

April 2018	AQS - Merkblatt <i>zu den Rahmenempfehlungen der Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) für die Qualitätssicherung bei Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchungen</i>	P-3/7
---------------	--	--------------

Bestimmung von Quecksilber in Wässern mittels Kaltdampf- Atomfluoreszenzspektrometrie (CV-AFS) und Kaltdampf- Atomabsorptionsspektrometrie (CV-AAS)

1 Arbeitsgrundlagen

- DIN EN ISO 5667-3 (A 21); Wasserbeschaffenheit – Probenahme – Teil 3: Konservierung und Handhabung von Wasserproben (März 2013)
- DIN 38402-30 (A 30); Vorbehandlung, Homogenisierung und Teilung heterogener Wasserproben (Juli 1998)
- DIN 38402-51 (A 51); Kalibrierung von Analysenverfahren – Lineare Kalibrierfunktion (Mai 2017)
- DIN EN ISO 17852 (E 35); Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von Quecksilber – Verfahren mittels Atomfluoreszenzspektrometrie (April 2008)
- DIN EN ISO 12846 (E 12); Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von Quecksilber – Verfahren mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) mit und ohne Anreicherung (August 2012)
- DIN EN ISO 15587-1 (A 31); Wasserbeschaffenheit – Aufschluss für die Bestimmung ausgewählter Elemente in Wasser – Teil 1: Königswasser-Aufschluss (Juli 2002)
- DIN EN ISO 15587-2 (A 32); Wasserbeschaffenheit – Aufschluss für die Bestimmung ausgewählter Elemente in Wasser – Teil 2: Salpetersäure-Aufschluss (Juli 2002)
- DIN 32645; Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung (November 2008)
- LAWA-AQS-Merkblätter für die Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung. Herausgegeben von der Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA); Erich Schmidt Verlag GmbH & Co., Berlin 1991

Weitere Literatur siehe Abschnitt 10.

2 Zweck

Dieses Merkblatt regelt die "Analytische Qualitätssicherung" (AQS) bei der Bestimmung des Elements Quecksilber mittels Atomfluoreszenzspektrometrie (Kaltdampf-AFS) gemäß DIN EN ISO 17852 (E 35); Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von Quecksilber – Verfahren mittels Atomfluoreszenzspektrometrie (April 2008) und mittels Atomabsorptionsspektrometrie (Kaltdampf-AAS) gemäß DIN EN ISO 12846 (E 12); Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von Quecksilber – Verfahren mittels Atomabsorptionsspektrometrie mit und ohne Anreicherung (August 2012). Es beinhaltet Hinweise zu diesen Normen und zur praktischen Durchführung.

Die Verfahren sind für Trink-, Oberflächen-, Grund- und Regenwasser geeignet. Bei der Anwendung des Verfahrens auf Eluatproben sowie Industrie- und kommunale Abwässer kann es erforderlich sein, einen zusätzlichen validierten Aufschlussschritt (z. B. mit Königswasseraufschluss) durchzuführen. Dieser Aufschluss muss gewährleisten, dass sowohl anorganische als auch organische Quecksilberverbindungen erfasst werden.

P-3/7	Bestimmung von Quecksilber in Wässern mittels Kaltdampf-Atomfluoreszenzspektrometrie (CV-AFS) und Kaltdampf-Atomabsorptionsspektrometrie (CV-AAS)	April 2018
--------------	--	---------------

3 Geräte und Chemikalien

3.1 Gerätschaften

Bei diesen Verfahren zur Bestimmung von Quecksilber im sehr niedrigen Konzentrationsbereich sind Verunreinigungen und Verluste durch Wechselwirkungen mit den Probenahmegerätschaften als wesentliche Fehlerquellen zu beachten.

Als geeignete Gefäßmaterialien für die Probenahme haben sich bewährt:

Borosilicatglas, Quarzglas, fluoriertes Ethylen-Propylen-Kopolymer (FEP), Perfluoralkoxy (PFA) und Polytetrafluorethylen (PTFE). Gefäße aus Polypropylen oder Polyethylen sind nur eingeschränkt zur Lagerung/Verarbeitung von quecksilberhaltigen Lösungen wie Standards und Proben im Spurenbereich geeignet. Die Eignung solcher Gefäße ist zu validieren. Es ist darauf zu achten, dass die eingesetzten Gefäße eine glatte, geschlossene Oberfläche (keine Kratzer) aufweisen.

