

Materialien zur Altlastenbehandlung

Nr. 1/99

Vor-Ort-Analytik

Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie

Vorwort

Dieses Handbuch ist in die Schriftenreihe "Materialien zur Altlastenbehandlung in Sachsen" einzuordnen.

In loser Folge werden Merkblätter veröffentlicht, deren Reihenfolge nicht der Altlastenrelevanz der Branchen entspricht. So ist beispielsweise das Merkblatt zur Abschätzung des Gefährdungspotentials von Friedhöfen wegen der kontrovers geführten Diskussion als Branchenblatt 1 in die Sammlung aufgenommen worden.

Das Handbuch erscheint als Lose-Blatt-Sammlung. Damit erscheint es möglich, die Inhalte zeitnah dem jeweils aktuellen Wissensstand anzupassen.

Ziel ist es, den Kenntnisstand zur Altlastenbehandlung in der jeweiligen Branche in komprimierter Form umfassend und praxisorientiert zu vermitteln sowie die Vergleichbarkeit bei der Bewertung zu erhöhen.

Die Vielfalt der Informationen reicht von der Darstellung gefährdeter Schutzgüter über das zu erwartende Schadstoffspektrum bis zu der sich daraus ergebenden Altlastenrelevanz. Hinweise zur Gefährdungsabschätzung und Gefahrenabwehr entsprechend den Stufen der Sächsischen Altlastenmethodik ergänzen die Übersicht.

Im Vordergrund steht die Ermittlung branchentypischer Parameter an Technologieschwerpunkten, um eine effektive technische Erkundung zu garantieren. Abweichungen davon sind im Einzelfall möglich, wenn am Standort nichttypische Produktionsverfahren oder Verfahrensschritte zur Anwendung kamen.

Zur Einschätzung der Altlastenrelevanz einer Branche ist es mitunter notwendig, auf die zu DDR-Zeiten gültigen Vorschriften, Richtlinien und Standards der *Technischen Normen, Gütevorschriften und Lieferbedingungen (TGL)* zu verweisen. Dadurch erschließen sich wichtige Informationen über ehemalige Standards beim Umgang mit Schadstoffen, damals gültige Fachtermini und deren Definitionen.

Zielgruppe des Handbuches sind vor allem Ingenieurbüros, die mit der Erkundung und Bewertung von Altlasten- und Altlastenverdachtsfällen beauftragt sind. Daneben richtet es sich auch an die für die Altlastenbehandlung zuständigen Fachbehörden.

Radebeul, November 1995

Prof. Dr.-Ing. habil. Michael Kinze

Präsident des Sächsischen Landesamtes für Umwelt und Geologie

1. Einleitung (Aufgaben und Grenzen der Vor-Ort-Analytik)

Der Widerspruch zwischen Wertigkeit der Probennahme und anspruchsvoller Laboranalytik und die Probleme der Datenverfügbarkeit sind Veranlassung, nach neuen Wegen zur Bereitstellung analytischer Informationen für die Gefährdungsabschätzung im Rahmen der Altlastenerkundung zu suchen.

Die Vor-Ort-Analytik, insbesondere in ihrer mobilen Form ist dabei der methodische Ansatz, schneller Informationen über Belastungszustände zu erhalten, die Probennahmestrategie mittels der unmittelbar vorliegenden stofflichen Informationen zu qualifizieren, richtig ausgewähltes Probenmaterial der Laboranalytik zuzuführen und vor allem bei der Altlastenerkundung Kosten und Zeit einzusparen.

Für die nachfolgenden Ausführungen gelten folgende Randbedingungen:

- Bezug auf die Altlastenbehandlung
- vornehmlicher Einsatz in der Phase der orientierenden Erkundung
- Anlehnung an die Probennahmepaxis gemäß SÄCHSISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT UND GEOLOGIE, 1998 (Probennahme bei der Technischen Erkundung von Altlasten. Materialien zur Altlastenbehandlung in Sachsen, Teil 3/1998)
- Strategiekonzeption unter Berücksichtigung einer vom California Military Environmental Coordination Committee (CMECC) herausgegebenen Handlungsanleitung (April 1996) zu "Field Analytical Measurement Technologies, Applications, and Selection"

Für die Anwendung von Vor-Ort-Analytik, synonym Feldmethoden, gelten die gleichen Grundsätze der analytischen Qualitätssicherung und statistischen Bewertung von Analyseergebnissen wie für die Laboranalytik. Die grundsätzliche Anwendungsphilosophie der mobilen Vor-Ort-Analytik läßt sich durch die folgenden zwei Extremfälle beschreiben:

- Einsatz moderner Analysentechnik mit bezüglich der Laboranalytik vergleichbaren Methoden und Leistungen
- Verwendung sensorischer Meßtechniken ohne eindeutig stoffspezifische Zuordnung mit dem Ziel der Ermittlung des Kontaminationsprofils (Verteilung und Hot-spot-Detektion), der zeitlichen Veränderlichkeit des Kontaminationsprofils, der Optimierung des Probennahmerasters und der Probennahme mit anschließender Laboranalytik ausgewählter Proben

Aufgaben und Grenzen der Anwendbarkeit der Vor-Ort-Analytik lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- schnelle Information über Belastungszustände
- halbquantitative Analytik bei großer Stichprobenzahl
- Ergänzung der Laboranalytik
- Mitwirkung des Analytikers interdisziplinär und vor Ort

- Einhaltung von Normen und Regeln
- Verfügbarkeit, Robustheit und Zuverlässigkeit der Gerätetechnik
- Bedienbarkeit und Umfang mitzuführender Gerätetechnik
- Bestimmbarkeit und finanzieller Aufwand

Die engeren **Auswahlkriterien** sind vorgegeben durch:

- Zeitbedarf und Arbeitsaufwand
- eingeschränkte Probenvorbehandlungsprozeduren
- großer Dynamikbereich
- Zulässigkeit positiv falscher Ergebnisse
- hohe Selektivität und geringe Querempfindlichkeit
- Bedienkomfort und Robustheit des Verfahrens
- minimierte Größe und minimierter Energiebedarf

Die Vor-Ort-Analytik findet im Rahmen der Altlastenerkundung vor allem in der orientierenden Erkundung Anwendung und bedarf der nachfolgenden Bestätigung durch zertifizierte Laboranalytik. Neben der orientierenden Erkundung können die Vor-Ort-Methoden vor allem auch als sanierungsbegleitende Analytik eingesetzt werden. Einige Verfahren liefern unter Feldbedingungen analytische Ergebnisse, die denen der Labormethoden entsprechen und an deren Stelle eingesetzt werden können. In Teilbereichen können diese Methoden auch für die Detailerkundung verwendet werden. Die Anerkennung der so ermittelten Meßwerte bedarf der vorherigen Abstimmung mit den zuständigen Behörden, die frühzeitig in die Planungsphase der Erkundung einzubeziehen sind.

