabsorptionsspektrometer, 4100, Perkin Elmer
 Probengeber AS 90, Perkin Elmer
 EDL-Power Supply System 2, Perkin Elmer
 Elektrodenlose Lampe (EDL) für Arsen N305-0605, Perkin Elmer
 Wasseraufbereitungsgerät, Milli-Q UF[®], Millipore
 Kolbenhubpipetten fix 500 µl und 1000 µl, Fortuna
 Kolbenhubpipetten fix 50 µl, 100 µl und 500 µl, La Fontaine
 Pipettenspitzen 100 µl („gelb“) und 1000 µl („blau“), Eppendorf
 2 Dispenser 10 ml
 5 Messkolben aus Kunststoff (PMP) 50 ml
 Messkolben aus Glas 10 ml, 100 ml, 500 ml 1000 ml und 2000 ml
 2 Spritzflaschen aus Kunststoff (LDPE) 500 ml
 Graduierte Röhrchen aus Kunststoff (PP) mit Schraubverschluss 15 ml und 50 ml, Sarstedt
 Probenröhrchen aus Kunststoff (PS) mit Stopfen 10 ml, Sarstedt
 Fusselfreie Zellstoff-Tücher, Roth

6. Reagenzien

Milli-Q-Wasser (17-18,2 MΩcm) aus dem Milli-Q-Wasseraufbereitungsgerät

Salzsäure z. A. 36-38%, Baker 6081 (S004)

8:100 (8%) Salzsäure: Die 500-ml-Spritzflasche wird mit Milli-Q-Wasser bis zur Marke gefüllt. Mit dem dafür vorgesehenen 50-ml-Röhrchen werden 40 ml HCl abgemessen und zugegeben. Die Spritzflasche wird verschlossen und vorsichtig geschüttelt.

L(+)-Ascorbinsäure z. A., Merck 1.00127 (A023)

Kaliumiodid z. A., Riedel-de Haën, 30315 (K005)

Reduktionslösung (I): 20 g Ascorbinsäure und 20 g Kaliumiodid werden in 400 ml Milli-Q-Wasser gelöst. Die Lösung wird in der dafür vorgesehenen 1-l-Glasflasche mit Dispenser aufbewahrt und ist mehrere Monate lagerfähig.

Salzsäure z. A. 37%, Baker 6011 (S045)

1:10 (10%) Salzsäure: In den 2000-ml-Messkolben wird reichlich Milli-Q-Wasser vorgelegt. Mit dem 50-ml-Röhrchen werden insgesamt 200 ml HCl 37% (6011) abgemessen und zugegeben. Der Kolben wird bis zur Marke mit Milli-Q-Wasser gefüllt, verschlossen und gut geschüttelt. Von der Lösung werden 500 ml in eine Spritzflasche gefüllt. Sämtliche dafür benötigten Geräte werden immer zum gleichen Zweck verwendet.

Trägerflüssigkeit: 1:10 Salzsäure, die Lösung ist 6 Monate lagerfähig.

Natriumhydroxid z. A., Merck 1.06498 (N015)

Natriumborhydrid z. A., Merck 1.06371 (N004)

Reduktionslösung (II): 0,5 g NaOH werden in dem dafür vorgesehenen 1-l-Messkolben in wenig Milli-Q-Wasser gelöst. Der Kolben wird zur Hälfte mit Milli-Q-Wasser gefüllt. Danach werden 2,0 g NaBH₄ zugegeben und vollständig gelöst. Der Kolben wird bis zur Marke aufgefüllt, verschlossen und 60 s lang geschüttelt. Die Lösung kann eine Woche lang verwendet werden. Danach muss der Kolben unbedingt entleert und mit Milli-Q-Wasser gespült werden.

Argon, Qualität 5.0, AGA

Arsen-Standardlösung: 1000 mg/l As in 0,5 mol/l HNO₃, Merck 1.19773 (A043)

Herstellung der Standardlösungen

Die im Folgenden beschriebenen Lösungen werden prinzipiell immer in den selben Messkolben angesetzt. Für die nachfolgenden Wägungen müssen die Kolben auf der Außenseite trocken sein, evtl. muss man sie mit den fusselfreien Tüchern abwischen. Alle Pipettierungen werden durch Einwägen kontrolliert. Die gemessenen Wägewerte werden im Laborjournal notiert. Bei neuen Pipettenspitzen wird immer die erste Pipettierung verworfen. Die mit der Reduktionslösung (I) versetzten Lösungen können nicht in den Kolben verbleiben. Nach der Bestimmung werden die Kolben entleert, einmal mit 8:100 HCl und drei Mal mit Milli-Q-Wasser gespült.

a) As-Standard 0,5 mg/l (Stammlösung): Etwa 5 ml der 1 g/l-Standardlösung (Merck) werden in ein Probenröhrchen abgefüllt. Aus diesem Röhrchen werden 50 µl in den 100-ml-Messkolben pipettiert. Der Kolben wird mit 1:10 HCl aufgefüllt und 60 s lang kräftig geschüttelt. Diese Stammlösung wird alle 3 Monate neu hergestellt.

b) Herstellung der Standards zur Kalibrierung: Aus dem Kolben mit der Stammlösung werden ca. 5 ml in ein Probenröhrchen abgefüllt, wobei dieses zwei Mal vorgespült wird. Aus diesem Röhrchen wird wie in folgender Tabelle zusammengestellt in die entsprechenden 50-ml-Messkolben pipettiert:

Stammlösung pipettiert:	-	100 µl	200 µl (2x100 µl)	500 µl	1000 µl
As im Kalibrierstandard (µg/l)	Blindwert	1,00	2,00	5,00	10,0

Die Messkolben werden zu etwa einem Drittel mit Milli-Q-Wasser gefüllt und geschwenkt. Nun werden mit dem Dispenser je 15 ml Salzsäure 37% zugegeben und die Kolben geschwenkt. Danach werden mit dem anderen Dispenser je 15 ml Reduktionslösung (I) zugegeben, die Kolben aufgefüllt, sorgfältig verschlossen und 30 s kräftig geschüttelt (unbedingt Schutzbrille aufsetzen!). Der Standard für den Blindwert wird analog vorbereitet. Diese Kalibrierstandards werden am Tag der Messung hergestellt. Sie müssen vor der Messung mindestens 45 min stehen.

7. Durchführung

Das Messinstrument und die elektrodenlose Lampe werden mindestens eine Stunde vor der Kalibrierung eingeschaltet. Die Kalibrierstandards werden wie oben beschrieben hergestellt. Jeweils 3 ml Probe werden in zwei 10-ml-Kolben pipettiert (Doppelbestimmung). Alle Pipettierungen werden durch Einwägen kontrolliert. Die gemessenen Wägewerte werden im Laborjournal notiert. Falls die Konzentrationen von As in einer Probe 30 µg/l übersteigt, muss ein kleineres Probenvolumen pipettiert und mit Milli-Q-Wasser auf etwa 3 ml aufgefüllt werden. Dabei muss eine Konzentration in der Mitte des Kalibrierbereichs angestrebt werden. Danach werden mit den Dispensern nacheinander 3 ml Salzsäure 37% und 3 ml Reduktionslösung(I) zugegeben. Die Kolben werden mit Milli-Q-Wasser aufgefüllt, sorgfältig verschlossen und mindestens 30 s kräftig geschüttelt. Die Kolben müssen vor der Bestimmung mindestens 45 min stehen. In dieser Zeit können die Justierungen am Spektrometer durchgeführt werden. Die Verbindung zur Quarzküvette wird getrennt. Die Durchflüsse der Trägerflüssigkeit (9-11 ml/min) und des Reduktionsmittels (6-8 ml/min) werden überprüft, indem genau eine

Minute lang Milli-Q-Wasser aus einem 50-ml-Messzylinder angesaugt wird. Die anderen Durchflüsse (Absaugung und Probenansaugung) werden so eingestellt, dass augenscheinlich die beste Pumpleistung erzielt wird. Eine Messung dieser Durchflüsse ist nicht notwendig. Der Argon-Durchfluss wird bei laufender Pumpe auf 50 ml/min eingestellt. Die Pumpschläuche werden genau überprüft. Sie müssen bei auffälligen Abnutzungsspuren oder wenn die Durchflüsse nicht mehr erreicht werden gewechselt werden. Nach der Aufwärmzeit erfolgt eine genaue Justierung der Lampe und der Quarzküvette. Die Verbindung zur Quarzküvette wird wieder hergestellt. Das Gefäß in der Position 0 wird mit 1:10 HCl gefüllt. Um Kontamination und Probenverwechslungen vorzubeugen, werden alle Proben und Standards direkt neben dem Messinstrument abgefüllt. Sie werden unverzüglich in die vorgesehenen Positionen des Probengebers gestellt. Die Identifizierungsliste („Id/Weight File“) wird zweckmäßigerweise schon vorher erstellt. Der Verdünnungsfaktor der Proben ist normalerweise 3,333.

Kalibrierung

Lösungsmittel:	1:10 HCl
Anzahl Standards:	5
Konzentrationen (µg/l):	0; 1; 2; 5; 10
Kalibrierfunktion:	nicht linear 2. Grad
Charakteristische Masse:	48 pg/0,0044 A

Während der Kalibrierung wird die charakteristische Masse überprüft. Wenn sie mehr als 20% über dem Vergleichswert liegt, sind alle Justierungen zu wiederholen. Nach der Kalibrierung muss der Korrelationskoeffizient über 0,9990 liegen. Nach der Kalibrierung, alle 5 Proben und am Ende wird ein Standard aus der Kalibrierung wiederholt. Der gemessene Wert muss innerhalb 94% und 106% liegen. Trifft eine der letztgenannten Bedingungen nicht zu, so ist die Kalibrierung zu wiederholen. Gegebenenfalls sind auch die Justierungen zu wiederholen. Vor den Messungen der Proben wird die Richtigkeit der Kalibrierung noch durch Messung eines Referenzmaterials überprüft. Der gemessene Wert darf nicht mehr als 10% vom Sollwert abweichen.

Instrumentelle Bedingungen

Method:	AS 97.MEL
Instrument	4100
Lamp:	EDL
Lamp Current:	350 mA
Technique:	MHS
Wavelength:	193,7 nm Peak
Slit:	0,70 nm Low
Signal Type:	AA
Signal Measurement:	Peak Height (5)
Read Time:	15,0 s
Read Delay:	0,0 s
BOC Time:	4,0 s
Sample Replicates:	3
Standard Replicates	3

Step	Time	Pump #1	Speed #2	Valve Pos.	Read	Remotes				
						2	3	4	5	
Prefill	15	100	120	Fill						
1	15	100	120	Fill						
2	15	0	120	Inject	On					

Sample Loop:	500 µl
Wash Location:	0
Wash Time:	5 s
Pump Speed:	120

Checks:

If %RSD>5,0 and Concentration>2 then Retry 1 times
 Check %RSD on: Samples + Standards

QC:

Standard 2: Conc. Limits: Lower 4,7; Upper 5,3
 After Calibration, Periodic Check (Every 5), At End

8. Systemeignungstests

Justierung der Lampe
 Justierung der Quarzküvette
 Optische Überprüfung der Pumpschläuche
 Lampenenergie: ca. 35
 Einstellung und Optimierung der Schlauchquetschpumpen
 Überprüfung der Pumpschläuche

9. QS-Maßnahmen und -ziele

- Blindwertsignal <0,035 As
- Charakteristische Konzentration: ±20%
- Korrelationskoeffizient >0,9990
- Doppelbestimmung: Herstellung zweier Messproben von jeder Probe Doppelbestimmung, Positionierung im Probengeber mit größtmöglichem relativen Abstand.
- rel. Standardabweichung bei den Dreifachmessungen <5%
- Wiederholung eines Kalibrierstandards nach der Kalibrierung, alle 5 Proben und am Ende, wobei die Wiederfindung immer zwischen 94% und 106% liegen muss.
- Überprüfung der Richtigkeit mittels eines Referenzmaterials, Abweichung max. 10%

10. Sicherheitshinweise

Der Abfallbehälter muss nach der Bestimmung unbedingt geleert und gespült werden (Entwicklung von Wasserstoff).

11. Literatur

- 11.1 DIN EN ISO 11969, „Bestimmung von Arsen“, DEV D18, Juli 1996
- 11.2 Welz B., „Atomabsorptionsspektrometrie“, 3. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, 1983
- 11.3 Gerätehandbuch 4100, Perkin Elmer, Ausgabe 1.1, Überlingen (BRD), März 1992
- 11.4 Gerätehandbücher FIAS, Perkin Elmer, Ausgabe 1.0, Überlingen (BRD), Jan. 1992/Dez. 1992/Mai 1993
- 11.5 Gerätehandbuch AS 90, Perkin Elmer, Ausgabe 4.0, Überlingen (BRD), April 1994
- 11.6 Bundesgesetzblatt für die Republik Österreich, 338. Verordnung: Wassergüte-Erhebungsverordnung - WGEV, S.1631-1660, 27. Juni 1991
- 11.7 Bundesgesetzblatt für die Republik Österreich, 502. Verordnung: Grundwasserschwellenwertverordnung - GSwV, S. 2147-2152, 17. Sept. 1991)

11. Ergänzende Angaben

Nummer der Arbeitsanweisung: A26.1
Dokumentendatei: AS.DOC
Datum der Erstellung: 11.1.1996
Datum der letzten Änderung: 1.4.1998 Alle früheren Versionen verlieren somit ihre Gültigkeit
Eingesetztes Referenzmaterial: Hauseigene Kontrollprobe, max. 3 Monate alt
Angabe des Ergebnisses: Arithmetisches Mittel der beiden Werte der Doppelbestimmung nach
Überprüfung auf Plausibilität. Rundung auf die erste nicht signifikante
Stelle

Zugrundeliegende Normen siehe 10.1

Das hier beschriebene Verfahren entspricht im analytischen Prinzip der zitierten Norm. In der Durchführung kann es sich wesentlich unterscheiden. Im Hinblick auf die Vorgaben der WGEV ist das hier beschriebene Verfahren der Norm gleichwertig oder überlegen.

Unterschrift und Datum:

Arbeitsanweisung für die Herstellung von Kontrollproben des Parameterblocks 1 - Synthetische Wasserproben

1. Anwendungsbereich

Herstellung von künstlichen Wasserproben mit realitätsnaher Matrix zur Überprüfung der Bestimmung von pH, elektrische Leitfähigkeit, Säurekapazität ($K_{s,4,3}$), Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , $o-PO_4$, B, DOC.

2. Störungen

Verschleppung über die verwendeten Glasgeräte. Kontamination aus der Laborluft (Staub) ist bei einigen Parametern denkbar.

3. Grundlagen des Verfahrens

Der pH-Wert und die elektrische Leitfähigkeit werden direkt bei der Probenahme bestimmt. Für die anderen Parameter wird eine luftblasenfrei abgefüllte Probe genommen und gekühlt ins Labor gebracht. Je nach Parameter wird dort die Bestimmung innerhalb von 6h, 24h oder 7 Tagen durchgeführt (siehe 11.1 bzw. 11.2). Die hier beschriebenen Kontrollproben sollen in der Beschaffenheit diesen unstabilierten Realproben entsprechen. Durch Auflösen reiner Salze in hochreinem Wasser werden mehrere Stammlösungen hergestellt. Die Kontrollproben erhält man durch Verdünnen dieser Stammlösungen.

4. Konzentrationsbereiche

	Min.	GSW.	Typ.	Max.	
pH	5	-	7	8	
el. Leitfähigkeit	100	-	300	1000	$\mu S/cm$
Säurekapazität ($K_{s,4,3}$)	0,5	-	2,5	10	mmol/l
Gesamthärte	1	-	10	25	$^{\circ}d$
Karbonathärte	1	-	7	25	$^{\circ}d$
HCO_3^-	3	-	150	500	mg/l
Ca	3	-	50	100	mg/l
Mg	1	-	20	50	mg/l
Na	1	30	10	100	mg/l
K	2	12	5	20	mg/l
Cl	1	60	15	150	mg/l
SO_4^{2-}	1	-	60	200	mg/l
NO_3^-	1 (0,3)	45	10	150	mg/l
NO_2^-	0,01	0,01		0,1	mg/l
NH_4^+	0,01	0,03		1	mg/l
$o-PO_4^{3-}$	0,02	0,18		0,5	mg/l
B	0,02	0,6		1	mg/l
DOC	0,5	-		5	mg/l

Bei der Festlegung der Konzentrationsniveaus ist auf die in natürlichen Wässern vorkommenden Konzentrationen und deren Verhältnisse zu achten. Die Angaben in der Spalte „Min.“ entsprechen den Mindestbestimmungsgrenzen laut 10.3 in Grundwasser (Fließgewässern). Die Angaben in der Spalte „GSW.“ entsprechen den Grundwasser-Schwellenwerten laut 10.4. Die Konzentrationen in der Spalte „Typ.“ sind als Vorschlag für eine realistische Grundwasser-Probe zu verstehen. Die Konzentrationen der Analyten können im angegebenen Bereich beliebig variiert werden. Dabei ist auf die Konzentrationen in den vorhergehenden Kontrollproben zu achten. Über einen längeren Zeitraum soll für jeden Parameter der ganze Konzentrationsbereich möglichst gleichmäßig abgedeckt werden. Die Konzentrationen und die Verdünnungsschritte werden vor der Herstellung auf dem Excel[®]-Arbeitsblatt WPYY.XLS festgelegt. YY wird durch die Nummer der jeweiligen Serie ersetzt.

5. Geräte

Wasseraufbereitungsgerät, Milli-Q UF[®], Millipore
Analysenwaage, R160P (160 g, d=0,01 mg), Sartorius
Laborwaage, LC4800P (4800 g, d=0,01 g), Sartorius
Laborwaage HP-20K (21000 g, d=0,1 g), A&D Instruments
Ultraschallbad, 3210, Branson
Elektrischer Schüttler, 3017, GFL[®]
Siphonflaschen 0,85 l, Isi
Sodawasserkapseln 8 g CO₂, Kayser
Thermometer 0..50°C / 0,1°C
Messkolben aus Glas 100 ml
Messkolben aus Glas 250 ml
Messkolben aus Glas 1 l oder, 2 l
Messkolben aus Glas 1 l, 2 l, 3 l, 5 l oder 10 l
Wägeschiffchen kombiniert als Trichter aus Glas
Vollpipetten 5 ml, 10 ml, 20 ml und 50 ml
Kolbenhubpipetten fix 500 µl und 1000 µl, Fortuna
Kolbenhubpipetten fix 50 µl, 100 µl und 500 µl, La Fontaine
Kolbenhubpipette einstellbar 100µl, 500 µl, 1000 µl Fortuna
Pipettenspitzen 100 µl („gelb“) und 1000 µl („blau“), Eppendorf
4 Spritzflaschen aus Kunststoff (LDPE) 500 ml
Graduierte Röhren aus Kunststoff (PP) mit Schraubverschluss 15 ml und 50 ml, Sarstedt
Probenröhrchen aus Kunststoff (PS) mit Stopfen 10 ml, Sarstedt
Fläschchen aus Kunststoff (LDPE) 500 ml, Azlon
Fussel freie Zellstoff-Tücher, Roth

6. Reagenzien

Milli-Q-Wasser (17-18,2 MΩcm) aus dem Milli-Q-Wasseraufbereitungsgerät

Salzsäure z. A. 36-38%, Baker 6081 (S004)

8:100 (8%) Salzsäure: Die 500-ml-Spritzflasche wird mit Milli-Q-Wasser bis zur Marke gefüllt. Mit dem dafür vorgesehenen 50-ml-Röhrchen werden 40 ml HCl abgemessen und zugegeben. Die Spritzflasche wird verschlossen und vorsichtig geschüttelt.

Calciumcarbonat gefällt z.A., Merck 1.02076 (C035)

Calciumsulfat-Dihydrat gefällt z.A., Merck 1.02161 (C043)

Calciumchlorid-Tetrahydrat Suprapur[®], Merck 1.02384 (C049)

Calciumnitrat-Tetrahydrat Suprapur[®], Merck 1.02123 (C037)

Magnesiumoxid z.A., Merck 1.05866 (M033)

Magnesiumsulfat-Heptahydrat z.A., Merck 1.05886 (M029)

Magnesiumnitrat-Hexahydrat Suprapur[®], Merck 1.05855 (M022)

Natriumhydrogencarbonat z.A., Merck 1.06329 (N014)

Natriumsulfat wasserfrei Suprapur[®], Merck 1.06647 (N056)

Natriumchlorid Suprapur[®], Merck 1.06406 (N041)

Natriumnitrat Suprapur[®], Merck 1.06546 (N021)

Kaliumhydrogencarbonat z.A., Merck 1.04854 (K039)

Kaliumsulfat Suprapur[®], Merck 1.05152 (K058)

Kaliumchlorid Suprapur[®], Merck 1.04938 (K009)

Kaliumnitrat Suprapur[®], Merck 1.05065 (K035)

Nitrit-Standardlösung: 1000 mg/l NO₂⁻, Merck 1.19899 (N040)

Ammonium-Standardlösung: 1000 mg/l NH₄⁺, Merck 1.19812 (A076)

Ammoniumsulfat z.A., Merck 1.01209 (A067)

Ammoniumdihydrogenphosphat Suprapur[®], Merck 1.01440 (A014)

Phosphat-Standardlösung: 1000 mg/l PO₄³⁻, Merck 1.19898 (P031)

Bor-Standardlösung: 1000 mg/l B, Merck 1.19500 (B023)

Kaliumhydrogenphthalat z. A. Urtitersubstanz, Merck 1.04876 (K020)

Harnstoff z.A., Merck 1.08487 (H017)

7. Durchführung

Vorbereitung der Glasgeräte

Neue Glasgeräte werden eindeutig benannt. Messkolben müssen außerdem tariert werden. Dann werden die Glasgeräte maschinell vorgereinigt, drei Mal mit 8:100 HCl und sechs Mal mit Milli-Q-Wasser gespült. Sie werden im Trockenschrank bei 105°C getrocknet. Wenn die Glasgeräte bereits in Verwendung stehen und ihre vorhergehende Verwendung genau bekannt ist, reicht mehrmaliges Spülen mit Milli-Q-Wasser aus (siehe dazu auch „Herstellung der Stammlösungen“). Der Messkolben für die Probe wird ausschließlich für diesen Zweck verwendet. Nach der Abfüllung wird er vollständig entleert und vier Mal mit Milli-Q-Wasser gespült. Danach wird der Kolben ganz mit Milli-Q-Wasser angefüllt. Der Kolben wird so mindestens eine Woche lang konditioniert. Vor seiner Verwendung wird in einem 50-ml-Röhrchen eine Rückhalteprobe des Kolbeninhalts genommen. Der Kolben wird entleert und zwei Mal mit Milli-Q-Wasser gespült.

Konditionieren der Probenflaschen

Verwendet werden nur fabriksneue Flaschen. Sie werden beschriftet, ganz mit Milli-Q-Wasser gefüllt und so mindestens eine Woche lang konditioniert. Vor der Abfüllung wird eine Durchschnittsprobe vom Inhalt genommen. Dazu werden von jeweils 10 Flaschen je 5 ml in ein 50-ml-Röhrchen gefüllt. Danach werden die Flaschen möglichst vollständig entleert und im Trockenschrank 2 Stunden lang bei 60 °C getrocknet. Um Kontamination aus der Luft zu vermeiden ist darauf zu achten, dass die Fläschchen immer nur so kurz wie notwendig geöffnet sind.

Herstellung der Stammlösungen

Die im Folgenden beschriebenen Lösungen werden für jede Kontrollprobe frisch vorbereitet. Sie werden prinzipiell immer in den selben Messkolben angesetzt. Die Messkolben sind alle eindeutig benannt und die tariert. Die Lösungen bleiben bis zum Abschluss der entsprechenden Kontrollproben-Serie in den Messkolben. Danach werden die Kolben geleert und sechs Mal mit Milli-Q-Wasser gespült. Für die nachfolgenden Wägungen müssen die Kolben auf der Außenseite trocken sein, evtl. muss man sie mit den fusselfreien Tüchern abwischen. Alle Pipettierungen werden durch Einwägen kontrolliert. Alle Kolben werden nach dem Auffüllen gewogen. Die gemessenen Wägewerte werden im Laborjournal notiert. Für jeden Standard wird eine neue Pipettenspitze verwendet. Die ersten beiden Pipettierungen werden verworfen. Die Stammlösungen sind so herzustellen, dass folgende schwer löslichen Verbindungen nicht ausfallen können: CaCO_3 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaSO_4 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, MgCO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Stammlösung CaSO_4 : In den dafür vorgesehenen 2-l-Messkolben werden mit Wägeschiffchen auf der Analysenwaage maximal 3,8 g Calciumsulfat-Dihydrat eingewogen. Der Messkolben wird mit Milli-Q-Wasser bis zur Marke gefüllt. Der Kolben wird in das Ultraschallbad gestellt, bis sich das Calciumsulfat vollständig gelöst hat. Wenn mehr als 2 g Calciumsulfat-Dihydrat eingewogen werden, kann es notwendig sein, den Kolben abwechselnd auf den Schüttler und in das Ultraschallbad zu stellen. Diese Stammlösung muss auf Nitrit analysiert werden.

Stammlösung $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $(\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2)$: In die dafür vorgesehene Siphonflasche werden mit Wägeschiffchen auf der Analysenwaage maximal 550 mg Calciumcarbonat eingewogen. Die Flasche wird mit 850 g Milli-Q-Wasser gefüllt. Das Steigrohr wird eingesetzt, die Dichtung mit einigen kleinen Tropfen Milli-Q-Wasser angefeuchtet und der Verschluss kräftig aufgeschraubt. Nun wird die Siphonflasche gewogen. Eine Sodawasserkapsel wird abgewogen und rasch aufgeschraubt. Die Flasche wird 30 s lang geschwenkt. Danach wird sie in den elektrischen Schüttler eingesetzt und mindestens 2 Stunden geschüttelt. Das Calciumcarbonat sollte sich dann vollständig gelöst haben und keine Trübung mehr sichtbar sein. Wenn das nicht der Fall ist, wird eine weitere Stunde geschüttelt, bis die Lösung vollkommen klar ist. Wenn eine Stammlösung $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ hergestellt werden soll, verfährt man genauso. Statt Calciumcarbonat wird Magnesiumoxid eingewogen. Die maximale Einwaage beträgt 300 mg. Der Lösevorgang verläuft langsamer. Es muss länger geschüttelt werden. Da Magnesiumoxid langsam CO_2 aus der Luft aufnimmt, ist eine Gehaltsbestimmung durchzuführen. Dazu wird das Magnesiumoxid 6 Stunden bei 850°C gegläht.

Stammlösung Ca-Salze: In den dafür vorgesehenen 500-ml-Messkolben werden mit Wägeschiffchen auf der Analysenwaage nacheinander Calciumchlorid-Tetrahydrat und Calciumnitrat-Tetrahydrat eingewogen. Bei der Einwaage dieser hygroskopischen Salze stellt sich meist kein konstanter Wert ein. Daher werden zusätzlich die Wägewerte nach einer Minute und nach zwei Minuten notiert. Der Messkolben wird mit Milli-Q-Wasser halb gefüllt und geschwenkt bis sich die Salze vollständig gelöst haben. Danach wird er mit Milli-Q-Wasser bis zur Marke gefüllt, gewogen und 2 min lang kräftig geschüttelt.

Stammlösung Mg-Salze: In den dafür vorgesehenen 500-ml-Messkolben werden mit Wägeschiffchen auf der Analysenwaage nacheinander Magnesiumsulfat-Heptahydrat und Magnesiumnitrat-Hexahydrat eingewogen. Bei der Einwaage dieser hygroskopischen Salze stellt sich meist kein konstanter Wert ein. Daher werden zusätzlich die Wägewerte nach einer Minute und nach zwei Minuten notiert. Der Messkolben wird mit Milli-Q-Wasser halb gefüllt und geschwenkt bis sich die Salze vollständig gelöst haben. Danach wird er mit Milli-Q-Wasser bis zur Marke gefüllt, gewogen und 2 min lang kräftig geschüttelt.

Stammlösung Standards und Hydrogencarbonat: In den dafür vorgesehenen 500-ml-Messkolben werden nacheinander auf der Analysenwaage mit einstellbaren Kolbenhubpipetten die vorgesehenen Volumina der Standards pipettiert (NO_2^- , NH_4^+ , o-PO_4^{3-} , B). Wenn mehr als 10 ml zupipettiert werden, so wird dies mit Vollpipetten und auf der Laborwaage durchgeführt. Danach wird der Kolben zu einem Drittel mit Milli-Q-Wasser gefüllt und geschwenkt. Mit Wägeschiffchen werden auf der Analysenwaage nacheinander Kaliumhydrogenphthalat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumhydrogencarbonat und alle anderen Alkalimetallsalze eingewogen. Die Salze werden immer mit etwa 50 ml Milli-Q-Wasser eingespült. Der Kolben wird danach immer so lang geschwenkt, bis das Salz vollständig gelöst ist. Schließlich wird der Kolben mit Milli-Q-Wasser bis zur Marke aufgefüllt, gewogen und 2 min lang kräftig geschüttelt.

Verdünnung zur Probe

Die Verdünnung der Stammlösung zur fertigen Probe erfolgt, je nach benötigtem Volumen in einem nur für diesen Zweck verwendeten, konditionierten Messkolben mit 10 l Volumen. Die Verdünnung wird auf der Waage durchgeführt. Alle Pipettierungen und das Auffüllen werden durch Wägen kontrolliert. Die gemessenen Wägewerte werden im Laborjournal notiert. Der Kolben wird zur Hälfte mit Milli-Q-Wasser gefüllt. Dann wird vorsichtig der Inhalt der ersten Siphonflasche eingespritzt. Die leere Sodawasser wird abgenommen und gewogen. Nun wird der (weitgehend leere) Siphon gewogen. Der Siphon wird vorsichtig geöffnet, mit 850 ml Milli-Q-Wasser gefüllt und wieder eine Sodawasserkapsel aufgeschraubt. Der Inhalt wird in den 10-l-Kolben eingespritzt. Für einen 10-l-Kolben dürfen nicht mehr als 5 Sodawasserkapseln verwendet werden. Wenn mehr als zwei Siphonflaschen mit Stammlösung $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ in einen 10-l-Kolben eingespült werden sollen (also mehr als 1100 mg Calciumcarbonat), entfällt das erste Nachspülen. In den Siphon wird gleich nach dem Entleeren wieder Calciumcarbonat eingewogen. Danach werden mit der 150-ml-Vollpipette 450 ml Stammlösung CaSO_4 zupipettiert und eingespült. Nun werden nacheinander jeweils 100 ml der restlichen Stammlösungen zupipettiert und eingespült. Dazwischen wird der Kolben immer geschwenkt. Schließlich wird der Kolben mit Milli-Q-Wasser bis zur Marke aufgefüllt und 2 min lang kräftig geschüttelt. Danach werden die Temperatur und die elektrische Leitfähigkeit der Lösung bestimmt und protokolliert. Wenn mehrere Chargen hergestellt werden, dürfen sich die Leitfähigkeit der Lösungen untereinander nicht mehr als ein $\mu\text{S}/\text{cm}$ unterscheiden.

Abfüllung

Die vorbereiteten Flaschen werden vollständig, also luftblasenfrei, mit Probe gefüllt. Um Kontamination aus der Luft zu vermeiden ist darauf zu achten, dass die Fläschchen immer nur so lang wie unbedingt notwendig geöffnet sind.

8. Eignungstests

Von den abgefüllten Proben werden mindestens 3 Flaschen ausgewählt. Von jeder Charge muss eine Flasche dabei sein. Diese Proben werden auf alle zugegebenen Analyten analysiert. Bei Abweichungen, welche nicht auf die den Analysen eigenen Unsicherheiten zurückzuführen sind, ist die Probenherstellung zu wiederholen.