Häufig werden für den Ultraspurenbereich Einweg-Gefäße aus Kunststoff oder Glas benutzt.

Diese benötigen keine besondere Vorbehandlung, wenn nachgewiesen wurde, dass die Quecksilber-Kontamination durch das eingesetzte Material vernachlässigbar ist.

Grundsätzlich sind die verwendeten Gefäße stichprobenartig auf Quecksilber-Kontamination (Blindwertansatz) zu überprüfen. Die Gefäße müssen in einer kontaminationsfreien Laborumgebung gelagert werden.

3.2 Reinigung der Gerätschaften

Der adäquaten Reinigung der Gerätschaften und Gefäße kommt entscheidende Bedeutung zu.

Die Reinigung der Probenahmegefäße und Probenflaschen wird in der Norm DIN EN ISO 17852 (E 35), Abschnitt 6.4.1, bzw. in der Norm DIN EN ISO 12846 (E 12), Abschnitt 6.2.5.1, beschrieben. Die Reinigungsprozeduren in den Normen können vereinfacht werden, wenn für den gewählten Anwendungsbereich vernachlässigbare Blindwerte gewährleistet werden können. Für Gefäße und Gerätschaften, die nur mit sehr geringen Quecksilber-Konzentrationen in Berührung kommen (z. B. Probenahme-Gefäße für Oberflächenwasserproben) ist z. B. eine vereinfachte Reinigungsprozedur mit verdünnter Salpetersäure und anschließender Spülung mit Reinstwasser ausreichend.

Die Reinigung von Probenahmegefäßen für die Trink-, Oberflächen-, Grund- und Regenwasserprobenahme in Laborspülmaschinen wird aufgrund der Kontaminationsgefahr nicht empfohlen. Werden Laborspülmaschinen zur Vorreinigung eingesetzt, ist darauf zu achten, dass in der verwendeten Laborspülmaschine keine Reinigung von mit Quecksilber besonders kontaminierten Geräten (z. B. aus der CSB-Bestimmung) erfolgt.

Grundsätzlich sind für Probenarten mit unterschiedlichen Quecksilber-Konzentrationen (z. B. Grundwasser, Abwasser) separate Flaschensätze zu verwenden. Bei häufig wiederkehrenden Untersuchungen kann es sinnvoll sein, jeder Messstelle einen Flaschensatz zuzuordnen.

Die verwendeten Chemikalien, Gefäße und Gerätschaften sind regelmäßig auf Blindwerte zu überprüfen und das Ergebnis dieser Überprüfung zu dokumentieren.

4 Probenahme

Die Probenahme ist unter Berücksichtigung der Besonderheiten der Probenmatrix durchzuführen [1–7]. Es ist darauf zu achten, dass keine Verluste durch Sorption an bzw. keine Mehrbefunde durch Herauslösen aus den Probenahmegerätschaften auftreten. Daher sind quecksilberfreie Probenahmegerätschaften und Probenflaschen zu verwenden; dies ist durch geeignete AQS-Maßnahmen zu überwachen.

April 2018	Bestimmung von Quecksilber in Wässern mittels Kaltdampf-Atomfluoreszenzspektrometrie (CV-AFS) und Kaltdampf-Atomabsorptionsspektrometrie (CV-AAS)	P-3/7
---------------	--	--------------

Aufgrund des niedrigen Arbeitsbereiches ist in begründeten Fällen eine Feldblindprobe zu entnehmen und zu vermessen (vergl. LAWA-AQS-Merkblätter zur Probenahme). Dazu wird Reinstwasser aus dem Labor, dessen Blindwert geprüft wurde, vor Ort wie eine natürliche Probe behandelt und allen Verfahrensschritten unterworfen. Transport, Lagerung und Messung erfolgen gemeinsam mit den gleichzeitig entnommenen Proben. Das Ergebnis der Feldblindprobe ist zu dokumentieren.

Für die Bestimmung des gelösten Quecksilbers werden die Proben unmittelbar nach der Probenahme und vor der Konservierung durch ein 0,45 µm-Membranfilter filtriert.