In der Bundesrepublik Deutschland gibt es zur Zeit keine zugelassenen Regelwerke, Normen oder Vorschriften für die Auswahl und Anwendung von Verfahren der Vor-Ort-Analytik. Das gilt auch für notwendige Verfahren der Probenvorbehandlung. Insofern haben die nachfolgenden Ausführungen den Charakter von Empfehlungen. Dienen die Methoden dem ausführenden Ingenieurbüro als schnelles und kostengünstiges innerbetriebliches Hilfsmittel zur Optimierung der Erkundungsstrategie mit nachfolgender Erkundung unter Verwendung genormter und gerichtsfester Verfahren, so bestehen keinerlei Beschränkungen bezüglich der Anwendung von feldanalytischen Methoden.

Anwendungsprobleme ergeben sich durch die nur eingeschränkte Verfügbarkeit geeigneter Gerätetechniken und das meist unzureichende Angebot geeigneter Problemlösungen der Geräteanbieter.

Für verschiedene Methoden sind die Bearbeitung der Aufgabenstellung und die Bewertung der erhaltenen Meßergebnisse durch einen analytisch ausgebildeten Mitarbeiter (z.B. bei quantitativen Einzelstoffanalysen) erforderlich. Diese Forderung sowie die Richtigkeit des Ansatzes der Anwendung mobiler Vor-Ort-Analytik als Ergänzung der Laboranalytik wird durch Untersuchungen der LfU Baden-Württemberg bestätigt, die in Anlage 1 ausführlicher dargestellt werden (LANDESANSTALT FÜR UMWELTSCHUTZ BADEN-WÜRTTEMBERG, 1995 bzw. 1996a, b).

In den USA, vor allem durch die amerikanische Umweltbehörde EPA und die Behörden der Bundesstaaten forciert, hat die mobile Feldanalytik einen festen Platz als Erkundungsstrategie in der Altlastenbearbeitung eingenommen. Die Feldmethoden werden validiert und als EPA-Methoden (z.B.

Immunoassays) zertifiziert. Als beispielhaft gelten die durch das CMECC-Komitee entwickelten Vorgehensstrategien zur Auswahl und Anwendung analytischer Feldmeßtechnik. Die Inhalte des CMECC-Konzeptes werden in Anlage 2 besprochen.

Zitierte oder beschriebene Geräte, Methoden oder Vorschriften sind kein abwertendes Kriterium für andere Geräte, Verfahren und Vorschriften. Das Gleiche gilt für die Hersteller oder Anbieter solcher Techniken. Angegebene Preise oder Kosten sind Orientierungswerte und erheben keinen Anspruch auf Verbindlichkeit.

Bei den Betrachtungen und den Auswahlvorschlägen für die Meßtechniken werden vorzugsweise Geräte mit einfachen Bedientechniken im "Niedrigpreis"-Niveau berücksichtigt, die auch vom Nicht-Analytiker benutzt werden können und die zum Teil nur Meßsignale und nicht stoffspezifische Informationen liefern.

Die wesentlichen Instrumentierungen komplexer Analysentechniken, die kostenintensiv sind, einen erheblichen Aufwand bei Bedienung, Methodenentwicklung und Dateninterpretation erfordern und von der Anschaffung und dem Betrieb einen hohen Kostenaufwand verursachen und damit speziellen Ingenieurbüros vorbehalten sind, werden mit erwähnt, sind aber nicht der Schwerpunkt der Ausführungen.

2. Strategie der Vor-Ort-Analytik im Rahmen der Altlastenerkundung

Der Widerspruch zwischen Repräsentanzproblemen der Probennahme, einer ungenügenden Anzahl von Rasterpunkten, der Heterogenität von Bodenmatrix und Kontaminantenverteilung und dem nachfolgenden analytischen Aufwand sind der Ansatz, mit vereinfachten, aber schnellen und kostengünstigen Analysemethoden Informationen über Standortbelastungen zu gewinnen und Vorentscheidungen über weitere Maßnahmen treffen zu können. Im Rahmen der orientierenden Erkundung können mit Vor-Ort-Methoden insbesondere Aussagen zu Lokalisierungen / Eingrenzungen des Schadensherdes bzw. Hauptkontaminanten getroffen werden.

Konzeption und Aufbau der Vor-Ort-Analytik im Rahmen der Altlastenerkundung sind abhängig von der analytischen Fragestellung:

- was soll
- wie schnell
- in welchem Konzentrationsbereich
- in welcher Zustandsform
- in welchem Medium / Kompartiment

bestimmt werden.

Darüber hinaus können Informationen über die Schadstoffverteilung, standortspezifische Gegebenheiten, Anforderungen zur Beprobungsoptimierung und Richtigkeit der Probennahme sowie Hinweise zum Verursachernachweis gewonnen werden.

Das **Strategiekonzept** mobiler Vor-Ort-Analytik ist festgelegt durch:

- den Untersuchungsstandort
- die zu lösende Fragestellung (Informationsziel)
- den Zeitbedarf
- die Kosten
- die verfügbaren Meßtechniken
- die Anforderungen an die Qualifikation des Meßpersonals.

Die Entscheidung über den Einsatz mobiler Meßtechnik als Methode der Vor-Ort-Analytik enthält die Bestandteile:

- Vorgehensstrategie
- Auswahlstrategie
- Anwendungsstrategie

Wesentlich für die Entscheidung über den Einsatz von Vor-Ort-Analytik sind der Kostenvergleich und die Verfügbarkeit entsprechender Meßtechniken. Beide sind vom Zustand des konkreten Standortes abhängig und nicht allgemein verbindlich vorhersagbar.