9. QS-Maßnahmen und -ziele

- Lückenloses Protokollieren der Herstellung
- Kontrolle aller Verdünnungsschritte durch Wägung
- Kontrolle der einzelnen Chargen durch Leitfähigkeitsmessung
- Vollständige Analyse der fertigen Probe
- Rückhalteproben der Konditionierlösungen und der Stammlösungen
- Rückstellproben

10. Literatur

- 10.1 ÖNORM M 6259, „Wasseruntersuchung - Konservierung und Behandlung von Wasserproben“, Österr. Normungsinstitut, Wien, Feb. 1994
- 10.2 DIN EN ISO 5667-3, „Wasserbeschaffenheit, Probenahme“, DEV A21, April 1996

10.3 Bundesgesetzblatt für die Republik Österreich, 338. Verordnung: Wassergüte-Erhebungsverordnung - WGEV, S.1631-1660, 27. Juni 1991

10.4 Bundesgesetzblatt für die Republik Österreich, 502. Verordnung: Grundwasserschwellenwertverordnung - GSwV, S. 2147-2152, 17. Sept. 1991)

11. Ergänzende Angaben

Nummer der Arbeitsanweisung: A AZ H1.1

Dokumentendatei: HER1.DOC

Datum der Erstellung: 19.2.1999

Datum der letzten Änderung: 19.2.1999

Alle früheren Versionen verlieren somit ihre Gültigkeit

Eingesetztes Referenzmaterial:

Angabe des Ergebnisses:

Zugrundeliegende Normen

Unterschrift und Datum:

Arbeitsanweisung für die Herstellung von Kontrollproben des Parameterblocks 2 - Schwermetalle in Wasser

1. Anwendungsbereich

Herstellung von künstlichen Wasserproben mit realitätsnaher Matrix zur Überprüfung der Bestimmung von As, Cd, Cr, Fe, Mn, Pb und Hg.

2. Störungen

Verschleppung über die verwendeten Glasgeräte. Kontamination aus der Laborluft (Staub) ist bei einigen Parametern denkbar.

3. Grundlagen des Verfahrens

Realproben werden bei der Probenahme mit etwa 1% HNO₃ konz. stabilisiert (siehe 11.1 bzw. 11.2). Die hier beschriebenen Kontrollproben sollen in der Beschaffenheit diesen stabilisierten Realproben entsprechen. Durch Auflösen hochreiner Salze in 10% HNO₃ wird eine Stammlösung der Matrixbestandteile hergestellt. Die Stammlösungen der Analyten werden durch Verdünnen von hochreinen Standardlösungen (Reinelement-Standards) hergestellt. Die Kontrollproben erhält man durch Verdünnen dieser Stammlösungen.

4. Konzentrationsbereiche

Matrix:

	Min.	Typ.	Max.	
pH		2		
Ca	10	100	200	mg/l
Mg	5	50	100	mg/l
Na	2	10	20	mg/l
K	0,4	2	4	mg/l
Cl⁻	3	15	150	mg/l
SO₄²⁻	10	100	200	mg/l
NO₃⁻	9	10	11	g/l

Analyten:

	Min.	GSW.	Max.	
As	1	30	50	µg/l
Pb	1	30	50	
Cd	0,2	3	10	µg/l
Cr	1	30	50	µg/l
Fe	20 (10)	-	500	µg/l
Mn	20	-	200	µg/l
Hg	0,2	1	10	µg/l

Die Konzentrationen in der Spalte „Typ.“ der Matrix sind jene, die erhalten werden, wenn man die unter 6.a) angeführten Einwaagen verwendet. Die Matrix kann in den angegebenen Grenzen variiert werden. Dabei ist auf die in natürlichen Wässern vorkommenden Konzentrationen und deren Verhältnisse zu achten.

Die Konzentrationen der Analyten können im angegebenen Bereich beliebig variiert werden. Die Angaben in der Spalte „Min.“ entsprechen den Mindestbestimmungsgrenzen laut 10.3 in Grundwasser (Fließgewässern). Die Angaben in der Spalte „GSW.“ entsprechen den Grundwasser-Schwellenwerten laut 10.4. Bei der Auswahl der Konzentrationen ist auch auf die vorhergehenden Kontrollproben zu achten. Über einen längeren Zeitraum soll für jeden Parameter der ganze Konzentrationsbereich möglichst gleichmäßig abgedeckt werden. Die Konzentrationen und die Verdünnungsschritte werden vor der Herstellung auf dem Excel[®]-Arbeitsblatt MPYY.XLS festgelegt. YY wird durch die Nummer der jeweiligen Serie ersetzt.

5. Geräte

Wasseraufbereitungsgerät, Milli-Q UF[®], Millipore
Analysenwaage, R160P (160 g, d=0,01 mg), Sartorius
Laborwaage, LC4800P (4800 g, d=0,01 g), Sartorius
Laborwaage HP-20K (21000 g, d=0,1 g), A&D Instruments
Thermometer 0..50°C / 0,1°C
Messkolben aus Glas 100 ml
2 Messkolben aus Glas 250 ml
Messkolben aus Glas 1 l oder, 2 l
Messkolben aus Glas 1 l, 2 l, 3 l, 5 l oder 10 l
Wägeschiffchen kombiniert als Trichter aus Glas
Vollpipetten 5 ml, 10 ml, 20 ml und 50 ml
Kolbenhubpipetten fix 500 µl und 1000 µl, Fortuna
Kolbenhubpipetten fix 50 µl, 100 µl und 500 µl, La Fontaine
Kolbenhubpipette einstellbar 100µl, 500 µl, 1000 µl Fortuna
Pipettenspitzen 100 µl („gelb“) und 1000 µl („blau“), Eppendorf
4 Spritzflaschen aus Kunststoff (LDPE) 500 ml
Graduierte Röhren aus Kunststoff (PP) mit Schraubverschluss 15 ml und 50 ml, Sarstedt
Probenröhren aus Kunststoff (PS) mit Stopfen 10 ml, Sarstedt
Fläschchen aus Kunststoff (HDPE) 125 ml, Nalge
Fusselfreie Zellstoff-Tücher, Roth

6. Reagenzien

Milli-Q-Wasser (17-18,2 MΩcm) aus dem Milli-Q-Wasseraufbereitungsgerät

Salzsäure z. A. 36-38%, Baker 6081 (S004)

8:100 (8%) Salzsäure: Die 500-ml-Spritzflasche wird mit Milli-Q-Wasser bis zur Marke gefüllt. Mit dem dafür vorgesehenen 50-ml-Röhrchen werden 40 ml HCl abgemessen und zugegeben. Die Spritzflasche wird verschlossen und vorsichtig geschüttelt.

Salpetersäure 65% Suprapur[®], Merck 1.00441 (S018)

1:100 (1%) HNO₃: Die 500-ml-Spritzflasche wird mit Milli-Q-Wasser bis zur Marke gefüllt. Mit dem dafür vorgesehenen 50-ml-Röhrchen werden 5 ml HNO₃ 65% s.p. abgemessen und zugegeben. Die Spritzflasche wird verschlossen und vorsichtig geschüttelt. Die 1:100 HNO₃ kann auch in dem dafür vorgesehenen 2000-ml-Messkolben hergestellt werden und in die Spritzflasche umgefüllt werden. Sämtliche dafür benötigten Geräte werden immer zum gleichen Zweck verwendet.

Salzsäure Suprapur[®] 30%, Merck 1.00318 (S003)

1:100 (1%) HCl: Die 500-ml-Spritzflasche wird mit Milli-Q-Wasser bis zur Marke gefüllt. Mit dem dafür vorgesehenen 50-ml-Röhrchen werden 5 ml HCl 30% s.p. abgemessen und zugegeben. Die Spritzflasche wird verschlossen und vorsichtig geschüttelt. Sämtliche dafür benötigten Geräte werden immer zum gleichen Zweck verwendet.

Schwefelsäure 96% Suprapur[®], Merck 1.00714 (S041)

Magnesiumnitrat-Hexahydrat Suprapur[®], Merck 1.05855 (M022)

Calciumcarbonat Suprapur[®], Merck 1.02059 (C032)

Natriumchlorid Suprapur[®], Merck 1.06406 (N041)

Kaliumnitrat Suprapur[®], Merck 1.05065 (K035)

As-Standard „Baker INSTRA-Analyzed[®]“: 1 g/l As in HCl 0,3 mol/l, Baker 6919 (A064)

Pb-Standard „Baker INSTRA-Analyzed[®]“: 1 g/l Pb in HNO₃ 0,3 mol/l, Baker 6930 (B032)

Cd-Standard „Baker INSTRA-Analyzed[®]“: 1 g/l Cd in HNO₃ 0,3 mol/l, Baker 6924 (C034)

Cr-Standard „Baker INSTRA-Analyzed[®]“: 1 g/l Cr in HNO₃ 0,3 mol/l, Baker 6926 (C033)

Fe-Standard „Baker INSTRA-Analyzed[®]“: 1 g/l Fe in HNO₃ 0,3 mol/l, Baker 6929 (E016)

Mn-Standard „Baker INSTRA-Analyzed[®]“: 1 g/l Mn in HNO₃ 0,3 mol/l, Baker 6933 (M028)

Hg-Standard „Baker INSTRA-Analyzed[®]“: 1 g/l Hg in HNO₃ 0,3 mol/l, Baker 6934 (Q002)

7. Durchführung

Vorbereitung der Glasgeräte

Neue Glasgeräte werden eindeutig benannt. Messkolben müssen außerdem tariert werden. Dann werden die Glasgeräte maschinell vorgereinigt, drei Mal mit 8:100 HCl und sechs Mal mit Milli-Q-Wasser gespült. Messkolben werden danach mit 1:100 HNO₃ aufgefüllt und mehrere Tage konditioniert. Die anderen Glasgeräte (Wägeschiffchen, Vollpipetten, etc.) werden im Trockenschrank bei 105°C getrocknet. Wenn die Glasgeräte bereits in Verwendung stehen und ihre vorhergehende Verwendung genau bekannt ist, reicht mehrmaliges Spülen mit Milli-Q-Wasser und 1:100 HNO₃ aus (siehe dazu auch „Herstellung der Stammlösungen“). Der Messkolben für die Probe wird ausschließlich für diesen Zweck verwendet. Nach der Abfüllung wird er vollständig entleert, vier Mal mit Milli-Q-Wasser und drei Mal mit 1:100 HNO₃ gespült. Danach wird der Kolben zur Hälfte mit Milli-Q-Wasser gefüllt. Mit dem dafür vorgesehenen 50-ml-Röhrchen wird ein Hundertstel des Kolbenvolumens HNO₃ 65% s.p. abgemessen und zugegeben. Der Kolben wird mit Milli-Q-Wasser ganz angefüllt, geschüttelt und mindestens eine Woche lang konditioniert. Vor seiner Verwendung wird in einem 50-ml-Röhrchen eine Rückhalteprobe des Kolbeninhalts genommen. Der Kolben wird entleert und zwei Mal mit 1:100 HNO₃ gespült.

Konditionieren der Probenfläschchen

Verwendet werden nur fabriksneue Fläschchen. Sie werden beschriftet, ganz mit 1:100 HNO₃ gefüllt und mindestens eine Woche lang konditioniert. Vor der Abfüllung wird eine Durchschnittsprobe vom Inhalt genommen. Dazu werden von jeweils 10 Fläschchen je 5 ml in ein 50-ml-Röhrchen gefüllt. Danach werden die Fläschchen möglichst vollständig entleert. Um Kontamination aus der Luft zu vermeiden ist darauf zu achten, dass die Fläschchen immer nur so kurz wie notwendig geöffnet sind.

Herstellung der Stammlösungen

Die im Folgenden beschriebenen Lösungen werden prinzipiell immer in den selben Messkolben angesetzt. Die Messkolben sind alle eindeutig benannt und die tariert. Die Lösungen bleiben bis zum Abschluss der entsprechenden Kontrollproben-Serie in den Messkolben. Danach werden die Kolben geleert, vier Mal mit Milli-Q-Wasser und drei Mal mit der verdünnten Säure, welche zum Auffüllen verwendet wird (1:100 HNO₃ oder 1:100 HCl) gespült. Wenn die Konzentration eines Elements in einem Kolben das Zehnfache der Lösung übersteigt, die darin neu bereitet werden soll, so wird der Kolben nach dem Spülen mit 1:100 HNO₃ bzw. 1:100 HCl ganz angefüllt und mehrere Tage lang konditioniert. Vom Inhalt wird eine Rückhalteprobe genommen und der Kolben noch ein Mal gespült. Für die nachfolgenden Wägungen müssen die Kolben auf der Außenseite trocken sein, evtl. muss man sie mit den fusselfreien Tüchern abwischen. Alle Pipettierungen werden durch Einwägen kontrolliert. Alle Kolben werden nach dem Auffüllen gewogen. Die gemessenen Wägewerte werden im Laborjournal notiert. Für jeden Reinelement-Standard wird eine neue Pipettenspitze verwendet. Die ersten beiden Pipettierung werden verworfen.

a) Matrixbestandteile

Stammlösung Matrix (Matrixkonzentrat): In den dafür vorgesehenen 1-l-Messkolben werden mit Wägeschiffchen auf der Analysenwaage nacheinander 2,5 g Calciumcarbonat, 5,3 g Magnesiumnitrat, 0,25 g Natriumchlorid und 0,052 g Kaliumchlorid eingewogen. Der Messkolben wird etwa zu einem Drittel mit Milli-Q-Wasser gefüllt. Mit dem dafür vorgesehenen 50-ml-Röhrchen werden auf der Laborwaage genau 150 g Salpetersäure zugegeben. Nachdem sich das Calciumcarbonat vollständig gelöst hat, wird der Kolben zu zwei Drittel mit Milli-Q-Wasser aufgefüllt. Danach werden 1,1 g Schwefelsäure mit Wägeschiffchen auf der Analysenwaage eingewogen und vorsichtig in den Kolben eingespült. Der Kolben wird mit Milli-Q-Wasser bis zur Marke aufgefüllt und 60 s lang kräftig geschüttelt. Diese Stammlösung wird alle 6 Monate neu hergestellt.

b) Analyten

Die Verdünnung der Reinelement-Standards zur Erzeugung der Stammlösungen erfolgt direkt in 250-ml-Messkolben oder zweistufig in einem 100-ml-Messkolben, aus dem anschließend 10 ml (5 ml) in einen 250-ml-Messkolben pipettiert werden. Die zweistufige Verdünnung muss auf jeden Fall bei Quecksilber gemacht werden (Komplexierung von Hg²⁺ durch Chlorid-Ionen zu [HgCl₄]²⁻). Die Einwaagen der Reinelement-Standards müssen über 100 mg liegen. Daher muss bei Anwendung dieses Verdünnungsverfahrens auch dann zweistufig verdünnt werden, wenn die Konzentration eines Elements in der fertigen Probe unter 4 µg/l liegen soll. Wenn die Endkonzentration eines Elements unter 0,4 µg/l liegen soll, werden 5 ml aus dem 100-ml-Kolben pipettiert, sonst 10 ml. Auf die Möglichkeit der Bildung der schwerlöslichen Verbindungen PbCl₂ und PbCrO₄

ist besonders zu achten. Aus diesem Grund darf der Blei-Standard weder in den 100-ml-Kolben eingewogen werden, der mit 1:100 HCl aufgefüllt wird, noch in den 250-ml-Kolben, in dem die Lösung aus dem 100-ml-Kolben verdünnt wird. Der Cr-Standard von Baker enthält bei gleicher Bestellnummer (!) entweder $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ oder $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$. Im ersten Fall müssen der Pb- und der Cr-Standard unbedingt in verschiedenen 250-ml-Messkolben verdünnt werden.

Stammlösung 1: In den dafür vorgesehenen 100-ml-Messkolben werden nacheinander mit einstellbaren Kolbenhubpipetten die vorgesehenen Volumina der Reinelement-Standards (Hg und andere, jedoch keinesfalls Pb!) pipettiert. Der Kolben wird bis zur Marke mit 1:100 HCl aufgefüllt, gewogen und 2 min lang kräftig geschüttelt.

Stammlösung 2: 10 ml (5 ml) der Stammlösung werden mit einer Vollpipette in den dafür vorgesehenen 250-ml-Messkolben pipettiert und mit 1:100 HNO_3 eingespült. Dann werden nacheinander mit einstellbaren Kolbenhubpipetten die vorgesehenen Volumina der Reinelement-Standards pipettiert (keinesfalls Pb!). Der Kolben wird bis zur Marke mit 1:100 HNO_3 aufgefüllt, gewogen und 2 min lang kräftig geschüttelt.

Stammlösung 3: In den dafür vorgesehenen 250-ml-Messkolben werden nacheinander mit einstellbaren Kolbenhubpipetten die vorgesehenen Volumina der Reinelement-Standards pipettiert (Pb und andere). Der Kolben wird bis zur Marke mit 1:100 HNO_3 aufgefüllt, gewogen und 2 min lang kräftig geschüttelt.

Verdünnung zur Probe

Die Verdünnung der Stammlösung zur fertigen Probe erfolgt, je nach benötigtem Volumen in einem nur für diesen Zweck verwendeten, konditionierten Messkolben mit 1 l, 2 l, 3 l, 5 l oder 10 l Volumen. Die Verdünnung wird auf der Waage durchgeführt. Alle Pipettierungen und das Auffüllen werden durch Wägen kontrolliert. Die gemessenen Wägewerte werden im Laborjournal notiert. Der Kolben wird zu etwa einem Drittel mit Milli-Q-Wasser gefüllt. Dann wird ein Zehntel des Kolbenvolumens Stammlösung Matrix zupipettiert und eingespült. Danach wird nacheinander jeweils ein Hundertstel des Kolbenvolumens von den Stammlösungen 2 und 3 zupipettiert und eingespült. Der Kolben wird mit Milli-Q-Wasser bis zur Marke aufgefüllt und 2 min lang kräftig geschüttelt. Danach wird die Temperatur der Probe bestimmt und protokolliert.

Abfüllung

Die vorbereiteten Fläschchen werden etwa 1 cm hoch mit Probe befüllt und geschüttelt. Danach werden sie möglichst vollständig entleert. Dadurch soll eine ungewollte Verdünnung der Probe durch hängengebliebene Tröpfchen der zum Konditionieren verwendeten 1:100 HNO_3 vermieden werden. Danach werden die Fläschchen bis zur Brust mit Probe gefüllt. Um Kontamination aus der Luft zu vermeiden ist darauf zu achten, dass die Fläschchen immer nur so lang wie unbedingt notwendig geöffnet sind.

8. Eignungstests

Von den abgefüllten Proben werden 3 Fläschchen ausgewählt und auf alle zugegebenen Analyten analysiert. Bei Abweichungen, welche nicht auf die den Analysen eigenen Unsicherheiten zurückzuführen sind, ist die Probenherstellung zu wiederholen.

9. QS-Maßnahmen und -ziele

- Lückenloses Protokollieren der Herstellung
- Kontrolle aller Verdünnungsschritte durch Wägung
- Vollständige Analyse der fertigen Probe
- Rückhalteproben der Konditionierlösungen und der Stammlösungen
- Rückstellproben

10. Literatur

- 10.1 ÖNORM M 6259, „Wasseruntersuchung - Konservierung und Behandlung von Wasserproben“, Österr. Normungsinstitut, Wien, Feb. 1994
- 10.2 DIN EN ISO 5667-3, „Wasserbeschaffenheit, Probenahme“, DEV A21, April 1996
- 10.3 Bundesgesetzblatt für die Republik Österreich, 338. Verordnung: Wassergüte-Erhebungsverordnung - WGEV, S.1631-1660, 27. Juni 1991
- 10.4 Bundesgesetzblatt für die Republik Österreich, 502. Verordnung: Grundwasserschwellenwertverordnung - GSswV, S. 2147-2152, 17. Sept. 1991)

11. Ergänzende Angaben

Nummer der Arbeitsanweisung: A AZ H2.1
Dokumentendatei: HER2.DOC
Datum der Erstellung: 19.2.1999
Datum der letzten Änderung: 19.2.1999
Eingesetztes Referenzmaterial:
Angabe des Ergebnisses:
Zugrundeliegende Normen
Unterschrift und Datum:

Alle früheren Versionen verlieren somit ihre Gültigkeit

Herstellungsbeschreibung

Kontrollprobe zum Parameterblock 1 der 1. Serie Zertifiziertes Referenzmaterial

Geräte:

Wasseraufbereitungsgerät, Milli-Q UF[®], Millipore
Thermometer 0..50 °C / 0,1 °C
4 Messkolben aus Glas, 2 l
Messkolben aus Glas, 1 l
3 Vollpipetten aus Glas, 10 ml
28 Fläschchen aus HDPE, 250 ml, Nalge
9 Fläschchen aus HDPE, 125 ml, Nalge

Reagenzien:

Zertifiziertes Referenzmaterial DWA, Ch. Nr. VKI-16-1-0992, VKI-16-2-0992, VKI-16-3-0992

Milli-Q-Wasser (17-18,2 MΩcm) aus dem Milli-Q-Wasseraufbereitungsgerät

Salzsäure z. A. 36-38%, Baker 6081 (S004)

8:100 (8%) Salzsäure: Die 500-ml-Spritzflasche wird mit Milli-Q-Wasser bis zur Marke gefüllt. Mit dem dafür vorgesehenen 50-ml-Röhrchen werden 40 ml HCl abgemessen und zugegeben. Die Spritzflasche wird verschlossen und vorsichtig geschüttelt.

Durchführung:

Alle Messkolben wurden maschinell gereinigt, mit 8% HCl p.a. gespült, mehrfach mit Milli-Q-Wasser ausgewaschen und 70 h im Trockenschrank bei 105 °C getrocknet. Die 250-ml- und 125-ml-Fläschchen wurden vollständig mit Milli-Q-Wasser gefüllt und 70 h stehen gelassen. Danach wurden Durchschnittsproben von je etwa 10 Fläschchen genommen. Das restliche Wasser wurde entleert und die Fläschchen ca. 1 h im Trockenschrank bei 80 °C getrocknet. Vom verwendeten Milli-Q-Wasser wurden Temperatur und Leitfähigkeit bestimmt und eine Rückhalteprobe genommen. Die trockenen, ausgekühlten 2-l-Messkolben wurden auf der Waage tariert und mit ca. 50 ml Milli-Q-Wasser für eine Rückhalteprobe gespült. Danach wurden ca. 100 ml Wasser vorgelegt, die Ampullen mit dem auf Raumtemperatur temperierten Referenzmaterial aufgebrochen und der Reihe nach je zwei Mal 10 ml von jeder der drei Lösungen in den Messkolben pipettiert. Zwei der Messkolben wurden bis zur Marke aufgefüllt, die anderen beiden so, dass sich 2050 g Lösung ergaben. Nach jeder Zugabe wurde der Anzeigewert auf der Waage notiert. Die Messkolben wurden zuerst kurz geschüttelt und die Temperatur des Inhalts bestimmt. Anschließend wurde zwei Minuten kräftig geschüttelt und die Temperatur, der pH-Wert, sowie die Leitfähigkeit der Lösung gemessen. Die Herstellung des Referenzmaterials im 1-l-Messkolben erfolgte analog, es wurden je 10 ml von jeder der drei Lösungen in den Messkolben pipettiert und der Kolben bis zur Marke aufgefüllt. Die 4 l des stärker (auf Masse) verdünnten Referenzmaterials wurden in neun 125-ml-Fläschchen und elf 250-ml-Fläschchen abgefüllt, während die 5 l des normal (auf Volumen) verdünnten Referenzmaterials in siebzehn 250 ml Fläschchen abgefüllt wurden. Die Abfüllung erfolgte ohne Trichter direkt aus den Kolben. Es wurde darauf geachtet, dass die Fläschchen nie länger als notwendig offen standen. Bei der Abfüllung wurde so vorgegangen, dass in jedes Fläschchen mindestens 2 Portionen aus jedem Messkolben kamen. Die Fläschchen wurden in einer Reihe aufgestellt und von links her kommend aus einem Messkolben zu etwa einem Viertel befüllt. Danach wurden sie von rechts her kommend aus dem anderen Kolben zur Hälfte befüllt. Dies wurde wiederholt, so dass die Fläschchen am Schluss vollständig gefüllt waren. Sie wurden in einem Kühlraum bei 4 °C eingelagert.

Dokumentation:

Temperatur

Luft	21,8 °C
Milli-Q-Wasser	21,4 °C

Verdünnung Probe A1A und A1B

Kolben:	C (1 l)	D (2 l)	E (2 l)	F(2 l)	G(2 l)
DWA1 pip.	10,02 g	20,03 g	20,04 g	20,04 g	20,04 g
DWA2 pip.	10,03 g	20,06 g	20,09 g	20,06 g	20,07 g
DWA3 pip.	10,02 g	20,03 g	20,04 g	20,04 g	20,02 g
aufgefüllt auf:	996,76 g	1995,32 g	1994,67 g	2049,98 g	2050,00 g
Temperatur	22,25 °C	21,65 °C	21,8 °C	22,05 °C	22,15°C

Kontrollanalytik

Von den hergestellten Lösungen wurden folgende Parameter bestimmt:

Leitfähigkeit, pH, Säurekapazität (KS_{4,3}), Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻.

Durchgeführt am 22.5.1995 (Herstellung)

Herstellungsbeschreibung

Kontrollprobe zum Parameterblock 2 der 1. Serie Zertifiziertes Referenzmaterial

Geräte:

Wasseraufbereitungsgerät, Milli-Q UF[®], Millipore
Thermometer 0..50 °C / 0,1 °C
Messkolben aus Glas, 2 l
Trichter aus Glas
Vollpipette aus Glas, 10 ml
Messpipette aus Glas, 10 ml
10 Fläschchen aus HDPE, 125 ml, Nalge

Reagenzien:

Zertifiziertes Referenzmaterial LL2 Ch. Nr. VKI-13-1-0791

Milli-Q-Wasser (17-18,2 MΩcm) aus dem Milli-Q-Wasseraufbereitungsgerät

Salpetersäure 65% Suprapur[®], Merck 1.00441 (S018)

1:100 (1%) HNO₃: Die 500-ml-Spritzflasche wird mit Milli-Q-Wasser bis zur Marke gefüllt. Mit dem dafür vorgesehenen 50-ml-Röhrchen werden 5 ml HNO₃ 65% s.p. abgemessen und zugegeben. Die Spritzflasche wird verschlossen und vorsichtig geschüttelt.

Salzsäure z. A. 36-38%, Baker 6081 (S004)

8:100 (8%) Salzsäure: Die 500-ml-Spritzflasche wird mit Milli-Q-Wasser bis zur Marke gefüllt. Mit dem dafür vorgesehenen 50-ml-Röhrchen werden 40 ml HCl abgemessen und zugegeben. Die Spritzflasche wird verschlossen und vorsichtig geschüttelt.

Durchführung:

Der 2-l-Messkolben wurde maschinell vorgereinigt, mit ca. 8% HCl p.a. gespült, mehrfach mit Milli-Q-Wasser gespült, mit HNO₃ (ca. 0,1 mol/l) ganz gefüllt und 50 h stehen gelassen. Danach wurde eine Rückhalteprobe genommen, der Kolben geleert, mit Milli-Q-Wasser gespült und über Nacht im Trockenschrank bei 105 °C getrocknet. Die 125-ml-Fläschchen wurden tariert, beschriftet, mit Milli-Q-Wasser gründlich gespült, mit HNO₃ (ca. 0,1 mol/l) gefüllt und 50 h stehengelassen. Eine Durchschnittsprobe wurde aus allen Fläschchen genommen, danach wurden sie geleert, mehrmals mit Milli-Q-Wasser gespült und 90 min bei 80 °C im Trockenschrank getrocknet. Die Pipetten und der Trichter wurden mit 8% HCl und Milli-Q-Wasser gereinigt und im Trockenschrank bei 105 °C getrocknet. Vom verwendeten Milli-Q-Wasser wurde Temperatur und Leitfähigkeit bestimmt und eine Rückhalteprobe genommen. Der trockene, ausgekühlte Messkolben wurde auf der Waage tariert. Dann wurde ca. 1 l Wasser vorgelegt, 19,5 ml HNO₃ zugegeben und der Kolben geschüttelt. Die Ampulle mit dem auf Raumtemperatur temperierten Referenzmaterial wurden aufgebrochen und aus ihr 10 ml in den Messkolben pipettiert. Der Messkolben wurde bis zur Marke aufgefüllt. Nach jeder Zugabe wurde der Anzeigewert auf der Waage notiert. Der Messkolben wurde zuerst kurz geschüttelt, die Temperatur des Inhalts bestimmt, anschließend wurde eine Minute kräftig geschüttelt und die Temperatur sowie Leitfähigkeit der Lösung gemessen. Die Abfüllung in die 125-ml-Fläschchen erfolgte auf der Waage jeweils in 3 Portionen, so dass sich am Ende etwa 50 g Lösung in jedem Fläschchen befanden. Der Kolben mit der restlichen Lösung sowie die Fläschchen wurden in einem Kühlraum bei 4 °C eingelagert.

Dokumentation:

Temperatur

Luft	22,4 °C
Milli-Q-Wasser	25,8 °C
Lösung (vorhomogenisiert)	25,8 °C
Lösung (homogenisiert)	25,85 °C

Elektrische Leitfähigkeit (25 °C)

Milli-Q-Wasser:	0,64 μ S/cm	25,8 °C
Lösung:	53,3 mS/cm	25,6 °C

Verdünnung Probe M1A

Wasser vorgelegt	969,90 g
19,5 ml HNO ₃	27,18 g
10 ml LL2	10,22 g
Lösung gesamt	2001,65 g

Kontrollanalytik

Von der hergestellten Lösung wurden der Pb-, Cd-, Fe- und Mn-Gehalt gemessen. Die Homogenität der abgefüllten Lösungen wurde untersucht, indem von jedem Fläschchen eine Probe entnommen wurde, in welcher die Pb- und Cd- Gehalte bestimmt wurden.

Durchgeführt am 12.5.1995 (Herstellung), 15.-19.5.1995 (Kontrollanalytik)

Herstellungsbeschreibung

Kontrollproben zum Parameterblock 1 der 2. Serie Aufgestocktes natürliches Wasser

Geräte:

Wasseraufbereitungsgerät, Milli-Q UF[®], Millipore
Thermometer 0..50 °C / 0,1 °C
5 Messkolben aus Glas, 500 ml
2 Messkolben aus Glas, 5 l
Wägeschiffchen kombiniert als Trichter aus Glas
5 Vollpipetten aus Glas, 50 ml
Kolbenhubpipette 5 ml, La Fontaine
30 Fläschchen aus HDPE, 250 ml, Nalge
15 Fläschchen aus HDPE, 125 ml, Nalge.

Reagenzien:

Milli-Q-Wasser (17-18,2 MΩcm) aus dem Milli-Q-Wasseraufbereitungsgerät

Sodawasser: 6 Flaschen „Frankenmarkter Trinkwasser“, in 1,5-l-Flaschen aus PET, Fa. Starzinger

Salzsäure z. A. 36-38%, Baker 6081 (S004)

8:100 (8%) Salzsäure: Die 500-ml-Spritzflasche wird mit Milli-Q-Wasser bis zur Marke gefüllt. Mit dem dafür vorgesehenen 50-ml-Röhrchen werden 40 ml HCl abgemessen und zugegeben. Die Spritzflasche wird verschlossen und vorsichtig geschüttelt.