5 Konservierung

Die Proben werden entsprechend der Norm DIN EN ISO 17852 (E 35) mit 15 ml Salzsäure (HCl 37 % 1:3 verdünnt) bzw. 5 ml Salzsäure 37 % und 2 ml Kaliumbromid/Kaliumbromat-Reagenz pro 100 ml Probe (Kombination von Konservierungs- und Aufschlussschritt) bzw. entsprechend der Norm DIN EN ISO 12846 (E 12) mit 1 ml Salzsäure 37 % und 2 ml Kaliumbromid/Kaliumbromat-Reagenz pro 100 ml Probe (Kombination von Konservierungs- und Aufschlussschritt) behandelt.

Die Erfahrung hat gezeigt, dass die Proben auch mit dem geringeren Salzsäure-Volumen ausreichend stabilisiert werden können.

Um Gefährdungen für das Probenahmepersonal durch den Gebrauch von Kaliumbromid/Kaliumbromat-Reagenz vor Ort zu vermeiden, wird empfohlen, entsprechend der Norm DIN EN ISO 12846 (E 12) (August 2012) die Proben vor Ort mit Salzsäure zu versetzen und unmittelbar nach Einlieferung im Labor, jedoch spätestens 48 h nach Entnahme, mit Kaliumbromid/Kaliumbromat-Reagenz zu konservieren.

Verschwindet die Gelbfärbung durch freies Brom während der Lagerung, wird weiteres Bromid/Bromat-Reagenz zugeben, bis die Färbung bestehen bleibt. Die zusätzliche Zugabe ist zu vermerken und die Volumenänderung rechnerisch zu berücksichtigen. Da Kaliumbromid/Kaliumbromat-Reagenz in größeren Mengen signalunterdrückend wirkt, sind bei der Messung entsprechend zusammengesetzte Standardlösungen und Blindproben zu verwenden.

Die konservierten Proben können bei Raumtemperatur gelagert werden. Sie sollen innerhalb von zwei Wochen nach der Probenahme analysiert werden. Die maximale Lagerdauer nach der Probenahme beträgt vier Wochen.

Das Kaliumbromid/Kaliumbromat-Reagenz kann als fertig gemischte farblose Stammlösung im Handel bezogen werden. Das fertige Reagenz ist gekühlt mehrere Wochen stabil. Die Lösung ist nicht mehr verwendbar, wenn sie eine Gelbfärbung aufweist.

Alternativ zum beschriebenen Vorgehen können die Proben auch mit Salpetersäure oder mit Kaliumdichromat/Salpetersäure konserviert und unter geeigneten Bedingungen aufgeschlossen werden (z. B. unter Verwendung von Kaliumpermanganat/Kaliumperoxodisulfat). Dieses Verfahren ist nicht Teil der Normen DIN EN ISO 12846 (E 12) (August 2012) bzw. DIN EN ISO 17852 (E 35) (April 2008) und muss durch den Anwender angemessen validiert werden.

6 Probenvorbehandlung

Die Probenvorbehandlung erfolgt gemäß den Angaben der angewandten Norm bzw. Vorschrift. Die Probe muss ggf. vor der Bearbeitung auf Raumtemperatur gebracht werden.

Eine Aliquotierung erfolgt nach DIN 38402-30 (A 30) (Juli 1998).

Um eine Kontamination der Originalprobe zu verhindern, wird für Verdünnungen (Blindwert des Verdünnungswassers prüfen!), Standardadditionen etc. ein Teil der homogenisierten Probe ohne Hilfsmit-

P-3/7	Bestimmung von Quecksilber in Wässern mittels Kaltdampf-Atomfluoreszenzspektrometrie (CV-AFS) und Kaltdampf-Atomabsorptionsspektrometrie (CV-AAS)	April 2018
--------------	--	---------------

tel in ein Gefäß überführt und aus diesem das entsprechende Aliquot mittels einer geeigneten Pipette entnommen.

Diese Vorgehensweise ist nicht geeignet für Proben, die während der Überführung inhomogen werden. Gestattet die Art der Probe keine Aliquotierung, so ist die Gesamtprobe aufzuschließen.

Die eingesetzten Laborgerätschaften sind ausschließlich für die Quecksilber-Analytik zu verwenden sowie den verschiedenen Massenkonzentrationsbereichen zuzuordnen. Die Reinigung der Gefäße erfolgt gemäß Abschnitt 3.2.

