

**Fließanalysenverfahren (FIA und CFA)**

**1 Arbeitsgrundlagen**

- DIN 32 645; Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen, 2008-11
- DIN EN ISO 11732 (E23); Bestimmung von Ammoniumstickstoff – Verfahren mittels Fließanalytik (CFA und FIA) und spektrometrischer Detektion, 2005-05
- DIN EN ISO 13395 (D28); Bestimmung von Nitritstickstoff, Nitratstickstoff und der Summe von beiden mit der Fließanalytik (CFA und FIA) und spektrometrischer Detektion, 1996-12
- DIN EN ISO 14402 (H37); Bestimmung des Phenolindex mit der Fließanalytik (CFA und FIA), 1999-12
- DIN EN ISO 14403-1 (D2); Bestimmung von Gesamtcyanid und freiem Cyanid mittels Fließanalytik (FIA und CFA) - Teil 1: Verfahren mittels Fließinjektionsanalyse (FIA), 2012-10
- DIN EN ISO 14403-2 (D3); Bestimmung von Gesamtcyanid und freiem Cyanid mittels Fließanalytik (FIA und CFA) - Teil 2: Verfahren mittels kontinuierlicher Durchflussanalyse (CFA), 2012-10
- DIN EN ISO 15682 (D31); Bestimmung von Chlorid mittels Fließanalyse (CFA und FIA) und photometrischer oder potentiometrischer Detektion, 2002-01
- DIN EN ISO 15681-1 (D45); Bestimmung von Orthophosphat und Gesamtphosphor mittels Fließanalytik (FIA und CFA) - Teil 1: Verfahren mittels Fließinjektionsanalyse (FIA), 2005-05
- DIN EN ISO 15681-2 (D46); Bestimmung von Orthophosphat und Gesamtphosphor mittels Fließanalytik (FIA und CFA) - Teil 2: Verfahren mittels kontinuierlicher Durchflussanalyse (CFA), 2005-05
- DIN EN ISO 16264 (H57); Bestimmung löslicher Silicate mittels Fließanalytik (FIA und CFA) und photometrischer Detektion, 2004-05
- DIN EN ISO 23913 (D41); Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von Chrom(VI) - Verfahren mittels Fließanalytik (FIA und CFA) und spektrometrischer Detektion (in Vorbereitung für die DEV); ISO-Norm, 2009-09
- DIN ISO 22743 (D44); Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von Sulfaten mit der kontinuierlichen Fließanalytik (CFA) (in Vorbereitung für die DEV); ISO-Norm, 2006-04
- DIN EN ISO 16265 (H58); Bestimmung des Indexes von methylenblauaktiven Substanzen (MBAS) - Verfahren mittels kontinuierlicher Durchflussanalyse (CFA), 2012-05
- DIN 38402 (A51); Kalibrierung von Analysenverfahren, Auswertung von Analyseergebnissen und lineare Kalibrierfunktionen für die Bestimmung von Verfahrenskenngrößen, 1986-05
- DIN ISO 8466-2 (A44); Wasserbeschaffenheit – Kalibrierung und Auswertung analytischer Verfahren und Beurteilung von Verfahrenskennwerten – Teil 2: Kalibrierstrategie für nichtlineare Kalibrierfunktionen zweiten Grades, 2008-08
- AQS-Merkblätter für die Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung  
Herausgegeben von der Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA)  
Erich Schmidt Verlag GmbH & Co., Berlin, Loseblattsammlung seit 1991

Weitere Literatur siehe Abschnitt 8.

## 2 Zweck

Dieses Merkblatt beinhaltet Ergänzungen zu den Normen und gibt Hinweise für die praktische Durchführung der kontinuierlichen Durchflussanalyse (CFA) und Fließinjektionsanalyse (FIA). Es legt außerdem verbindliche Maßnahmen zur analytischen Qualitätssicherung (AQS) fest.

Das Merkblatt gilt – ebenso wie die Normen – nur für die Analyse wässriger Proben. Bei Proben mit mehreren von einander getrennten flüssigen Phasen darf nur die wässrige Phase untersucht werden. Für die übrigen Phasen müssen andere Bestimmungsverfahren angewandt werden.