Calciumchlorid-Tetrahydrat Suprapur[®], Merck 1.02384 (C049)

Magnesiumnitrat-Hexahydrat Suprapur[®], Merck 1.05855 (M022)

Natriumsulfat wasserfrei Suprapur[®], Merck 1.06647 (N056)

Kaliumchlorid Suprapur[®], Merck 1.04938 (K009)

Nitrit-Standardlösung: 1000 mg/l NO₂⁻, Merck 1.19899 (N040)

Durchführung:

Die Messkolben wurden maschinell gereinigt, mit 8% HCl p.a. gespült, ca. 1/10 mit 8% HCl p.a. befüllt und 24 h stehen gelassen. Anschließend wurden sie 6 Mal mit Milli-Q-Wasser gespült und im Trockenschrank bei 105 °C getrocknet. Die Vollpipetten wurden mit 8% HCl p.a. und viel Milli-Q-Wasser gespült. Die Nalgene-Fläschchen wurden vollständig mit Milli-Q-Wasser gefüllt und 70 h stehen gelassen. Danach wurden Durchschnittsproben von je etwa 10 Fläschchen genommen. Das restliche Wasser wurde entleert und die Fläschchen ca. 1 h im Trockenschrank bei 80 °C getrocknet. Vom verwendeten Milli-Q-Wasser wurden Temperatur und Leitfähigkeit bestimmt und eine Rückhalteprobe genommen. Die trockenen, ausgekühlten 500-ml-Messkolben wurden tariert, benannt und mit ca. 50 ml Milli-Q-Wasser für eine Rückhalteprobe gespült. Danach wurden die Salze und die Nitrit-Standardlösung mittels Wägeschiffchen in je einen Kolben eingewogen. Bei der Einwaage der hygroskopischen Erdalkalimetallsalze stellte sich kein konstanter Wert ein. Daher wurden zusätzlich die Wägewerte nach 1 min und nach 2 min notiert. Die Massenzunahme während des Wägens lag jedoch unter 0,05 % und konnte daher vernachlässigt werden. Zur Einwaage des flüssigen Standards wurde eine Kolbenhubpipette verwendet. Die Messkolben wurden bis zur Marke aufgefüllt, gewogen und ein halbe Minute lang kräftig geschüttelt. Die Temperatur der Lösungen wurde bestimmt. Das Sodawasser wurde in einen mit 8% HCl p.a. und Milli-Q-Wasser gereinigten Kanister gefüllt und über Nacht mit Argon (etwa 3 Blasen pro Sekunde) entgast. Danach wurde der Kanister noch einmal geschüttelt. Die trockenen, ausgekühlten 5-l-Messkolben wurden tariert, benannt und mit ca. 50 ml Milli-Q-Wasser für eine Rückhalteprobe gespült. 4000 g des Tafelwassers wurden in 3 Portionen abwechselnd in die beiden 5-l-Kolben CA und CB eingewogen. Der 5-l-Kolben CA wurde danach mit Milli-Q-Wasser aufgefüllt. In den 5-l-Kolben CB wurden nacheinander je 50 ml aus BA, BB, BC, BD und 100 ml (2*50 ml) aus BE einpipettiert. Nach jeder Zugabe wurde der Anzeigewert auf der Waage notiert und der Kolben geschwenkt. Vor der Zugabe der CaCl₂-Lösung (Kolben BD) wurde zusätzlich mit der Spritzflasche etwas Milli-Q-Wasser zugefügt (eingespült). Danach wurde CB aufgefüllt. Die 5-l-Messkolben wurden zuerst kurz geschüttelt, die Temperatur des Inhalts bestimmt, anschließend wurde eine Minute kräftig geschüttelt und die Temperatur und die Leitfähigkeit der Lösung gemessen. Die Abfüllung erfolgte in je fünf 125-ml-Fläschchen und fünfzehn 250-ml-Fläschchen. Die Abfüllung erfolgte ohne Trichter direkt aus den Kolben. Es wurde darauf geachtet, dass die Fläschchen nie länger als notwendig offen standen.

Bei der Abfüllung wurde so vorgegangen, dass in jedes Fläschchen drei Portionen aus dem Messkolben kamen. Die Fläschchen wurden in einer Reihe aufgestellt und von links her kommend aus zu etwa einem Drittel befüllt. Danach wurden sie von rechts her kommend zu zwei Dritteln befüllt. Schließlich wurden sie von links her ganz aufgefüllt. Die Fläschchen wurden etikettiert und in einem Kühlraum bei 4 °C eingelagert.

Dokumentation

Luft:	22,5 °C
Sodawasser:	20,8 °C
eL (25 °C)	478 µS/cm

Einwaagen

Kolben	Substanz/Standard	Einwaage	Aufgefüllt	Temperatur
BA	KCl	210,64 mg	498,49 g	22,65 °C
BB	Na ₂ SO ₄	739,87 mg	499,11 g	22,85 °C
BC	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	1,55118 g	499,35 g	22,75 °C
BD	CaCl ₂ ·4H ₂ O	1,29157 g	499,07 g	22,85 °C
BE	Nitrit-Standard	2,492 g	498,54 g	22,35 °C

Verdünnung der Probe A2A und A2B

Kolben:	CA (5l)	CB (5l)
Sodawasser	4000,4 g	4000,1 g
BA (50 ml)	-	49,9 g
BB (50 ml)	-	50,0 g
BC (50 ml)	-	50,9 g
BD (50 ml)	-	49,9 g
BE (100 ml)	-	99,9 g
aufgefüllt	4989,7 g	4990,3 g
Temperatur	21,15 °C	21,35 °C
eL (25 °C)	386 µS/cm	474 µS/cm

Kontrollanalytik

Aus je drei Fläschchen der Abfüllungen aus den Kolben CA (Probe A) und CB (Probe B) wurden folgende Parameter bestimmt: elektrische Leitfähigkeit, Säurekapazität (KS_{4,3}), Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻.

Durchgeführt am 25.-26.6.1995 (Herstellung), 26.-27.6.1995 (Kontrollanalytik)

Herstellungsbeschreibung

Kontrollprobe zum Parameterblock 2 der 2. Serie Spurenelemente in synthetischem Wasser

Geräte:

Wasseraufbereitungsgerät, Milli-Q UF[®], Millipore
Thermometer 0..50 °C / 0,1 °C
2 Messkolben aus Glas, 100 ml
2 Messkolben aus Glas, 250 ml
2 Messkolben aus Glas, 1 l
Wägeschiffchen kombiniert als Trichter aus Glas
Vollpipette aus Glas, 20 ml
2 Vollpipetten aus Glas, 10 ml
Vollpipette aus Glas, 5 ml
Kolbenhubpipette einstellbar 500 µl, Fortuna
Kolbenhubpipetten fix: 100 µl 500 µl und 1000 µl, La Fontaine
10 Fläschchen aus HDPE, 125 ml, Nalge.

Reagenzien:

Milli-Q-Wasser (17-18,2 MΩcm) aus dem Milli-Q-Wasseraufbereitungsgerät

Salpetersäure 65% Suprapur[®], Merck 1.00441 (S018)

1:100 (1%) HNO₃: Die 500-ml-Spritzflasche wird mit Milli-Q-Wasser bis zur Marke gefüllt. Mit dem dafür vorgesehenen 50-ml-Röhrchen werden 5 ml HNO₃ 65% s.p. abgemessen und zugegeben. Die Spritzflasche wird verschlossen und vorsichtig geschüttelt.

Salzsäure z. A. 36-38%, Baker 6081 (S004)

8:100 (8%) Salzsäure: Die 500-ml-Spritzflasche wird mit Milli-Q-Wasser bis zur Marke gefüllt. Mit dem dafür vorgesehenen 50-ml-Röhrchen werden 40 ml HCl abgemessen und zugegeben. Die Spritzflasche wird verschlossen und vorsichtig geschüttelt.

Calciumchlorid-Tetrahydrat Suprapur[®], Merck 1.02384 (C049)

Magnesiumnitrat-Hexahydrat Suprapur[®], Merck 1.05855 (M022)

Natriumnitrat Suprapur[®], Merck 1.06546 (N021)

Kaliumnitrat Suprapur[®], Merck 1.05065 (K035)

Pb-Standard „Baker INSTRA-Analyzed[®]“: 1 g/l Pb in HNO₃ 0,3 mol/l, Baker 6930 (B032)

Cd-Standard „Baker INSTRA-Analyzed[®]“: 1 g/l Cd in HNO₃ 0,3 mol/l, Baker 6924 (C034)

Fe-Standard „Baker INSTRA-Analyzed[®]“: 1 g/l Fe in HNO₃ 0,3 mol/l, Baker 6929 (E016)

Mn-Standard „Baker INSTRA-Analyzed[®]“: 1 g/l Mn in HNO₃ 0,3 mol/l, Baker 6933 (M028)

Durchführung:

Die Messkolben wurden maschinell gereinigt, zuerst mit 8% HCl p.a., dann 7 Mal mit Milli-Q-Wasser gespült und im Trockenschrank bei 105 °C getrocknet. Die Vollpipetten wurden mit 8% HCl p.a. und reichlich Milli-Q-Wasser gespült. Die 125-ml-Fläschchen wurden vollständig mit 1% HNO₃ gefüllt und 70 h stehen gelassen. Danach wurde eine Durchschnittsprobe von den 10 Fläschchen genommen. Die restliche 1% HNO₃ wurde entleert, die Fläschchen drei Mal mit Milli-Q-Wasser gespült und ca. 1 h im Trockenschrank bei 85 °C getrocknet. Vom verwendeten Milli-Q-Wasser wurde eine Rückhalteprobe genommen. Die trockenen, ausgekühlten Messkolben wurden tariert, benannt und mit 10 bis 50 ml 1% HNO₃ für eine Rückhalteprobe gespült. Zur Herstellung des Matrixkonzentrats wurden in einem 1-l-Messkolben 200 ml Milli-Q-Wasser vorgelegt und 100 ml HNO₃ s.p. zugegeben. Danach wurden mittels Wägeschiffchen die Salze eingewogen. In den 250-ml-Messkolben AA wurden mittels Kolbenhubpipette 100 µl Pb-Standard pipettiert, in den 250-ml-Messkolben AB nacheinander 340 µl Fe-Standard und 300 µl Mn-Standard und in den 100-ml-Messkolben AC 500 µl Cd-Standard. Die Kolben wurden mit 1% HNO₃ aufgefüllt und zwei Minuten lang geschüttelt. Aus AC wurde 1 ml in den 100-ml-Kolben AD pipettiert. Der Kolben wurde mit 1% HNO₃ aufgefüllt und zwei Minuten lang geschüttelt. Im zweiten 1-l-Messkolben wurden etwa 700 ml Milli-Q-Wasser vorgelegt und 100 ml des Matrixkonzentrats zupipettiert. Danach wurden 20 ml aus AB und je 10 ml aus AA und AD einpipettiert und mit Milli-Q-Wasser aufgefüllt. Der Kolben wurde 2 min lang kräftig geschüttelt. Die Abfüllung erfolgte ohne Trichter direkt aus den Kolben. Es wurde darauf geachtet, dass die Fläschchen nie länger als notwendig offen

standen. Bei der Abfüllung wurde so vorgegangen, dass in jedes Fläschchen 3 Portionen aus dem Messkolben kamen. Die Fläschchen wurden in einer Reihe aufgestellt und von links her kommend aus zu etwa einem Drittel befüllt. Danach wurde jedes zweite Fläschchen von rechts her kommend und die restlichen Fläschchen von links her zu zwei Dritteln befüllt. Schließlich wurden alle Fläschchen von links her ganz aufgefüllt. Sie wurden etikettiert und in einem Kühlraum bei 4 °C eingelagert.

Dokumentation

Einwaagen (Matrix)

Substanz	Einwaage
CaCl ₂ ·4H ₂ O	4,567 g
Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	5,270 g
NaNO ₃	0,3697 g
KNO ₃	0,0516 g

Einwaagen (Standards)

Kolben	Standard	Einwaage	Aufgefüllt	Temperatur
AA	Pb-Std., 100 µl	101,46 mg	250,28 g	24,2 °C
AC	Cd-Std., 500 µl	512,22 mg	100,07 g	
AD	AC, 1000 µl	999,85 mg	100,08 g	24,7 °C
AB	Fe-Std., 340 µl	346,90 mg	250,23 g	24,8 °C
	Mn-Std., 300 µl	304,95 mg		

Verdünnung Probe M1A

Kolben:	AE (1 l)
AB (20 ml pip.)	20,00 g
AA (10 ml pip.)	10,00 g
AD (10 ml pip.)	10,02 g
aufgefüllt	1001,20 g
Temperatur	24,7 °C

Kontrollanalytik

Aus dem Inhalt dreier Fläschchen wurden Fe, Mn, Pb und Cd bestimmt. Zur analytischen Überprüfung des Matrixkonzentrats wurde dieses 1:10 mit Milli-Q-Wasser verdünnt und Fe, Mn, Pb und Cd bestimmt.

Durchgeführt am 20.-21.6.1995 (Herstellung), 23.-27.6.1995 (Kontrollanalytik)

Metallprobe 2. Serie
neu erstellt 11.3.99

Zutaten:	M	Na	K	Mg	Ca	As	Pb	Cd	Cr	Fe	Mn	Hg	Cl	SO4
		22,99	39,098	24,305	40,078	74,922	207,2	112,41	51,996	55,847	54,938	200,59	35,453	96,062

Garantieschein:	(max.)													
	M	(ppm)	0	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)
HNO3 s.p.	63,01	0,01	0,01	0,01	0,03	0,001	0,001	0,001	0,001	0,004	0,001	0,001	0,05	0,2
H2SO4 p.a.	98,08	0,5	0,1	0,05	0,2	0,01	0,02	0,02	0,05	0,1	0,01	0,005	0,1	9,40E+05
CaCl2.4H2O s.p.	183,05	5	2		2,19E+05		0,005		0,05	0,01		0,005	1,94E+05	50
Mg(NO3)2.6H2O s.p.	256,41	5	1	9,48E+04	5		0,005	0,005		0,05	0,05		2	20
NaNO3 s.p.	84,99	2,71E+05	5	0,05	0,1		0,01	0,01		0,05			5,00E+00	30
KNO3 s.p.	101,11	20	3,87E+05	0,1	0,1		0,005	0,005		0,05	0,005	0,01	5	30

	Masse	Na	K	Mg	Ca	As	Pb	Cd	Cr	Fe	Mn	Hg	Cl	SO4
	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)
HNO3 s.p.	14000	1,40E-04	1,40E-04	1,40E-04	4,20E-04	1,40E-05	1,40E-05	1,40E-05	1,40E-05	5,60E-05	1,40E-05	1,40E-05	7,00E-04	2,80E-03
H2SO4 p.a.	0	0,00E+00												
CaCl2.4H2O s.p.	456,7	2,28E-03	9,13E-04	0,00E+00	1,00E+02		2,28E-06	0,00E+00		4,57E-06	0,00E+00	2,28E-06	8,85E+01	2,28E-02
Mg(NO3)2.6H2O s.p.	527,0	2,64E-03	5,27E-04	5,00E+01	2,64E-03		2,64E-06	2,64E-06		2,64E-05	2,64E-05		1,05E-03	1,05E-02
NaNO3 s.p.	36,97	1,00E+01	1,85E-04	1,85E-06	3,70E-06		3,70E-07	3,70E-07	0,00E+00	1,85E-06	0,00E+00		1,85E-04	1,11E-03
KNO3 s.p.	5,16	1,03E-04	2,00E+00	5,16E-07	5,16E-07		2,58E-08	2,58E-08		2,58E-07	2,58E-08	5,16E-08	2,58E-05	1,55E-04

Standardzugabe in mg/l: 0,0000 0,0040 0,00050 0,0000 0,0272 0,0240 0,00000

Summe Zugabe:	Na	K	Mg	Ca	As	Pb	Cd	Cr	Fe	Mn	Hg	Cl	SO4
	10,0	2,00	50,0	100,0	0,0000	0,0040	0,00050	0,0000	0,0272	0,0240	0,00000	88,5	0,00

aus Verunreinigungen:	0,0052	0,0018	0,0001	0,0031	0,000014	0,000019	0,000017	0,000014	0,000089	0,000040	0,000016	0,002	0,037
Summe (=Max.)	10,0	2,00	50,0	100,0	0,00001	0,00402	0,00052	0,00001	0,02729	0,02404	0,00002	88,5	0,0

Für 1l berechnet:	mol/l	: 4,35E-04	5,11E-05	2,06E-03	2,50E-03	1,87E-10	1,94E-08	4,60E-09	2,69E-10	4,89E-07	4,38E-07	8,14E-11	2,50E-03	3,90E-07
Ionenprodukte:		K	pK	pKL										
PbSO4		7,56E-15	14,12	7,8										
PbCl2		1,21E-13	12,92	4,66										
PbCrO4		5,22E-18	17,28	13,75										
CaSO4		9,72E-10	9,01	4,21										

Kolben zur Herstellung: **1000** ml

Baker Standards:	Pip.	Kolben	Kolben	pip.	pip.
		(ml)	bez.	(ml)	(mg)
Arsen	100	μl			0,0
Blei	100	μl	250	AA	10
Cadmium	500	μl	10000	AC/AD	10
Chrom		μ			0,0
Eisen	340	μl	250	AB	20
Mangan	300	μl	250	AB	20
Quecksilber		μl			0,0

Herstellungsbeschreibung

Matrixkonzentrat für die Kontrollproben zum Parameterblock 2

Geräte:

Wasseraufbereitungsgerät, Milli-Q UF[®], Millipore
Messkolben aus Glas, 1 l
Messkolben aus Glas, 100 ml
Wägeschiffchen kombiniert als Trichter aus Glas
Mensur aus Kunststoff, 100 ml
Pasteurpipette

Reagenzien:

Milli-Q-Wasser (17-18,2 M Ω cm) aus dem Milli-Q-Wasseraufbereitungsgerät

Salpetersäure 65% Suprapur[®], Merck 1.00441 (S018)

Salzsäure z. A. 36-38%, Baker 6081 (S004)

8:100 (8%) Salzsäure: Die 500-ml-Spritzflasche wird mit Milli-Q-Wasser bis zur Marke gefüllt. Mit dem dafür vorgesehenen 50-ml-Röhrchen werden 40 ml HCl abgemessen und zugegeben. Die Spritzflasche wird verschlossen und vorsichtig geschüttelt.

Schwefelsäure z. A. 95-97%, Merck 1.00731 (S005)

Calciumcarbonat Suprapur[®], Merck 1.02059 (C032)

Magnesiumnitrat-Hexahydrat Suprapur[®], Merck 1.05855 (M022)

Natriumchlorid Suprapur[®], Merck 1.06406 (N041)

Kaliumnitrat Suprapur[®], Merck 1.05065 (K035)

Durchführung:

Die Messkolben und die Mensur wurden gut vorgereinigt, mit 8% HCl p.a., dann 7 Mal mit Milli-Q-Wasser gespült. 100 ml Milli-Q-Wasser wurden vorgelegt und mit der Mensur langsam 100 ml Salpetersäure s.p. zugegeben. Mittels Wägeschiffchen wurden die Salze, sowie die Schwefelsäure eingewogen. Nachdem sich alle Substanzen gelöst haben, wurde der Messkolben mit Milli-Q-Wasser aufgefüllt. Zur Herstellung von Kontrollproben werden vom Matrixkonzentrat 10% des Endvolumens zugegeben.

Dokumentation

Substanz	Einwaage
CaCO ₃	2,49710 g
Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	5,27552 g
NaCl	0,25400 g
KNO ₃	0,05173 g
H ₂ SO ₄ z. A.	0,1064 g

Kontrollanalytik

10 ml der Lösung wurden in einem 100-ml-Messkolben mit Milli-Q-Wasser verdünnt. Diese Verdünnung wurde auf Fe, Mn, Pb, Cd und Cr analysiert.

Durchgeführt am 6.7.1995 (Herstellung), 11.-14.7.1995 (Kontrollanalytik)

Verwendung zur Herstellung der Kontrollproben zum Parameterblock 2, Serien 3 bis 8 und 10

Matrixkonzentrat für Metallproben Serie 3 bis 8 und 10

Zutaten:	M	Na	K	Mg	Ca	As	Pb	Cd	Cr	Fe	Mn	Hg	Cl	SO4
		22,99	39,098	24,305	40,078	74,922	207,2	112,41	51,996	55,847	54,938	200,59	35,453	96,062

Garantieschein:	(max.)													
	M	(ppm)	0	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)
HNO3 s.p.	63,01	0,01	0,01	0,01	0,03	0,001	0,001	0,001	0,002	0,004	0,001	0,002	0,05	0,2
H2SO4 p.a.	98,08	0,5	0,1	0,05	0,2	0,01	0,02	0,02	0,05	0,1	0,01	0,005	0,1	9,40E+05
CaCO3 s.p.	100,09	1	5	5	4,00E+05		0,01	0,01		0,05	0,05	0,05	5	20
Mg(NO3)2.6H2O s.p.	256,41	5	1	9,48E+04	5		0,005	0,005		0,05	0,05		2	20
NaCl s.p.	58,44	3,93E+05	5	0,05	0,1		0,005	0,005	0,01	0,05	0,01		6,07E+05	10
KNO3 s.p.	101,11	20	3,87E+05	0,1	0,1		0,005	0,005		0,05	0,005	0,01	5	30

	Masse	Na	K	Mg	Ca	As	Pb	Cd	Cr	Fe	Mn	Hg	Cl	SO4
	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)
HNO3 s.p.	14000	1,40E-04	1,40E-04	1,40E-04	4,20E-04	1,40E-05	1,40E-05	1,40E-05	2,80E-05	5,60E-05	1,40E-05	2,80E-05	7,00E-04	2,80E-03
H2SO4 p.a.	106,4	5,32E-05	1,06E-05	5,32E-06	2,13E-05	1,06E-06	2,13E-06	2,13E-06	5,32E-06	1,06E-05	1,06E-06	5,32E-07	1,06E-05	1,00E+02
CaCO3 s.p.	249,71	2,50E-04	1,25E-03	1,25E-03	1,00E+02		2,50E-06	2,50E-06		1,25E-05	1,25E-05	1,25E-05	1,25E-03	4,99E-03
Mg(NO3)2.6H2O s.p.	527,55	2,64E-03	5,28E-04	5,00E+01	2,64E-03		2,64E-06	2,64E-06		2,64E-05	2,64E-05		1,06E-03	1,06E-02
NaCl s.p.	25,4	9,99E+00	1,27E-04	1,27E-06	2,54E-06		1,27E-07	1,27E-07	2,54E-07	1,27E-06	2,54E-07		1,54E+01	2,54E-04
KNO3 s.p.	5,173	1,03E-04	2,00E+00	5,17E-07	5,17E-07		2,59E-08	2,59E-08		2,59E-07	2,59E-08	5,17E-08	2,59E-05	1,55E-04

Standardzugabe in mg/l: 0,00000 0,00000 0,00000 0,00000 0,00000 0,00000 0,00000 0,00000

Summe Zugabe:

Na	K	Mg	Ca	As	Pb	Cd	Cr	Fe	Mn	Hg	Cl	SO4
10,0	2,00	50,0	100,0	0,0000	0,0000	0,00000	0,0000	0,0000	0,0000	0,00000	15,4	100,04

aus Verunreinigungen:
Summe (=Max.)

0,0032	0,0021	0,0014	0,0031	0,000015	0,000021	0,000021	0,000034	0,000107	0,000054	0,000041	0,003	0,019
10,0	2,00	50,0	100,0	0,00002	0,00002	0,00002	0,00003	0,00011	0,00005	0,00004	15,4	100,1

Für 1l berechnet: mol/l : 4,35E-04 5,12E-05 2,06E-03 2,49E-03 2,01E-10 1,03E-10 1,91E-10 6,46E-10 1,92E-09 9,87E-10 2,05E-10 4,35E-04 1,04E-03

Ionenprodukte:

	K	pK	pKL
PbSO4	1,08E-13	12,97	7,8
PbCl2	1,95E-17	16,71	4,66
PbCrO4	6,67E-20	19,18	13,75
CaSO4	2,60E-06	5,59	4,21

Kolben zur Herstellung: **1000** ml

Baker Standards:

	Pip.	Kolben	Kolben	pip.	pip
		(ml)	bez.	(ml)	(mg)
Arsen					0,0
Blei					0,0
Cadmium					0,0
Chrom					0,0
Eisen					0,0
Mangan					0,0
Quecksilber					0,0

Herstellungsbeschreibung

Kontrollprobe A zum Parameterblock 1 der 16. Serie Synthetische Wasserprobe mit aus den Sollwerten berechneten Einwaagen

Geräte:

Wasseraufbereitungsgerät, Milli-Q UF[®], Millipore
Thermometer 0..50 °C / 0,1 °C
Messkolben aus Glas ,100 ml
3 Messkolben aus Glas, 500 ml
Messkolben aus Glas, 10 l
Messkolben aus Glas, 5 l
Wägeschiffchen kombiniert als Trichter
Vollpipette aus Glas 5 ml
Vollpipette aus Glas 10 ml
3 Vollpipetten aus Glas, 50 ml
Kolbenhubpipette fix, 1000 µl, Fortuna
25 Flaschen aus LDPE, 500 ml, Nalge
3 Siphons, Isi

Reagenzien:

Milli-Q-Wasser (17-18,2 MΩcm) aus dem Milli-Q-Wasseraufbereitungsgerät

Salzsäure z. A. 36-38%, Baker 6081 (S004)

8:100 (8%) Salzsäure: Die 500-ml-Spritzflasche wird mit Milli-Q-Wasser bis zur Marke gefüllt. Mit dem dafür vorgesehenen 50-ml-Röhrchen werden 40 ml HCl abgemessen und zugegeben. Die Spritzflasche wird verschlossen und vorsichtig geschüttelt.

Calciumcarbonat gefällt z.A., Merck 1.02076 (C035)

Calciumchlorid-Tetrahydrat Suprapur[®], Merck 1.02384 (C049)

Magnesiumnitrat-Hexahydrat Suprapur[®], Merck 1.05855 (M022)

Magnesiumsulfat-Heptahydrat z.A., Merck 1.05886 (M029)

Magnesiumoxid z.A., Merck 1.05866 (M033)

Natriumhydrogencarbonat z.A., Merck 1.06329 (N014)

Kaliumhydrogencarbonat z.A., Merck 1.04854 (K039)

Ammoniumdihydrogenphosphat Suprapur[®], Merck 1.01440 (A014)

Bor-Standardlösung: 1000 mg/l B, Merck 1.19500 (B023)

Nitrit-Standardlösung: 1000 mg/l NO₂⁻, Merck 1.19899 (N040)

4 CO₂-Kapseln, Kayser

Berechnung:

Bei der Probe A16A wurden vor der Herstellung die Einwaagen zu den Sollwerten berechnet. Die angestrebten Sollwerte in mg/l waren:

HCO ₃ ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	o-PO ₄ ³⁻	B	DOC
83,1	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	0,020	0,035	10,0	10,0	0,183	0,100	0,00

Die fettgedruckten Werte waren die Grundlage für die Berechnung der Einwaagen. Die aus dem NO₂⁻-Standard stammende Konzentration von Na⁺ (0,01 mg/l) wurde bei der Berechnung wegen ihres geringen Beitrags vernachlässigt. NH₄⁺ und o-PO₄³⁻ wurden als NH₄H₂PO₄ eingebracht und B als freie Borsäure. Sie lieferten somit keinen Beitrag zu den anderen Ionen. Die Herstellung der Probe erfolgte wie üblich aus Konzentraten. Anfangs wurde von einer 10-fachen Verdünnung ausgegangen. Für die Berechnung nach der cramerschen Regel wurden daher die Konzentrationen mit 10 multipliziert. Das Ergebnis für die zum Teil nicht existenten Salze (Mg(HCO₃)₂, MgSO₄, CaCl₂, Mg(NO₃)₂, Ca(HCO₃)₂, NaHCO₃, KHCO₃) wurde auf die zur Einwaage verwendeten Substanzen umgerechnet. Bei MgO wurde außerdem der aus dem Glühverlust ermittelte Gehalt berücksichtigt. Die Vorgaben für die Einwaagen wurden aus diesen Werten durch Multiplikation mit 2 (2-l-

Kolben) und 5 (500-ml-Kolben und 100-fache Verdünnung) erhalten. Die Sollwerte wurden schließlich aus den realisierten Einwaagen analog zu allen anderen Kontrollproben berechnet. Die für die Berechnungen verwendeten Excel[®]-Arbeitsblätter finden sich im Anschluss an diese Herstellungsbeschreibung.

Durchführung:

Der Gehalt des MgO wurde aus dem Glühverlust bestimmt. Dazu wurden in drei geglühten, tarierten Porzellantiegeln ca. 0,75 g MgO auf 5 Nachkommastellen genau eingewogen. Die Tiegeln wurden 6 h bei 850 °C geglüht. Nach dem Abkühlen wurden sie gewogen und noch einmal 2 h bei 950 °C geglüht. Da der Massenverlust nur mehr etwa ein Zehntel des anfänglichen Verlustes betrug, wurde nicht mehr weiter geglüht. Das Ergebnis betrug $98,0 \pm 0,1$ %.

Der 5-l- und der 10-l-Messkolben enthielten seit der vorhergehenden Probenherstellung Milli-Q-Wasser zum Konditionieren. Von diesem wurde je eine Rückhalteprobe genommen. Die anderen Messkolben enthielten Konzentrate zur Herstellung der Proben der 13. und 14. Serie (siehe Dokumentation). Alle Kolben wurden entleert und fünf Mal mit Milli-Q-Wasser gespült. Die Vollpipetten wurden mit 8% HCl p.a. und viel Milli-Q-Wasser gespült. Die 500-ml-Flaschen wurden vollständig mit Milli-Q-Wasser gefüllt und 6 Tage stehen gelassen. Danach wurden Durchschnittsproben von je 10 Flaschen genommen, das restliche Wasser entleert und die Flaschen ca. 1 h im Trockenschrank bei 80 °C getrocknet. Vom verwendeten Milli-Q-Wasser wurde eine Rückhalteprobe genommen. In den Siphon B wurde mittels Wägeschiffchen CaCO₃ eingewogen, in den Siphon C MgO. Beide wurden mit Milli-Q-Wasser auf 850 g Nettoinhalt aufgefüllt und der Inhalt mit 7,5 g CO₂ begast. Danach wurden sie etwa eine Stunde lang alle 5 Minuten kräftig geschüttelt, bis eine vollkommen klare Lösung ohne sichtbare Schwebeteilchen entstanden war. Der Inhalt beider Siphons wurde in einen 2-l-Messkolben überführt. Die Siphons ließen sich bis auf wenige ml vollständig entleeren. Dieser Rest wurde mit Milli-Q-Wasser übergeführt und der Kolben mit Milli-Q-Wasser aufgefüllt. In die anderen Messkolben wurden Substanzen und Standards eingewogen. Bei der Einwaage der hygroskopischen Erdalkalimetallsalze stellte sich kein konstanter Wert ein. Daher wurden zusätzlich die Wägewerte nach 1 min notiert. Die Massenzunahme während des Wägens lag jedoch unter 0,05 % und konnte daher vernachlässigt werden. Zur Einwaage des flüssigen Standards wurden Glaspipetten und Kolbenhubpipetten verwendet. Die Messkolben wurden bis zur Marke aufgefüllt, gewogen und eine halbe Minute lang kräftig geschüttelt. In den 10-l-Kolben wurden etwa 4 l Milli-Q-Wasser vorgelegt, in den 5-l-Kolben etwa 2 l. Danach wurden je 850 g Milli-Q-Wasser in zwei Siphons mit CO₂ versetzt. Der Inhalt eines Siphons wurde in den 10-l-Kolben gegeben, der halbe Inhalt des anderen Siphons in den 5-l-Kolben. Danach wurde mit etwas Milli-Q-Wasser eingespült und der Kolben leicht geschwenkt. Nacheinander wurden die Konzentrate zupipettiert. Nach jeder Zugabe wurde der Anzeigewert auf der Waage notiert, eingespült und der Kolben geschwenkt. Schließlich wurde bis zur Marke aufgefüllt. Die beiden Messkolben wurden zuerst kurz geschüttelt, die Temperatur des Inhalts bestimmt, anschließend wurde zwei Minuten kräftig geschüttelt und die Temperatur und die Leitfähigkeit der Lösung gemessen. Die Abfüllung erfolgte in 25 Flaschen mit 500 ml Inhalt. Die Abfüllung erfolgte ohne Trichter direkt aus den Kolben. Es wurde darauf geachtet, dass die Flaschen nie länger als notwendig offen standen. Bei der Abfüllung wurde so vorgegangen, dass in jede Flasche zwei Portionen aus jedem Messkolben kamen. Die Flaschen wurden in einer Reihe aufgestellt und von links her kommend aus dem 5-l-Kolben zu etwa einem Drittel befüllt. Danach wurden sie von rechts her kommend aus dem nächsten 10-l-Kolben zur Hälfte befüllt. Dies wurde mit den gleichen Volumenanteilen wiederholt und die Flaschen dadurch ganz aufgefüllt. Von jeder fertigen Verdünnung wurde eine Rückhalteprobe genommen. Die Flaschen wurden etikettiert und in einem Kühlraum bei 4 °C eingelagert.

	pH	GesH.	KarH.	eL	HCO3	Ca	Mg	Na	K	NO3	NO2	NH4	Cl	SO4	PO4	B	DOC	OH	H
Zugabe	6,09	3,7	4,0	206	83,07	10,00	10,00	10,01	10,00	10,00	0,020	0,035	10,00	10,00	0,183	0,100	0,000		
aus Verunreinigungen					0,000	0,005	0,007	0,026	0,004	0,006	0,000	0,000	0,002	0,004	0,000	0,000	0,000		
im Ausgangswasser:																			
Summe (=Max.)					83,07	10,01	10,01	10,04	10,00	10,01	0,02	0,035	10,00	10,00	0,18	0,100	0,00		
gemessen:	6,09																		

Für 1l berechnet:	mol/l	:			1,36E-03	2,50E-04	4,12E-04	4,35E-04	2,56E-04	1,61E-04	4,35E-07	1,92E-06	2,82E-04	1,04E-04	1,92E-06	0,00E+00	1,23E-08	8,13E-07
	val/l	:			-1,36E-03	4,99E-04	8,23E-04	4,35E-04	2,56E-04	-1,61E-04	-4,3E-07	1,92E-06	-2,82E-04	-2,08E-04	-1,92E-06	0,00E+00	-1,23E-08	8,13E-07

Ionenprodukte:	K	pK	pKL
Mg(OH)2	6,23E-20	19,21	11,26
CaSO4	2,60E-08	7,59	4,21
Ca(OH)2	3,78E-20	19,42	5,26
Ca3(PO4)2	5,76E-23	22,24	25

Ionenbilanz:	Summe	Säurekapaz.:	Ks4.3	Leitfähigkeit:	
Kationen:	2,015 mmol/l pos. L.		1,411 mmol/l	unkorrigiert:	225 µS/cm
Anionen:	2,015 mmol/l neg. L.			korrigiert(1)	206 µS/cm
Summe:	0,00E+00 mmol/l pos. L.			korrigiert(2)	211 µS/cm

8,62E-04

	Einwaage (mg)	Kolben- (ml)	Kolben- bezeichn.	pip. (ml)	pip. (mg)
HNO3 s.p.					0
H2SO4 s.p.					0
CaCO3 s.p.					0
CaCO3 p.a.	217,18	2000	Siph.B/HD	1000	108,6
Mg(NO3)2.6H2O s.p.	1033,99	500	BE	100	206,8
MgSO4.7H2O p.a.	1282,88	500	BE	100	256,6
MgO p.a.	186,60	2000	Siph.C/HD	1000	93,3
NaCl s.p.					0
KNO3 s.p.					0
NH4H2PO4 s.p.	110,71	5000	Karl-F./BA	100	2,214
(NH4)2SO4 s.p.					0
CaCl2.4H2O	1291,06	500	ED	100	258,2
CaCl2.2H2O p.a.					0
Ca(NO3)2.4H2O s.p.					0
CaSO4.2H2O p.a.					0
KCl s.p.					0
K2SO4					0
Na2SO4 s.p.					0
NaNO2 p.a.					0
KH2PO4 s.p.					0
NaHCO3 p.a.	1827,07	500	BA	100	365,4
KHCO3 p.a.	1280,31	500	BA	100	256,1
Kaliumhydrogenphth. U.					0
Harnstoff					0
NO2-Standardlösung	1000	500	ED	100	200
NH4-Standardlösung					0
PO4-Standardlösung					0
B-Standardlösung:	5000	500	ED	100	1000

	pH	GesH.	KarH.	eL	HCO3	Ca	Mg	Na	K	NO3	NO2	NH4	Cl	SO4	o-PO4	B	DOC	OH	H
Für 1l berechnet:	6,09			206	1,36E-03	2,50E-04	4,12E-04	4,35E-04	2,56E-04	1,61E-04	4,35E-07	1,92E-06	2,82E-04	1,04E-04	1,92E-06	0,00E+00	0,00E+00	1,23E-08	8,13E-07
					-1,36E-03	4,99E-04	8,23E-04	4,35E-04	2,56E-04	-1,61E-04	-4,35E-07	1,92E-06	-2,82E-04	-2,08E-04	-1,92E-06	0,00E+00	0,00E+00	-1,23E-08	8,13E-07
Ladung					-1	2	2	1	1	-1	-1	1	-1	-2	-1	0	0	-1	1
Grenzleif.					-44,5	59,5	53	50,1	73,7	-71,5	-72	73,7	-76,4	-80	-57	0	0	-197	349,7
I					5,70E-02	2,62E-02	3,86E-02	2,05E-02	1,77E-02	1,08E-02	2,94E-05	1,33E-04	2,03E-02	1,47E-02	1,03E-04			2,28E-06	2,67E-04
Ionenstärke					6,81E-04	4,99E-04	8,23E-04	2,18E-04	1,28E-04	8,07E-05	2,17E-07	9,62E-07	1,41E-04	2,08E-04	9,62E-07			6,15E-09	4,06E-07
Ilgrenz					6,06E-02	2,97E-02	4,36E-02	2,18E-02	1,89E-02	1,15E-02		1,42E-04	2,16E-02	1,67E-02	1,10E-04			2,42E-06	2,84E-04
Ionenstärke:																			
Aktivitätskorr.																			