Unter **Vorgehensstrategie** sind zusammengefaßt:

- Durchführung der Historischen Erkundung (auf der Grundlage von STAATSMINISTERIUM FÜR UMWELT UND LANDESENTWICKLUNG, SÄCHSISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT UND GEOLOGIE (1998): Historische Erkundung von altlastverdächtigen Flächen, Materialien zur Altlastenbehandlung in Sachsen, Teil 4/1998, Dresden) mit Ableitung der relevanten Parameter (z.B. anhand des Expertensystems *XUMA-Analysenplan*, SÄCHSISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT UND GEOLOGIE & LANDESANSTALT FÜR UMWELTSCHUTZ BADEN-WÜRTTEMBERG, 1998: Analysenplanung bei der Erkundung von Altstandorten, XUMA-Analysenplan, Dresden und Karlsruhe)
- Festlegung des Untersuchungszieles, des Untersuchungsumfanges (Raster, Tiefe, Kompartimente, Anzahl) und der Untersuchungsparameter

Unter **Auswahlstrategie** sind zusammengefaßt:

- Festlegung der für den Standort charakteristischen Parameter und Konzentrationsbereiche
- Auswahl der geeigneten Gerätetechnik in der Reihenfolge:
 1. Substanzspezifische Parameter (wie Feldparameter, SAK, Fluoreszenz-, PID-, FID-Signal)
 2. Summenparameter (wie AOX, CSB, TOC, TN)
 3. Substanzspezifische Parameter (Stoffklassen wie MKW, PAK, Phenole und Einzelstoffe)
- Auswahl notwendiger Techniken zur Probennahme, Probenaufbewahrung (Rückstellproben und Referenzproben für die Laboranalytik) und -vorbehandlung
- Auswahl und Erprobung des beabsichtigten Analysenverfahrens durch das Einsatzpersonal
- Auswahl und Festlegung von Referenzmaterial und Qualitätssicherungsmaßnahmen
- Festlegen der Aufschlußarbeiten (Eigenleistung oder Fremdleistung)

Unter dem Begriff der **Anwendungsstrategie** sind zusammengefaßt:

- Terminplanung des Feldeinsatzes
- Genehmigungsverfahren für Aufschlußarbeiten
- Organigramm des Arbeitsablaufes
- Aufstellen eines Arbeitssicherheits- und Entsorgungsplanes
- Abstimmung über Zuständigkeiten für das Festlegen des Rasters, Ausmessen (Rechts-Hoch-Werte) der Probennahmepunkte und der Rasteroptimierung
- Vorbereitung der Meßkampagne (Art und Umfang der Messungen, Bereitstellung der erforderlichen Arbeitsmittel, Anzahl der Probennahmegefäße, Gerätschaften, Material, sonstiges Zubehör, Festlegung einer verwechslungsfreien Probenbezeichnung, Vorbereitung wetterfester Etikettierung, Vorkehrungen zur Probenlagerung)
- Festlegung des Meßablaufes, der Datensicherung und der Protokollierung, Zuweisung der Arbeitsaufgaben an die Beteiligten, Festlegen der Anzahl an Meßproben pro Tag (Abstimmung zwischen Probenanfall und analysierbarer Proben zur Vermeidung von Probenlagerungsproblemen)
- Einsatz von Einwegartikeln zur Vermeidung von Kontaminationseffekten beim Meßprozeß

- Vorsorgemaßnahmen zur gesonderten Lagerung ausgewählter oder hochbelasteter Proben (Etikettieren mit auffälligen Aufklebern)
- Überprüfung und aktuelle Kalibrierung der Meßtechnik mit Protokollierung in den Regelkarten
- Auswahl und Konfektionierung von Standards bzw. Aufstocklösungen angepaßt an das Schadstoffprofil und die Konzentrationsbereiche am Untersuchungsstandort zur Durchführung von Kontrollmessungen während des Feldeinsatzes
- Durchführung des Meßeinsatzes

3. Parameterauswahl und Meßprinzipien für die Vor-Ort-Analytik

3.1. Mögliche Parameter

Im Rahmen der Altlastenerkundung sind neben summarischen Meßgrößen wie DOC, CSB und AOX im wesentlichen folgende Stoffgrößen als Parameter für die Vor-Ort-Analytik vorzusehen:

- Schwermetalle (SM)
- ausgewählte Anionen und Kationen (u.a. Fluorid, Cyanid, Nitrat, Nitrit, NH_4^+)
- Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW)
- polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)
- Monoaromaten (BTEX)
- C1-C2-Halogenkohlenwasserstoffe (LHKW)
- chlorierte aromatische Kohlenwasserstoffe (CKW)
- ausgewählte organische Verbindungen (u.a. PCP, HCH, HCB, DDT, Phenole, Chlorphenole, PCB, Nitroaromaten)

Darüber hinaus können standortbezogen weitere Stoffgruppen oder Einzelstoffe relevant sein.

Im Rahmen der Parameterauswahl ist jeweils aktuell zu prüfen, ob bereits stoffunspezifische (z.B. PID-Signal) oder summarische Meßgrößen als Leitparameter für die Erfassung der räumlichen Verteilung eines Kontaminationsherdes oder die gezielte Überwachung von Sanierungsmaßnahmen ausreichend sind. Die Validierung durch laborbegleitende Analytik an ausgewählten Proben ist für die Erarbeitung weiterreichender Erkundungsstrategien und für die behördliche Entscheidungsfindung notwendig.

Ziel der Vorbereitung von Meßeinsätzen ist die Ermittlung und Festlegung der für die Gefährdungsabschätzung wichtigen Kontaminanten. Da diese vom Produktions- und Ablagerungsprofil bestimmt werden, ist eine Auswahl der standortbestimmenden Parameter über die Anwendung von Expertensystemen, z.B. XUMA-Analysenplan (SÄCHSISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT UND GEOLOGIE & LANDESANSTALT FÜR UMWELTSCHUTZ BADEN-WÜRTTEMBERG, 1998), vorzunehmen.

Die unmittelbare Anwendung von Vor-Ort-Methoden beschränkt sich aus Zeit- und Personalgründen auf die Bestimmung weniger Parameter. Rechnet man noch die erforderliche Probenvorbehandlung dazu, so kann pro Mitarbeiter bei der Bodenanalytik nur eine Methode bzw. nur eine zur Methode gehörende Parametergruppe gemessen werden. Wegen der aus Zeitgründen eingeschränkten Probenvorbehandlung und der teilweise geringeren Empfindlichkeit der Vor-Ort-Methoden ist der Einsatz für den Wasserpfad nur oberhalb der Prüfwerte sinnvoll.