Grundsätzlich soll dieses Merkblatt für beide Analysensysteme, CFA und FIA, gelten. Im Einzelfall können sich aber Unterschiede bei der Anwendung einzelner Passagen dieses Merkblattes ergeben.

## 3 Probenahme, Probenkonservierung und Probenvorbehandlung

Die Probenahme und Probenkonservierung ist unter Berücksichtigung der Besonderheiten der Probenmatrix gemäß den in den Arbeitsgrundlagen genannten Fließanalytiknormen durchzuführen. Gefäßmaterialien sind gemäß den Fachnormen zu verwenden. Die Gefäße sollen – sofern nicht anders vorgeschrieben – randvoll und luftblasenfrei gefüllt werden (außer bei Nitratproben, welche eingefroren werden sollen).

**Anmerkung 1:** *Sofern in der jeweiligen Fließanalytiknorm nicht anders geregelt, sind die Vorgaben der Probenkonservierung aus der Norm DIN EN ISO 5667-3 - A21, Abschnitt 3, zu beachten.*

*Insbesondere bei der Analytik von Phosphat und Silikat ist bei der Reinigung der Probengefäße und Laborgefäße sicherzustellen, dass diese nicht durch Reinigungsmittel kontaminiert werden. Bei der Verwendung von Spülmaschinen sind entsprechende Vorichtsmaßnahmen zu treffen.*

*Phosphat kann in Fe(II)-haltigen Proben (z.B. Grundwasser) mittels DIN EN ISO 15681-1 oder -2 ggf. nicht bestimmt werden. Nach Sauerstoffzutritt können Ausfällungen von Fe(III)hydroxid und Mitfällung von Phosphat zu Minderbefunden führen. Entsprechende Beobachtungen und daraus abgeleitete Maßnahmen sind zu dokumentieren.*

Aus den zugrunde liegenden Fließanalytiknormen ergeben sich folgende Konservierungsmaßnahmen:

Parameter	Konservierungsart	Temperatur, Konservierungsdauer
Ammonium gemäß DIN EN ISO 11732 (E23)	Vorrangig Membranfiltrieren (0,45 µm) vor Ort	Kühlung und Sofortbestimmung
	<i>Oder:</i> Mit H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> oder HCl auf pH 2 einstellen	Kühlschrank, 1 Tag
	<i>Oder:</i> Membranfiltration und mit H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> oder HCl auf pH 2 einstellen	Kühlschrank, max. 2 Wochen
Nitrat <sup>1)</sup> , Nitrit, Summe beider (NO <sub>x</sub> ) gemäß DIN EN ISO 13395 (D28) Wenn Nitrit <sup>2)</sup> (mit)bestimmt wird	Keine Angaben	
Wenn nur Nitrat <sup>1)</sup> oder NO <sub>x</sub> bestimmt wird	Mit HCl oder H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> auf pH 1 - 2 einstellen	Kühlschrank, 1 Tag <i>Alternativ:</i> circa -20° C, 1 Woche