2,78E-03
0,9401

Dokumentation

Messkolben (vorherige Verwendung)

Bezeichnung	Volumen	Tara	Inhalt	für
BE	500 ml	142,97 g	Mg(NO ₃) ₂ , MgSO ₄ , K ₂ SO ₄ , Na ₂ SO ₄ ; PO ₄ ³⁻ , NH ₄ ⁺ , B-Std.	A14B
ED	500 ml	137,17 g	CaCl ₂ , Ca(NO ₃) ₂ , PO ₄ ³⁻ , NO ₂ ⁻ , NH ₄ ⁺ , B-Std.	A14A
BA	500 ml	135,23 g	NaHCO ₃ , PO ₄ ³⁻ -Std.	A14A
Karl-Fritz	100 ml	54,08 g	NH ₄ H ₂ PO ₄	A15A
HD	2000 ml	463,34 g	CaSO ₄	A16B

Einwaagen

Siphon	Substanz	Einwaage	Nettoinhalt
B	CaCO ₃	217,18 mg	850,00 g
C	MgO	186,60 mg	850,00 g

Kolben	Substanz/Lösung	Einwaage	Aufgefüllt
HD (2 l)	Siphon B	851,28 g	1996,56 g
	Siphon C	849,78 g	
Karl-Fritz	NH ₄ H ₂ PO ₄	0,11071 g	99,67 g
BE (500 ml)	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	1,03399 g	499,77 g
	MgSO ₄ ·7H ₂ O	1,28288 g	
ED (500 ml)	CaCl ₂ ·4H ₂ O	1,29106 g	499,36 g
	1 ml NO ₂ ⁻ -Std.	1,00719 g	
	5 ml B-Std.	4,99882 g	
BA (500 ml)	10ml Karl-Fritz	10,00358 g	500,75 g
	NaHCO ₃ p.a.	1,82707 g	
	KHCO ₃ p.a.	1,28031 g	

Verdünnung Probe A16A:

Kolben:	HA I (10 l)	CA (5 l)
MQ-H ₂ O+CO ₂	852,5 g	426,3 g
HD (1000 ml; 500 ml)	997,5 g	499,5 g
BE (100 ml; 50 ml)	100,1 g	50,0 g
ED (100 ml; 50 ml)	100,0 g	50,0 g
BA (100 ml; 50 ml)	100,1 g	50,1 g
aufgefüllt	9976,3 g	4987,8 g
Temperatur:	22,8 °C	22,5 °C
el. Leitf. (25 °C):	208 µS/cm	208 µS/cm

Kontrollanalytik

Aus je drei Flaschen der Abfüllung wurden folgende Parameter bestimmt: pH, elektrische Leitfähigkeit, Säurekapazität (KS_{4,3}), Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, NO₃⁻, NO₂⁻, NH₄⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, o-PO₄³⁻, B, DOC.

Durchgeführt 2.9.1996 (Herstellung), 4.-13.9.1996 (Analytik)

Herstellungsbeschreibung

Kontrollproben zum Parameterblock 1 der 18. Serie Synthetische Wasserproben

Geräte:

Wasseraufbereitungsgerät, Milli-Q UF[®], Millipore
Ultraschallbad, 3210, Branson
Thermometer 0..50 °C / 0,1 °C
Messkolben aus Glas, 100 ml
5 Messkolben aus Glas, 500 ml
2 Messkolben aus Glas, 1 l
2 Messkolben aus Glas, 10 l
Wägeschiffchen kombiniert als Trichter aus Glas
Vollpipette aus Glas, 5 ml
2 Vollpipetten aus Glas, 10 ml
4 Vollpipetten aus Glas, 50 ml
2 Vollpipetten aus Glas, 100 ml
2 Vollpipetten aus Glas, 150 ml
Kolbenhubpipette fix, 1 ml, Fortuna
Kolbenhubpipette einstellbar, 1 ml, Fortuna
100 Flaschen aus LDPE, 500 ml, von Nalge
3 Siphons, Isi

Reagenzien:

Milli-Q-Wasser (17-18,2 MΩcm) aus dem Milli-Q-Wasseraufbereitungsgerät

Salzsäure z. A. 36-38%, Baker 6081 (S004)

8:100 (8%) Salzsäure: Die 500-ml-Spritzflasche wird mit Milli-Q-Wasser bis zur Marke gefüllt. Mit dem dafür vorgesehenen 50-ml-Röhrchen werden 40 ml HCl abgemessen und zugegeben. Die Spritzflasche wird verschlossen und vorsichtig geschüttelt.

Calciumcarbonat gefällt z.A., Merck 1.02076 (C035)

Calciumchlorid-Tetrahydrat Suprapur[®], Merck 1.02384 (C049)

Calciumnitrat-Tetrahydrat Suprapur[®], Merck 1.02123 (C037)

Calciumsulfat-Dihydrat gefällt z.A., Merck 1.02161 (C043)

Magnesiumnitrat-Hexahydrat Suprapur[®], Merck 1.05855 (M022)

Magnesiumsulfat-Heptahydrat z.A., Merck 1.05886 (M029)

Magnesiumoxid z.A., Merck 1.05866 (M033)

Natriumchlorid Suprapur[®], Merck 1.06406 (N041)

Natriumhydrogencarbonat z.A., Merck 1.06329 (N014)

Kaliumhydrogencarbonat z.A., Merck 1.04854 (K039)

Kaliumnitrat Suprapur[®], Merck 1.05065 (K035)

Ammoniumdihydrogenphosphat Suprapur[®], Merck 1.01440 (A014)

Bor-Standardlösung: 1000 mg/l B, Merck 1.19500 (B023)

Nitrit-Standardlösung: 1000 mg/l NO₂⁻, Merck 1.19899 (N040)

Kaliumhydrogenphthalat z. A. Urtitersubstanz, Merck 1.04876 (K020)

12 CO₂-Kapseln, Kayser

Durchführung:

Die beiden 10-l-Messkolben enthielten seit der vorhergehenden Probenherstellung Milli-Q-Wasser zum Konditionieren. Von diesem wurde je eine Rückhalteprobe genommen. Die anderen Messkolben enthielten Konzentrate zur Herstellung der Proben der 7., 15. und 16. Serie. Alle Kolben wurden entleert und fünf Mal mit Milli-Q-Wasser gespült. Die Vollpipetten wurden mit 8% HCl p.a. und viel Milli-Q-Wasser gespült. Die 500-ml-Flaschen wurden vollständig mit Milli-Q-Wasser gefüllt und 70 h stehen gelassen. Danach wurden Durchschnittsproben von je 10 Flaschen genommen, das restliche Wasser entleert und die Flaschen ca. 1 h im Trockenschrank bei 80 °C getrocknet. Vom verwendeten Milli-Q-Wasser wurde eine Rückhalteprobe genommen. In jeden der drei Siphons wurde mittels Wägeschiffchen CaCO₃ eingewogen. Sie wurden mit Milli-

Q-Wasser auf etwa 850 g Nettoinhalt aufgefüllt und der Inhalt mit CO₂ begast. Danach wurden sie etwa eine Stunde lang alle 5 Minuten kräftig geschüttelt, bis eine vollkommen klare Lösung ohne sichtbare Schwebeteilchen entstanden war. In die anderen Messkolben wurden Substanzen und Standards eingewogen. Bei der Einwaage der hygroskopischen Erdalkalimetallsalze stellte sich kein konstanter Wert ein. Daher wurden zusätzlich die Wägewerte nach 1 min notiert. Die Massenzunahme während des Wägens lag jedoch immer unter 0,1 mg und konnte daher vernachlässigt werden. CaSO₄ wurde in die beiden 1-l-Messkolben eingewogen. Die Kolben wurden bis unter den Hals mit Milli-Q-Wasser gefüllt und so lange in das Ultraschallbad gestellt, bis das CaSO₄ vollständig gelöst war. Zur Einwaage des flüssigen Standards wurden Glaspipetten und Kolbenhubpipetten verwendet. Die Messkolben wurden bis zur Marke aufgefüllt, gewogen und eine halbe Minute lang kräftig geschüttelt. In den 10-l-Kolben wurden immer etwa 3 l Milli-Q-Wasser vorgelegt. Danach wurde der Inhalt eines Siphons zugegeben. Die Siphons ließen sich bis auf wenige ml vollständig entleeren. Um diesen Rest überzuführen und die Menge an CO₂ in den Proben zu erhöhen, wurde jeder Siphon noch einmal mit Milli-Q-Wasser befüllt, begast und in den 10-l-Kolben entleert. Danach wurde mit etwas Milli-Q-Wasser eingespült und der Kolben leicht geschwenkt. Nacheinander wurden die Konzentrate zupipettiert. Nach jeder Zugabe wurde der Anzeigewert auf der Waage notiert, eingespült und der Kolben geschwenkt. Schließlich wurde bis zur Marke aufgefüllt. Die 10-l-Messkolben wurden zuerst kurz geschüttelt, die Temperatur des Inhalts bestimmt, anschließend wurde zwei Minuten kräftig geschüttelt und die Temperatur und die Leitfähigkeit der Lösung gemessen. Die Abfüllung erfolgte in je 50 Flaschen mit 500 ml Inhalt. Die Abfüllung erfolgte ohne Trichter direkt aus den Kolben. Es wurde darauf geachtet, dass die Flaschen nie länger als notwendig offen standen. Bei der Abfüllung wurde so vorgegangen, dass in jede Flasche eine Portionen aus jedem Messkolben (jeder Verdünnung) kamen. Die Flaschen wurden in einer Reihe aufgestellt und von links her kommend zu etwa einem Drittel befüllt. Danach wurden sie von rechts her kommend aus dem nächsten 10-l-Kolben zu zwei Dritteln befüllt. Schließlich wurden sie von links her ganz aufgefüllt. Da nur zwei 10-l-Kolben verwendet wurden, erfolgten Verdünnung und Abfüllung simultan. Während der Inhalt des zweiten 10-l-Kolben abgefüllt wurde, erfolgte im ersten Kolben bereits die nächste Verdünnung. Von jeder fertigen Verdünnung (Kolbeninhalt) wurde eine Rückhalteprobe genommen. Die Flaschen wurden etikettiert und in einem Kühlraum bei 4 °C eingelagert.

Dokumentation

Messkolben (vorherige Verwendung)

Bezeichnung	Volumen	Tara	Inhalt	
Karl-Fritz	100 ml	54,08 g	NH ₄ H ₂ PO ₄	A16A
IC	500 ml	141,77 g	CaSO ₄	A15A
BE	500 ml	142,97 g	Mg(NO ₃) ₂ , MgSO ₄	A16A
EB	500 ml	137,53 g	B, NO ₂ , NaHCO ₃ , KHCO ₃ , KHP	A15A
EC	500 ml	137,74	Ca(NO ₃) ₂ , CaCl ₂	A16B
GA	500 ml	137,29 g	Ca(NO ₃) ₂ , CaCl ₂	A15A
GD	1000 ml	276,16 g	CaCl ₂	A7A, A7B
GE	1000 ml	299,33 g	MgSO ₄	A7A
HA	10000 ml	1974,30 g	Milli-Q-Wasser	(A17B)
HB	10000 ml	2048,20 g	Milli-Q-Wasser	(A17A)

Einwaagen

Siphon	für Probe	CaCO ₃	Nettoinhalt	CO ₂
A	A18A	508,66 mg	850,00 g	7,35 g
B	A18A	508,62 mg	850,00 g	7,48 g
C	A18A	508,46 mg	854,48 g	7,44 g
A	A18B	553,26 mg	858,91 g	7,60 g
B	A18B	553,43 mg	853,62 g	7,78 g
C	A18B	553,26 mg	850,86 g	7,60 g

Einwaagen

Kolben	Substanz/Lösung	Einwaage	Aufgefüllt
GD (1 l)	CaSO ₄ ·2H ₂ O	1,49393 g	998,30 g
GE (1 l)	CaSO ₄ ·2H ₂ O	1,50655 g	998,59 g
Karl-Fritz	NH ₄ H ₂ PO ₄	85,80 mg	99,68 g
BE (500 ml)	MgSO ₄ ·7H ₂ O 1+10 ml B-Std., 2*675 µl NO ₂ ⁻ -Std.	5,01260 g 11,00322 g 1,36071 g	501,21 g
GA (500 ml)	10 ml Karl-Fritz NaCl KNO ₃ KHP NaHCO ₃	10,01751 g 0,79916 g 0,29905 g 0,14474 g 0,71635 g	499,63 g
IC (500 ml)	2*10 ml Karl-Fritz NaCl KNO ₃ NaHCO ₃ KHP	20,03 g 1,00946 g 0,40744 g 1,00730 g 0,16631 g	500,33 g
EB (500 ml)	1+5 ml B-Std. Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O MgSO ₄ ·7H ₂ O	6,00776 g 0,99162 g 6,91660 g	502,67 g
EC (500 ml)	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	1,68167 g	498,76 g

Verdünnung Probe A18A:

Kolben:	HA I (10 l)	HB (10 l)	HA II (10 l)
Siphon A/B/C	851,0 g	850,3 g	853,8 g
GA (50 ml)	50,0 g	49,9 g	50,0 g
BE (100 ml)	100,2 g	100,2 g	100,2 g
GD (2*150 ml)	298,7 g	299,0 g	299,0 g
aufgefüllt	9983,70 g	9974,50 g	9982,80 g
Temperatur:	21,8 °C	22,1 °C	22,1 °C
el. Leitf.(25 °C):	270 µS/cm	270 µS/cm	271 µS/cm

Verdünnung Probe A18B:

Kolben:	HA (10 l)	HB I (10 l)	HB II (10 l)
Siphon A/B/C	858,2 g	852,3 g	849,5 g
IC (50 ml)	50,0 g	50,0 g	50,0 g
EC (100 ml)	99,9 g	99,8 g	99,9 g
EB (100 ml)	100,5 g	100,5 g	100,4 g
GE (2*150 ml)	298,7 g	299,2 g	299,0 g
Temperatur:	22,4 °C	21,5 °C	22,0 °C
eL (25 °C):	365 µS/cm	365 µS/cm	365 µS/cm

Kontrollanalytik

Aus je drei Flaschen der Abfüllungen der Probe A und der Probe B wurden folgende Parameter bestimmt: pH, elektrische Leitfähigkeit, Säurekapazität (KS_{4,3}), Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, NO₃⁻, NO₂⁻, NH₄⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, o-PO₄³⁻, B, DOC.

Die Zur Berechnung der Sollwerte verwendeten Excel[®]-Arbeitsblätter finden sich im Anschluss an diese Herstellungsbeschreibung.

Durchgeführt 4.-5.11.1996 (Herstellung), 5.-8.11.1996 (Kontrollanalytik)

Wasserprobe A - 18. Serie Dez. 1996, Herstellung im 10l - Kolben

Zutaten:	M	pH	GesH.	KarH.	eL	HCO3	Ca	Mg	Na	K	NO3	NO2	NH4	Cl	SO4	o-PO4	B	DOC	OH	H	
Garantieschein:	(max.)					61,0159	40,078	24,305	22,99	39,098	62,004	46,005	18,0386	35,453	96,062	94,97	10,811	12,011	17,0069	1,0079	
	M					(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)											
HNO3 s.p.	63,0119					0,03	0,01	0,01	0,01	0,01	6,40E+05			0,05	0,2	0,010					
H2SO4 s.p.	98,0778					0,02	0,01	0,02	0,01	0,2				0,1	9,40E+05	0,010					
CaCO3 s.p.	100,086					1,22E+06	4,00E+05	5	1	5				5	20						
CaCO3 p.a.	100,086					1,22E+06	4,00E+05	500	200	100	44			50	50						
Mg(NO3)2.6H2O s.p.	256,4018					5	9,48E+04	5	1	4,84E+05				2	20						
MgSO4.7H2O p.a.	246,4706					5	9,86E+04	10	10	89				3	3,90E+05						
MgO p.a.	40,304					2,97E+06	200	5,91E+05	2000	50	89			100	10						
NaCl s.p.	58,443					0,1	0,05	3,93E+05	5	44				6,07E+05	10	5,000					
KNO3 s.p.	101,102					0,1	0,1	20	3,87E+05	6,13E+05				5	30						
NH4H2PO4 s.p.	115,0244												1,57E+05			8,26E+05					
(NH4)2SO4 s.p.	132,1392					0,1	0,05	5	5	10			2,73E+05	3	7,27E+05	5					
CaCl2.4H2O s.p.	183,0432					2,19E+05	5	2,00E+00	5	2,00E+00				3,87E+05	50						
CaCl2.2H2O p.a.	147,0136					2,73E+05	50	100	100	30				4,82E+05	50						
Ca(NO3)2.4H2O s.p.	236,1452					1,70E+05	5	5	5	5,25E+05				20	20						
CaSO4.2H2O p.a.	172,17					2,33E+05	100	1000	100	44				5	5,58E+05						
KCl s.p.	74,551					0,1	0,05	5	5,24E+05	44				4,76E+05	10	5					
K2SO4	174,258					0,1	0,1	5	4,49E+05					5	5,51E+05						
Na2SO4 s.p.	142,042					0,1	0,05	3,24E+05	5,00E+00	22				5	6,76E+05						
NaNO2 p.a.	68,995					20		3,33E+05	10			6,67E+05		50	50						
KH2PO4 s.p.	136,0838					0,5	0,5	20	2,87E+05					5	30	6,98E+05					
NaHCO3 p.a.	84,0059					7,26E+05	50	50	2,74E+05	50	22			10	30	1					
KHCO3 p.a.	100,1139					6,09E+05	50		200	3,91E+05	44			10	10	1					
Kaliumhydrogenph. U.	204,2215							50	1,91E+05					20	50			4,71E+05			
Harnstoff	60,0556													5	10			2,00E+05			
NO2-Standardlösung	Merck								500			1000									
NH4-Standardlösung	Merck												1000	1965							
PO4-Standardlösung	Merck																				
B-Standardlösung	Merck									412							1000				
	Masse	pH	GesH.	KarH.	eL	HCO3	Ca	Mg	Na	K	NO3	NO2	NH4	Cl	SO4	PO4	B	DOC			
	(mg)		°dH	°dH	µS/cm	(mg)	(mg)	(mg)	(mg)												
HNO3 s.p.	0																				
H2SO4 s.p.	0																				
CaCO3 s.p.	0																				
CaCO3 p.a.	50,858					6,20E+01	2,04E+01	2,54E-02	1,02E-02	5,09E-03	2,25E-03			2,54E-03	2,54E-03						
Mg(NO3)2.6H2O s.p.	0																				
MgSO4.7H2O p.a.	100,252						5,01E-04	9,89E+00	1,00E-03	1,00E-03	8,88E-03			3,01E-04	3,91E+01						
MgO p.a.	0																				
NaCl s.p.	7,9916						7,99E-07	4,00E-07	3,14E+00	4,00E-05	3,54E-04			4,85E+00	7,99E-05	4,00E-05					
KNO3 s.p.	2,9905						2,99E-07	2,99E-07	5,98E-05	1,16E+00	1,83E+00			1,50E-05	8,97E-05						
NH4H2PO4 s.p.	0,0858												1,35E-02			7,08E-02					
(NH4)2SO4 s.p.	0																				
CaCl2.4H2O s.p.	0																				
CaCl2.2H2O p.a.	0																				
Ca(NO3)2.4H2O s.p.	0																				
CaSO4.2H2O p.a.	44,8179						1,04E+01	4,48E-03	4,48E-02	4,48E-03	1,98E-03			2,24E-04	2,50E+01						
KCl s.p.	0																				
K2SO4	0																				
Na2SO4 s.p.	0																				
NaNO2 p.a.	0																				
KH2PO4 s.p.	0																				
NaHCO3 p.a.	7,1635					5,20E+00	3,58E-04	3,58E-04	1,96E+00	3,58E-04	1,59E-04			7,16E-05	2,15E-04	7,16E-06					
KHCO3 p.a.	0																				
Kaliumhydrogenph. U.	1,4474								7,24E-05	2,77E-01				2,89E-05	7,24E-05			6,81E-01			
Harnstoff	0																				
NO2-Standardlösung	27								1,35E-02			2,70E-02									
NH4-Standardlösung	0																				
PO4-Standardlösung	0																				
B-Standardlösung	220																	2,20E-01			

Liste der zur Herstellung der Kontrollproben verwendeten Reagenzien und Standards

Milli-Q-Wasser (17-18,2 MΩcm) aus dem Milli-Q-Wasseraufbereitungsgerät	PB 1 und 2
Salzsäure z. A. 36-38% , Baker 6081 (S004)	Reinigung
Salpetersäure 65% Suprapur® , Merck 1.00441 (S018)	PB 2
Salzsäure Suprapur® 30% , Merck 1.00318 (S003)	PB 2
Schwefelsäure z. A. 95-97% , Merck 1.00731 (S005)	PB 2
Schwefelsäure 96% Suprapur® , Merck 1.00714 (S041)	PB 2
Calciumcarbonat Suprapur® , Merck 1.02059 (C032)	PB 2
Calciumcarbonat gefällt z.A. , Merck 1.02076 (C035)	PB 1 und 2
Calciumsulfat-Dihydrat gefällt z.A. , Merck 1.02161 (C043)	PB 1
Calciumchlorid-Tetrahydrat Suprapur® , Merck 1.02384 (C049)	PB 1 und 2
Calciumnitrat-Tetrahydrat Suprapur® , Merck 1.02123 (C037)	PB 1
Magnesiumoxid z.A. , Merck 1.05866 (M033)	PB 1
Magnesiumsulfat-Heptahydrat z.A. , Merck 1.05886 (M029)	PB 1
Magnesiumnitrat-Hexahydrat Suprapur® , Merck 1.05855 (M022)	PB 1 und 2
Natriumhydrogencarbonat z.A. , Merck 1.06329 (N014)	PB 1
Natriumsulfat wasserfrei Suprapur® , Merck 1.06647 (N056)	PB 1
Natriumchlorid Suprapur® , Merck 1.06406 (N041)	PB 1
Natriumnitrat Suprapur® , Merck 1.06546 (N021)	PB 2
Kaliumhydrogencarbonat z.A. , Merck 1.04854 (K039)	PB 1
Kaliumsulfat Suprapur® , Merck 1.05152 (K058)	PB 1
Kaliumchlorid Suprapur® , Merck 1.04938 (K009)	PB 1
Kaliumnitrat Suprapur® , Merck 1.05065 (K035)	PB 1 und 2
Nitrit-Standardlösung: 1000 mg/l NO ₂ ⁻ , Merck 1.19899 (N040)	PB 1
Ammonium-Standardlösung: 1000 mg/l NH ₄ ⁺ , Merck 1.19812 (A076)	PB 1
Ammoniumsulfat z.A. , Merck 1.01209 (A067)	PB 1
Ammoniumdihydrogenphosphat Suprapur® , Merck 1.01440 (A014)	PB 1
Phosphat-Standardlösung: 1000 mg/l PO ₄ ³⁻ , Merck 1.19898 (P031)	PB 1
Bor-Standardlösung: 1000 mg/l B, Merck 1.19500 (B023)	PB 1
Kaliumhydrogenphthalat z. A. Ursubstanz , Merck 1.04876 (K020)	PB 1
Harnstoff z.A. , Merck 1.08487 (H017)	PB 1
As-Standard „Baker INSTRA-Analyzed®“: 1 g/l As in HCl 0,3 mol/l, Baker 6919 (A064)	PB 2
Pb-Standard „Baker INSTRA-Analyzed®“: 1 g/l Pb in HNO ₃ 0,3 mol/l, Baker 6930 (B032)	PB 2
Cd-Standard „Baker INSTRA-Analyzed®“: 1 g/l Cd in HNO ₃ 0,3 mol/l, Baker 6924 (C034)	PB 2
Cr-Standard „Baker INSTRA-Analyzed®“: 1 g/l Cr in HNO ₃ 0,3 mol/l, Baker 6926 (C033)	PB 2
Fe-Standard „Baker INSTRA-Analyzed®“: 1 g/l Fe in HNO ₃ 0,3 mol/l, Baker 6929 (E016)	PB 2
Mn-Standard „Baker INSTRA-Analyzed®“: 1 g/l Mn in HNO ₃ 0,3 mol/l, Baker 6933 (M028)	PB 2
Hg-Standard „Baker INSTRA-Analyzed®“: 1 g/l Hg in HNO ₃ 0,3 mol/l, Baker 6934 (Q002)	PB 2

Liste der zur Kontrollanalytik verwendeten Reagenzien und Standards

Milli-Q-Wasser (17-18,2 MΩcm) aus dem Milli-Q-Wasseraufbereitungsgerät

Säuren:

ortho-Phosphorsäure z. A. 85%, Merck 1.00573 (P004)

Salpetersäure Suprapur® 65%, Merck 1.00441 (S018)

Salzsäure z. A. 36-38%, Baker 6081 (S004)

Salzsäure z. A. 37% max. 5 µg/l Hg, Baker 6159 (S044)

Salzsäure z. A. 37%, Baker 6011 (S045)

Salzsäure Suprapur® 30%, Merck 1.00318 (S003)

Schwefelsäure z. A. 95-97%, Merck 1.00731 (S005)

Schwefelsäure 96% Suprapur®, Merck 1.00714 (S041)

Reagenzien:

Elektrolytlösung 3 mol/l KCl gesättigt mit AgCl, WTW 109700 (K043)

Lanthan(III)oxid, Merck 1.10982 (L004)

Cäsiumchlorid Baker Analyzed®, Baker 1955 (C020)

Calciumcarbonat Suprapur®, Merck 1.02059 (C032)

Natriumcarbonat z.A., Merck, 1.06392 (N006)

Natriumhydrogencarbonat z.A., Merck 1.06329 (N014)

4-Aminobenzolsulfonamid (Sulfanilamid) z. A., Merck 1.11799 (S036)

N-(1-Naphthyl)-1,2-diaminoethan-Dihydrochlorid (N-(1-Naphtyl)-ethylendiamindihydrochlorid) z. A., Merck 1.06237.0005 (E025)

tri-Natriumcitrat-Dihydrat z. A., Merck 1.06448 (N053)

Natriumsalicylat z. A., Merck 1.06601 (N055)

Dinatriumpentacyanonitrosylferrat(II)-Dihydrat (Nitroprussid-Natrium-Dihydrat) z.A., Merck 1.06541 (N054)

Natriumhydroxid z. A., Merck 1.06498 (N015)

Natriumdichlorisocyanurat z. A., Fluka 35915 (D029)

L(+)-Ascorbinsäure z. A., Merck 1.00127 (A023)

Ammoniummolybdat Tetrahydrat puriss. p.a., Fluka 09880 (A063)

Kaliumantimon(III)-oxidtartrat Hemihydrat purum p.a., Fluka 60063 (K042)

Citronensäure Monohydrat z. A., Merck 1.00244 (C007)

Ammoniumacetat z. A., 1.01116 (A012)

Dinatriumdihydrogenethylendiaminotetraacetat z. A (EDTA, Titriplex III), Merck 1.08418 (T028)

Azomethin-H, Natriumsalz z. A., Merck 1.11962 (A061)

Natriumperoxodisulfat z. A., Merck 1.06609 (N021)

Kaliumiodid z. A., Riedel-de Haën, 30315 (K005)

Natriumborhydrid z. A., Merck 1.06371 (N004)

Ammoniumdihydrogenphosphat Suprapur®, Merck 1.01440 (A014)

Magnesiumnitrat-Hexahydrat Suprapur®, Merck 1.05855 (M022)

Gase:

Argon, Qualität 5.0, AGA

Sauerstoff, Qualität 4.5, AGA

Acetylen, Qualität 2.6, AGA

Kohlendioxid, Lebensmittelqualität, in Sodawasserkapseln 8 g CO₂, Kayser

Standards:

Pufferlösung gebrauchsfertig pH=7,00±0,02 (20 °C) (Phosphat), Farbkodierung grün, Merck 1.09477 (P013)

Pufferlösung gebrauchsf. pH=4,00±0,02 (20 °C) (Citrat-Salzsäure), Farbk. rot, Merck 1.09475 (P014)

Pufferlösung gebrauchsf. pH=10,00±0,02 (20 °C) (Borsäure, Kaliumchlorid, NaOH), Merck 1.09475 (P015)

Kaliumchlorid Suprapur®, Merck 1.04938 (K009)

Salzsäure 0,1 mol/l Titrisol für 1 l Maßlösung, Merck 1.09973 (S020)

Calcium-Standardlösung: 1000 mg/l Ca in 0,5 mol/l HNO₃, Merck 1.19778 (C023)