3.2. Bestimmungsmöglichkeiten für atlastenrelevante Parameter in der orientierenden Erkundung

Anmerkungen:

In den nachfolgenden Ausführungen werden für einige Parameter, wenn verfügbar, mehrere Bestimmungsmethoden angegeben. Angaben zu den realen Kosten für einen Analysenwert werden nicht aufgeführt, da neben den Verbrauchsmaterialkosten Personalkosten und Geräteabschreibungen dominierend eingehen. Personalkosten bzw. der Umfang des Geräteeinsatzes sind individuell so verschieden, daß nur im konkreten Fall definierte Werte ableitbar sind. Im allgemeinen gilt, daß die Personalkosten die dominierende Kostengröße darstellen.

Das Kriterium Zeitbedarf ist die Zeitspanne zwischen Verfügbarkeit der vorbehandelten Probe und dem Analysenergebnis. Im Zeitbedarf ist die Probennahme und die Probenvorbehandlung nicht enthalten. Der Umfang an Messungen pro Tag ist nicht aus dem Zeitbedarf direkt ableitbar (mögliche Parallelbearbeitung).

Für die Methodenauswahl wurden entsprechend der orientierenden Erkundung von atlastverdächtigen Flächen die Parameter für Gewerbe / Industrie (Boden) sowie die Parameter für Bodeneluat zugrundegelegt und um einige Standardparameter aus dem Abfallwirtschaftsbereich ergänzt.

Chemischer Sauerstoffbedarf (CSB)

Matrix:	Wasser oder Eluat
Methode:	Reaktionsküvettest mit photometrischer Auswertung
Bereich:	> 2 mg/l bis 5000 mg/l in verschiedenen Nachweisbereichen
Eignung:	nicht für hohe Chloridgehalte (> 1.5 g/l) geeignet, durch Verdünnung mit Reinwasser auch höhere Konzentrationen bestimmbar
Zeitbedarf:	> 2h (Thermostatenaufschluß)
Probenzahl/d:	> 20
Anforderung:	eingewiesener Techniker
Entsorgung:	über Lieferfirma kostenlos

Gelöster organischer Kohlenstoff (DOC)

Matrix:	Wasser oder Eluat
Methode:	Reaktionsküvettest mit photometrischer Auswertung
Bereich:	> 2 mg/l bis 500 mg/l in verschiedenen Nachweisbereichen, durch Verdünnung mit Reinwasser auch höhere Konzentrationen bestimmbar

Eignung: höhermolekulare Stoffe werden nicht oder unvollständig aufgeschlossen, Fehler durch Differenzbildung (Gesamtkohlenstoff - anorganischer Kohlenstoff), Minderbefunde bei leichtflüchtigen organischen Verbindungen

Zeitbedarf: > 2h (Thermostataufschluß)

Probenzahl/d: > 20

Anforderung: eingewiesener Techniker

Entsorgung: über Lieferfirma kostenlos

Adsorbierbare organische Halogenverbindungen (AOX)

Matrix: Wasser oder Eluat

Methode: Reaktionsküvettest mit photometrischer Auswertung

Eignung: gut geeignet für polare Chlororganika (Chlorphenole), falsch negative Ergebnisse bei flüchtigen und halbflüchtigen CKW, Störungen bei > 3g/l Chlorid

Bereich: > 0.05 mg/l bis 2.00 mg/l in verschiedenen Nachweisbereichen, durch Verdünnung mit Reinwasser auch höhere Konzentrationen bestimmbar

Zeitbedarf: > 2h (Thermostataufschluß)

Probenzahl/d: > 20

Anforderung: eingewiesener Techniker

Entsorgung: über Lieferfirma kostenlos

Metalle / Nichtmetalle (u.a. As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Hg, Pb, Zn)

Matrix:		Boden, Wasser oder Eluat (Bodengas für Hg)
Methode:		Boden: zerstörungsfrei: Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)
		Eluat / Wasser: Teststäbchen halbquantitativ - Einzelelementbestimmung
		Eluat / Wasser: Reaktionsküvetten – Einzelelementbestimmung
		Eluat / Wasser: Voltammetrie - elektrochemisch aktive Elemente
		alle Medien: Hg-Monitor (Kaltdampftechnik)
Bereich:		für alle Metalle > 5 mg/kg (abhängig von Gerätekonfiguration)
		im allgemeinen > 10 mg/l (Pb, Co, Cu, Ni, Zn), As > 0.1 mg/l,

		Cr > 1 mg/l
		meistens > 0.1 mg/l
		> 0.01 mg/l
		> 0.1 µg/m ³
Eignung:	a)	beste Methode zur Elementanalytik, Matrixkorrekturen erforderlich,
		Hg nur eingeschränkt bestimmbar (Verflüchtigung bei Probenvorbehandlung)
	b)	billiges schnelles Verfahren für einzelne Schwermetalle, nicht sehr selektiv
	c)	Einzelelementverfahren mit unterschiedlich umfangreichen Störreaktionen
	d)	empfindliches Verfahren für den Spurenbereich mit erheblichen Elektrodenstörungen durch organische Begleitstoffe und Legierungsbildungen
	e)	empfindliches und selektives Verfahren zur Hg-Bestimmung
Zeitbedarf:		Minutenbereich
Probenzahl/d:		> 30
Anforderung:	a)	Methodenentwicklung - qualifizierter Analytiker, Meßdurchführung - eingewiesener Techniker
	b)	keine Qualifikation erforderlich
	c)	eingewiesener Techniker
	d)	eingewiesener Techniker
	e)	eingewiesener Techniker
Entsorgung:		nur für c) über Lieferfirma kostenlos, sonst eigene Entsorgung erforderlich

Anionen (Fluorid, Cyanid, Nitrat, Nitrit) und Ammoniumstickstoff

Matrix: Wasser und Eluat

Methode: a) Teststäbchen
b) Reaktionsküvettest mit photometrischer Auswertung
c) ionenselektive Elektroden

Bereich: a) Nitrit > 0.1, Cyanid >1.0, Nitrat > 10 mg/l
b) Ammonium, Cyanid und Nitrit > 0.02, Fluorid >0.1, Nitrat >1 mg/l