Phenolindex gemäß DIN EN ISO 14402 (H37)	Ohne	Sofortbestimmung
	<i>Oder:</i> Mit HCl oder H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> auf pH 2 einstellen	Kühlschrank, 1 Tag
	<i>Oder:</i> Membranfiltration und mit HCl oder H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> auf pH 2 einstellen	Kühlschrank, 2 Wochen
Cyanid gemäß DIN EN ISO 14403-1, -2 (D2, D3)	Mit NaOH auf pH 12 einstellen	Kühlschrank, 3 Tage
Chlorid gemäß DIN EN ISO 15682 (D31)	Ohne	Raumtemperatur, 1 Monat
Silikat gemäß DIN EN ISO 16264 (H57)	Membranfiltration, in Kunststoffbehälter abfüllen	4 – 25°C, 1 Tag
Sulfat gemäß DIN EN ISO 22743 (D44)	Ohne	Mindestens 1 Monat
Chromat gemäß DIN EN ISO 23913 (D41)	Ohne	Kühlschrank, 1 Tag
MBAS Index mit der Fließanalyse gemäß DIN EN ISO 16265 (H58)	Ohne, oder wenn die Probe ohne Konservierungsmittel nicht stabilisierbar ist:  1 % Formaldehyd (v/v) einer 40 % Formaldehydlösung (v/v) zugeben	Kühlschrank, 4Tage
Phosphat und Gesamt-P gemäß DIN EN ISO 15681-1, -2 (D45, D46)		
a) Wenn nur PO <sub>4</sub> bestimmt wird	Wenn Partikel >0,1 mm Ø Membranfiltration vor Ort	Kühlschrank, 1 Tag
b) Wenn nur Gesamt-P bestimmt wird	Vor Ort mit H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> auf pH < 2 einstellen	Kühlschrank, 1 Monat
c) Wenn PO <sub>4</sub> und Gesamt-P bestimmt werden sollen	Probe zweiteilen  Wenn Partikel >0,1 mm Ø: PO <sub>4</sub> -Teilprobe wie a), Gesamt-P-Teilprobe wie b) behandeln  Wenn Partikel ≤0,1 mm Ø: PO <sub>4</sub> -Teilprobe unbehandelt, Gesamt-P-Teilprobe wie b) behandeln	Für PO <sub>4</sub> -Bestimmung: 1 Tag Kühlschrank  Für Gesamt-P-Bestimmung: 1 Monat im Kühlschrank

- 1) Vor-Ort 0,45-µm-Membranfiltration und Lagerung im Kühlschrank. Damit können die Nitratproben ggf. bis zu 8 Tagen stabil sein.
- 2) Vor-Ort 0,45-µm-Membranfiltration, mit HCl auf ca. pH 2 einstellen, kühlen auf 2°C – 5°C. Damit sind die Proben ggf. 24 h und länger haltbar. Bei geringen Konzentrationen (kleiner 0,2 mg/l) kann es jedoch zu Minderbefunden kommen.

Abweichungen von den o.g. Normvorgaben (z.B. auch die der DIN EN ISO 5667-3 (A21)) sind nach LAWA-AQS-Merkblatt A-5 zu validieren.

**Anmerkung 2:** *Es können mehrere Parameter (Ammonium, Nitrat, NO<sub>x</sub>, Phenolindex und Gesamt-P) aus einer einheitlichen schwefelsauren Probe (pH < 2) analysiert werden.*

Im Gegensatz zu DIN EN ISO 5667-3 (A21) ist die Konservierung durch Einfrieren nur für Nitrat erlaubt, da es bei den anderen Parametern beim Auftauen zu irreversiblen und inhomogen verteilten Ausfällungen kommen kann.

Die Konservierungsmittel und Filter müssen auf Blindwertfreiheit geprüft werden.

#### 4 Kalibrierung

Die Kalibrierung bzw. die Ermittlung der Auswertefunktion erfolgt gemäß Verfahrensnorm.

Abweichungen davon (z.B. Kalibrierung über mehrere Konzentrationsdekaden) sind gemäß LAWA-AQS-Merkblatt A-5 zu validieren.

Die in Abschnitt 7.1 beschriebene Grundkalibrierung dient zur Ermittlung von Verfahrenskenngrößen (z.B. Bestimmungsgrenze). Sie wird gemäß DIN 38402-A51 innerhalb einer Konzentrationsdekade durchgeführt.

#### 5 Durchführung

Für die Fließanalytik ist es wichtig, während einer längeren Messserie die Basisliniendrift sowie die Peakhöhen zu beobachten. Hierzu können die Blindwertmessungen (nach Abschnitt 7.1.2) sowie die Messungen für die Mittelwertkontroll/-zielkarte (siehe Abschnitt 7.1.3) herangezogen werden (mehrere Kontrollproben pro Messserie).