Magnesium-Standardlösung: 1000 mg/l Mg in 0,5 mol/l HNO₃, Merck 1.19788 (M023)

Natrium-Standardlösung: 1000 mg/l Na in Wasser, Merck 1.19507 (N052)

Kalium-Standardlösung: 1000 mg/l K in Wasser, Merck 1.19505 (K036)

Anionen-Mehrelementstandard II gebrauchsf., c(Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻) = je 1,000 g/l, Merck 1.11448 (A082)

Nitrit-Standardlösung: 1000 mg/l NO₂⁻ in Wasser, Merck 1.19899 (N040)

Ammonium-Standardlösung: 1000 mg/l NH₄⁺ in Wasser, Merck 1.19812 (A076)

Phosphat-Standardlösung: 1000 mg/l PO₄³⁻ in Wasser, Merck 1.19898 (P031)

Bor-Standardlösung: 1000 mg/l B in Wasser, Merck 1.19500 (B023)

Kaliumhydrogenphthalat z. A. Ursubstanz (KHP), Merck 1.04876 (K020)

Glycin z. A., Merck 1.042001 (G004)

Arsen-Standardlösung: 1000 mg/l As in 0,5 mol/l HNO₃, Merck 1.19773 (A043)

Blei-Standardlösung: 1000 mg/l Pb in 0,5 mol/l HNO₃, Merck 1.19776 (B020)

Cadmium-Standardlösung: 1000 mg/l Cd in 0,5 mol/l HNO₃, Merck 1.19777 (C025)

Chrom-Standardlösung: 1000 mg/l Cr in 0,5 mol/l HNO₃, Merck 1.19779 (C024)

Eisen-Standardlösung: 1000 mg/l Fe in 0,5 mol/l HNO₃, Merck 1.19781 (E012)

Mangan-Standardlösung: 1000 mg/l Fe in 0,5 mol/l HNO₃, Merck 1.19789 (M025)

Quecksilber-Standardlösung: 1000 mg/l Hg in 0,5 mol/l HNO₃, Merck 1.19795 (Q001)

Liste der Geräte

Messgeräte und Analysengeräte

Analysenwaage, R160P (160 g, d=0,01 mg), Sartorius
Laborwaage, LC4800P (4800 g, d=0,01 g), Sartorius
Laborwaage HP-20K (21000 g, d=0,1 g), A&D Instruments
Thermometer 0..50 °C / 0,1 °C
pH-Meter pH 537, WTW
pH-Elektrode E 50, WTW
Temperaturfühler TFK 150, WTW
Leitfähigkeitsmessgerät LF 537, WTW
Leitfähigkeits-Elektrode TetraCon 96, WTW
Titrator DL25, Mettler
pH-Elektrode DG 111-SC, Mettler
TOC Analysator, liquiTOC[®], Heraeus
Spektralfotometer, Lambda 16, Perkin Elmer
Halbmikroküvette aus optischem Glas, 45x12,5 mm, 10 mm optische Schichtdicke, 6040, Hellma
Halbmikroküvette aus optischem Glas, 45x12,5 mm, 50 mm optische Schichtdicke, 7 ml, Starna
Gradientenpumpe GP40, Dionex
Probengeber mit 20 µl Probenschleife, Basic Marathon, Spark
5 µl Probenschleife für Probengeber Basic Marathon, Spark
Säulen IONPAC[®] AS12A und AG 12A, Dionex
Säulen IONPAC[®] CS12A und CG 12A, Dionex
Anionen-Suppressor, Dionex
Kationen-Suppressor, Dionex
Leitfähigkeitsdetektor CD20, Dionex
Atomabsorptionsspektrometer, 4100 ZL, Perkin Elmer
Probengeber AS 71, Perkin Elmer
Atomabsorptionsspektrometer, 4100, Perkin Elmer
Probengeber AS 90, Perkin Elmer
EDL-Power Supply System 2, Perkin Elmer
Elektrodenlose Lampe (EDL) für Arsen N305-0605, Perkin Elmer
Elektrodenlose Lampe (EDL) für Blei N305-0657, Perkin Elmer
Elektrodenlose Lampe (EDL) für Cadmium N305-0615, Perkin Elmer
Elektrodenlose Lampe (EDL) für Quecksilber N305-0634, Perkin Elmer
Hohlkathodenlampe für Aluminium, N060-1290, Perkin Elmer
Hohlkathodenlampe für Calcium, N060-1293, Perkin Elmer
Hohlkathodenlampe für Chrom, N060-1297, Perkin Elmer
Hohlkathodenlampe für Eisen, N060-1298, Perkin Elmer
Hohlkathodenlampe für Magnesium, N060-1292, Perkin Elmer

Hohlkathodenlampe für Mangan, N060-1294, Perkin Elmer

Glasgeräte

3 Bechergläser 1000 ml

4 Flaschen aus Glas (Duran) 1 l

20 Messkolben aus Glas 10 ml

20 Messkolben aus Glas 25 ml

20 Messkolben aus Glas 50 ml

20 Messkolben aus Glas 100 ml

12 Messkolben aus Glas 250 ml

12 Messkolben aus Glas 500 ml

4 Messkolben aus Glas 1 l

4 Messkolben aus Glas 2 l

Messkolben aus Glas 3 l

4 Messkolben aus Glas 5 l

4 Messkolben aus Glas 10 l

Messpipette aus Glas 10 ml

Messzylinder aus Glas 10 ml

Messzylinder aus Glas 100 ml

Messzylinder aus Glas 500 ml

Messzylinder aus Glas 1000 ml

Trichter aus Glas

12 Vollpipetten aus Glas 5 ml

12 Vollpipetten aus Glas 10 ml

12 Vollpipetten aus Glas 20 ml

12 Vollpipetten aus Glas 50 ml

6 Vollpipetten aus Glas 100 ml

2 Vollpipetten aus Glas 150 ml

8 Wägeschiffchen kombiniert als Trichter aus Glas

Reagenzgläser 30 ml

Kunststoffgefäße

12 Spritzflaschen aus Kunststoff (LDPE) 500 ml

4 Becher aus Kunststoff (PP) 1 l

2 Becher aus Kunststoff (PP) 2 l

Becher aus Kunststoff (PP) für den Titrator 100 ml

10 Pulverdosen aus Kunststoff (LDPE) 50 ml

Mensur aus Kunststoff 100 ml

50 Messkolben aus Kunststoff (PMP) 50 ml

20 Messkolben aus Kunststoff (PP) 100 ml, Brand

Sonstige Geräte

Wasseraufbereitungsgerät, Milli-Q UF[®], Millipore

Elektrischer Schüttler, 3017, GFL[®]

Magnetrührer, IKAMAG® REO, Janke & Kunkel GmbH & Co KG

Ultraschallbad, 3210, Branson

Kolbenhubpipette einstellbar 100µl, Fortuna

Kolbenhubpipette einstellbar 500 µl, Fortuna

Kolbenhubpipette einstellbar 1000 µl, Fortuna

Kolbenhubpipette einstellbar 5 ml, La Fontaine

Kolbenhubpipetten fix 50 µl, La Fontaine

Kolbenhubpipette fix 100 µl, La Fontaine

Kolbenhubpipetten fix 500 µl, La Fontaine

Kolbenhubpipetten fix 500 µl Fortuna

Kolbenhubpipette fix 1000 µl, Fortuna

3 Dispenser säurebeständig 1..5 ml, Bibby Sterilin Ltd

Dispenser säurebeständig 2..10 ml, Bibby Sterilin Ltd

3 Siphonflaschen 0,85 l, Isi

Verbrauchsmaterial und Probengefäße

Fusselfreie Zellstoff-Tücher, Roth

Graduierte Röhren aus Kunststoff (PP) mit Schraubverschluss 15 ml Sarstedt

Graduierte Röhren aus Kunststoff (PP) mit Schraubverschluss 50 ml, Sarstedt

Probengefäße aus Kunststoff (PS) 1,5 ml („Cups“) für den Probengeber AS 71, Perkin Elmer

Probengefäße aus Kunststoff (PP) für den Probengeber Basic Marathon („Vials“) 1,5 ml, Treff

Probenröhren aus Kunststoff (PS) mit Stopfen 10 ml, Sarstedt

Pasteurpipetten

Pipettenspitzen 100 µl („gelb“), Eppendorf

Pipettenspitzen 1000 µl („blau“), Eppendorf

Membranfilter 0,45 µm, Minisart®, Sartorius

Fläschchen aus Kunststoff (HDPE) 125 ml, Nalge

Fläschchen aus Kunststoff (LDPE) 500 ml, Azlon

ANHANG 2

Zusammenstellung der mit dem IFA geführten Korrespondenz

Nr.: 1.	Von	An	Kurzbeschreibung
5.5.1995	IFA	Alle Labors	Ankündigung des Systems

Wie Sie bereits vom BMLF unterrichtet wurden, startet in diesem Jahr ein neues Kontrollprobensystem. Aus technischen Gründen hat sich der Beginn des Systems auf Mai 1995 verschoben. Es ist geplant, die ersten Probensets Ende 20. Woche 1995 oder Anfang 21. Woche zu versenden. Aus diesem Grund möchte ich Sie bitten, mir das nachfolgende Formular per Fax oder Brief bis zum 12.5.1995 zurückzusenden. Falls Sie Fragen haben, stehe ich Ihnen gerne zur Verfügung. (allerdings erst ab Freitag, 15.5.1995)

Nr.: 2.	Von	An	Kurzbeschreibung
23.5.1995	IFA	Alle Labors	Begleitbrief zu den Proben der 1. Serie

Beiliegend finden Sie die ersten Proben des neuen Kontrollprobensystems. Bitte füllen Sie das beigelegte Formular zur Empfangsbestätigung aus und übermitteln Sie mir dieses bitte ehebaldigst per FAX oder Brief. Ich wünsche Ihnen bei den Analysen viel Erfolg, falls Sie Fragen oder Anregungen haben, stehe ich Ihnen gerne zur Verfügung.

Nr.: 3.	Von	An	Kurzbeschreibung
24.5.1995	IFA	Alle Labors	Korrektur der Formulare

Aufgrund einer fehlerhaft ausgeführten Kopie sind Ihnen leider die falschen Auswertformulare ausgedruckt und kopiert worden. (die Einheiten der Proben PB2 sind FALSCH). Aufgrund der ersten Rückmeldungen möchte ich bei Ihnen für die Unannehmlichkeiten durch den nicht berücksichtigten Feiertag entschuldigen. Ich möchte Sie um Verzeihung für den zusätzlichen Aufwand bitten. Ich wünsche Ihnen bei den Analysen viel Erfolg, falls Sie Fragen oder Anregungen haben, stehe ich Ihnen gerne zur Verfügung.
Anlage: Diskette und neue Ergebnisformulare

Nr.: 4.	Von	An	Kurzbeschreibung
24.5.1995	IFA	ZZV-IVO	Information Versand

Ihre Proben sind schon am Bahnhof Leibnitz. Da ich Sie telefonisch nicht erreichen konnte, erhalten Sie diese Information erst jetzt. Verzeihen Sie bitte.

Nr.: 5.	Von	An	Kurzbeschreibung
24.5.1995	Labor D	IFA	Probenvolumen zu klein

Es wird bestätigt, daß das Labor die Proben samt allen Beilagen erhalten hat; jedoch muß weiters erwähnt werden, daß das Volumen der Proben bei titrimetrischen Bestimmungen nicht ausreichend ist.

Nr.: 6.	Von	An	Kurzbeschreibung
24.5.1995	Labor K	IFA	Versandtermin ungünstig

Durch den Umstand des vor uns liegenden langen Wochenendes ist eine routinemäßige Analytik teilweise nicht möglich. Ich möchte Sie bitten bei der Versendung der nächsten Kontrollproben auf nachfolgende Feiertage Rücksicht zu nehmen.

Nr.: 7.	Von	An	Kurzbeschreibung
30.5.1995	Labor H	IFA	Probentemperatur und Konservierung

Proben hatten bei Ankunft T~20 °C ! Konservierung NH₄⁺ ? Probenmenge?

Nr.: 8.	Von	An	Kurzbeschreibung
13.6.1995	CTUA	IFA	Probentemperatur, Probenvolumen, Versandtermin

Wie bereits telefonisch angekündigt, möchte ich bezüglich der Serien A9505 und M9505 Ihres Kontrollprobensystems folgende Punkte anmerken:

Probenkühlung: Die Proben erreichten die CTUA zwar in einer Kühlbox, waren aber selbst ungekühlt (Temperatur der Proben 17,1 °C !). Der Box waren auch keinerlei erkennbare Kühlbehelfe beigelegt.

Zeitpunkt des Probenversands: Die Proben erreichten die CTUA - wie angekündigt - am Mittwoch, den 24. Mai um 11¹⁰. Da der nächste Tag ein Feiertag war (Christi Himmelfahrt), mußten die verschiedenen Analysenstraßen angehalten werden, um die Analysen der Kontrollproben im Rahmen der WGEV zu gewährleisten. Ich möchte an dieser Stelle die Bitte aussprechen, auf derartige Umstände zukünftig zu achten. Ergänzend sei angemerkt,

daß der Eingang der Kontrollproben für die CTUA idealerweise auf einen Montag, Dienstag oder Mittwoch fallen sollte.

Probenmenge: Das Probenvolumen von ca. 400 ml ist zu gering, da photometrische und titrimetrische Methoden zur Anwendung gelangen, welche in relativ großes Probenvolumen bedingen (zuzügl. etwaiger Verdünnungen). Für zukünftige Kontrollproben wäre für die CTUA ein Probevolumen von ca. 1.000 ml vorzusehen.

Parameterumfang: Im Haus werden im Rahmen der WGEV keine Analysen von Metallen (Serie M9505) durchgeführt. Ich bitte Sie daher, uns aus diesem Verteiler zu streichen. Zum Zwecke einer laborinternen Qualitätssicherung sind wir jedoch auch an solchen Schwermetallkontrollproben interessiert.

Nr.: 9.	Von	An	Kurzbeschreibung
26.6.1995	Labor I	IFA	Übermittlung Messwerte

Anbei übersenden wir Ihnen die Analysenwerte des 1. Durchganges des Kontrollprobensystems und beide Disketten retour. Ich konnte allerdings auf keiner Diskette die Eingabemaske für die Metall-Probe finde, weshalb ich diese selbst erstellt habe. Ich hoffe, Sie können diese Daten direkt übernehmen. Die Daten wurden unter A90_1pb.xls (Parameterblock) und A90_1met.xls (Metalle) abgespeichert. Die Kühlbox ist ebenfalls auf dem Weg retour.

Nr.: 10.	Von	An	Kurzbeschreibung
11.7.1995	Labor B	IFA	Probenvolumen

In der Beilage senden wir Ihnen die Ergebnisse Kontrollproben PB1 (erste Serie), Diskette und Rückantwort 4. Wir bitten um grösseren Volumen der Proben, weil wir Calcium, Hydrogencarbonat und Gesamthärte nach volumetrische Methode bestimmen.

Nr.: 11.	Von	An	Kurzbeschreibung
11.7.1995	IFA	Alle Labors	Abschluss 1. Serie

Beiliegend finden Sie die Ergebnisse und die Auswertung der ersten Kontrollprobenserie. Bei der Probe A9505A handelte es sich um das zertifizierte Referenzmaterial „QC TYPE DWA“ von VKI, Dänemark. Die Probe A9505B unterschied sich von der Probe A9505A nur durch die um 2,5% stärkere Verdünnung. Die Probe M9505A wurde aus dem zertifizierten Referenzmaterial „QC METAL LL2“ von VKI, Dänemark hergestellt. Die in der Auswertung verwendeten Kontrollgrenzen basieren auf den in den Zertifikaten angegebenen Vergleichsstandardabweichungen. Um Geheimhaltung zu gewährleisten wurden die sonst üblichen Laborbezeichnungen (Labor D bis Labor G) willkürlich durch Buchstaben ersetzt. Diese Kodierung wurde bei den Proben M9505A und A9505A/A9505B getrennt durchgeführt. Ihr Labor scheint in der Auswertung der Proben A9505A und A9505B als Labor C, in der Auswertung der Probe M9505A als Labor C auf.

Die Ergebnisse der am IFA-Tulln durchgeführten Kontrollanalysen sind immer unter Labor H angeführt. Bitte prüfen Sie die Übereinstimmung mit den von Ihnen gemessenen Daten nach, füllen Sie das beigelegte Formular zur Bestätigung bzw. Reklamation aus und übermitteln Sie mir dieses bitte rasch per FAX oder Brief.

Ich wünsche Ihnen viel Freude mit den Ergebnissen. Falls Sie Fragen oder Anregungen haben, stehe ich Ihnen gerne zur Verfügung.

Nr.: 12.	Von	An	Kurzbeschreibung
9.8.1995	Labor F	IFA	Kommastellen

Der Wert für Mn wurde auf Grund des errechneten Vertrauensbereiches nur auf 2 Nachkommastellen angegeben, was das Bild etwas verzerrt. Da jetzt erst die Auswertung kam, wurde das bei den Folgeproben genauso gehandhabt. Vielleicht wäre es sinnvoll, einen Vorschlag für die Anzahl der gewünschten Nachkommastellen mit den Proben mitzuliefern.

Nr.: 13.	Von	An	Kurzbeschreibung
22.8.1995	IFA	Alle Labors	Ausschnitt aus Begleitbrief zu den Proben der 2. Serie

Als Reaktion auf die erste Serienauswertung trat öfters die Frage auf, wie viele Stellen bei den Meßwerten abgegeben werden sollen, da teilweise einige unnötige Rundungsfehler (z. Bsp. bei Mn) in die Auswertung eingeflossen sind. Für die Auswertung und Mittelwertbildung über alle gemessenen Werte wäre es prinzipiell wünschenswert, wenn die Labors alle signifikanten Stellen abgeben könnten. Die Entscheidung, wie viele Stellen das sind, möchte ich jedem Labor selbst überlassen. Dabei werde ich mich immer bemühen, alle angegebenen Stellen originalgetreu in die Auswertungen zu übernehmen. Andererseits werden natürlich die bei der Gewässergüteerhebung verlangten Genauigkeiten und Mindestbestimmungsgrenzen bei der Interpretation der Auswertungen immer berücksichtigt werden, so daß im Rahmen des Kontrollprobensystems prinzipiell niemals höhere Genauigkeiten verlangt werden.

Nr.: 14.	Von	An	Kurzbeschreibung
17.8.1995	Labor K	IFA	Einheitenfehler

Bei nochmaliger Überprüfung ihrer Auswertung, die im übrigen sehr informativ und übersichtlich gestaltet wurde, fiel mir auf, daß bei der Probe A9505M unser Ergebnis für Chrom von $< 0,5 \mu\text{g/l}$ nicht berücksichtigt wurde. Da aber von keinem der Teilnehmer ein Ergebnis für Chrom in der Auswertung vorliegt, nehme ich an, daß Sie auf eine Statistik dieses Parameters verzichten. Ich möchte mich nochmals für meine fehlerhafte Ergebnisangabe in Bezug der Einheiten bei Ihnen entschuldigen und bedanke mich gleichzeitig für Ihre Korrektur.

Nr.: 15.	Von	An	Kurzbeschreibung
4.9.1995	IFA	Labor K	Auswertung von Blindwerten

Die Ergebnisse für Chrom wurden in der Auswertung der ersten Kontrollprobenserie nicht berücksichtigt, da im Zertifikat des verwendeten Referenzmaterials kein Wert für Chrom angegeben war. Man kann annehmen das der Wert sehr niedrig (d. h. $< \text{NWG}$) liegt, jedoch wäre die Angabe eines Sollwertes für Cr prinzipiell problematisch und in keiner Weise begründbar. Bedingt durch die geänderte Herstellungsweise der Kontrollproben könnten in Zukunft auch Sollwerte weit unterhalb der Nachweisgrenzen angegeben werden, die Analysenergebnisse müßten dementsprechend als „0“, „ $< \text{MBG}$ “ oder „ $< \text{NWG}$ “ aufscheinen. Allerdings erscheint mir eine statistische Auswertung derartiger Analysenwerte (wie auch von Werten wie z. B. „ $< 0,5 \mu\text{g/l}$ “) wenig zielführend, so daß ich wahrscheinlich auch in Zukunft davon absehen werde.

Nr.: 16.	Von	An	Kurzbeschreibung
9.8.1995	Labor G	IFA	Störsubstanzen

Nach Rücksprache mit unserer Fr. (Name) haben wir erfahren, daß die Kontrollproben wesentlich höhere Gehalte an Störsubstanzen enthalten, als in Grundwasserproben zu vermuten sind. Das führt bei Analyse mit Graphitrohr-AAS zu Fehlbefunden, die lt. Ihrer Aussage nur dadurch behoben werden können, wenn ein neues Graphitrohr verwendet wird, was wir nachträglich bestätigen können. (Cd, Cr). Bei Mangan ergibt sich der Mehrbefund durch Aufrunden des Ergebnisses, wie bei WGEV-Proben üblich.

Nr.: 17.	Von	An	Kurzbeschreibung
4.9.1995	IFA	Labor G	Störsubstanzen

Bezugnehmend auf Ihren Kommentar vom 31. August möchte ich darauf hinweisen, daß die Kontrollproben keineswegs „Störsubstanzen in wesentlich höheren Konzentrationen als in Grundwasserproben zu vermuten sind“ enthalten, sondern daß die zu bestimmenden Spurenelemente in einer den natürlichen Bedingungen entsprechenden Matrix (sowie 1% HNO_3 (v/v) zur Stabilisierung) vorliegen. Das Auffinden und die Behebung von Störungen hingegen ist eine der Zielsetzungen des Kontrollprobensystems.

Nr.: 18.	Von	An	Kurzbeschreibung
4.9.1995	Labor K	IFA	Probenvolumen

Ich hoffe, sie haben die Kühlboxen bereits erhalten, sie wurden bereits vor drei Wochen an Sie gesandt. Falls es für Sie keinen zusätzlichen Aufwand bedarf, wäre es für uns von sehr großem Nutzen, wenn sie das Probenvolumen für PB 1 auf 300 ml erhöhen könnten.

Nr.: 19.	Von	An	Kurzbeschreibung
19.7.1995	Labor E	IFA	Betriebsurlaub

Zu der von Ihnen angekündigten Versendung von Kontrollproben in KW 30 bzw. KW 31 teilen wir Ihnen mit, daß in dieser Zeit aus Gründen des Betriebsurlaubs keine Kontrollproben annehmen können. Weiters wurden wir im Zusammenhang mit einer ho. Anfrage betreffend die Bezahlung der Kontrollproben durch das Land aufmerksam gemacht, daß eine Beteiligung des ho. Institutes am Kontrollprobensystem außerhalb der Beprobungsdurchgänge seitens des Auftraggebers nicht vorgesehen ist. Da wir Schwierigkeiten mit der Bezahlung der Kontrollproben bekommen könnten, bitten wir um Kenntnisnahme.

Nr.: 20.	Von	An	Kurzbeschreibung
7.11.1995	IFA	Alle Labors	Ausschnitt 1. Quartalsbericht

Da das betreffende Labor im betreffenden Zeitraum wegen Betriebsurlaubs geschlossen war, wurden die Kontrollproben ausnahmsweise einen Monat später, also gleichzeitig mit der darauffolgenden (4. Serie) verschickt. Bei den Analysenergebnissen waren jedoch keine Auffälligkeiten sichtbar.

Nr.: 21.	Von	An	Kurzbeschreibung
25.7.1995	IFA	Alle Labors	Ausschnitt aus Begleitbrief zu den Proben der 3. Serie

Ich möchte Ihnen mitteilen, daß ich ab August 1995 nicht mehr am IFA tätig bin. Meine Agenden wird Herr DI. Wolfgang Kandler übernehmen. Ich möchte mich für die bisherige Zusammenarbeit bedanken und wünsche Ihnen weiterhin viel Erfolg. Dr. Christian Rohrer

Nr.: 22.	Von	An	Kurzbeschreibung
26.7.1995	Labor I	IFA	Proben falsch markiert

Bemerkung: Nicht die Probe B (wie von Ihnen angegeben), sondern die Proben „A“ haben ein schwarzes Band.

Nr.: 23.	Von	An	Kurzbeschreibung
8.8.1995	IFA	Alle Labors	Proben falsch markiert

Versehentlich wurden nicht die Proben B (wie von uns angegeben) sondern die Proben A mit einem schwarzen Band versehen. Ich bedauere diesen Irrtum. Für die Probenidentifikation ist weiterhin die auf dem Etikett angegebene Probennummer heranzuziehen.

Nr.: 24.	Von	An	Kurzbeschreibung
7.11.1995	IFA	Alle Labors	Ausschnitt aus 1. Quartalsbericht

Glücklicherweise führte dieser bedauerliche Irrtum von unserer Seite im Endeffekt zu keinen Verwechslungen der Proben durch die Labors. In der Praxis erweist es sich leider immer wieder als ausgesprochen schwierig, sämtliche Fehler auszuschließen. Als Folge dieses Irrtums wurde bei den nachfolgenden Proben auf eine zusätzliche Kennzeichnung der Aliquote gänzlich verzichtet, sodaß nun ausschließlich die auf dem Etikett jeder Probenflasche angegebene Nummer zur Probenidentifikation dient.

Nr.: 25.	Von	An	Kurzbeschreibung
26.7.1995	Labor H	IFA	Gebinde

DOC aus Kunststoffgebinden?!

Nr.: 26.	Von	An	Kurzbeschreibung
27.9.1995	Labor K	IFA	Einheitenfehler

Nach Durchsicht unserer Originalprotokolle muß ich leider meinen peinlichen Fehler zugeben. Hier die korrigierten Werte des 3. Durchgangs: (...) Die Ergebnisse des 2. Durchgangs der Parameter NO₃, NO₂, NH₄ und PO₄ wurden ebenfalls als Stickstoff- bzw. Phosphorwerte angegeben! Ich möchte Sie bitten die obigen Werte des 3. Durchgangs zur Auswertung heranzuziehen.

Nr.: 27.	Von	An	Kurzbeschreibung
1.9.1995	Labor B	IFA	Probenvolumen

In der Beilage senden wir Ihnen die Ergebnisse der Kontrollproben (III). Wir bitten um grösseren Volumen der Proben, weil wir Calcium, Hydrogencarbonat und Gesamthärte nach volumetrische Methode bestimmen (mindestens 1,5 l).

Nr.: 28.	Von	An	Kurzbeschreibung
4.10.1995	Labor K	IFA	Nicht ausgewertete Parameter

1. Es wäre für unser Labor sehr nützlich wenn Sie mir bekanntgeben würden welche Parameter zur Auswertung gelangen. Ich spreche hier die Parameter pH, eL, NH₄, PO₄ die in der Auswertung des 3. DG nicht berücksichtigt wurden. (s. auch 2. DG) Es gibt für uns wenig Nutzen diese Parameter ohne anschließende Auswertung zu analysieren. Auch die Angabe eines Sollwertes wäre schon von Nutzen.

2. Die Werte die in die Auswertung übernommen wurden, sind mit unseren Angaben ident.

Nr.:	Von	An	Kurzbeschreibung
29.	IFA	Labor K	Nicht ausgewertete Parameter

Zu Ihrem Kommentar vom 3. 10. möchte ich folgendes erläutern: Im Vertrag mit unserem Auftraggeber ist die Beobachtung von mindestens durchschnittlich 6 Parametern nach Parameterblock 1 und mindestens 4 Parametern nach Parameterblock 2 je Kontrollprobenserie vorgesehen. Seitens der teilnehmenden Labors ist dabei aufgrund ihrer vertraglichen Verpflichtungen auf den gesamten Parameterblock 1 bzw. den gesamten Block Schwermetalle zu analysieren. Die Analysenkosten werden nach meinem Wissen von den Auftraggebern getragen. Allgemein strebe ich bei den Kontrollproben eine möglichst hohe Parameteranzahl an und behalte mir eine Auswertung der bisher nicht berücksichtigten Meßdaten zu einem späteren Zeitpunkt (z. B Jahresbericht) vor. Für als schwierig geltende Parameter wie z. B. Ammonium, Phosphat, Quecksilber u. ä. werde ich erst nach einem gewissen Beobachtungszeitraum Sollwerte angeben, während die Leitfähigkeit als sehr leistungsfähiger Summenparameter Hinweise auf die Identität (z. B. bei eventuellen Verwechslungen) und Kontamination der Proben geben kann. Falls Sie weitere Fragen haben stehe ich Ihnen gerne zur Verfügung.

Nr.:	Von	An	Kurzbeschreibung
30.	Labor E	IFA	Umfangreiche Kritik

Betrifft: Anregungen zur Durchführung und Auswertung des im Rahmen der WGEV monatlich durchgeführten Laborleistungstests der IFA Tulln, Analytikzentrum.

- 1) Wünsche aus organisatorischer Sicht
- 2) fachliche (analytische) Details

ad 1) Um die Ergebnisse diesen Laborleistungstests rasch und effektiv umsetzen zu können, wäre es aus der Sicht des ho. Institutes wünschenswert, die Bekanntgabe der „Sollwerte“ innerhalb von 6 Wochen nach Überstellung der Proben vorzunehmen. Speziell im Sinne der laborinternen Auswertbarkeit des Datenmaterials ist es erstrebenswert, die Art der Auswertung und deren Darstellungen zu vereinheitlichen. Der Auswertungsmodus sollte zur Wahrung der Vergleichbarkeit des Datenmaterials beibehalten werden. (Etwa wurden die Proben A9506 A und B nur in randomisierter Form ausgewertet. Die Einzelauswertung der Analyten PMB1 fehlen hier.)

Da die Proben zu einem Zeitpunkt in das Labor gelangen Können, wo nicht nach den Kriterien lt. WGEV bzw. den SOP's der WGEV gearbeitet wird, sollten diesbezügliche Angaben (WGEV ja/nein) bei der Auswertung der Daten kenntlich gemacht werden.

Eine Interpretation der Daten wäre zweckmäßig, zumal die Ergebnisse auch von „Nichtanalytikern“ gelesen werden. Es erscheint diskussionswürdig, dies von dritter Stelle durchführen zu lassen.

Es wird bemerkt, daß fallweise bei der Auswertung auf die Angaben der „Sollwerte“ einzelner Analyten (etwa pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit, Hydrogencarbonat oder o-Phosphat) ohne Angabe von Gründen verzichtet wird. Für diese Analyten werden in der Datenauswertung für das Labor der IFA Tulln auch keine Gehaltsangaben gemacht (#NV). In der Folge wurde auf eine Auswertung diesbezüglicher Daten der zu überprüfenden verzichtet. Von Seiten des ho. Institutes wird hiermit die Bitte ausgesprochen, diese Daten ebenfalls einer Bewertung zuzuführen.

Wünschenswert wäre weiters die Nachvollziehbarkeit der Berechnung von „Auffälligkeitsgrenzen“, da diese Trennungslinien maßgeblich Anteil an der Bewertung der Daten haben.

Angaben über eine Berechnung bzw. Abschätzung der Richtigkeit der „Sollwerte“ der eingesetzten Kontrollproben würden ebenfalls eine bestmögliche Nutzung der Daten gewährleisten. Insbesondere die Berechnung von Wiederfindungsraten erfordern ein hohes Maß an Richtigkeit der „Sollwerte“ (siehe auch Beispiel 2).

Obwohl sich das ho. Institut der Kosten von zertifizierten Kontrollprobe (im Sinne der EN 45 011) bewußt ist, soll der Wunsch nach dem Einsatz dieser Materialien artikuliert werden. Hohe „Sollwert“-Sicherheit und damit die Möglichkeit der Datenauswertung nach jetzigem Muster rechtfertigen diese Aufwendungen.

Ad 2) Ohne Anspruch an Vollständigkeit sei anhand einiger Fallbeispiele erörtert, welche Punkte fachlich/analytisch diskussionswürdig erscheinen:

Beispiel 1: In der Probe A9507 B wurde der TOC-Sollwert mit 1,01 mg/L angegeben. Um den „TOC-Sollwert“ mit der Signifikanz des Wertes 1,01 mg/L angeben zu können, muß neben der Reinheit des Kalibrationsmaterials, den Varianzen bei der Herstellung der Kalibrierlösungen und der Kontrollproben auch der TOC-Blindwert des eingesetzten Wassers und der Einfluß des Gebindes auf den TOC-Gehalt sehr genau bekannt sein (Gesamtfehler). Es ist aus Sicht des ho. Institutes zweifelhaft, ob die Sicherstellung dieses „Sollwertes“ auf ein hundertstel Milligramm Kohlenstoff pro Liter gewährleistet ist. Für den Fall, daß es sich um einen rein mathematischen Wert aus der Dotation eines Kalibrierstandards handelt, ist eine Sollwertangabe mit dieser Signifikanz aus ho. Sicht streng genommen nicht zulässig. Dies Problematik der „Sollwerte“ gilt sinngemäß auch für alle anderen Analyten.