7 Aufschluss

Für alle Wasserproben, in denen das gesamte Quecksilber bestimmt werden soll, ist ein Aufschluss erforderlich. Dieser kann für gering belastete Proben als kombinierter Konservierungs- und Aufschluss-Schritt entsprechend den Normen DIN EN ISO 17852 (E 35) bzw. DIN EN ISO 12846 (E 12) erfolgen. Die Proben werden dementsprechend vor Ort mit 15 ml HCl (37 % 1:3 verdünnt) bzw. 5 ml HCl (37 %) bzw. 1 ml HCl (37 %) und vor Ort oder unmittelbar nach Einlieferung im Labor mit 2 ml Kaliumbromid/Kaliumbromat-Reagenz pro 100 ml Probe (Kombination von Konservierung- und Aufschlusschritt) versetzt.

Bei stärker belasteten bzw. partikelhaltigen Proben kann ein Aufschluss z. B. mit Königswasser gemäß DIN EN ISO 15587-1 (A 31) (Juli 2002) vor der Zugabe von Kaliumbromid/Kaliumbromat-Reagenz erforderlich sein.

Nach der Zugabe des Reagenzes müssen die Proben bis zur Messung mindestens 30 min stehen. Die Erfahrung hat gezeigt, dass bei stärker belasteten Proben die Einwirkzeit des Kaliumbromid/Kaliumbromat-Reagenzes mindestens 12 h betragen sollte.

Schwächt sich die durch freies Brom verursachte gelbe Färbung ab, so ist weiteres Kaliumbromid/Kaliumbromat-Reagenz bis zur Beibehaltung der Färbung zuzugeben, um eine effiziente Konservierung und einen vollständigen Aufschluss sicherzustellen. Die zusätzliche Zugabe ist zu vermerken und die Volumenänderung rechnerisch zu berücksichtigen. Bei der Messung sind entsprechend zusammengesetzte Standardlösungen und Blindproben zu verwenden (s. auch Kap. 5, Abschnitt 4).

8 Durchführung

Die Durchführung der Bestimmung erfolgt gemäß DIN EN ISO 17852 (E 35), Kap. 9 bzw. DIN EN ISO 12846 (E 12), Kap. 6 bzw. 7.

Das jeweilige Analysengerät ist entsprechend den Anweisungen des Geräteherstellers zu optimieren.

Vor Beginn der Messungen ist das Analysengerät auf Blindwertkontamination zu überprüfen. Die arbeitstägliche Kalibrierung erfolgt mit einer Blindwertlösung und mindestens 2 Standardlösungen, deren Konzentration etwa bei 20–50 % des Messbereichs und am oberen Ende des Messbereichs liegt. Die gemessenen Intensitäten sind zu überprüfen und zu dokumentieren.

Eine Überprüfung der Blindwerte und eine Überprüfung der Kalibrierung mit einer Standardlösung im mittleren Arbeitsbereich ist in regelmäßigen Abständen, z. B. nach jeder 10. bis 15. Probe sowie am Ende einer Messreihe erforderlich.

Zur Erkennung und Beseitigung von Störungen bei der Bestimmung von Quecksilber wird verwiesen auf:

- DIN EN ISO 17852 (E 35) (April 2008)
- DIN EN ISO 12846 (E 12) (August 2012)
- Angaben der Gerätehersteller (Gerätehandbuch)

April 2018	Bestimmung von Quecksilber in Wässern mittels Kaltdampf-Atomfluoreszenzspektrometrie (CV-AFS) und Kaltdampf-Atomabsorptionsspektrometrie (CV-AAS)	P-3/7
---------------	--	--------------

Beispiele für mögliche Fehlerquellen sind:

- Erhöhte Blindwerte (Spülen des Systems oder Kontrolle der verwendeten Reagenzien),
- Verstopfen des Systems durch Partikel,
- Fehlfunktion des Gas-Flüssigkeits-Separators,
- unregelmäßiger Flüssigkeitstransport (regelmäßige Überprüfung der Pumpen, Schläuche und Schlauchverbindungen).

9 Maßnahmen zur Analytischen Qualitätssicherung (AQS)

9.1 Interne Qualitätskontrolle

Die Maßnahmen der internen Qualitätssicherung sind in der Tabelle 1 im Anhang zusammengestellt.