Sofern das Verfahren und der zu erwartende Konzentrationsbereich des Analyten es zulassen, sollte die Probe durch ein geeignetes Inline-Verfahren gereinigt bzw. der Analyt angereichert werden (Filtration, Dialyse, Gasdiffusion, Destillation usw.). Wenn die Probe eine Eigenfarbe hat, die durch die vorgenannten Maßnahmen nicht beseitigt werden kann, muss deren zugehöriger Extinktionswert ermittelt und vom Messwert abgezogen werden. Ist dies gerätebedingt nicht möglich, sollte die Anwendung alternativer Analysetechniken (z.B. Ionenchromatographie oder Volumetrie) geprüft werden (gleiches gilt bei sonstigen Störungen photometrischer Verfahren durch die Matrix).

Um gestörte Signale zu erkennen, soll das Bedienungspersonal den Analysenverlauf visuell verfolgen und nachvollziehen können. Hilfreich ist die Aufzeichnung des Peakverlaufs auf einem Schreiber oder Bildschirm.

Grundsätzlich müssen alle Rohdaten (gerätespezifische Einheiten) zugänglich sowie alle Umrechnungsalgorithmen bekannt und nachvollziehbar sein.

#### Hinweis zur Gesamt-Phosphor-Analytik

Für den letzten Reaktionsschritt bei der Bestimmung niedriger Konzentrationen an Gesamtphosphor muss ein enges pH-Fenster von 0,5 bis 1 eingehalten werden. Bei höheren pH-Werten ist mit Überbefunden zu rechnen, die bei höheren Gesamtphosphor-Konzentrationen kaum ins Gewicht fallen. Hierzu ist durch externe Batch-Versuche, durch Berechnungen oder mit inline-pH-Messungen sicherzustellen, dass dieses pH-Fenster eingehalten wird, z.B. unter Verwendung geeigneter Pumpenschläuche.

#### 6 Angabe der Ergebnisse

Die Angabe der Ergebnisse erfolgt mit maximal 2 signifikanten Stellen in mg/l oder µg/l, z.B.:

0,033 mg/l, 0,54 mg/l oder 78 µg/l

## 7 Maßnahmen zur analytischen Qualitätskontrolle (AQK)

### 7.1 Interne Qualitätskontrolle

Die Maßnahmen der internen Qualitätskontrolle sind im Anhang tabellarisch zusammengestellt.

Der Einsatz rückgeführter Standardsubstanzen wird empfohlen.

Für jedes Analysenverfahren sind messplatzbezogen folgende interne Kontrollmaßnahmen vorzunehmen:

#### 7.1.1 Grundkalibrierung für den niedrigsten angestrebten Arbeitsbereich gemäß DIN 38 402 - A51

<b>Kontrollproben:</b>	5 bis 10 Kalibrierlösungen (Konzentrationen möglichst äquidistant verteilt jeweils über eine Konzentrationsdekade) gemäß Analysenvorschrift
<b>Häufigkeit:</b>	In der Einarbeitungsphase und bei wesentlichen Änderungen der Versuchsbedingungen; mindestens 1mal pro Jahr
<b>Qualitätsziel:</b>	Verfahrensvariationskoeffizient $V_{x0} \leq 3,33 \%$ Mit Linearitätstest Auswertefunktion festlegen (linear oder quadratisch). Bestimmungsgrenze gemäß LAWA-AQS-Merkblatt A-7
<b>Messung:</b>	Messung gemäß Analysenvorschrift

#### 7.1.2 Blindwertmessung

<b>Kontrollproben:</b>	entionisiertes Wasser (ggf. der Matrix angepasst, z.B. Meerwasseranalytik oder Messung von Aufschlussproben)
<b>Häufigkeit:</b>	arbeitstäglich, mindestens einmal pro Messserie  Um eine Basisliniendrift bei CFA-Systemen festzustellen, ist der Blindwert arbeitstäglich mehrfach zu messen (am Anfang, in der Mitte und am Ende der Serie)
<b>Qualitätsziel:</b>	Messwert < unterster Kalibrierstandard
<b>Messung:</b>	1. Die Kontrollprobe unterliegt den gleichen Analysenschritten wie reale Proben. 2. Dokumentation des Blindwertes, z.B. in der Blindwertkontrollkarte bzw. -zielkarte. 3. Prüfung des Blindwertes auf die Einhaltung des Qualitätsziels. 4. Führung der Kontrollkarte bzw. Zielkarte gemäß LAWA-AQS Merkblatt A-2.