Beispiel 2: Für die Probe A9507 B wurde ein Chlorid-Sollwert von 10,62 mg/L angegeben. Der Mittelwert der acht nicht auffälligen Ergebnisse aller acht teilnehmenden Labors (inklusive Labor IFA Tulln) lag bei 10,1 mg/l. Das Ergebnis des IFA Tulln etwa lag genau im Mittelwert. Es ist somit zwingend der Schluß zu ziehen, daß der Sollwert von 10,62 mg/l falsch ist, insbesondere da in keiner Bestimmungsserie „Chlorid“ eine so augenfällig signifikante Minderbefundung bei allen Labors zu beobachten war. Offensichtlich liegt hier ein grober Fehler bei der Angabe des Sollwertes vor. Dieser Fehler kann beispielsweise auf einen Schreib- oder Rechenfehler zurückzuführen sein, oder etwa von der Kontrollprobenherstellung, -lagerung bzw. dessen Versand herrühren. Eine Datenauswertung in Bezug auf die Richtigkeit dieser Ergebnisse erscheint problematisch.

Beispiel 3: Für das Labor F wird bei der Auswertung der Kontrollprobe A9507B bei dem Analyten Calcium 6 mg/L ausgewiesen. Das Labor hat jedoch nachweislich 6,0 mg/l Calcium dokumentiert. Aus der Sicht des ho. Institutes wäre es erforderlich, bei der Datenauswertung auf die Signifikanz in der Meßwertangabe der Labors zu achten. Auf den Unterschied dieser beiden Aussagen muß nicht näher eingegangen werden.

Beispiel 4: Bei der Probe M9507A wird für den Analyten Mangan auf Seite 9 der parameterorientierten Auswertung 0,04 mg/L als „Sollwert“ angegeben. Da die Signifikanzen der Meßwerte der analysierenden Labors in der Regel um eine Zehner-Potenz besser sind als diese Angabe, kann die Berechnung der Wiederfindungsraten für die einzelnen Labors nicht in der Weise durchgeführt werden. Aus dem Wert 0,04 mg/L ist nicht der Schluß abzuleiten, daß der Gehalt 0,040 mg/l beträgt.

Zusammenfassende Schlußfolgerungen:

Aus der Sicht des ho. Institutes stellen Laborvergleichstests eine willkommene und notwendige Maßnahme der externen QS dar.

Der Zweck dieses Laborvergleichstests ist die Überprüfung der Qualität der teilnehmenden Labors unter Routinebedingungen.

Die anzuwendenden Methoden (Kenndaten, Anzahl der Messungen, etc. ...) sind in Übereinstimmung mit den Vorgaben der jeweiligen Angebote laut WGEV durchzuführen und zu überprüfen.

Da für diese Laborvergleichstests auch nichtzertifizierte Kontrollproben eingesetzt werden und keine Berechnungen, Abschätzungen bzw. Bewertungen der Gesamtfehler der Analytkonzentrationen vorgenommen werden, ist die Angabe eines „Sollwertes“ strenggenommen nicht möglich. Damit ist aus unserer Sicht die Möglichkeit einer Auswertung über die Berechnung der „Wiederfindungsrate“ fraglich (siehe Beispiel 2). Da außerdem die Grundlagen zur Feststellung der Auffälligkeitsgrenzen nicht nachvollziehbar beziehungsweise willkürlich festgelegt sind, sollte von einer Datenauswertung in dieser Form Abstand genommen werden.

Es wird angeregt, die wesentlichen Punkte bezüglich Durchführung und Auswertung dieses Laborleistungstests auf breiter Basis zu diskutieren um die Akzeptanz dieser externen qualitätssichernden Maßnahme noch mehr zu erhöhen.

Nr.:	Von	An	Kurzbeschreibung
31.	IFA	Labor E	Umfangreiches Antwortschreiben

Betrifft: Ihre Stellungnahme vom 17. 10. 95

Vielen Dank für Ihr Schreiben vom 17. Oktober. Es enthält einige Punkte, welche sicher die weitere Entwicklung des Kontrollprobensystems günstig beeinflussen werden. Allgemein waren die bisherigen Reaktionen seitens der beteiligten Laboratorien sehr spärlich, so daß ich den Eindruck habe, daß die Auswertungen von keinem anderen Labor so genau geprüft wurden, wie von Ihrem.

Zu Ihren Wünschen aus organisatorischer Sicht (Punkt 1) möchte ich folgendes anmerken:

Die Frist für die Übersendung der Ergebnisse von 5 Wochen nach dem Eintreffen der Kontrollproben im Labor wurde bis jetzt immer von einigen (wenigen) Labors um mehrere Wochen überschritten. In Zukunft werden verspätet eingelangte Ergebnisse nach entsprechender Mahnung nicht mehr in die Auswertung übernommen werden. Dadurch sollte der Versand der Serienauswertungen wesentlich schneller als bisher ermöglicht werden. Eine entsprechende Mitteilung ergeht an alle Teilnehmer des Kontrollprobensystems.

Derzeit versenden wir auftragsgemäß zwei Arten von Kontrollproben für den Parameterblock 1: rein künstlich hergestellte Proben und aufgestockte Realproben. Für diese zwei Arten unterscheiden sich die Auswertungen dahingehend, daß bei den aufgestockten Realproben nur die Differenzen der jeweils zugehörigen Analysenwerte, also die Wiederfindung der Aufstockung ausgewertet wird. Eine Einzelauswertung der Analyten bei diesen Proben ist derzeit im Rahmen des Kontrollprobensystems nicht vorgesehen. Der Vollständigkeit halber finden sie jedoch alle Analyseergebnisse in den mitgelieferten Rohdatenblättern.

Die Angabe „WGEV ja/nein“ wird in Zukunft in den Auswertungen aufscheinen und für die schon verschickten Auswertungen nachgereicht werden.

Zu ihren fachlichen Details möchte ich wie folgt erörtern:

Ihr Beispiel 1: Der TOC-Sollwert von 1,01 mg/l mag etwas zu genau erscheinen. Dem möchte ich einstweilen entgegenhalten, daß nach unseren Erfahrungen mit der TOC-Analytik ein Sollwert von 1,0 mg/l etwas zu ungenau wäre: Unsere Kontrollmessungen im Juli ergaben $0,99 \pm 0,2$ mg/l, im September $0,99 \pm 0,1$ mg/l. Nach DIN 38409 Teil 3 werden für die Angabe des Ergebnisses von Massenkonzentrationen < 1 mg/l auf 0,01 mg/l und für 1 bis 10 mg/l auf 0,1 mg/l gerundete Werte vorgeschrieben. Somit stellt das Beispiel einen ausgesprochenen Grenzfall dar, welcher mir jedoch nicht sonderlich diskussionswürdig erscheint. Jedenfalls

werden der Einfluß des Gebindes, der Blindwert des eingesetzten Wassers und die Stabilität der Proben laufend am IFA untersucht, wobei sich bis jetzt noch kein ungünstiger Einfluß gezeigt hat.

Ihr Beispiel 2: Der Chlorid-Sollwert wurde tatsächlich mit 10,62 mg/l zu genau angegeben, wobei ich diesen inhaltlichen Fehler bedauere. Bei der Angabe des Sollwertes liegt jedoch bestimmt kein grober Fehler (Schreib- oder Rechenfehler) vor, da die Herstellung lückenlos und kontrolliert dokumentiert ist. Weiters sind bei den Analysenwerten des zugehörigen Kations keine auffälligen Abweichungen nach unten zu bemerken. Bis jetzt wurden noch keine Hinweise auf signifikante Veränderungen der Proben durch Abfüllung, Lagerung oder Versand beim Parameter Chlorid gefunden. Die Differenz zwischen dem Sollwert und dem Mittelwert aus allen Analysen ist jedoch gut mit der Summe der Unsicherheiten der Analysenwerte und des Sollwertes, welcher natürlich ebenfalls fehlerbehaftet ist, erklärbar.

Bitte beachten Sie, daß die Erfüllung unserer Sollwerte keineswegs ein Kriterium für die Qualitätsbeurteilung der Labors ist. Die Sollwerte, welche gleichzeitig mit Probenversand unserem Auftraggeber in einem versiegelten Brief übermittelt werden, dienen primär der Überprüfung der Tätigkeit des IFA durch den Auftraggeber. Daten über Meßwertunsicherheiten der Sollwerte liegen vor. Sie werden im Falle von Diskrepanzen zwischen Sollwert und Mittelwert für eine Ergebnisbewertung herangezogen. Die Mittelwerte der Ergebnisse der teilnehmenden Labors sind in Relation zur Standardabweichung bzw. Meßunsicherheit der Labors zu sehen und sollten wegen der geringen Anzahl von Meßwerten nicht überbewertet werden. Die ermittelten Wiederfindungsraten sind wichtig für die Bewertung von größeren Abweichungen. Weiters möchte ich anmerken, daß die Ergebnisse ihres Instituts oft - z. Bsp. Ca, Na, K und NO₃ bei der Probe A9507B - näher bei den Sollwerten als bei den Labormittelwerten liegen, wozu ich Ihnen aufrichtig gratuliere.

Der breitere Einsatz von zertifizierten Kontrollproben wäre tatsächlich wünschenswert, ist aber im derzeitigen Rahmen des Kontrollprobensystems nicht finanzierbar. Die Richtigkeit der Sollwerte war jedoch laut Ergebnissen bisher gewährleistet.

Die Auffälligkeitsgrenzen wurden, wie in den Begleitbriefen zu den Auswertungen ausgeführt, einzeln oder für Parametergruppen gemäß dem Stand der Analytik bzw. entsprechend unseren Erfahrungen mit dem Kontrollprobensystem festgelegt (nicht berechnet) wodurch sich eine Diskussion über deren Nachvollziehbarkeit von vornherein erübrigt. Ihr Sinn besteht keinesfalls darin, den Ergebnismittelwert der Labors in die Nähe des von uns festgelegten Sollwertes zu rücken, sondern „auffällige Ergebnisse“ auszuschließen um einen alternativen Ergebnismittelwert zu berechnen. Unter „auffälligen Ergebnissen“ im engeren Sinn verstehe ich Ergebnisse, die aufgrund von groben Fehlern, wie falsche Einheiten, falsche Verdünnungsfaktoren, offensichtliche Kontamination einer Probe, etc. entsprechend weit von den übrigen Werten abweichen. Als Beispiele seien genannt:

A9506-Labor G: Angabe von NO₃ als Nitritstickstoff und PO₄ als Phosphor, letzteres Ergebnis wurde jedoch nicht ausgewertet

A9507B-Labor C: 1,2 mg/l Mg, während die übrigen Labors 1,94 bis 2,41 mg/l Mg fanden - Verdünnungsfaktor 2 evtl. nicht berücksichtigt?

A9506A-Labor E: 20 mg/l Na, während die übrigen Labors 5,8 bis 6,9 mg/l Na fanden - Probe evtl. kontaminiert?

Derartige Ergebnisse könnte man ebenso mit statistischen Ausreißertests ausschließen, wobei eine derartige Vorgangsweise letztendlich nicht weniger willkürlich wäre. Jedenfalls sind die Auffälligkeitsgrenzen in diesem Sinn zieldefiniert. Leider werden sie von den Labors sehr oft als „Ausschlußgrenzen“ mißverstanden. Dabei möchte ich ausdrücklich darauf hinweisen, daß diese Grenzen nicht der Bewertung der Labors dienen, wie auch allgemein eine Bewertung der teilnehmenden Labors aufgrund des Kontrollprobenystems nicht Aufgabe des IFA ist.

Zu ihrer Bemerkung über den Verzicht auf die Angabe von Sollwerten möchte ich erklären, daß in unserem Auftrag eine Mindestanzahl von zu beobachtenden Parametern pro Kontrollprobenserie festgelegt ist, welche bis jetzt immer von unserer Seite überschritten worden ist. Allgemein strebe ich bei den Kontrollproben eine möglichst hohe Parameteranzahl an und behalte mir eine Auswertung der bisher nicht berücksichtigten Meßdaten zu einem späteren Zeitpunkt (z. Bsp. Jahresbericht) vor. Für als schwierig geltende Parameter wie z. Bsp. Ammonium, Phosphat, Quecksilber u. ä. werde ich erst nach einem gewissen Beobachtungszeitraum Sollwerte angeben, während die Leitfähigkeit als sehr leistungsfähiger Summenparameter Hinweise auf die Identität (z. Bsp. bei eventuellen Verwechslungen) und Kontamination der Proben geben kann.

Zu Beispiel 3 und Beispiel 4 möchte ich erläutern, daß ich, wie in meinem Begleitbrief zu den Kontrollproben vom 22. 8. 95 angekündigt, alle abgegebenen Ergebnisse mit ihren Nachkommastellen originalgetreu in die Rohdatenblätter übernommen habe. Jedoch konnte ich aus Zeitgründen bzw. Personalknappheit nicht auf sämtlichen Arbeitsblättern der immerhin 64 Seiten umfassenden Auswertung alle Zahlenformate kontrollieren. Im Zweifelsfall möchte ich Sie bitten, einstweilen auf die Rohdatenblätter zu verweisen. Bei den künftigen Auswertungen werde ich mich bemühen, sämtliche Zahlenwerte den Rohdaten entsprechend anzugeben.

Eine Interpretation der Daten von dritter Seite, wie von ihnen vorgeschlagen, ist nicht Sinn und Gegenstand des Kontrollprobensystems.

Einstweilen bedanke ich mich noch einmal für die zahlreichen Anregungen und hoffe, alle aufgeworfenen Fragen beantwortet zu haben. Für weitere Rückfragen und Verbesserungsvorschläge stehe ich Ihnen natürlich immer gerne zu Verfügung.

Nr.:	Von	An	Kurzbeschreibung
3.11.1995	Labor H	Auftraggeber/IFA	Fehler durch Vertauschung/Übertragung

Anfang Juli wurde in unserem Labor ein neues Analysengerät (ICP) in Betrieb genommen. Dadurch war es notwendig, in der Zeit vom 10.07.95 - 28.07.95 eine schrittweise Umstellung im Bereich der Datenübertragung durchzuführen. Im Rahmen dieser Umstellung sowie einer personellen Umstrukturierung kam es leider zum teilweisen Versagen interner Kontrollmechanismen im EDV-Bereich. Daraus resultierten im Bereich Einzelproben und Kleinserien falsche Meßdatenübertragungen. In diesem Zeitraum wurden auch die 2 Serien Kontrollproben (Serie 2 und 3 vom IFA Tulln) gemessen. Die Ursachen für die hierbei aufgetretenen Fehler wurden erst im Zuge der Ergebnisübermittlung der Kontrollproben richtig erfaßt und mittlerweile auch nachweislich behoben.

Bei den Werten der Probe A 9506M (Serie 2) wurden bei der Übertragung der Gerätedaten in das EDV-System fehlerhafte Zuordnungen vorgenommen, welche bei erstmaliger Kontrolle ursprünglich nicht erkannt wurden. Nach Übermittlung der Ergebnisse der Kontrollproben wurde eine nochmalige durchgängige Überprüfung der Analysenwerte durchgeführt und bei Vergleich der on-line Übertragungen zu simultan gedruckten Meßdaten eine Nichtübereinstimmung festgestellt. Die von uns gemessenen Werte, welche tatsächlich der Probe A 9506M entsprechen, sind folgende: (...)

Als Anlage übermitteln wir Ihnen eine Kopie des Ausdrucks der Originaldaten.

Bei den Kontrollproben A 9506A, A9506B (Serie 2) und A 9507A, sowie A 9507B (Serie 3) wurden ebenfalls fehlerhafte Zuordnungen der Einzelproben durch die Übertragung in das EDV-System analog zu Probe A 9506M festgestellt. Die von uns gemessenen Werte, welche tatsächlich der Probe A 9506M entsprechen, sind folgende: (...)

Als Anlage übermitteln wir Ihnen ebenfalls eine Kopie des Ausdrucks der Originaldaten, sowie weiters eine händisch ergänzte graphische Auswertung, aus welcher ersichtlich ist, daß die tatsächlichen Werte innerhalb der entsprechenden Warn Grenzen liegen.

Die festgestellten Fehler bei den vorliegenden übermittelten Daten sind somit im wesentlichen nicht auf Meßfehler sondern auf Fehler bei der Datenübertragung zurückzuführen. Nach Inbetriebnahme eines neuen Meßgerätes (ICP) war die Installation einer neuen EDV-Schnittstelle notwendig. Es wurden die Daten über Makroprogrammierung aufbereitet und zeitweilig falsche Datenfiles zur Auswertung herangezogen. Leider erfolgte nur eine ungenügende Kontrolle der Datenübertragung. Entsprechende Kontrollen in Bezug auf analytische Richtigkeit brachten keine Unstimmigkeiten. Es wurde jedoch die tatsächliche Ursache, nämlich die mögliche Auswahl falscher Probenfiles durch den Operator bei der Übernahme in MS EXCEL, nicht sofort erfaßt. Das Auftreten dieser Fehler konnte jedoch nach Abschluß der Umstellung des EDV-Systems nicht mehr beobachtet werden. Eine daraufhin erfolgte eingehende Prüfung des Systems ergab, daß der neu aufgetretene Fehler nicht in den seit Jahren bestehenden Übermittlungssystemen (ZT-Schnittstelle) aufgetreten ist, da die Datenübertragung hier über eine separate EDV-Schnittstelle erfolgt. Es konnte auch festgestellt werden, daß bei fraglichen Meßserien mit teilweise falscher Datenübertragung keine Messungen im Rahmen der Gewässergüte betroffen sind, welche mit dem festgelegten Format für die ZT-Schnittstelle übermittelt werden.

Die bei der Probe A 9505M (Serie 1) erhaltenen Meßdaten weisen zwar Abweichungen von den Sollwerten auf, liegen jedoch innerhalb der vom IFA/AZ-Tulln vorgegebenen Kontrollgrenzen. Anzumerken ist dabei, daß es bei der ersten Übersendung der Proben an unser Labor infolge fehlender Kühlung möglicherweise zu einer Veränderung der Gehalte gekommen ist. Somit kann eine Fehlmessung nach Veränderung der Proben nicht ausgeschlossen werden. Die Meßwerte der nachfolgenden Probenserien (Serie 2 und 3) sind ebenfalls nach Auswertung der tatsächlich gemessenen Werte innerhalb der vorgegebenen Warn Grenzen. Bei den Meßwerten für Magnesium und Natrium bei der Probe A 9507B (Serie 3) liegen offensichtlich auffällige Ausreißer vor.

Die uns nunmehr von IFA Tulln bereits vorliegenden Ergebnisse der 4. Probenserie bestätigen, daß es sich um eine temporäre Erscheinung handelte, welche nach Abschluß der Umstellungsphase nicht mehr aufgetreten ist (siehe oben).

Wir bedauern, daß es durch eine mangelnde Überwachung des EDV-Systems während der Umstellungsphase zu fehlerhafter Datenübermittlung kommen konnte. Diese Ergebnisse waren jedoch Anlaß, die Überprüfung der Datenübertragung durch zusätzliche Kontrollmechanismen zu verbessern.

Wir sind bemüht die aus mehreren Ringversuchen belegte, gute analytische Qualität unserer Meßdaten mit Hilfe der Ergebnisse der Kontrollproben sowie interner Maßnahmen stetig zu verbessern und weisen weiters auf die mehrfache Überprüfung unseres Labors im Zuge der analytischen Tätigkeiten im Rahmen der Wassergüteerhebung hin. Bei diesen Überprüfungen wurden keine analytischen Mängel festgestellt, womit bewiesen werden kann, daß die aufgetretenen Probleme temporärer Art waren, bedingt durch die Umstellung auf ein neues Gerät (ICP) und damit verbundene neue Softwarealgorithmen.

Nr.: 33.	Von	An	Kurzbeschreibung
10.8.1995	Labor A	IFA	Verzögerung Auswertung

Wann kann mit den Auswertungen der bisherigen Serien gerechnet werden?

Nr.: 34.	Von	An	Kurzbeschreibung
10.8.1995	Labor G	IFA	Versandtermin - Beprobungsdurchgang

Bitte informieren Sie uns über die Ergebnisse der vorangegangenen Proben. Vielleicht wäre es möglich, in Zukunft, die Proben mit einem Wassergütedurchgang gemeinsam zu versenden, da für uns für Einzelproben erhebliche Kosten entstehen.

Nr.: 35.	Von	An	Kurzbeschreibung
6.2.1996	IFA	Alle Labors	Ausschnitt aus 2. Quartalsbericht

Das Labor wurde bereits über die Ergebnisse der vorangegangenen Proben informiert.

Eine Aussendung der Proben gemeinsam mit den Wassergütedurchgängen scheidet an der großen Zahl der beauftragten Labors, ist also derzeit nicht realisierbar. Da Einzelproben in der Regel teurer sind als Proben innerhalb von Probenserien, können bei deren Analyse tatsächlich Mehrkosten entstehen. Wir weisen in diesem Zusammenhang darauf hin, daß die Kontrollproben prinzipiell im Routinebetrieb analysiert werden sollen. Die mit 5 Wochen relativ großzügig bemessene Analysenzeit sollte jedem Routinelabor die Möglichkeit bieten, die Proben in den Routinebetrieb einzuschleusen.

Nr.: 36.	Von	An	Kurzbeschreibung
23.8.1995	Labor D	IFA	Kondensatbildung

Gut verschlossen und gekühlt. Bemerkung: Nässe in der Kühlbox (Kondensat ?)

Nr.: 37.	Von	An	Kurzbeschreibung
6.2.1996	IFA	Alle Labors	Ausschnitt aus 2. Quartalsbericht

Besonders in der warmen Jahreszeit kann es zu Kondensatbildung an den gekühlten Probeflaschen kommen. Die Zusammensetzung der Proben wird dadurch natürlich nicht verändert. Wir bitten Sie jedoch mit dem IFA unverzüglich Kontakt aufzunehmen, falls die Etiketten durch die Feuchtigkeit unleserlich geworden sind, oder der Verdacht besteht, daß die Flaschen beim Transport beschädigt worden sind (deren Dichtheit nicht mehr gegeben ist).

Nr.: 38.	Von	An	Kurzbeschreibung
10.11.1995	Labor H	IFA	Übertragungsfehler

Bitte um Berücksichtigung der irrtümlich nicht übersandten Werte für Nitrit: A9508A: NO_2^- 0,18 mg/l; A9508A: NO_2^- 0,094 mg/l; sowie die Korrektur des fehlerhaft übermittelten Wertes für Blei M9508A Pb 0,031 mg/l

Nr.: 39.	Von	An	Kurzbeschreibung
23.8.1995	Labor D	IFA	Information Versandtermin

Bitte zur besseren Koordinierung der Arbeiten in unserem Labor den tatsächlichen Versandtermin (günstigerweise am Tag der Aussendung) telefonisch bekanntgeben.

Nr.: 40.	Von	An	Kurzbeschreibung
6.2.1996	IFA	Alle Labors	Ausschnitt aus 2. Quartalsbericht - Ankündigung

Da es leider zu einigen Problemen mit der Versandankündigung gekommen ist, wurde ab der 6. Serie folgende Vorgangsweise gewählt: Zusätzlich zur Vorankündigung, welche einige Wochen vor dem Versand ausgeschildert wird, erhalten alle Labors kurz vor dem Probenversand noch ein Fax, in welchem sie über dessen genauen Zeitpunkt noch einmal informiert werden. Für dieses Fax muß dem IFA keine Rückantwort übermittelt werden.

Nr.: 41.	Von	An	Kurzbeschreibung
23.8.1995	Labor I	IFA	Versand per Bahnexpress

Es wäre sehr wünschenswert, wenn die Proben bereits in der Früh eintreffen. Bei uns beginnt die Serienanalytik für den jeweiligen Tag bereits um 7:30 Uhr und ist zu Mittag meist bereits abgeschlossen (zumindest einzelne Parameter). Wenn Sie uns die Proben per Bahnexpress BAHNLAGERND schicken, werden diese bereits ab 7:00 Uhr am FBf Linz für uns zur Abholung bereitgestellt und bis spätestens 7:30 von einem unserer Mitarbeiter dort abgeholt.

Nr.: 42.	Von	An	Kurzbeschreibung
6.2.1996	IFA	Alle Labors	Ausschnitt aus 2. Quartalsbericht, Versand

Wunschgemäß werden die Proben nun bahnlagernd an den Frachtenbahnhof Linz geschickt. Falls Sie aus irgendeinem Grund den Transport per Bahnexpress dem APS vorziehen, bitten wir Sie, mit dem IFA Kontakt aufzunehmen.

Nr.: 43.	Von	An	Kurzbeschreibung
9.11.1995	Labor K	IFA	Auswertung aufgestockte Proben

Wäre es möglich bei zukünftigen Auswertungen dieser Form die Rohdaten der Sollwerte für die Proben A und B in den Rohdatenblättern anzuführen? Warum wird in der Auswertung der Parameter TOC angeführt?

Nr.: 44.	Von	An	Kurzbeschreibung
6.2.1996	IFA	Alle Labors	Ausschnitt aus 2. Quartalsbericht, Auswertung

Bei Realproben lassen sich leider nur für die Aufstockung, nicht jedoch für die Absolutgehalte Sollwerte angeben. Prinzipiell kann man nicht die Analysenwerte eines Labors denen eines anderen Labors überordnen, weshalb Sollwerte und Auswertung der einzelnen Proben unterbleiben müssen. In den Rohdatenblättern sind jedoch alle Analyseergebnisse dargestellt, sodaß die Labors die Möglichkeit haben, ihre Analyseergebnisse mit von anderen Labors gemessenen Werten zu vergleichen.

Nr.: 45.	Von	An	Kurzbeschreibung
9.10.1995	Labor F	IFA	Rückantwort

Ist die Rückantwort über die Information wirklich nötig?

Nr.: 46.	Von	An	Kurzbeschreibung
6.2.1996	IFA	Alle Labors	Ausschnitt aus 2. Quartalsbericht, Rückantwort

Die Rückantworten sind tatsächlich notwendig. Im angesprochenen Fall geht es darum, zu vermeiden, daß Labors Kontrollproben mit der Begründung, sie seien über deren Versand nicht informiert worden, nicht annehmen. Weiters möchte ich Sie ermuntern, von der Möglichkeit der schriftlichen Kurznachrichten regen Gebrauch zu machen.

Nr.: 47.	Von	An	Kurzbeschreibung
20.9.1995	Labor G	IFA	Probenvolumen

Für Arsen: 30 ml Probe M9509A-09 nachliefern

Nr.: 48.	Von	An	Kurzbeschreibung
18.10.1995	Labor D	IFA	Probenvolumen

Bitte für die Analyse von As und Hg größere Probenmenge bereitstellen. Danke für die Nachricht über die unmittelbare Versendung der Proben.

Nr.: 49.	Von	An	Kurzbeschreibung
18.10.1995	Labor D	IFA	Probenvolumen

Zusätzlich für Hg Bitte 20 ml Probe nachschicken A9510A-09

Nr.: 50.	Von	An	Kurzbeschreibung
6.2.1996	IFA	Alle Labors	Ausschnitt aus 2. Quartalsbericht, Probenvolumen

Die angeforderten 30 bzw. 20 ml Probe wurden nachgeliefert. Besonders nach der Aufnahme der Parameter As und Hg zeigte sich, daß für einige Labors die Probemenge zu klein war. Die betreffenden Labors erhalten jetzt größere Probenvolumina.

Nr.: 51.	Von	An	Kurzbeschreibung
19.10.1996	IFA	Alle Labors	Friststellung

In Absprache mit der zuständigen Stelle des Bundesministeriums für Land- und Forstwirtschaft und gemäß Vorschrift nach WGEV werden die teilnehmenden Laboratorien gebeten, die Analysenergebnisse innerhalb von fünf Wochen nach Erhalt der jeweiligen Probenserie an das Kontrolllabor einzusenden. Diese Maßnahme hat Gültigkeit ab der 5. Probenserie, d.h. die Ergebnisse dieser Serie müssen bis 27.10.1995 bei uns eingelangt sein. Nach Ablauf dieser Frist wird bei Bedarf vom Kontrolllabor schriftlich eine Nachfrist von einer Woche gestellt. Danach können Ihre Ergebnisse bei der Auswertung nicht mehr berücksichtigt werden. Wir bitten Sie deshalb, Ihre Ergebnisse innerhalb dieser festgesetzten Frist zu senden, damit die Auswertung ihren Anspruch auf Vollständigkeit nicht verliert und in einem vernünftigen Zeitrahmen erfolgen kann.

Nr.: 52.	Von	An	Kurzbeschreibung
27.10.1996	IFA	Labor A,D,F,G,H,I	Mahnung

Wir möchten Sie darauf aufmerksam machen, daß die Werte der 5. Probenserie noch nicht bei uns eingelangt sind. Wir ersuchen um Übersendung bis spätestens 3.11.1995, ansonsten können wir Ihre Werte in der Auswertung nicht berücksichtigen.

Nr.: 53.	Von	An	Kurzbeschreibung
24.11.1995	Labor E	IFA	Stabilisierung

Probe war nicht der Norm entsprechend für Quecksilber stabilisiert!

Nr.: 54.	Von	An	Kurzbeschreibung
24.11.1995	Labor K	IFA	Korrekturen

Aufgrund eines laborinternen Fehlers wurden die Ergebnisse der Proben A9510A und A9510B vertauscht. Ich möchte Sie bitten die Ergebnisse aus den nachfolgenden Formularen für die Auswertung dieses Durchgangs heranzuziehen.

Nr.: 55.	Von	An	Kurzbeschreibung
27.11.1995	Labor H	IFA	Stabilisierung

Zum Parameter Quecksilber ist anzumerken, daß aufgrund nicht normgerechter Konservierung (weder Kaliumdichromat noch Kaliumpermanganatzugabe) ein Minderbefund nicht auszuschließen ist. Wir empfehlen den Versand von Quecksilber dotierten Proben normgemäß in Glasgebinden unter Zugabe von Salpetersäure und Kaliumdichromat. Dies gilt analog auch für die bereits übermittelten Proben der 7. Serie. Wir weisen darauf hin, daß die Probe für eine Bestimmung von Quecksilber nicht normgemäß mit Kaliumdichromat stabilisiert war und können damit Minderbefunde nicht ausschließen. Wir bitten sie dies bei der Auswertung dieser und der nächsten Serie zu berücksichtigen.

Nr.: 56.	Von	An	Kurzbeschreibung
30.11.1995	Labor D	IFA	Verspätung, Rücksendung von Versandmaterial

Für die verspätete Bekanntgabe der Analysenergebnisse für die Serie vom Oktober möchte ich mich entschuldigen. Technische Probleme mit dem Graphitrohröfen haben zu der aufgetretenen Verzögerung geführt. Da wir nunmehr 3 Kisten für die Probenversendung bei uns haben, schicke ich 2 davon vorerst ohne Probenfläschchen.

Nr.: 57.	Von	An	Kurzbeschreibung
14.12.1995	Labor K	IFA	Einheitenfehler

Die Auswertung stimmt mit den von uns übermittelten Meßwerten überein. Der Meßwert von B wurde von unserer Seite falsch übermittelt (0,5 mg/l)!

Nr.: 58.	Von	An	Kurzbeschreibung
5.12.1995	Labor H	IFA	

Betrifft: Allgemeine Bemerkungen und Anregungen zu den im Rahmen der WGEV monatlich zu analysierenden Kontrollproben.

Wir begrüßen die im Rahmen dieser Laborvergleiche zusätzlich gegebene Kontrollmöglichkeit unserer analytischen Verfahren. Dadurch besteht die Möglichkeit, ho. eine durchgängige Leistungsbeurteilung mittels Laborvergleichen durchzuführen. Wir möchten in diesem Zusammenhang einige Punkte aufgreifen, deren Beachtung für eine bessere Interpretation der erzielten Ergebnisse unserer Ansicht nach notwendig ist. Dies insbesondere, da diese Ergebnisse auch Personen ohne entsprechende analytische Erfahrung zugänglich sind. Wir verweisen hier auf die Stellungnahme des Labors 6 vom 17.10.95, welcher wir uns vollinhaltlich anschließen.