Laborintern sind für jeden Messplatz

- zur Verifizierung/Validierung des Analysenverfahrens,
- nach wesentlichen Änderungen am Messplatz,
- nach wesentlichen Änderungen des Analysenverfahrens,
- in den festgelegten Abständen

folgende Arbeiten durchzuführen:

- ❖ Abschätzung des linearen Messbereichs und Festlegung des Kalibrierbereichs gemäß DIN 38402-51 (A 51):

Die Prüfung des linearen Arbeitsbereiches erfolgt durch die Ermittlung der Punkt-zu-Punkt-Steigung (siehe auch Abschnitt 6.3.2 der DIN 38402-51 (A 51)).

Die tolerierbare Abweichung der Punkt-zu-Punkt-Steigung vom Steigungsmedian liegt in der Regel bei maximal 10 %, in begründeten Ausnahmefällen kann diese Grenze überschritten werden. Der lineare Messbereich endet an dem Punkt, an dem eine Überschreitung der tolerierbaren Abweichung der Punkt-zu-Punkt-Steigung vom Steigungsmedian vorliegt und ein systematischer Trend der Abweichung erkennbar ist.

Diese Prozedur ist in Abständen von maximal 3 Jahren zu wiederholen.

- ❖ Prüfung von Matrixstörungen durch Analyse von zertifizierten Matrix-Referenzmaterialien (Qualitätsziel: tolerierbare Abweichung vom zertifizierten Gehalt in der Regel $\leq 10\%$) oder durch Aufstockung repräsentativer realer Proben (Qualitätsziel: Wiederfindung der Aufstockung in der Regel zwischen 90 und 110 %).
- ❖ Schätzung der Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze sowie Verifizierung der Bestimmungsgrenze bzw. der Berichtsbestimmungsgrenze gemäß DIN 38402-60 (A 60), Kap. 6.3.

Die Verifizierung der Berichtsbestimmungsgrenze wird mindestens jährlich unter den gleichen Bedingungen wie die Analytik der realen Proben durchgeführt, d. h. mit entsprechend angepasster Matrix.

Arbeitstäglich ist mindestens eine Kontrollmessung mit einer von den Kalibrierstandards unabhängig hergestellten Kontrolllösung oder zertifiziertem Referenzmaterial durchzuführen (Qualitätsziel: Tole-

P-3/7	Bestimmung von Quecksilber in Wässern mittels Kaltdampf-Atomfluoreszenzspektrometrie (CV-AFS) und Kaltdampf-Atomabsorptionsspektrometrie (CV-AAS)	April 2018
--------------	--	------------

rierbare Abweichung der Ausschlussobergrenze (AO) vom jeweiligen Soll- bzw. zertifizierten Wert in der Regel $\leq 10\%$). Die Ergebnisse der Kontrollmessung(en) ist (sind) zusammenfassend zu dokumentieren. Das Führen von Mittelwertkontrollkarten/-zielkarten wird als effizientes Instrument zur Dokumentation der Kontrollmessungen empfohlen (s. auch LAWA-AQS-Merkblatt A-2).

Zeigt die analytische Methode einen Trend und es ergeben sich z. B. aufgrund der zu untersuchenden Matrices über die Dauer eines Analysenlaufes instabile Proben, wird arbeitstäglich eine Spannweitenkontrollmessung empfohlen (Qualitätsziel: Ausschlussobergrenze (AO) $\leq 15\%$ für Proben mit Elementgehalten über der dreifachen Bestimmungsgrenze). Die Ergebnisse der Kontrollmessung(en) sind zusammenfassend zu dokumentieren. Das Führen von Spannweitenkontrollkarten/-zielkarten wird als effizientes Instrument zur Dokumentation der Kontrollmessungen empfohlen (s. auch LAWA-AQS-Merkblatt A-2).

Eine Überprüfung des Blindwertes ist in regelmäßigen Abständen, z. B. nach jeder 15. Probe erforderlich. Ist erfahrungsgemäß mit relevanten Blindwertbefunden zu rechnen, so ist es erforderlich, die Blindwerte z. B. in einer Blindwertkontrollkarte/-zielkarte zu dokumentieren (Qualitätsziel: Informationswert des Blindwertes $< 0,5 \cdot$ Informationswert der Bestimmungsgrenze).

9.2 Externe Qualitätssicherung

An Ringversuchen und Vergleichsuntersuchungen ist regelmäßig entsprechend den Vorgaben der zuständigen Notifizierungs- bzw. Akkreditierungsstelle teilzunehmen. Qualitätsziele hierfür werden von den Veranstaltern festgelegt.