#### 7.1.3 Mittelwertkontroll/-zielkarte für Einzelparameter für alle Arbeitsbereiche

<b>Kontrollproben:</b>	Standardlösung, arbeitstäglich neu aus einer eigens hierfür hergestellten Stammlösung ansetzen. Es darf nicht dieselbe Stammlösung verwendet werden, die zum Ansetzen der Kalibrierstandards dient. Die Kontrollprobe unterliegt den gleichen Analysenschritten wie reale Proben.
<b>Häufigkeit:</b>	arbeitstäglich, mindestens einmal pro Messserie. Bei langen Messserien und/oder bei einer Signaldrift (s.o.) sollte der Kontrollstandard arbeitstäglich mehrfach gemessen werden (am Anfang, in der Mitte und am Ende der Serie).
<b>Qualitätsziel:</b>	Ausschlussgrenzen: Sollwert $\pm 15\%$ , sofern in LAWA-AQS-Merkblatt A-6/1 nichts anderes geregelt wird.
<b>Messung:</b>	1. Messung gemäß Analysenvorschrift (siehe Abschnitt1). 2. Führung der Mittelwertkontrollkarte bzw. Zielkarte gemäß LAWA-AQS-Merkblatt A-2.

#### 7.1.4 Spannweitenkontroll/-zielkarte für Summenparameter für alle Arbeitsbereiche

<b>Kontrollproben:</b>	reale Proben
<b>Häufigkeit:</b>	arbeitstächlich, mindestens einmal pro Messserie
<b>Qualitätsziel:</b>	relative Spannweite $\leq 10\%$ des Mittelwertes (aus den Einzelmessungen). Für niedrige Gehalte kann auch eine absolute Spannweitenkontrollkarte geführt werden. Die Qualitätsziele sind vom Labor festzulegen.
<b>Messung:</b>	1. Messung gemäß Analysenvorschrift . 2. Führung der Spannweitenkontrollkarte bzw. Zielkarte gemäß LAWA-AQS-Merkblatt A-2.

#### 7.2 Externe Qualitätskontrolle

Zur externen Qualitätskontrolle ist eine regelmäßige Teilnahme an Ringversuchen bzw. Vergleichsuntersuchungen zwingend notwendig.

### 8 Literatur

- [1] DIN EN ISO 5667-3 (A21); Anleitung zur Konservierung und Handhabung von Proben, 2004-05
- [2] Strategien für die Wasseranalytik: Verfahrensentwicklung, Validierung und Qualitätssicherung in der Routine, DEV, Band 1, 39. Lieferung 1997