Eignung:	<p>c) Ammonium > 0.1 mg/l (NH₃), Fluorid direkt >0.2 mg/l, Cyanid > 0.05 mg/l, Nitrat >0.5 mg/l, Nitrit > 0.5 mg/l</p> <p>a) geeignet für Vortests</p> <p>b) unterschiedliche und umfangreiche Störungen durch andere Ionen, sehr selektiver Cyanidtest (wasserlösliche Cyanide)</p> <p>c) umfangreiche Konfektionierung der Meßlösungen, Störungen durch Netzmittel, organische Lösemittel, Partikelbeläge</p> <p>Fluorid - sehr selektiv (DIN-38405, T4) mit Störungen durch OH⁻-Ionen</p> <p>Nitrat - erhebliche Querempfindlichkeiten durch Chlorid, Karbonat und Hydrogenkarbonat</p> <p>Nitrit > 0.3 mg/l mit Querempfindlichkeit für flüchtige Säuren (gassensitive Elektrode)</p>
Zeitbedarf:	für a), b), c) im Minutenbereich
Probenzahl/d:	> 50
Anforderung:	<p>a) keine Qualifikation erforderlich</p> <p>b) eingewiesener Techniker</p> <p>c) eingewiesener Techniker mit analytischer Ausbildung</p>
Entsorgung:	nur für b) über Lieferfirma kostenlos, sonst eigene Entsorgung erforderlich

Leicht- und mittelflüchtige Organika (LHKW, BTEX, Chloraromaten)

Matrix:	Boden, Wasser und Eluat, Bodengas
Methode:	<p>a) Prüfröhrchen</p> <p>b) handgehaltene Sensoren (WLD, FID, PID, IMS)</p> <p>c) Gaschromatographen mit Detektoren</p> <p>Gaschromatographen / Massenspektrometer-Kopplungen (GC / MS-Kopplungen)</p>
Bereich:	<p>generell abhängig von der Art des Analyten, der Probenzusammensetzung und Anreicherung</p> <p>a) Wasser (Purge & Trap) > 0.1 mg/l; Bodengas > 1 mg/m³</p> <p>b) Bodengas > 5 mg/m³</p> <p>c) Boden > 0.1 mg/kg; Wasser > 0.01 mg/l; Bodengas; > 0.001 mg/m³</p>

Eignung:	<ul style="list-style-type: none"> a) Einwegsensoren zur halbquantitativen Einzelstoffbestimmung bei eingeschränkter Analytauswahl, erhebliche Querempfindlichkeiten, Bestimmung schnell und einfach b) summarischer Meßeffect (IMS auch stoffgruppenspezifisch bzw. einzelstoffselektiv in Stoffgemischen), nur bei bekannter oder dominierender Einzelstoffkontamination Konzentrationsangaben möglich, sehr schnelle Meßverfahren c) laboräquivalente Multiparameteranalytik möglich, GC / MS-Kopplung ist beste Screeningmethode mit höchstem Informationsgehalt, schnelle GC-Läufe mit kurzen Säulen führen zu Identifizierungsproblemen (schlechte Einzelstofftrennungen-Koelutionen), Schwierigkeiten bei der Analyse sehr leichtflüchtiger Organika (Freone, Vinylchlorid), Gefahr der Säulenüberladung
Zeitbedarf:	< 15 min (GC), < 5 min (Prüfröhrchen), < 2 min (handgehaltene Sensoren)
Probenzahl/d:	20-50
Anforderung:	<ul style="list-style-type: none"> a) keine Qualifikation erforderlich, Handlungseinweisung b) eingewiesener Techniker c) eingewiesener Techniker (Messung) + analytisch ausgebildeter Entwickler der Methoden (Administrator)
Entsorgung:	<ul style="list-style-type: none"> a) über Lieferfirma kostenlos b) keine Entsorgung erforderlich c) eigene Entsorgung notwendig

Schwerflüchtige und polare Organika (MKW, PAK, PCB, PBSM, Chlorbenzole und -phenole)

Matrix:	Boden, Wasser und Eluat
Methode:	<ul style="list-style-type: none"> a) Gaschromatographie mit Detektoren, GC / MS-Kopplungen b) Nichtdispersive Infrarotgeräte (für MKW) c) Fluoreszenzmeßgeräte für PAK d) Immunoassays für MKW, PAK, PCB, PCP, ausgewählte PBSM, TNT, RDX
Bereich:	<p>generell abhängig von der Art des Analyten, der Probenzusammensetzung, der Anreicherung und vom Detektortyp</p> <p>die nachfolgenden Angaben beziehen sich auf das Kompartiment Boden</p> <ul style="list-style-type: none"> a) > 0.1 mg/kg

- b) > 10 mg/kg
- c) > 1 mg/kg
- d) > 10 mg/kg MKW, > 0.1 mg/kg PAK, > 1 mg/kg PCB > 0.5 mg/kg PCP, > 0.5 mg/kg TNT, > 0.5 mg/kg RDX, > 0.5 mg/kg PSM (Lindan)

Bei Anwendung auf Wasserproben ergeben sich Bestimmungsbereiche > 5 µg/l

Eignung:

- a) laboräquivalente Multiparameteranalytik möglich, GC / MS-Kopplung ist beste Screeningmethode mit höchstem Informationsgehalt, schnelle GC-Läufe mit kurzen Säulen führen zu Identifizierungsproblemen, (schlechte Einzelstofftrennungen-Koelutionen), Schwierigkeiten bei der Analyse höhersiedender Komponenten (z.B. schwere Gasöle), Gefahr der Säulenüberladung
- b) tragbare, für den Feldeinsatz konzipierte Meßtechnik zur MKW-Analytik mit einfach handhabbarer Probenvorbehandlung (z.B. Extraktion mit höhersiedenden Freonen)
- c) transportierbare, einfach handhabbare aber komplexe Meßtechnik zur Bestimmung des Summenparameters PAK bei erheblichem Matrixeinfluß
- d) leicht transportierbare, tragbare und handhabbare nasschemische Messtechnik (teilweise als Feldmesskoffer angeboten) zur halbquantitativen Bestimmung (Angabe eines Meßbereiches) für jeweils eine festgelegte Stoffgruppe

Zeitbedarf:

< 20 min (GC), < 10 min (NDIR), < 5 min (Fluoreszenz)
< 30 min (Immunoassay), Probenvorbehandlung ist zeitbestimmend

Probenzahl/d:

> 15 < 50 (bei paralleler Probenvorbehandlung)

Anforderung:

- a) eingewiesener Techniker (Messung)
analytisch ausgebildeter Entwickler der Methoden (Administrator)
- b) eingewiesener Techniker mit chemisch-analytischen Fachkenntnissen
- c) eingewiesener Techniker mit chemisch-analytischen Fachkenntnissen
- d) keine Qualifikation erforderlich, Handlungseinweisung

Entsorgung:

- a) eigene Entsorgung notwendig
- b) eigene Entsorgung notwendig

- c) eigene Entsorgung notwendig (fast abfallfrei)
- d) eigene Entsorgung notwendig

3.3. Meßprinzipien / Methodenerläuterung

Die nachfolgend aufgeführten Meßprinzipien beziehen sich auf die derzeit verfügbare Gerätetechnik (Stand der Technik). Das im Bereich der Grundlagen- und Vorlauftforschung vorhandene Spektrum möglicher neuer Varianten wird hier nicht betrachtet.

Im Grundsatz werden bei den verfügbaren stofflichen Analysentechniken elektrochemische, atom- und molekülspektroskopische Verfahren mit oder ohne vorgeschalteter physikalischer oder chemischer Operationen verwendet.

Eine stoffspezifisch eindeutige analytische Aussage setzt im allgemeinen eine stoffliche Auftrennung voraus. Ohne eine entsprechende Probenvorbehandlung ist damit meist nur eine summarische Aussage möglich. Das ist für die orientierende Erkundung, insbesondere zur Feststellung der Ausdehnung von Kontaminationsbereichen (Rasteroptimierung) und Entnahme repräsentativer Proben für justiziable Laboranalytik häufig schon ausreichend.

Methode:	Visueller Farbvergleich nach Reaktion mit dem Analyten (Kolorimetrie)
Technische Form:	Teststäbchen, Prüfröhrchen
Kompartiment:	Bodengas, Wasser oder wässrige Bodeneluat
Bestimmbare Komponenten:	Einzelstoffanalytik in Wasser (Anionen, Kationen) und in Bodengas (gasförmige oder flüchtige Verbindungen)
Vorteil:	einfache Handhabung, kostengünstige Analytik (1 Messung < 1 DM), geringe Anforderungen an die Qualifizierung, geringer apparativer Aufwand, schnell durchführbar, großer Probendurchsatz, umfangreich erprobte Verfahren und Verfahrensvorschriften
Nachteil:	Einzelstoffbestimmung, eingeschränkte Selektivität, eingeschränkter Konzentrationsbereich (< 1 Größenordnung), Störreaktionen, Streubereich groß, halbquantitative Ergebnisse

Methode:	Messung der spektralen Lichtschwächung (Extinktion) nach chemischer Reaktion des Analyten in speziellen Küvetten (Photometrie)
Technische Form:	Gitter- oder Filterphotometer und analytspezifische Reaktionsküvetten
Kompartiment:	Wasser und wässrige Eluate

Bestimmbare Komponenten:	Anionen, Kationen, Summenparameter (AOX, CSB, DOC, TN)
Vorteil:	einfache Handhabung (im Meßgerät integrierte Kalibrierungen für viele Analyten, barcodegesteuerte Menüführung),
	Speichern eigener Kalibrierkurven, bedingt analytische Kenntnisse erforderlich, meist schnelle Bereitstellung des Analysenergebnisses (Ausnahme: Summenparameter), verbesserte Selektivität, gut dokumentierte Arbeitsvorschriften, ausführliche Auflistung von Störreaktionen, Verfügbarkeit von AQS-Maßnahmen
Nachteil:	nur Einzelstoffbestimmungen, verschiedene Parameter erfordern verschiedene Reaktionsküvetten, linearer Konzentrationsbereich klein (eine Größenordnung), Benutzung mehrerer Reaktionsküvetten mit unterschiedlichem Konzentrationsbereich bei stark schwankenden Analytgehalten in den Proben

Methode:	Messung charakteristischer Absorptionsbanden im Infrarotbereich in Gas- und Flüssigphasen mittels dispersiver (FTIR) oder nichtdispersiver Verfahren (NDIR)
Technische Form:	Verwendung von Gas- oder Flüssigkeitsküvetten und Einsatz von Spektrometern oder nichtenergieaufgelösten Detektoren
Kompartiment:	Bodengas direkt, Wasser, Bodeneluat, Boden und Feststoffe nach extraktiver Probenvorbehandlung (Extraktmessung)
Bestimmbare Komponenten:	ausgewählte anorganische Gase (CO ₂ , N ₂), flüchtige organische Schadstoffe, MKW
Vorteil:	schnelle Hauptkomponentenanalytik in Bodengas, gut geeignetes Verfahren für die MKW-Feldanalytik
Nachteil:	geringe Empfindlichkeit, geringe Einzelstoffselektivität, Notwendigkeit der Probenvorbehandlung (Extraktion und Extraktreinigung) bei der Analyse von Feststoffproben

Methode:	Messung des Ionenstromes bei der Ionisierung dampf- oder gasförmiger Substanzen durch geeignete Ionisierungsquellen (Flamme, UV-Lampe, Radionuklide)
Technische Form:	handgehaltene Gerätetechnik (FID, PID, IMS) mit stoffunspezifischer oder nur eingeschränkt stoffspezifischer Signalerfassung
Kompartiment:	Bodengase und Dampfraum von Wasser- und Bodenproben

Bestimmbare Komponenten:	vorzugsweise leichtflüchtige Schadstoffe
Vorteil:	einfache handgehaltene Meßtechnik, schnelles Analysenverfahren (Responsezeit <1 min), leicht bedienbar, für Screening-Messungen gut geeignet (Ermittlung des Meßsignals als Funktion lateraler und vertikaler Standortparameter)
Nachteil:	keine oder sehr eingeschränkte stoffselektive Bestimmung in Gemischen, nicht alle flüchtigen Kontaminanten sind unter den Meßbedingungen ionisierbar, Unterschiede in der Ionsierungsausbeute bei gleicher Konzentration um mehr als eine Größenordnung