9.3 Absicherung der Ergebnisse

Zur Absicherung des Analysenergebnisses können eine Reihe von Maßnahmen ergriffen werden, z. B.:

- Durchführung von Doppelbestimmungen, tolerierbare Abweichung in Abhängigkeit von der Quecksilber- Konzentration und der Matrix: $\leq 15\%$,
- Messung von Verdünnungen zur Prüfung von Matrixeinflüssen, tolerierbare Abweichung in Abhängigkeit von der Quecksilber-Konzentration: $\leq 15\%$,
- Messung mit Standardaddition,
- Messung mit einer anderen geeigneten Analysenmethode.

10 Literatur

- [1] DIN 38402-11 (A 11); Probenahme von Abwasser (Februar 2009)
- [2] DIN 38402-12 (A 12); Probenahme aus stehenden Gewässern (Juni 1985)
- [3] DIN 38402-13 (A 13); Probenahme aus Grundwasserleitern (Dezember 1985)
- [4] DIN ISO 5667-5 (A 14); Wasserbeschaffenheit – Probenahme – Teil 5: Anleitung zur Probenahme von Trinkwasser aus Aufbereitungsanlagen und Rohrnetzsystemen (Februar 2011)
- [5] DIN EN ISO 5667-6 (A 15); Wasserbeschaffenheit – Probenahme – Teil 6: Anleitung zur Probenahme aus Fließgewässern (Dezember 2016)
- [6] DIN 38402-19 (A 19); Probenahme von Schwimm- und Badebeckenwasser (April 1988); (Dokument zurückgezogen)
- [7] DIN 38402-20 (A 20); Probenahme aus Tidegewässern (August 1987)

April 2018	Bestimmung von Quecksilber in Wässern mittels Kaltdampf-Atomfluoreszenzspektrometrie (CV-AFS) und Kaltdampf-Atomabsorptionsspektrometrie (CV-AAS)	P-3/7
---------------	--	--------------

Anhang

AQS-Maßnahme	Medium	Häufigkeit	Qualitätsanforderungen	Bemerkungen
Prüfung des linearen Kalibrierbereiches: Punkt zu Punkt Steigung.; siehe Punkt 6.3.2 DIN 38402-51 (A 51)	Standardlösung	- zur Verifizierung/Validierung - nach wesentlichen Änderungen der Versuchsbedingungen - in Abständen von max. 3 Jahren	Tolerierbare Abweichung in der Regel max. 10 % (Überschreitung in begründeten Ausnahmefällen).	
a) Ermittlung der Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze b) Verifizierung der Bestimmungsgrenze bzw. der Berichtsbestimmungsgrenze nach A 60	a) Standardlösungen b) Probe, ggf. aufgestockt (Verifizierung mit Analyt an der Bestimmungsgrenze)	a) zur Verifizierung/Validierung nach wesentlichen Änderungen des Analysenverfahrens; b) mindestens einmal jährlich	a) entsprechend der Norm b) Bestimmungsgrenze bzw. Berichtsbestimmungsgrenze verifiziert (s. DIN 38402-60 (A 60), Kap. 6.3)	
Mittelwert-Kontrollmessung, zusammenfassende Dokumentation, empfohlen: Mittelwertkontrollkarte/-zielkarte	Kontrolllösung, unabhängig hergestellt; alternativ: zertifiziertes Referenzmaterial	mindestens einmal arbeitstäglich	Verfahren in Kontrolle (s. Kap. 9.1)	siehe LAWA-AQS-Merkblatt A-2 AO ≤ 10 %
Spannweiten-Kontrollmessung bei Trend, empfohlen: Spannweitenkontrollkarte/-zielkarte	Originalprobe	- mindestens arbeitstäglich - bei Bedarf	Verfahren in Kontrolle (s. Kap. 9.1)	siehe LAWA-AQS-Merkblatt A-2 AO ≤ 15 %
Blindwertkontrolle, empfohlen: Blindwertkontrollkarte/-zielkarte	Blindwertlösung	mindestens arbeitstäglich	Verfahren in Kontrolle (s. Kap. 9.1)	
Feldblindwertkontrolle: bei Bedarf	Reinstwasser	bei Bedarf	Keine merkliche Beeinflussung des Analysenergebnisses	Minimierung des Feldblindwertes ist anzustreben

Tabelle 1: Maßnahmen zur internen Qualitätssicherung