**Anhang  
Tabelle 1: Zusammenfassung der internen AQK-Maßnahmen nach Abschnitt 7.1**

AQK-Maßnahme	Matrix	Häufigkeit	Qualitätsanforderungen	Bemerkungen
Grundkalibrierung	10 Kalibrierlösungen im niedrigsten angestrebten Arbeitsbereich	Mindestens einmal pro Jahr und bei wesentlichen Änderungen der Versuchsbedingungen	<ul style="list-style-type: none"> <li>- <math>V_{x0} \leq 3,33 \%</math></li> <li>- Auswertefunktion (linear oder quadratisch) festlegen</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Grundkalibrierung für den untersten Arbeitsbereich innerhalb einer Konzentrationsdekade</li> <li>- Äquidistanz der Kalibrierkonzentrationen</li> <li>- Bestimmungsgrenze gemäß LAWA-AQS-Merkblatt A-7</li> </ul>
Blindwertmessung	Reinstwasser (spez. Leitfähigkeit $\leq 0,1 \mu\text{S}/\text{cm}$ ), behandelt und analysiert wie reale Probe	Mindestens einmal pro Messserie (s. dazu 7.1.2)	Messwert $< 1$ . Kalibrierstandard	Blindwerte dokumentieren oder Blindwertkontrollkarte oder -zielwertkarte (gemäß LAWA - AQS-Merkblatt A-2) führen; Basisliniendriftkontrolle
Mittelwertkontrollkarte/-zielkarte	Standardlösung mit Konzentration in der Mitte des Arbeitsbereiches; behandelt und analysiert wie reale Probe	Mindestens einmal pro Messserie (s. dazu 7.1.3)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- LAWA-AQS-Merkblatt A-2 einhalten</li> <li>- Ausschlussgrenzen: Sollwerte <math>\pm 15 \%</math>, besser kleiner</li> </ul>	Siehe LAWA-AQS-Merkblätter A-2, A-6/1; Präzisionskontrolle; Peakhöhendriftkontrolle
Relative oder absolute Spannweitenkontrollkarte/-zielkarte	Reale Proben, repräsentativ für die Analysenserie	Einmal pro Messserie	<ul style="list-style-type: none"> <li>- LAWA-AQS-Merkblatt A-2 einhalten</li> <li>- relative Spannweite <math>\leq 10 \%</math> (Einzelwerte)</li> </ul>	Siehe LAWA-AQS-Merkblatt A-2; bei einheitlicher Matrix und engem Konzentrationsbereich kann auch absolute Spannweitenkontrollkarte/-zielkarte geführt werden

**Anhang  
Tabelle 1: Zusammenfassung der internen AOK-Maßnahmen nach Abschnitt 7.1 (Fortsetzung)**

AOK-Maßnahme	Matrix	Häufigkeit	Qualitätsanforderungen	Bemerkungen
Feldblindprobe	Reinstwasser	Bei Bedarf	Keine merkliche Beeinflussung des Analysenergebnisses	Minimierung des Feldblindwertes ist anzustreben



### Anlage 1

## Untersuchungen zur Konservierung von Wasserproben für die Nitratbestimmung

### Durchführung

Alle Proben wurden vor Ort direkt nach der Probenahme filtriert und dann gekühlt transportiert. Im Labor lagerte eine Teilprobe gekühlt bei 1 bis 5°C und eine zweite Teilprobe tiefgefroren bei ≤ 20°C. Die gekühlten Proben sind am ersten und 8. Tag nach der Probenahme analysiert worden, die tiefgefrorene Probe nach 8 Tagen.

### Anzahl der Vergleichsuntersuchungen

	8 d gekühlt 1 – 5 °C	8 d tiefgekühlt ≤ 20 °C
Anzahl Abwasserproben	62	85
Anzahl Grund- und Oberflächenwasserproben	20	20

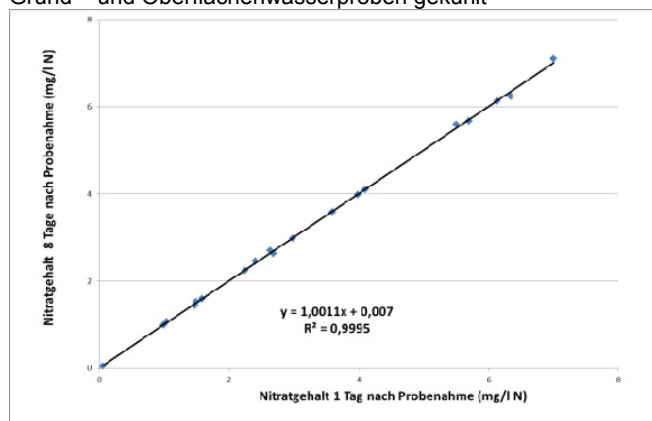
### Ergebnisse

Die Diagramme in Abb. 1 deuten darauf hin, dass die Nitratgehalte in den **Abwasserproben** (Abläufe kommunaler Kläranlagen), die nach 8 Tagen ermittelt wurden, unabhängig von den eingesetzten Konservierungsmethoden (kühlen oder tiefgefrieren) weitgehend vergleichbar sind mit denen, die am Tag nach der Probenahme ermittelt wurden.