Als Extrembeispiel der Problematik bei der Auswertung der Ergebnisse weisen wir auf die des Parameters o-PO₄ bei der Probe 9508A hin, welche nach unserer Auffassung in keinsten Weise einen Schluß auf einen möglichen „Sollwert“ zuläßt. Da entgegen Ihren Annahmen das Kontrollprobensystem von den im Rahmen der WGEV auftraggebenden Landesregierungen sehr wohl als Bewertung der Laborqualität herangezogen wird, wären entsprechende Interpretationen der durchführenden Stelle angebracht. Auch bei eventuellen Akkreditierungsverfahren, im Zuge derer diese Ergebnisse offengelegt werden müssen, ist eine Interpretation in Bezug auf eine Aussagekraft der Meßserien von Relevanz.

Als weitere Anregung möchten wir auf die unserer Meinung nach notwendige Angabe von Standardabweichungen bei den Ergebnissen hinweisen. Um laborintern eine entsprechende Auswertung der vorhandenen Daten durchführen zu können, ist die erzielbare Präzision der Meßwerte im Routinebetrieb ein interessanter Aspekt und unserer Ansicht nach bei der Auswertung anzugeben.

Problematisch sehen wir auch die alleinige Auswertung von Wiederfindungen ohne Berücksichtigung der Einzelergebnisse, da hierdurch kein Rückschluß auf systematische Analysenfehler gezogen werden kann.

Prinzipiell ist zu sagen, daß es wünschenswert wäre, die Kontrollproben bezüglich der zu untersuchenden Parameter realen Trink- und Grundwasserproben anzugleichen. Dies vor allem im Hinblick darauf, daß es sich um begleitende qualitätssichernde Maßnahmen im Rahmen der WGEV handelt. Es wäre analytisch vorteilhaft, die Kontrollmessungen im zu untersuchenden Bereich durchzuführen.

Als weiteren Punkt weisen wir auf die Notwendigkeit hin, bei sensiblen Parametern wie z. B. Quecksilber eine entsprechende Stabilisierung nach Norm vorzunehmen, da es sonst zu Verfälschungen der Ergebnisse kommen kann.

Abschließend möchten wir festhalten, daß es wünschenswert wäre, die Zahl der Teilnehmer an diesen Vergleichstests zu erhöhen, um eine bessere statistische Aussagekraft zu erhalten und den allgemein guten Standard der österreichischen Analytik zu dokumentieren. Wünschenswert wäre auch die Möglichkeit der Überprüfung organischer Parameter. Wir sind uns der dabei auftretenden Schwierigkeiten bezüglich Probenvorbereitung und Konservierung bewußt, möchten aber trotzdem eine durchgehende Kontrollprobenserie anregen.

Wir freuen uns auf die weitere Zusammenarbeit.

Nr.: 59.	Von	An	Kurzbeschreibung
6.2.1996	IFA	Alle Labors	Ausschnitt aus 2. Quartalsbericht

Die Stellungnahme des Labors 6 finden Sie im 1. Quartalsbericht.

Die genaue Bestimmung von o-PO₄ in Konzentrationen nahe der Mindestbestimmungsgrenze ist ein relativ schwieriges analytisches Problem. Schon öfter habe ich darauf hingewiesen, daß im Bereich der Mindestbestimmungsgrenzen immer größere Abweichungen zu erwarten sind und auch toleriert werden müssen. Das angesprochene Extrembeispiel (siehe auch Anhang) stellt in Wirklichkeit einen sehr interessanten Fall dar: der Sollwert entsprach genau der Mindestbestimmungsgrenze. Es stellte sich heraus, daß o-PO₄ von 3 Labors gar nicht detektiert wurde, von 2 Labors (darunter auch das IFA) mit größeren Abweichungen, die jedoch der geforderten Signifikanz entsprachen, und von 3 Labors mit höherer Genauigkeit (d.h. einer zusätzlichen signifikanten Stelle) und Richtigkeit. Der Sollwert wurde jedoch nicht aus den gesammelten Analysenergebnissen ermittelt, sondern aus dem Einwaagwert. Tatsächlich kann man nicht aus den Analysenergebnissen der Serie A9508A auf den Sollwert schließen. Dafür wurde ein dem Konzentrationsniveau entsprechender Sollwert für o-PO₄ durch den im Dezember 1995 vom IFA durchgeführten Ringversuch statistisch einwandfrei abgesichert. Dabei stellte sich heraus, daß ebenfalls nur ca. die Hälfte der Labors o-PO₄ auf diesem Konzentrationsniveau hinreichend genau bestimmen konnte. Der Fall führte zwangsläufig zu Diskussionen, wobei festzuhalten ist, daß eine derartig hohe Genauigkeit von der WGEV nicht gefordert ist, wohl aber ein Qualitätsbeweis für das durchführende Labor ist.

Es ist anzuzweifeln, daß im Routinebetrieb ausreichend viele Messungen durchgeführt werden, um eine Standardabweichung für eine bestimmte Probe sinnvoll ermitteln zu können. In der WGEV werden keine expliziten Angaben über die Analysenpräzision gemacht. Zum Beispiel würde die Angabe eines überaus großen

Vertrauensbereichs eventuelle Abweichungen kaschieren. Eine Angabe des Vertrauensbereichs durch die Labors würde weiters zu einer unnötigen Anhäufung von nicht sinnvoll auswertbaren Daten führen. Wir versuchen daher aus dem bereits gewonnenen Datenmaterial Laborstandardabweichungen zu ermitteln, welche zur Beurteilung von Abweichungen wesentlich aussagekräftiger als laborintern ermittelte Vertrauensbereiche sind.

Zur Problematik der alleinigen Auswertung von Wiederfindungen: siehe oben (zum Kommentar des Amtes der Kärntner Landesregierung vom 9.11.95)

Die Kontrollproben sind im Rahmen des technisch machbaren realen Grund- und Trinkwasserproben angelegten. Bei den künstlich hergestellten Proben spielen allerdings oft noch spezielle Fragestellungen eine Rolle (z. Bsp. NH_4^+ -Bestimmung bei hoher Na-Konzentration o. ä.), während die aufgestockte Realproben tatsächlich aus Grundwässern hergestellt werden.

Auf die Problematik der Stabilisierung von Hg wurde im Quartalsbericht eingegangen. Zur Quecksilberbestimmung sei noch anzumerken, daß die nicht normgerechte Stabilisierung der Proben schon öfters von einigen Labors kritisiert wurde. Nach den bisherigen Erfahrungen erwies sich Hg in unseren Probelösungen als ausreichend stabil. Die etwas größere Streuung der Analysendaten läßt sich durch den sehr niedrigen Konzentrationsbereich erklären. Es ist sehr unwahrscheinlich, daß sie durch Reagenzienzugabe (KMnO_4 oder $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) verringert wird. Wenn derartige Reagenzien in den Kalibrierlösungen vorhanden sind, sollten sie jedoch unseren Lösungen vor der Bestimmung ebenfalls zugesetzt werden.

Die Anzahl der Teilnehmer am Kontrollprobensystem nimmt glücklicherweise stetig zu. Auch die organischen Parameter werden voraussichtlich schon relativ bald aufgenommen werden können. Der angesprochene gute Standard der österreichischen Wasseranalytik konnte sehr eindrucksvoll durch den Ringversuch Parameterblock dokumentiert werden. Den entsprechenden Bericht werden Sie demnächst erhalten.

Nr.: 60.	Von	An	Kurzbeschreibung
7.11.1995	IFA	Alle Labors	Kühlboxen

Leider nimmt nach jeder Probenserie der Bestand unserer Kühlboxen ab. Bitte senden Sie uns die Kühlboxen wieder retour, wir sparen damit unnötige Kosten und Zeitaufwand.

Nr.: 61.	Von	An	Kurzbeschreibung
7.11.1995	Labor I	IFA	Kühlboxen

Es wurden bisher alle Kühlboxen an Sie retourniert.

Nr.: 62.	Von	An	Kurzbeschreibung
8.11.1995	Labor K	IFA	Kühlboxen

Die Kühlboxen werden von unserem Labor innerhalb weniger Tagen an Ihr Institut auf dem Postweg retourniert. Falls Sie von uns keine Boxen erhalten haben, so liegt dies nicht in unserem Zuständigkeitsbereich sondern in dem der Österreichischen Post.

Nr.: 63.	Von	An	Kurzbeschreibung
8.11.1995	Labor G	IFA	Verfahren zur Bestimmung von As und Hg

As: Probenvorbereitung: Reagenz A: 50g/l KI + 50 g/l Ascorbinsäure; 1 ml Probe + 1 ml A + 1ml HCl konz. mußten über Nacht stehengelassen werden, um das Ergebnis zu erhalten. Daher erscheint mir die Probenzusammensetzung unorthodox. Sie haben als Reaktionszeit 45 min angegeben, das hätte zu eklatanten Minderbefunden geführt!

Hg: Probe + 1Tr. HCl konz.; 25 ml auf Amalgamnetz angereichert; trotzdem wurde < 0,0002 mg/l gefunden.

? Stabilisierung (nicht nach ÖN) nicht auserichend, od. Fehler bei Herstellung der Probe, da bei solchen Konzentrationen verdünnt wird.

Nr.: 64.	Von	An	Kurzbeschreibung
20.12.1995	Labor G	IFA	Vertauschung

Nach dem Erhalt der Ergebnisse der 6. Kontrollserie und Rücksprache mit Ihnen haben wir die Probe M9510A-09 abermals auf Quecksilber untersucht. Die Analyse wurde am 14.12.95 durchgeführt. Das erhaltene Ergebnis beträgt 0,0008 mg/l. Wir bitten Sie, diesen Wert in Ihren Unterlagen zu berücksichtigen. Das Ergebnis unterhalb der Bestimmungsgrenze muß auf eine Probenverwechslung in unserem Labor zurückgeführt werden.

9. Kontrollserie: die Ergebnisse für Blei, Cadmium und Chrom konnten wegen eines Gerätedefekts bis dato nicht ermittelt werden. Sie werden so bald als möglich nachgeliefert.

Nr.: 65.	Von	An	Kurzbeschreibung
7.2.1996	IFA	Labor G	Antwortschreiben

Anbei erhalten Sie zur Durchsicht Ihren Kommentar vom 12.12.95 und meine Stellungnahme dazu. Die Texte sollen im 2. Quartalsbericht abgedruckt werden, wofür ich Ihre Zustimmung benötige.

zum Kommentar von Labor G vom 12.12.95

Im betreffenden Labor gab sowohl mit der As, als auch mit der Hg-Bestimmung in den Kontrollproben Anfangsschwierigkeiten, welche jedoch bald überwunden werden konnten. Bei Arsen erwies sich die Reduktionszeit bei der Probenvorbereitung als sehr wichtige Einflußgröße. Leider konnte noch nicht geklärt werden, welchen Einfluß die Probenzusammensetzung, d. h. die Matrix bei der Bestimmung spielt. Die Probenzusammensetzung ist nicht unorthodox, allerdings entspricht sie einem relativ hartem natürlichen Wasser. Eventuelle Matrixeffekte werden im Laufe des Kontrollprobensystems noch genauer untersucht werden, da derartige Einflüsse noch weiter abgeklärt werden müssen. Nach unseren Erfahrungen muß bei der Arsenbestimmung mit der Fließinjektions-Hydridtechnik die Reduktionszeit unbedingt eingehalten werden. Weiters ist zu beachten, daß die Kolben erst nach der Reduktionszeit aufgefüllt werden, damit die Säurekonzentration in der Lösung während der Reduktion ausreichend hoch ist. Als Trägerflüssigkeit sollte 10% (v/v) HCl verwendet werden, d. i. 100 ml conc. HCl auf 1 l. Die Natriumborhydridlösung sollte frisch aus frischem NaBH₄ bereitet werden und mit 0,5 g/l NaOH stabilisiert sein.

Zur Quecksilberbestimmung sei anzumerken, daß die nicht normgerechte Stabilisierung der Proben schon öfters von einigen Labors kritisiert wurde. Nach den bisherigen Erfahrungen erwies sich Hg in unseren Probelösungen als ausreichend stabil. Die etwas größere Streuung der Analysendaten läßt sich durch den sehr niedrigen Konzentrationsbereich erklären. Es ist sehr unwahrscheinlich, daß sie durch Reagenzienzugabe (KMnO₄ oder K₂Cr₂O₇) verringert wird. Wenn derartige Reagenzien in den Kalibrierlösungen vorhanden sind, sollten sie jedoch unseren Lösungen vor der Bestimmung ebenfalls zugesetzt werden.

Die Probe wurde im betreffenden Labor nachgemessen, wobei der Sollwert (0,001 mg/l) bestätigt werden konnte. Wahrscheinlich waren Probenverwechslung oder instrumentelle Schwierigkeiten der Grund für die Nichtauffindung von Hg in der Probe. Bei den späteren Kontrollprobenserien (7. und 8. Serie) gab es in dem Labor mit der Bestimmung von Hg und As keine Schwierigkeiten mehr.

Nr.: 66.	Von	An	Kurzbeschreibung
11.1.1996	Labor D	IFA	Übertragungsfehler

In der Anlage übermittle ich Ihnen unsere Analysenergebnisse für die Probenserie 9512. Die Kühlbox mit den leeren Probenbehältern wird von uns in den nächsten Tagen retourniert. Eine Kopie der Analysenergebnisse wird dort beigelegt. Zu der bereits erfolgten Auswertung des Ringversuchs 9511 möchte ich noch eine Bemerkung anbringen. Das fehlerhafte Resultat für die Borbestimmung in der Probe A (0,04 anstatt richtigerweise 0,70 mg/l) ist die Folge eines Abschreibefehlers meinerseits. Hr. (Name) hat das richtige Ergebnis gefunden. Dieser Hinweis soll nur als Information und der Rehabilitation von Hrn. (Name) dienen. Daß eine nachträgliche Änderung der Werte nicht möglich ist, nehme ich zur Kenntnis.

Nr.: 67.	Von	An	Kurzbeschreibung
6.2.1996	Labor I	IFA	Fehler in Auswertung

Wie Ihnen bereits unser Herr (Name) im heutigen Telefonat mitteilte, wurde bei der Kontrolle der Ergebnisauswertung der 8. Serie (9512) des Kontrollprobensystems festgestellt, daß sich bei der labororientierten Auswertung des Parameters „Cadmium“ ein Fehler eingeschlichen hat:

Beim Parameter „Cadmium“ wurde von uns (wie auch von den meisten anderen Labors) ein Analysenwert von < 0,002 mg/l angegeben.

Bei der parameterorientierten Auswertung wurde dies als 100 % Wiederfindung gerechnet

Bei der labororientierten Auswertung wurde beim Parameter „Cadmium“ für das Labor I eine Wiederfindung von 100 % angegeben. Allerdings wurden gleichzeitig auch 100 % Abweichung angegeben, und diese im nachfolgenden Balkendiagramm ausgewertet. Da bei allen anderen Labors die Angabe < 0,0002 (bzw. < 0,0001; 0,0001 und <0,00004) als 100 % Wiederfindung im Balkendiagramm angegeben wurde, gehen wir davon aus, daß es sich bei der Angabe im Balkendiagramm für das Labor B um einen Fehler handelt.

Wir bitten Sie, diesen Fehler umgehend zu korrigieren und die Korrektur sofort an unsere Auftraggeber weiterzuleiten.

Nr.: 68.	Von	An	Kurzbeschreibung
6.2.1996	IFA	Labor I	Fehler in Auswertung

Wir bedauern sehr den Fehler, der uns bei der Serienauswertung unterlaufen ist. Beiliegend erhalten Sie die korrigierte Seite. Bitte wechseln Sie diese in der Serienauswertung aus. Die Korrektur wird auch den anderen teilnehmenden Labors sowie Ihren Auftraggebern übermittelt werden.

Nr.: 69.	Von	An	Kurzbeschreibung
7.2.1996	Labor G	IFA	Auswertung

Bitte würden Sie uns auch die Auswertung von A9512B schicken.

Nr.: 70.	Von	An	Kurzbeschreibung
19.2.1996	Labor L	IFA	Rechenfehler

Bei der Berechnung des Hydrogencarbonates wurde irrtümlich, wie aus dem Bestimmungsergebnis der Carbonathärte ersichtlich, durch einen Rechenfehler nur die Hälfte d. Konzentration angegeben!

Nr.: 71.	Von	An	Kurzbeschreibung
13.2.1996	Labor E	IFA	Fehler in Auswertung, Umfangreiche Kritik

Betrifft: Stellungnahme zu den monatlich durchgeführten Laborleistungstests des IFA Tulln, Analytikzentrum.

1) Die statistische Auswertung der Labormeßdaten der vom Analytikzentrum IFA Tulln durchgeführten Laborleistungstests (überprüfter Zeitraum: Dezember 1995 PMB1 [A9512] mit einem am ho. Institut in Verwendung befindlichen, validierten Statistik-Programm ergab, daß die Auswertungen des Analytikzentrums IFA Tulln teilweise signifikant von des Statistik-Auswertungen des ho. Institutes abweichen (siehe Beilage 1).

2) Die in Beilage 1 fett dargestellten Abweichungen der statistischen Auswertungen der Laborvergleichstests betreffen nicht immer dieselben (statistischen) Parameter. Eine Nachvollziehbarkeit bzw. Systematik der Abweichungen in Zusammenhang mit der Berechnung der statistischen Kenngrößen konnte nicht festgestellt werden.

3) Am Beispiel der Nitrat-Bestimmung im Rahmen des Laborvergleichstests ist zu zeigen, daß die statistischen Auswertungen des Aufstockungsexperimentes (Randomisierung der Meßwerte, A9512) aufgrund der größeren Gesamtfehlervarianzen im Vergleich zu den Auswertungen der Einzelmeßwerte der Durchgänge A9508, A9510 und A9511 deutlich ungünstiger liegen als die Statistik der Einzelmeßwerte über den gesamten Arbeitsbereich der Methode (siehe Beilage 2 des ho. Institutes).

Dieser Umstand sollte nach der ho. Auffassung bei der Parametrierung der Auffälligkeitsgrenze seinen Niederschlag finden. Die zentralen Fragen des Informationsgewinns bei der Durchführung und Auswertung von Aufstockungsexperimenten (Erkennen von Matrixeinflüssen, etc.) sollen bedacht und gegen die erkaufte Nachteile (keine Vergleichbarkeit der statistischen Ergebnisse mit jenen nichtrandomisierter Daten, keine Bewertung der absoluten Meßgrößen, relative Unschärfe der Aussage, etc.) abgeschätzt werden.

4) Weiters bestehen aus der ho. Sicht für Parameter, die eine hohe (also schlechte) Vergleichsstandardabweichung aufweisen (gezeigt am Beispiel der Ammonium-Bestimmung des Durchganges A9512 (siehe Beilage 3) spezielle Schwierigkeiten bei der Durchführung von Aufstockungsexperimenten. Aufgestockt wurden außerdem beide (!) Proben, da offensichtlich sowohl das Tafelwasser als auch das verwendete Deionat „ammonium-frei“ waren.

Wie Ringtestergebnisse, z.B. Parameterblock 1, Dr. Jäger, Salzburg 1992 und 1993 zeigen (siehe Beilage 4), sind bei der NH_4 -Bestimmung (Anzahl der ausgewerteten Datensätze = 50, NH_4 -Konzentration 0,056 mg/L) beinahe 50 % der Ergebnisse aufgrund der Ausreißerkriterien auszuschließen gewesen, obwohl es sich nicht um die Messung in zwei Proben und somit nicht um eine randomisierte Auswertung der Meßwerte handelte und darüber hinaus das angesprochene Konzentrationsniveau deutlich höher war (also nicht im sehr unsicheren untersten Arbeitsbereich) gelegen war. In der „ausreißerberichtigten“ NH_4 -Statistik A9512 gemäß IFA Tulln (siehe Beilage des ho. Institutes) werden bezüglich der Ammoniumbestimmung im untersten Arbeitsbereich Kenndaten ausgewiesen, die in der Routine nicht erreichbar sind. Dadurch könnte eine falsche Erwartungshaltung seitens der Auftraggeber geweckt werden. Zu bemerken ist, daß laut Selbstdarstellung des Veranstalters die vom Analytikzentrum IFA Tulln durchgeführten Qualitätskontrollen als Laborvergleichstests für Analysen unter Routinebedingungen gedacht sind. Dementsprechend wären bei Laborvergleichstests unter Routinebedingungen für vergleichbare Arbeitsbereiche größere Vergleichsstandardabweichungen zu erwarten. Allein die größere Anzahl der an Ringtests teilnehmenden Labors garantiert unter Zugrundelegung von ausreißerberichtigten Analysendaten „bessere“ (kleinere) Vergleichsstandardabweichungen als dies für Analysendaten aus Laborvergleichstests mit einem deutlich kleineren Teilnehmerfeld zu erwarten ist. Dem

Effekt der zusätzlichen Varianzen aufgrund der Aufstockungsexperimente und der Auswertung der Daten in randomisierter Form wäre nach ho. Sicht noch zusätzlich Rechnung zu tragen.

Mit der Bitte, die vorliegenden Anmerkungen einer kritischen Prüfung zu unterziehen und als Ausdruck unserer konstruktiven Zusammenarbeit sehen zu wollen, verbleiben wir mit freundlichen Grüßen.

Nr.: 72.	Von	An	Kurzbeschreibung
19.2.1996	IFA	Labor E	

Vielen Dank für die genaue Prüfung unseres Serienberichts. Dank Ihrer Berechnungen konnte der Fehler in der Serienauswertung der Proben A9512 schnell aufgefunden werden. Die Korrekturen sind bereits auf dem Postweg und werden demnächst bei Ihnen eintreffen. Der bedauerliche Fehler ist durch die Erweiterung der Auswertung auf 10 Teilnehmer entstanden, wobei (aufgrund undurchsichtiger Bezüge in den Arbeitsblättern) die statistischen Parameter weiterhin nur aus den Werten der Labors A bis H berechnet wurden.

Beim Ergebnis zum Parameter Ammonium sehe ich keine prinzipielle Diskrepanz zu dem von Ihnen erwähnten Ringversuch: Schließlich konnte NH_4 in der Kontrollprobe auch nur von der Hälfte der Labors genau bestimmt werden. Dazu ist noch anzumerken, daß die an der Wassergüteerhebung mitwirkenden Labors durchaus der Spitzenklasse angehören und bei jedem Wasserringversuch bei der besseren Hälfte der Labors zu finden wären. Der von Ihnen angeschnittenen Problematik der Einhaltung der Routinebedingungen bin ich mir durchaus bewußt. Für jeden Lösungsansatz wäre ich Ihnen sehr dankbar. Eine eingehende Diskussion der Angelegenheit mit unserem Auftraggeber sollte bei Gelegenheit erfolgen.

Die Kontrollgrenzen werden in absehbarer Zeit als eine Folge der weiteren Auswertung des bisher gesammelten Datenmaterials und des Ringversuchs PB1 neu festgelegt werden.

Nr.: 73.	Von	An	Kurzbeschreibung
19.2.1996	IFA	Alle Labors	Korrektur der Serienauswertung

In der Auswertung der 8. Serie wurden irrtümlich die statistischen Parameter nur auf die Labors A bis H bezogen. Anbei finden Sie die Korrekturen für diese Werte bezogen auf alle Labors - A bis J. Bitte kleben Sie die Etiketten an den entsprechenden Stellen ein. Wir bitten um Ihr Verständnis und verbleiben

Nr.: 74.	Von	An	Kurzbeschreibung
21.2.1996	Labor E	IFA	Fehler in Korrektur der Auswertung

Bei der Übernahme der von Ihnen am 19. 02. 1996 korrigierten statistischen Parameter in den Bericht „Parameterorientierte Auswertung der Proben A9512A und A9512B- Differenzen der Meßwerte“ und der anschließenden Kontrolle der erhobenen statistischen Größen mußte festgestellt werden, daß weiterhin einzelne vom Analytikzentrum IFA Tulln angegebene Statistik-Auswertungen mit den Auswertungen des ho. Institutes nicht kongruent sind: mittlere Wiederfindungsrate Nitrat (Seite 11), mittlere Wiederfindungsrate Chlorid (Seite 15), mittlere Wiederfindungsrate Sulfat (Seite 17).

Nr.: 75.	Von	An	Kurzbeschreibung
9.5.1996	IFA	Alle Labors	Ausschnitt aus 3. Quartalsbericht

Labor E, 13.2.1996, 21.2.1996:

Die Punkte 1,2 und 4 wurden bereits im Fax vom 19.2. behandelt. Zur Forderung nach höheren Auffälligkeitsgrenzen für Aufstockungsexperimente ist zu bemerken, daß die Gesamtfehlervarianz bei Nitrat zwar 9% betrug, aber dennoch alle Labors innerhalb der Auffälligkeitsgrenzen lagen. Zudem ist Anzumerken, daß es sich bei den in der WGEV genannten Werte um Mindestbestimmungsgrenzen handelt. Eine hinreichend genaue Messung sollte also auch bei diesen Konzentrationen gewährleistet sein.

Aufstockungsexperimente geben die Möglichkeit die Meßgenauigkeit anhand einer realen Matrix zu überprüfen. Somit wird dem mehrmals geäußerten Wunsch nach realistischen Konzentrationsniveaus (und deren Verhältnissen zueinander) nachgekommen. An der Erzeugung von synthetischen Wasserproben, welche sich in der Analyse nach Parameterblock 1 von Realproben nicht mehr unterscheiden, wird derzeit gearbeitet. Dadurch sollen in Zukunft Aufstockungsexperimente überflüssig werden.

Der Ringversuch zum Parameterblock 1 der WGEV ergab, daß die Auffälligkeitsgrenzen (15% für Anionen, 30% für Kationen) beibehalten werden können.

Die im Fax vom 21.2.1996 beanstandeten Differenzen beruhen auf Rundungsfehlern und sind nicht von relevanter Größe.

Nr.: 76.	Von	An	Kurzbeschreibung
3.5.1996	Labor M	IFA	Rechenfehler

Der Ordnung halber teilen wir Ihnen noch mit, daß uns bei der Berechnung der Hydrogencarbonatgehalte leider ein Rechenfehler passiert ist. Die ausgewiesenen Werte sind daher falsch. Die richtigen Werte lauten 20,4 mg/l HCO₃ für die Probe A9603A und 33,2 mg/l HCO₃ für die Probe A9603B. Wir bitten um Kenntnisnahme.

Nr.: 77.	Von	An	Kurzbeschreibung
3.5.1996	Labor D	IFA	Einheitenfehler - falsche Bezugstemperatur

Die von uns angegebenen Leitfähigkeitswerte wurden bei 20°C ermittelt. Eine Korrektur für die Angabe der el. Leitfähigkeit wurde nicht durchgeführt. Leider wurden die Werte von uns ohne Angabe der Bezugstemp. Übermittelt.

Nr.: 78.	Von	An	Kurzbeschreibung
9.5.1996	IFA	Alle Labors	Ausschnitt aus 3. Quartalsbericht

Die Leitfähigkeit wird laut WGEV bei 25°C angegeben. Um unnötige Verwechslungen zu vermeiden, wird diese Temperatur in Zukunft auch auf dem Formblatt für die Analysenergebnisse vermerkt werden.

Nr.: 79.	Von	An	Kurzbeschreibung
30.4.1996	Labor H	IFA	Fehler in Auswertung

Wir wurden in die Säulendiagrammdarstellung bei der parameterorientierten Auswertung der Probe M9603A nicht einbezogen.

Nr.: 80.	Von	An	Kurzbeschreibung
9.5.1996	IFA	Alle Labors	Ausschnitt aus 3. Quartalsbericht

Das korrigierte Blatt liegt dieser Aussendung bei.

Nr.: 81.	Von	An	Kurzbeschreibung
2.5.1996	Labor N	IFA	Einheitenfehler, Vertauschung

Die PO₄-Werte wurden leider in beiden Fällen als P angegeben. Nach Überprüfung der Rohdaten ergab sich für die beiden TOC-Werte, daß sie zwar richtig analysiert, jedoch in die falschen Spalten eingetragen wurden.

Nr.: 82.	Von	An	Kurzbeschreibung
14.5.1996	Labor K	IFA	Fehler in Quartalsauswertung

Bei Probe A9511A wurde der Sollwert für Nitrat, wie Sie sicherlich schon bemerkt haben, falsch angegeben.

Nr.: 83.	Von	An	Kurzbeschreibung
14.5.1996	Labor E	IFA	Fehler in Quartalsauswertung

Leider mußte festgestellt werden, daß in der Quartalsauswertung systematische Fehler enthalten sind. So zeigt etwa das Balkendiagramm zum Nitrat A9511A bei allen ! Labors nicht den richtigen Wiederfindungsratenwert. Ebenso systematisch der Fehler beim Parameter Quecksilber M9603, wo allen Labors WFR von 100% attestiert werden. Daraufhin wurde eine weitere Überprüfung unsererseits eingestellt.

Nr.: 84.	Von	An	Kurzbeschreibung
17.5.1996	IFA	Labor E	

Vielen Dank für die genaue Prüfung unserer Quartalsauswertung. Leider enthält sie einen Fehler: Der Sollwert von 20,5 mg/l NO₃- bei Probe A9511A ist anscheinend im Zuge der letzten Korrekturen „verlorengegangen“. Dadurch sind auch die in den Balkendiagrammen gezeigten Wiederfindungen der einzelnen Labors für NO₃- bei Probe A9511A falsch. Die entsprechenden Korrekturen werden Sie demnächst erhalten. Richtig sind jedoch die Zahlenwerte der Wiederfindungen der Labors in den vorangestellten Tabellen. Die Wiederfindung von 100% aller Labors bei Hg in Probe M9603 ergab sich dadurch, daß der Blindwert, <NG bzw. <0,0002 µg/l von allen Labors richtig erkannt worden ist (siehe entspr. Serienauswertung). Es handelt sich um keinen systematischen Fehler.

Nr.: 85.	Von	An	Kurzbeschreibung
24.5.1996	Labor G	IFA	Korrektur Quartalsauswertung

Leider erwies es sich als notwendig, nachträglich noch einige Korrekturen zur letzten Quartalsauswertung und zur 9. Serienauswertung zu versenden:

1. Von „Rohdatenblatt und Labororientierte Auswertung der Probe M9603A“ wurden anscheinend die Seiten 12 und 13 (Labor K und L) nicht immer übermittelt.
2. Auf Seite 2 von „Parameterorientierte Auswertung der Probe M9603A“ fehlt in einem Diagramm eine Säule.
3. In der Quartalsauswertung wurde in der Zusammenfassung der Wiederfindungen für den Parameterblock 1 auf Seite 1 für die Probe A9511A der Sollwert für NO₃ mit 1,0 falsch angegeben. Der richtige Wert lautet 20,5.
4. Als eine Folge von 3. sind die Säulen für die Probe A9511 in allen Diagrammen für Nitrat falsch. Die in den Tabellen angegebenen Wiederfindungen sind jedoch richtig.

Wir bitten Sie, die entsprechenden Seiten in den Berichten auszuwechseln. Vielen Dank für Ihr Verständnis.

Nr.: 86.	Von	An	Kurzbeschreibung
14.5.1996	Labor G	IFA	Labor nicht in Auswertung

Unsere Kodierung als Labor B stimmt für die Proben des Parameterblocks 1 nicht! Bitte um Klärung.

Nr.: 87.	Von	An	Kurzbeschreibung
15.5.1996	IFA	Labor G	Labor nicht in Auswertung

Ihr Labor scheint in der Quartalsauswertung für die Proben des Parameterblocks 1 nicht auf. Eine Quartalsauswertung für freiwillige Teilnehmer am Kontrollprobensystem ist nicht vorgesehen, da jene in der Regel nur einmal im Quartal teilnehmen.

Nr.: 88.	Von	An	Kurzbeschreibung
20.3.1996	Labor E	IFA	Betriebsurlaub

Da das ho. Institut in der KW 14 (Ostern) geschlossen ist (Aufrecht bleibt nur ein Bürodienst) und es sich bei der Analytik des PMB1 der WGEV um Sofortanalytik (im Sinne 24 Stunden) handelt, bitten wir nur um Übersendung der Schwermetallkontrollprobe. Die Proben betreffend PMB1 können aus obigen Gründen nicht angenommen werden.