Methode:	Messung elektrochemischer Parameter (Strom, Spannung, Redoxpotential, Leitfähigkeit) gasförmiger oder wässriger Analyten
Technische Form:	stabförmige Meßelektroden (z.B. ionenselektive Elektroden) in Verbindung mit tragbaren oder transportablen Meßgeräten zur Aufnahme elektrischer Signale, Kombination mehrerer unabhängiger Meßelektroden (Multisensormodule) zur gleichzeitigen Bestimmung verschiedener Parameter
Kompartiment:	vorzugsweise Bestimmung in wässrigen Medien
Bestimmbare Komponenten:	hauptsächlich Anionen und Kationen, in Einzelfällen Gase
Vorteil:	schnelle und einfach zu beherrschende Meßtechnik, in-situ anwendbar ohne Probennahme, meist sehr stoffselektiv (z.B. Fluoridbestimmung), Gerätedesign ist feldanalytisch erprobt und robust
Nachteil:	ständige Elektrodenpflege auch bei Nichtbenutzung, empfindliche Matrixstörungen sind möglich (Chloridfehler bei der Nitratbestimmung), vor Meßbeginn sind umfangreiche Eichungen notwendig, jeder Analyt bedarf einer anderen Elektrodenkombination

Methode:	Bestimmung biologisch aktiver Stoffe über Antikörper-Antigen Wechselwirkung
Technische Form:	konfektionierte Immunoassays, meist in Form von ELISA (enzym linked immunoabsorbent assay)-Tests, bei der die Konkurrenz zwischen Enzymtracer und Hapten (Analyt) bei Anlagerung an den Antikörper (Schloß-Schlüssel-Prinzip) ausgenutzt und der Anteil Hapten über eine nachfolgende Farbreaktion bestimmt wird
Kompartiment:	Wasser, Boden (nach vorhergehender extraktiver Aufarbeitung)
Bestimmbare	auf den Antikörper selektiv abgestimmte Einzelstoffe (z.B. TNT, PCB,

Komponenten:	PAK, Atrazin)
Vorteil:	einfach zu handhabendes und kostengünstiges Verfahren (insbesondere für Wasserproben), hohe Selektivität und Empfindlichkeit, zur Bestimmung schwerflüchtiger organischer Schadstoffe
Nachteil:	relativ umständliche Bearbeitungsprozedur insbesondere bei Bodenproben, Angabe von Konzentrationsbereichen, Umfang und Größe möglicher Kreuzreaktionen häufig nicht bekannt, jede Komponente erfordert einen anderen Immuno-Assay-Test

Methode:	Anregung und Messung der charakteristischen Röntgenstrahlung zur Elementanalytik (RFA) unter Verwendung von Radionuklidquellen oder Röntgenröhren
Technische Form:	tragbare oder transportierbare feldtaugliche Gerätetechnik in Form der energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse (EDRFA)
Kompartiment:	Feststoffe und Boden sowie Wasser (nach Anreicherung der Analyten in fester Form)
Bestimmbare Komponenten:	ab Kalium bis Uran unter Normaldruck (Spurengehaltsbestimmung), unter Vakuumbedingungen ab Bor
Vorteil:	schnelle Multiparametermethode bei geringem Aufwand (Trocknen, Mahlen des Feststoffes), hoher Automatisierungs- und Auswertegrad der Meßprozedur
Nachteil:	erhebliche Gerätekosten, hohe Anforderungen an die Methodenentwicklung, Probleme der probenrelevanten Eichung (Matrixprobleme) des Gerätesystems

Methode:	Ermittlung der Veränderlichkeit faseroptischer Eigenschaften bei Wechselwirkung mit dem Analyten (evaneszente Sensoren)
Technische Form:	mit Polymerummantelung ausgerüstete Glasfasersonden, kombiniert mit tragbaren Photometer
Kompartiment:	Bodengas, Wasser
Bestimmbare Komponenten:	HKW und BTEX
Vorteil:	simple Handhabung und einfache Meßtechnik, direkte in situ-Messung in Grundwassermeßstellen möglich
Nachteil:	keine substanzspezifische Detektion möglich, erhebliche Einstellzeiten bis zur Signalkonstanz, sehr unempfindliches Meßverfahren (mg/l-Bereich für LHKW), erhebliche Unterschiede in den

	Bestimmungsgrenzen für die einzelnen LHKW
--	---

Methode:	Messung der Wechselwirkungseffekte von UV-Licht mit dem Analyten (Fluoreszenz und Resonanzabsorption)
Technische Form:	tragbare / transportierbare Gerätetechnik
Kompartiment:	Bodengas, Wasser, Boden
Bestimmbare Komponenten:	fluoreszierende Stoffe, vor allem BTEX und PAK, empfindliche und selektive Quecksilberbestimmung (Kaldampfmethode) über Resonanzabsorption
Vorteil:	sehr schnelle Meßverfahren (Fluoreszenzsignal-Screening des Standortes) ohne oder nur geringe Probenvorbereitung, teilweise als in situ-Meßverfahren anwendbar
Nachteil:	Störungen durch Matrixfluoreszenz oder Quenchingeffekte, sehr eingeschränkte Einzelstoffbestimmung (PAK) bei erheblichem instrumentellen Aufwand (zeitaufgelöste Fluoreszenzspektrometrie)

Methode:	Trennung gasförmiger oder verdampfbarer vorliegender Analyten durch Vielfachverteilung zwischen stationärer und mobiler Phase eines Trennsystems (z.B. GC-Säule) und Nachweis der aufgetrennten Substanzen mittels gekoppeltem Detektor (z.B. WLD, FID, PID, ECD, MS)
Technische Form:	tragbare / transportierbare speziell für den Feldeinsatz konzipierte Gerätesysteme
Kompartiment:	Bodengas
	Wasser und Boden nach Probenvorbereitung
Bestimmbare Komponenten:	verdampfbare organische Schadstoffe
Vorteil:	Multiparameterbestimmungen mit einzelstoffspezifischer Detektion hoher Empfindlichkeit; bei Kopplung mit MS-Detektoren ist die Identifizierung unbekannter Substanzen möglich
Nachteil:	komplexe analytische Systeme, deren Handhabung spezielles Wissen verlangt, im allgemeinen keine automatisierten Meßtechniken verfügbar, mehr oder minder umfangreiche Probenvorbereitungsverfahren erforderlich

3.4. Besonderheiten der Probenvorbehandlung

Die effektive Benutzung der Gerätetechniken setzt im allgemeinen eine Probenvorbehandlung voraus. Dabei sind weder aufwendige Aufschluß- oder Extraktionsverfahren noch umfangreiche Reinigungsoperationen zweckmäßig, weil sie den Zeit- und Kostenfond erheblich belasten. Der Umfang der Bearbeitungsschritte ist vom Analysenverfahren und den Parametern abhängig. Nur bei der Bodenluftanalytik, der Schwermetallanalytik in Böden und der Anwendung der Laserfluoreszenz kann auf eine Vorbehandlung verzichtet werden.