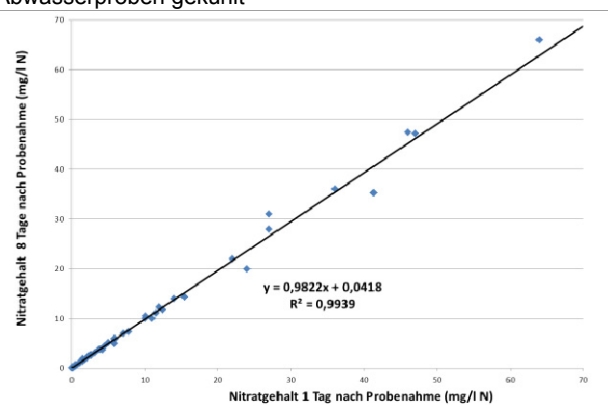
Die Vergleichbarkeit der Messergebnisse der 20 **gekühlten Grund- und Oberflächenwasserproben**, die nach einem und nach 8 Tagen analysiert wurden, ist hier unzweifelhaft gegeben, ebenso die Vergleichbarkeit der **tiefgefrorenen**, nach 8 Tagen gemessenen Grund- und **Oberflächenwasserproben** und der gekühlten, am Tag nach der Probenahme untersuchten Proben.

Abb. 1: Vergleich von Nitratgehalten nach unterschiedlicher Konservierung

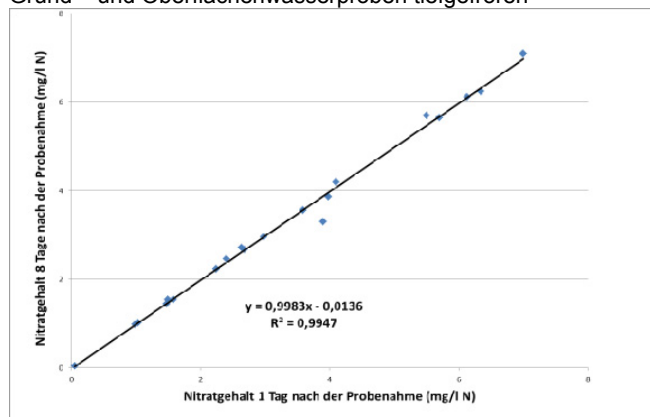
Grund – und Oberflächenwasserproben gekühlt



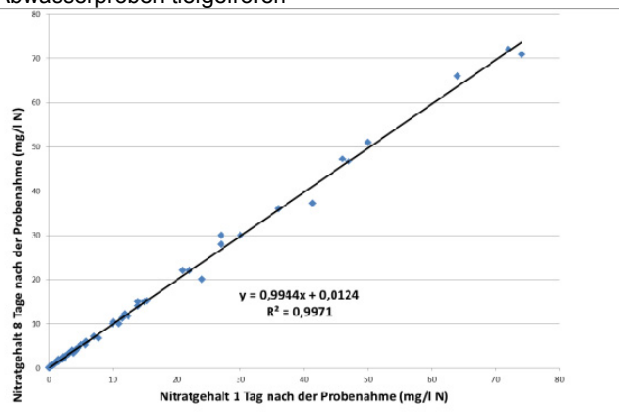
Abwasserproben gekühlt



Grund – und Oberflächenwasserproben tiefgefroren



Abwasserproben tiefgefroren



## Anlage 2

### Untersuchungen zur Konservierung von Wasserproben für die Bestimmung von Nitrit-N

#### Zusammenfassung

Die Untersuchungen zur Lagerung der Proben für die Nitrit-N-Bestimmung ergaben für den Bereich Oberflächengewässer keine signifikanten Abweichungen der Messergebnisse vom Tag der Probenahme, nach 24 Stunden und nach 7 Tagen Lagerung.

Für Abwässer erbrachte die Analyse 24 Stunden nach der Erstmessung bereits deutliche Abweichungen in allen Probenherkunftsbereichen. Dabei ist die Höhe der Abweichungen konzentrationsabhängig. Ab einer Nitrat-N-Konzentration von 0,2 mg/l NO<sub>2</sub>-N sind die Messwertabweichungen nur noch geringfügig.