Nr.: 89.	Von	An	Kurzbeschreibung
22.3.1996	IFA	Labor E	Betriebsurlaub

Laut Ihrem Fax vom 20. März können Sie die Kontrollproben der 10. Serie nicht in der 14. Woche annehmen. Aus diesem Grund möchte ich Ihnen die Proben am Dienstag in der 15. Woche zustellen lassen. Mit Ausnahme der Parameter pH und evtl. Ammonium (es liegen noch zu wenig Daten vor, um entsprechende Aussagen zu treffen) erwiesen sich unsere künstlichen Wasserproben in einem Beobachtungszeitraum von 5 Wochen bis jetzt immer als stabil. Wir würden gerne die von Ihnen gewonnenen Daten als weitere - vom IFA unabhängige Stabilitätsüberprüfung - verwenden. In der Serienauswertung wird dies natürlich entsprechend vermerkt werden. Eventuell werden die Proben ausnahmsweise per Bahnexpress zugestellt.

Nr.: 90.	Von	An	Kurzbeschreibung
22.3.1996	Labor E	IFA	Betriebsurlaub

Gerne greifen wir Ihre angebotene Möglichkeit auf, die Kontrollprobenserie „April 96“ aufgrund eines Betriebsurlaubes erst in der KW 15 zum Versand zu bringen.

Nr.: 91.	Von	An	Kurzbeschreibung
10.5.1996	Labor I	IFA	Probenvolumen

Quecksilber konnte, wie telefonisch besprochen, nicht analysiert werden da wir nur 100 ml Probe zur Verfügung hatten und wir aufgrund unserer Analysenmethode, für Quecksilber allein, 100 ml Probe benötigen. Wir möchten Sie bitten, dies bei der Analysenauswertung zu berücksichtigen.

Nr.: 92.	Von	An	Kurzbeschreibung
25.4.1996	Labor E	IFA	Ausschnitt aus Ergebnisformular

Vorbehalt: IFA-Übersendung der Proben wegen Betriebsurlaub erst am 10.04.96, Ammonium erfahrungsgemäß nicht stabil.

Vorbehalt: Chlorid-Peak in der Anionen-IC durch ein Störsignal überlagert und beeinflusst
Vorbehalt: Übersendung in institutsfremden Kunststoffgebinden, Die Ergebnisse wurden um den Nullwert berichtigt.

Nr.: 93.	Von	An	Kurzbeschreibung
30.5.1996	Labor H	IFA	Übertragungsfehler

Wir ersuchen um Richtigstellung des Wertes Leitfähigkeit Probe A von 292 auf 392 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Tippfehler!)

Nr.: 94.	Von	An	Kurzbeschreibung
28.5.1996	Labor B	IFA	Übertragungsfehler

Heute den 28.5.1996 haben wir die Ergebnisse bekommen. Bei der 10. Serie haben wir für die Probe 9604 B statt 1,7 mgC/l für TOC 2,4 mgC/l abgegeben. Der Fehler ist leider bei der Überschreibung aus dem Laborheft entstanden.

Nr.: 95.	Von	An	Kurzbeschreibung
29.5.1996	Labor N	IFA	Rechenfehler

Bei der Bestimmung der Phosphatwerte wurde im Laborprotokoll ein Faktor 2 nicht berücksichtigt. Die korrigierten Werte müßten für Probe A 0,110 mg PO_4^{3-} und für Probe B 0,062 mg PO_4^{3-} heißen.

Nr.: 96.	Von	An	Kurzbeschreibung
22.8.1996	IFA	Alle Labors	Ausschnitt aus 4. Quartalsbericht - Fehlerkorrektur

Leider können wir dem Wunsch, Werte zu korrigieren, nach Bekanntgabe der Sollwerte grundsätzlich nicht nachkommen. Eine Ausnahme wären von uns verursachte Übertragungsfehler (z. Bsp. vom Ergebnisformular in die Auswertung), welche letztlich als Korrekturen an alle Empfänger der Auswertungen verschickt werden müssen. Trotzdem möchte ich sie weiterhin bitten, uns die Ursachen von offensichtlich falschen Analyseergebnissen mitzuteilen, da dies eine Bereicherung unserer Auswertung darstellt und nicht zuletzt dazu beitragen kann, daß ähnliche Fehler in Zukunft vermieden werden können.

Nr.: 97.	Von	An	Kurzbeschreibung
28.6.1996	Labor E	IFA	Fehler in Serienauswertung

Bei der Kontrolle und anschließenden Übernahme der statistischen Parameter mußte bei der Auswertung der 10. Serie (9604) neuerlich ein Fehler festgestellt werden. (Parameter Ammonium: „mittlere Wf.“). Aus Zeitgründen ist es dem ho. Institut nicht möglich, alle statistischen Kenngrößen der Berichte zu kontrollieren. Wir bitten, die vom Analytikzentrum IFA Tulln verwendete Datenauswertungs-Software weiterhin -auf die Vermeidung von Rechenfehlern hin- zu validieren

Nr.: 98.	Von	An	Kurzbeschreibung
1.7.1996	IFA	Labor E	Fehler in Serienauswertung

Vielen Dank Für die wie gewohnt aufmerksame Überprüfung der Serie A9604. Die Diskrepanz der Werte des IFA-Tulln und Ihres Institutes ergibt sich folgendermaßen: der angegebene Wert der mittleren Wiederfindung wurde nicht aus dem Mittelwert, sondern aus den Wiederfindungen jedes Labors berechnet. Diese Vorgangsweise wurde gewählt, da für die Bildung des Mittelwertes nur rationale Zahlen verwendet werden können. Die Ausschließliche Betrachtung dieser Werte ist meiner Meinung nach allerdings eine Beschönigung der tatsächlichen Analysenergebnisse. Sientmal diese Vorgangsweise zu Konfusionen führte, wird jedoch die mittlere Wiederfindung in Hinkunft auf den Mittelwert bezogen werden.

Nr.: 99.	Von	An	Kurzbeschreibung
23.4.1996	Labor E	IFA	Pobensversand 29. April

Es wird darauf hingewiesen, daß am Staatsfeiertag (1. Mai) das ho. Institut geschlossen ist u. somit keine Probenübernahme erfolgen kann. Eine „24 Stunden-Analytik“ lt. WGEV ist somit möglicherweise nicht möglich.

Nr.: 100.	Von	An	Kurzbeschreibung
24.4.1996	ZZV-IVO	IFA	Pobenversand 29. April

Wir bitten Sie, dass Sie beachten, dass bei uns 1.5. und 2.5. (Mittwoch und Donnerstag) die Feiertage sind. Sie müssen die Proben so schicken, dass wir die Proben am Dienstag früh abholen können.

Nr.: 101.	Von	An	Kurzbeschreibung
18.6.1996	Labor F	IFA	Kontamination einer Probe

Nochmalige Kontrolle (Probe noch vorhanden) zeigte das eindeutige Vorhandensein von Eisen. Die Nachkontrolle ergab Werte wieder in der Größenordnung von 0,04 mg Fe/l, bei gut erkennbaren Peaks. Ev. Gefäßkontamination?

Nr.: 102.	Von	An	Kurzbeschreibung
22.8.1996	IFA	Alle Labors	Ausschnitt aus 4. Quartalsbericht, Kontamination Fe

Der Probe M9605A wurde zur Überprüfung der Erkennung des Blindwertes kein Eisen und Mangan zugesetzt. Während der Blindwert für Mn von allen Labors erkannt wurde, war das für Fe bei einem Labor nicht der Fall. Dieser Überbefund konnte inzwischen auf Kontamination der Probe zurückgeführt werden. Mehrmaliges Nachmessen des Inhalts des Probenfläschchens im betreffenden Labor sowie am IFA ergab eindeutig das Vorhandensein von Eisen im Bereich um die MBG (20 µg/l). Dazu ist anzumerken, daß im Zuge der am IFA vor jedem Probenversand durchgeführten Kontrollanalytik (aus mindestens 3 der in der Regel 15 abgefüllten Fläschchen) noch nie irgendein Hinweis auf Gefäßkontamination gefunden wurde. Weiters scheint dieses Problem trotz der relativen Häufigkeit von Eisen und der damit verbundenen Kontaminationsanfälligkeit nur selten aufzutreten. Auf jeden Fall werden wir in Zukunft diesem Problem verstärkte Aufmerksamkeit widmen. Dabei wird geklärt werden müssen, ob weitere Maßnahmen notwendig sind. Zum Beispiel wäre der Versand der Proben in zwei Aliquoten, ähnlich wie bei den Proben zum Parameterblock 1 möglich. Dafür müßte jedoch der damit verbundene Mehraufwand bei der Herstellung und Analyse der Proben eindeutig gerechtfertigt sein.

Nr.: 103.	Von	An	Kurzbeschreibung
19.7.1996	IFA	Labor G	Ausschnitt aus 4. Quartalsbericht, Bestätigung

Hiermit wird bestätigt, daß die fehlenden Analysenergebnisse der Probe M9606A (Cd, Cr) am 9. Juli um 15h29 im IFA eingelangt sind. Die Werte konnten in der betreffenden Serienauswertung nicht mehr berücksichtigt werden, da sich diese zu dem Zeitpunkt schon in Druck befand. Die Sollwerte waren zu diesem Zeitpunkt jedoch noch nicht veröffentlicht, weshalb die Analysenergebnisse in der Quartalsauswertung berücksichtigt werden können.

Nr.: 104.	Von	An	Kurzbeschreibung
9.7.1996	Labor E	IFA	Ausschnitt aus Ergebnisformular, Stabilisierung

Vorbehalt: Ammonium erfahrungsgemäß über Verschickungszeitraum nicht stabil.
 Vorbehalt: „Matrix“-bedingte Störungen im Zuge des laut WGEV offengelegten Bestimmungsverfahrens. Die Robustheit des eingesetzten Verfahrens auf die Störungsmatrix der Probe A9607A (Anm.: bei Chlorid-Bestimmung) kann naturgemäß nicht beurteilt werden.
 Vorbehalt: Quecksilber nicht lt. ÖNORM 6259 stabilisiert.

Nr.: 105.	Von	An	Kurzbeschreibung
23.8.1996	Labor H	IFA	Fehler in Serienauswertung

Wir wurden bei der graphischen Auswertung Probe A9607 Probe B, Parameter Bor nur im Säulendiagramm berücksichtigt.

Nr.: 106.	Von	An	Kurzbeschreibung
24.7.1996	Labor K	IFA	Probentemperatur

Die Proben waren nicht gekühlt!

Nr.: 107.	Von	An	Kurzbeschreibung
17.9.1996	Labor H	IFA	Fehler in Serienauswertung

Wir wurden in der Parameterorientierten Auswertung der Probe M9608A nicht berücksichtigt.

Nr.: 108.	Von	An	Kurzbeschreibung
10.9.1996	Labor E	IFA	Fehler in Serienauswertung

Bei der Auswertung der random. NH₄-Werte ist Ihnen folgender Fehler unterlaufen: NH₄-Wert random. Labor B >0,006 Labor E >0,01 ? richtig wäre nach ho. Auffassung Labor B >0,006 <0,012 u. Labor E >0,00 <0,01 Wenn Sie von der Bereichsangabe nicht Gebrauch machen u. nur „größer“-Angaben machen müßte das Ergebnis lauten: Labor B >0,006 Labor E >,00

Nr.: 109.	Von	An	Kurzbeschreibung
4.10.1996	IFA	Alle Labors	Korrektur zur Serienauswertung

Leider haben sich in die letzte Serienauswertung zwei kleine Fehler eingeschlichen:

1. Bei der Parameterorientierten Auswertung der Ergebnisse der Probe M9608A wurde das Labor K als Labor L bezeichnet. Die Buchstaben K und L bezeichnen also dasselbe Labor. Richtig wäre immer Labor K. Die Werte stimmen überein. Verwechslungen sind nicht möglich, da beide Buchstaben in den Auswertungen sonst nicht vergeben wurden.

2. Von Herrn (Name) erhielten wir den Hinweis, daß bei der Angabe der Differenzwerte von NH₄ gegebenenfalls Bereichsangaben verwendet werden sollten: Labor B NH₄: 0,006<c<0,012 mg/l; Labor E NH₄: 0,00<c<0,01 mg/l. Wir schließen uns dieser Meinung an.

Nr.: 110.	Von	An	Kurzbeschreibung
27.8.1996	Labor C	IFA	Kodierung der Labors

Im Rahmen der letzten Länderbesprechung der „Gesprächsplattform Grundwasserkataster“ war von sämtlichen Ländervertretern die Meinung vertreten worden, daß eine Anonymisierung der Teilnehmer über Laborcodes einen unverhältnismäßigen Aufwand bei der Serienauswertung darstellt. In diesem Zusammenhang wurden die vom Bundesland beauftragten Labors hinsichtlich ihrer Einstellung zu einer Offenlegung der Teilnehmerergebnisse befragt, wobei von beiden Labors eine eindeutige Zustimmung der Aufhebung der Codierung erfolgte (siehe Beilagen). Die Aufhebung der Codierung wäre hinsichtlich einer vereinfachten Bearbeitung der Serienergebnisse wünschenswert und sollte die Zustimmung auch von den übrigen teilnehmenden Labors eingeholt werden.

Beilagen:

1. In Zusammenhang mit der Bearbeitung von Kontrollproben der IFA Tulln bestehen gegen die Aufhebung der Anonymisierung aus der ho. Sicht keine Bedenken.

2. Bezugnehmend auf Ihr Schreiben teilen wir Ihnen mit, daß aus unserer Sicht einer Abschaffung der Codierung und Offenlegung der Teilnehmerergebnisse für die Auftraggeber keine Gründe entgegenstehen. Es muß jedoch sichergestellt sein, daß eine Korrektur allfälliger Fehler, die bei der Auswertung der Kontrollproben gemacht werden, allen zur Kenntnis gebracht wird.

Nr.: 111.	Von	An	Kurzbeschreibung
8.10.1996	Labor O	IFA	Einheitenfehler

Phosphat Werte wurden als mg P/l angegeben

Nr.: 112.	Von	An	Kurzbeschreibung
8.10.1996	Labor P	IFA	Vertauschung und Übertragungsfehler

Wir mußten feststellen, daß uns nachweislich sowohl ein Übertragungsfehler als auch eine Werte-Verwechslung unterlaufen ist. Tatsächlich analysiert wurde: Phosphat Probe A9609A: 0,145 mg/l; Probe A9609B: 0,021 mg/l Cd Probe M9609A: 0,0027 mg/l

Nr.: 113.	Von	An	Kurzbeschreibung
31.10.1996	Labor C	IFA	Fehler in Auswertung

Bericht S3: Fehler Einheit Hg u. Cd, Rohdaten u. Wiederfindungsprozente o.k.

Nr.: 114.	Von	An	Kurzbeschreibung
31.10.1996	Labor C	IFA	Auswertung - Kodierung, Matrixeffekte

Wir haben nunmehr den Quartalsbericht erhalten. Dazu möchte ich anmerken, daß ich es als verwirrend empfinde, für ein und dieselbe Probenauswertung einen unterschiedlichen Buchstaben zugeordnet zu

bekommen, je nachdem, ob es sich um den Einzel- oder Quartalsbericht handelt. Ich ersuche daher dringend, das System dahingehend zu ändern, daß pro Quartal immer der gleiche Buchstabe vergeben wird.

Anläßlich der Laborbegehung durch Prof. Wegscheider im Zuge der Überprüfung als WGEV-Auftragnehmer wurden unsere Cd-Ergebnisse diskutiert. Da das von uns verwendete Referenzmaterial (auch die von Ihnen zur Verfügung gestellte Probe 9606) bei der Messung gepaßt hatten, ergab sich die Frage, welche Matrixeffekte die Cd-Bestimmung gestört haben könnten. Ich ersuche daher um Bekanntgabe der genauen Daten, um einen möglichen Fehler suchen zu können. Dies wäre für andere Labors vielleicht auch hilfreich. Die genauen Probenzusammensetzungen sollten dann auch im Quartalsbericht enthalten sein.

Nr.: 115.	Von	An	Kurzbeschreibung
13.9.1996	IFA	Alle Labors	Ausschnitt aus Begleitschreiben Proben 16.Serie

Da der Bestand an Kühlboxen offensichtlich mit jeder Kontrollprobenserie abnimmt und mittlerweile schon so viele Boxen fehlen, daß nachbestellt werden mußte, müssen wir folgende Maßnahme ergreifen:

1. Bitte senden Sie sämtliche an Ihrem Institut vorhandene Kühlboxen so rasch wie möglich zurück.
2. In Zukunft werden jedem Teilnehmer zwei speziell markierte Kühlboxen zugeteilt. Befindet sich zum Versandtermin keine Box eines Instituts mehr am IFA, so wird die zusätzliche (dritte) Kühlbox unverzüglich mit 300,-- ATS in Rechnung gestellt.

Nr.: 116.	Von	An	Kurzbeschreibung
24.9.1996	Labor D	IFA	Verzögerung

Kühlbox wurde bis zum heutigen Datum ungeöffnet im Kühlraum verwahrt.

Nr.: 117.	Von	An	Kurzbeschreibung
5.11.1996	IFA	Labor A	Sollwerte

In der Anlage erhalten Sie die Sollwerte der 16. Probenserie. Die Serienauswertung werden Sie in Laufe dieser Woche erhalten.

Nr.: 118.	Von	An	Kurzbeschreibung
11.10.1996	Labor F	IFA	Probenvolumen

Anbei die Ergebnisse über die Analyse er im Betreff (Parameterblock 1) genannten Proben (2 Formblätter). Auf Grund der geringen Probemenge konnten die Karbonathärte (und somit die Berechnung von Hydrogenkarbonat) sowie der DOC nicht mit den üblichen Wiederholungsanalysen bestimmt werden.

Nr.: 119.	Von	An	Kurzbeschreibung
11.10.1996	IFA	Labor G	Ausschnitt aus Begleitschreiben Proben 17.Serie

Auf Wunsch des BMLF wird noch einmal ausdrücklich darauf hingewiesen, daß die Proben unter Routinebedingungen zu analysieren sind.

Nr.: 120.	Von	An	Kurzbeschreibung
5.11.1996	Labor K	IFA	Sollwerte

Zur Auswertung der Probe B A9610: Die Wiederfindung 1 von Ca sollte 100,0% nicht 100,1% sein. s. auch Abweichung 1. Deutet dies evtl. auf einen Programmfehler hin, oder handelt es sich lediglich um einen Tippfehler?

Nr.: 121.	Von	An	Kurzbeschreibung
8.11.1996	IFA	Labor K	Sollwerte

Es handelt sich bei den von Ihnen angeführten Differenzen weder um einen Programm- noch einen Tippfehler, sondern um einen Rundungsfehler. Der zur Berechnung verwendete (aus den Einwaagen der Salze berechnete) Sollwert lautete z. Bsp. 26,77305 mg/l Ca. Aus Gründen der Signifikanz können wir so einen Wert nicht in der Auswertung angeben, es wäre jedoch genauso wenig sinnvoll, ihn zur Berechnung auf 26,80000 mg/l aufzurunden. Ein möglicher Lösungsvorschlag wäre, die Wiederfindungen ohne Nachkommastelle auszuweisen, wodurch eine derartige Diskrepanz praktisch nicht mehr auftreten sollte.

Nr.: 122.	Von	An	Kurzbeschreibung
6.11.1996	Labor G	IFA	Übertragungsfehler

Ergebnisse, bei WGEV-Überprüfung (6.11.) wurde ein Übertragungsfehler bei Pb von den Rohergebnissen in das Ergebnisblatt (Faktor 10) festgestellt. Pb deshalb 0,0194 mg/l statt 0,00194. Probenbezeichnung 960613-1 (siehe 3 Beilagen) Bitte um Berichtigung.

Nr.: 123.	Von	An	Kurzbeschreibung
6.11.1996	IFA	Labor G	Korrektur von Fehlern

Leider können wir nach Bekanntgabe der Sollwerte prinzipiell die abgegebenen Meßwerte nicht mehr korrigieren. Ich bitte um Ihr Verständnis.

Nr.: 124.	Von	An	Kurzbeschreibung
29.11.1996	Labor H	IFA	Vertauschung

Bei der Übermittlung der Daten für die Kontrollprobenserie 9611 kam es unglücklicherweise zu mehreren Problemen. So kam es bei einigen Parametern der Probe B zu einem größeren Zeilensprung. Es wurden folgende Werte falsch zugeordnet:

übermittelter Wert	zugeordnet zu Parameter	tatsächlicher Parameter
55,3	Gesamthärte	Calcium
11,2	Karbonathärte	Magnesium
11,8	Hydrogencarbonat	Natrium
7,2	Calcium	Kalium
30,4	Magnesium	Chlorid
28	Natrium	Nitrat
56,6	Kalium	Sulfat
1,9	Nitrat	Hydrogencarbonat (mmol/l= 116 mg/l)

Für Chlorid und Sulfat wurden die Werte der Proben der Serie 9610 angegeben. Weiters wurde der Wert der Probe A für Ammonium mit 0,165 anstelle von 0,0165 eingetragen. Aufgrund dieser Ergebnisse ist die Auswertung dieser Serie, da es sich unglücklicherweise um ein Aufstockungsexperiment handelt, für die angegebenen Parameter entsprechend unplausibel aufgefallen. Bei Annahme der korrekten Werte sind jedoch die Ergebnisse sehr wohl im Sollbereich.

Da eine Korrektur im nachhinein für Sie nur schwer möglich ist, die Auswertung jedoch die Grundlage der Bewertung für unsere Auftraggeber darstellt, ersuche ich Sie, diesen Ausnahmefall doch zu berücksichtigen und eine Korrektur für den Quartalsbericht vorzusehen.

Da diese Anhäufung von Übertragungsfehlern auch aus der nicht-automatischen Datenübernahme, welche in der Routine bei Proben der Wassergütererhebung nicht durchgeführt wird, resultiert, wird für diese „Einzelproben“ analog zu ähnlich gelagerten Fällen ein zusätzlicher Kontrollschritt eingebaut werden, der eine unabhängige Prüfung der eingegebenen Daten durch Dritte vorsieht.

Nr.: 125.	Von	An	Kurzbeschreibung
12.11.1996	IFA	Labor E	Matrix

Sie erhalten heute im Laufe des Tages die Kontrollproben der 18. Serie. In der Kühlbox finden Sie weiters ein 250 ml-Fläschchen mit ca. 100 ml „Matrixkonzentrat“. Das Konzentrat enthält pro Liter (gerundete Einwaagewerte): 150 g HNO₃; 2,5 g CaCO₃; 1 g H₂SO₄; 0,25 g NaCl; 0,05 g KNO₃; 5 g MgNO₃.6H₂O. Alle Chemikalien haben die Qualität „suprapur“ und wurden von der Fa. Merck bezogen. Zur Probenherstellung wird das Konzentrat 1:10 verdünnt, wodurch sich in der Metallprobe etwa folgende Matrix ergibt: 100 mg/l Ca; 50 mg/l Mg; 10 mg/l Na; 2 mg/l K; 100 mg/l SO₄; 15 mg/l Cl in 1% HNO₃. M9603A wurde ohne Matrix (nur mit 1% HNO₃) hergestellt, bei M9512A wurde das Konzentrat 1:20 verdünnt, alle anderen Proben weichen bezüglich der Matrix nicht wesentlich voneinander ab.

Nr.: 126.	Von	An	Kurzbeschreibung
17.12.1996	Labor M	IFA	Bestimmung mit zwei Methoden

Anbei übermitteln wir Ihnen unsere Analysenergebnisse der 18. Serie. Bei den Proben A9612A und A9612B (Parameterblock 1) haben wir die Anionen und die Kationen chromatographisch (Beilagen 1 und 2), Ca, Mg, Na und K auch mit AAS bestimmt (Beilage 3). Beilage 4 enthält die Ergebnisse für die Probe M9612A (Parameterblock 2).

Nr.: 127.	Von	An	Kurzbeschreibung
9.1.1997	Labor G	IFA	Übertragungsfehler

Mir ist leider ein Fehler bei der Meßwertübertragung bei Arsen passiert. As deshalb 0,00169 mg/l statt 0,0033 mg/l. Probenbezeichnung: 960768A (18. Probenserie) (siehe 3 Beilagen). Bitte um Berichtigung.

Nr.: 128.	Von	An	Kurzbeschreibung
9.1.1997	Labor G	IFA	Einheitenfehler

Die Rohdaten der NH_4 - Bestimmung wurden mit einem falschen Faktor umgerechnet. Als Rohdaten wurden für Probe A 0,014 $\text{NH}_4\text{-N}$ entspricht 0,018 NH_4^+ ; B 0,023 $\text{NH}_4\text{-N}$ entspricht 0,030 NH_4^+ ermittelt.

Nr.: 129.	Von	An	Kurzbeschreibung
7.1.1997	Labor R	IFA	Lob

Die prompte Auswertung u. prompte Übermittlung der Ergebnisse ist sehr erfreulich!

Nr.: 130.	Von	An	Kurzbeschreibung
22.12.1996	Labor S	IFA	Rechenfehler, Kontamination

Der von mir persönlich titrierte Wert für Ca betrug: Probe A 30,0 mg/l Ca (Calcon 1,50 ml x 20), Probe B 37,9 mg/l Ca (Calcon 1,895 ml x 20). Irrtümlich wurde bei der Abgabe der Resultate der Titrationswert ErioT für die Ca-Berechnung herangezogen. Ich ersuche um entsprechende Korrektur. Beilage Seite aus meinem Laborprotokoll.

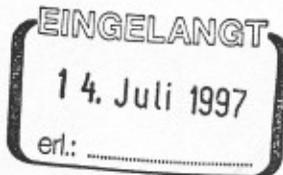
NO_2 in Probe B: Fast alle Labors fanden Spuren, Labor Q sogar 0,015 mg/, offenbar waren Spuren vorhanden. Ich bezweifle, daß in meinen Proben der TOC wirklich nur 0,68 bzw. 0,78 mg/l betrug! Wir lagen bisher bei den TOC-Werten sehr gut und fanden im Schnitt Mehrbefunde von 0,1 mg/l nicht aber 0,4-0,5 mg/l. Auch die Labors B, M u. U hatten deutl. Mehrbefunde.

Nr.: 131.	Von	An	Kurzbeschreibung
22.1.1997	IFA	Labor S	Kontamination

Der von Ihnen berichtigten Werte für Ca wurden zur Kenntnis genommen. Wir sind für jede Aufklärung entstandener Analysenfehler sehr dankbar, da derartige Informationen zur Vermeidung zukünftiger Fehler sehr nützlich sein können. Leider können wir nach der Veröffentlichung der Sollwerte unsere Auswertungen prinzipiell nicht mehr ändern - es sei denn, es würde ein Fehler unsererseits vorliegen, wobei die Korrekturen dann an alle Teilnehmer verschickt würden.

NO_2 war in Probe B tatsächlich in Spuren vorhanden. allerdings (mit etwa 0,005 mg/l) deutlich unter der Mindestbestimmungsgrenze von 0,01 mg/l. Bei dem von Ihnen abgegebenen Wert könnte es sich um einen Rundungsfehler handeln, der durch Aufrunden auf 0,01 mg/l entstanden ist. Derartige Rundungsfehler können vermieden werden, indem sie bei sehr niedrigen Werten auch Ihren ungerundeten Meßwert abgeben.

An der Aufklärung der zahlreichen Mehrbefunde beim Parameter TOC wird derzeit gearbeitet. Mit den verwendeten Gefäßen aus Kunststoff gab es bis jetzt keinerlei Probleme mit Kontamination bezüglich TOC. Dennoch können wir nach unserem derzeitigen Wissenstand noch nicht eindeutig ausschließen, daß die letzte Charge Flaschen sich abweichend verhält. Sie werden von uns informiert, sobald wir über die entsprechenden Ergebnisse verfügen.

*Das Lebensministerium**only zur Info*

An das
 Interuniversitäre Forschungsinstitut
 für Agrarbiotechnologie
 Abt. Analytikzentrum

Konrad-Lorenz Strae 20
3430 Tulln

Wien, am 19. Juni 1997

Ihr Zeichen/Ihre Geschäftszahl
 Ihre Nachricht vom

Unsere Geschäftszahl
 41.045/09-IVA1/97

Sachbearbeiter(in)/Kiappe
 Mag. Pavlik
 Tel. 714 09 50/27
 Fax 714 09 50/30

Betreff: Kontrollprobensystem zur Auftrags-
 überwachung, Schlußabrechnung,
 Gutschrift

Bezug: Schlußabrechnung vom 10.6.1997

Das Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft bedankt sich für die Übermittlung der Schlußrechnung. Sie werden ersucht, das aus dem Probenverkauf an Dritte resultierende Guthaben in der Höhe von S 1.259,88 auf das Konto Nr. 5060007 bei der PSK einzuzahlen (Erlagschein liegt bei).

Die im Werkvertrag festgelegten Serien-, Quartals- und Jahresberichte wurden übermittelt, das Vorhaben ist damit fachlich - zur vollsten Zufriedenheit - abgeschlossen.

Beilage: Erlagschein

Für den Bundesminister:

i.V. T o m e k

Für die Richtigkeit
 der Ausfertigung:

Flischer



Lebenslauf

Name: Dipl.-Ing. Wolfgang Kandler
Geburtsdaten: 21.9.1969, Linz
Familienstand: verheiratet seit 23.7.1994 mit Anna Kandler geb. Pałczyńska
Kinder: Julia Kandler, geb. 17.1.1996
Julian Kandler, geb. 27.11.1998
Jan Kandler, geb. 27.11.1998
Staatsbürgerschaft: Österreich
Adresse: Alter Ziegelweg 37-39/36, 3430 Tulln
02272/67756
Glaubensbekenntnis: römisch-katholisch

Eltern: Vater, Dr. Wilhelm Kandler, Chemiker, Betriebsdirektor in Rente, geb. 31.7.1938
Mutter, Kunigunde Kandler, Musikpädagogin, geb. 28.5.1943

Werdegang: Volksschule, Linz-Dornach 1976-1980
AHS, Bundesrealgymnasium Linz-Auhof 1980-1988
Reifeprüfung (bestanden mit gutem Erfolg) Juni 1988
Studium der Technischen Chemie seit Oktober 1988
1. Diplomprüfung Oktober 1992
Studienzweig Chemieingenieurwesen
Diplomarbeit in Warschau am Institut für Theoretische Grundlagen der Analytischen Chemie (Prof. Hulanicki), Thema: „Determination of Mercury in Soil by Atomic Absorption Spectrometry“ April 1994 bis Feber 1995
2. Diplomprüfung April 1995
Dissertation am IFA-Tulln (Prof. Grasserbauer), Thema „Aufbau und Betrieb eines Kontrollprobensystems zur Qualitätssicherung in der Wasseranalytik“ März 1995 - Oktober 1999
Angestellt als Univ. Ass. am IFA-Tulln seit November 1995

Ferialpraxis: Stahlwerkslabor, VA Stahl AG, Linz August 1988
Öllabor, VA Stahl AG, Linz Juli 1989
Labor Teerdestillation, VA Stahl AG, Linz Juli 1990, Juli 1992 und August 1993

Zivildienst: Niederösterr. Landes-Feuerweherschule Oktober 1997 bis September 1998

Sprachkenntnisse: Englisch, Polnisch

Wissenschaftliche Tätigkeit

Originalveröffentlichungen

Bulska, E., Kandler, W., Paslawski, P., Hulanicki, A.: Atomic Absorption Spectrometric Determination of Mercury in Soil Standard Reference Material Following Microwave Sample Pretreatment, *Mikrochim. Acta*, 1995, **119**, 137-146

Bulska, E., Kandler, W., Hulanicki, A.: Noble metals as permanent modifiers for the determination of mercury by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B*, 1996, **51**, 1263-1270

Linsinger, T. P. J., Kandler, W., Krska, R., Grasserbauer, M.: The influence of different evaluation techniques on the results of interlaboratory comparisons, *Accred Qual Assur*, 1998, **3**, 322-327

Apfalter S., Krska, R., Linsinger, T. P. J., Oberhauser, A., Kandler, W., Grasserbauer, M.: Interlaboratory comparison study for the determination of halogenated hydrocarbons in water, *Fresenius J Anal Chem*, 1999, **364**, 660-665

Vorträge

1st Workshop on Environmental Analytical Artefacts, Weißenkirchen, 1999: Analysis of Synthetic Water Samples - Selected Artifacts

Laboreignungsprüfungen - Bedeutung und Grenzen in der Akkreditierung, AUSTROLAB - EURACHEM/Austria Workshop, Wien, 1999: Erfahrungen und Stand von Laboreignungsprüfungen im Bereich der Umweltanalytik

Poster

East European Furnace Symposium, Warschau, 1994: Effect of Chemical Modifiers on the Determination of Mercury by ETAAS

CANAS '95 Konstanz, 1995: Quecksilberbestimmung in Bodenproben mit der FI-Kaltdampftechnik

HP-Forum, Wien, 1997: Kontrollprobensystem zur Qualitätssicherung in der Wasseranalytik