#### Konservierung

Die Konservierung erfolgte nach Filtration durch 0,45 µm Membranfilter mittels HCl bei pH Wert  $\approx$  2 und Lagerung bei 4°C.

#### Durchführung

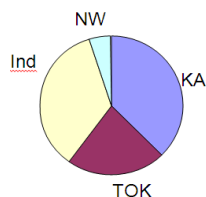
Im Zeitraum November und Dezember 2011 wurden während jeder regulären Probenahme für Abwasser und Fließgewässer zusätzlich drei Proben für die Nitritbestimmung entnommen.

Die Bestimmung von NO<sub>2</sub>-N erfolgte gemäß DIN EN 26777 : 1993 (DEV D10).

1. Flasche nach Eingang im Labor (ca. 3-5 h nach der Probenahme)
2. Flasche nach 24 h Kühlungslagerung
3. Flasche nach 7 Tagen Kühlungslagerung.

Probenherkunft Abwasser

Es wurden im Auswertungszeitraum 40 Abwasserproben unterschiedlicher Herkunftsbereiche ( siehe Grafik ) und 32 Fließgewässerproben untersucht.



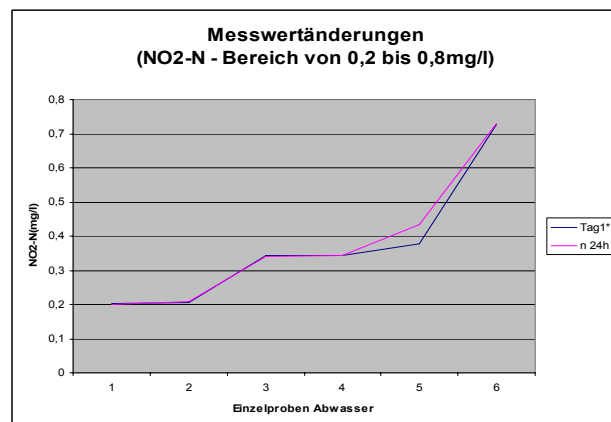
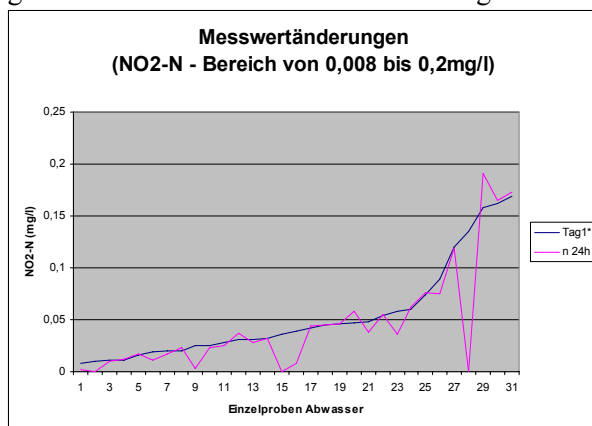
- Ind – Industrieeinleitungen
- KA – kommunale Kläranlagen
- TOK – Teilortskanalisationen
- NW – Niederschlagswasser

## Ergebnis

### Abwasser

In den Abbildungen sind die Messwertabweichungen für die Vergleichsmessungen am Tag der Probenahme und nach 24 Stunden Lagerung in Abhängigkeit von der Konzentration dargestellt.

Hieraus ergibt sich eine Messwertänderung von mehr als 20% NO<sub>2</sub>-N für den Konzentrationsbereich bis ca. 0,2 mg/l. Ab dieser Konzentration sind die Ergebnisse vergleichbar.



### Fließgewässer

Bei den Fließgewässern sind kaum Veränderungen nach 24 Stunden zu verzeichnen.

Vier Proben enthielten NO<sub>2</sub>-N kleiner der Bestimmungsgrenze von 0,013 mg/l und wurden nicht bewertet.

In 26 Proben lag der NO<sub>2</sub>-N-Gehalt im Bereich von 0,014 bis 0,05 mg/l. Hier wurden nur ein Messergebnis mit 20% Abweichung nach 24h und 4 Abweichungen nach 7 Tagen Lagerzeit ermittelt.