Für viele Anwendungsfälle genügen das Trocknen, Mahlen, Filtrieren, Erhitzen (Headspace), Tragen auf Adsorber, Versprühen (Purge & Trap oder Spray & Trap), Extrahieren (Flüssig- und Festphasenextraktion) oder Eluieren als Probenvorbehandlung. Umfangreiche cleanup-Maßnahmen sind zeitintensiv und daher selten. Die Einschränkungen in der Probenvorbehandlung beeinträchtigen allerdings auch die Selektivität vieler Verfahren.

Für die Probenvorbehandlung gelten vom Prinzip her die gleichen Anforderungen wie bei der Laboranalytik. Der eingeschränkter Platzbedarf und die notwendige Zeiteinsparung zwingen zu einigen Kompromissen. Das gilt insbesondere für Extraktions- und Elutionsschritte.

Trocknen und Mahlen

Probenvorbehandlung zur quantitativen Bestimmung der Schwermetalle mittels RFA.

Empfehlung Trocknung:

- Verwendung einer Mikrowelle aus dem Haushaltbereich
- mehr als 6 Proben (Glasschälchen) gleichzeitig bearbeitbar
- durch Einstellung von Trocknungszeit und Mikrowellenleistung Trockenmassebestimmung möglich
- nicht einsetzbar bei mit VOC kontaminierten Bodenproben (vorher Lufttrocknung)

Empfehlung Mahlen:

- Verwendung einer Schwingmühle Typ MM 2 der Fa. Retsch mit Zirkonoxid-Mahlbechern
- nur für kleine Probemengen (10g Boden) geeignet
- grobkörniges Material (Bauschutt) muß vorher homogenisiert und mittels Mörser zerkleinert werden
- stark heterogenes und sehr grobkörniges Material (Deponieaushub) erfordert einen Shredder für die Vorzerkleinerung

Schnellextraktion und Schnellelution

Diese Probenvorbehandlung ist zur Bestimmung mittel- und schwerflüchtiger organischer Verbindungen in Böden bzw. von mit Wasser mobilisierbaren Schadstoffanteilen im Boden (analog S4-Eluat) erforderlich. Wegen des möglichen Dispergierens von Partikeln ist eine Druckfiltration oder besser Zentrifugation der Eluatproben erforderlich (z.B. mit Eppendorf Tischzentrifuge Sigma 2-4).

Empfehlung Schnellextraktion:

- Verwendung eines ca. 2 l Ultraschallbades aus Edelstahl (z.B. SONOREX SUPER von Bandelin), 30 - 50 W US-Leistung für leichtsiedende Lösemittel (Verwendung von 100 ml Erlenmeyerkolben mit NS 29 Stopfen)
- Homogenisierung bei schweren und feuchten Böden schwierig
- Schnellextraktor für 6 Proben Typ fexIKA 50 der Fa. IKA-Labortechnik für leichtsiedende organische Lösemittel
- Extrakt ist durch eine Filtriereinrichtung entnehmbar
- geringer Lösemittelverbrauch
- Reinigung der Apparatur unter Feldbedingungen problematisch
- Reagenzglas-Mischer mit kippbaren Drehteller für 10 Reagenzglasgefäße (mit Septen verschraubbar)
 - einfach und kostengünstig, optimale Variante bis 20 g Boden
 - nicht so schnell (20 min) wie Ultraschallextraktion, aber 10 parallele Proben
 - für alle Lösemittel geeignet

Empfehlung Schnellelution:

- Hochgeschwindigkeitsrührwerke (Dispergiergerät Ultra-TURRAX von IKA-Labortechnik)
 - technisch gut handhabbare Schnellelution (Boden:Wasser = 1:10) mit Materialzerkleinerung
 - ergibt mit dem S 4-Eluat vergleichbare Ergebnisse, ist jedoch nicht validiert
 - kleine (< 5 min) Elutionszeiten bis zur Gleichgewichtseinstellung
 - ohne weiteres auch mit anderen Elutionsmitteln durchführbar
 - Gefahr der Emulsionsbildung bei mit schwerflüchtigen organischen Stoffen kontaminierten Böden
 - Gefahr mechanischer Beschädigungen durch Fremdkörper
- Ultraschalldispergierstäbe
 - technisch einfach handhabbare Schnellelution (Boden : Wasser = 1:10)
 - ergibt mit dem S 4-Eluat vergleichbare Ergebnisse, ist jedoch nicht validiert
 - kleine (< 5 min) Elutionszeiten bis zur Gleichgewichtseinstellung
 - ohne weiteres auch mit anderen Elutionsmittel durchführbar
 - Gefahr der Emulsionsbildung bei mit schwerflüchtigen organischen Stoffen kontaminierten Böden
 - sonochemischer Abbau von Organika möglich

Headspace-Verfahren für Bodenproben

Die Verfahren werden in der Gaschromatographie als einfache Probenvorbehandlungsverfahren (Wasser- und Bodenproben) zur Bestimmung flüchtiger organischer Verbindungen (VOC) genutzt.

Es stehen Headspace Autosampler (z.B. DANI HSS) zur Verfügung, die gekoppelt mit Gaschromatographen in einem Meßfahrzeug auch unter Feldbedingungen eine automatisierte

Analytik auf VOC zulassen. Der Platzbedarf ist erheblich. Die Durchführung verlangt fachliche Kompetenz und zusätzliche Ausrüstungen (Gasversorgung).

Für einfache Anwendungen (halbquantitative Analytik mittels PID oder Sammeln auf TENAX mit nachfolgender Thermodesorption an einer mobilen GC / MS-Kopplung) sind improvisierte Aufbauten unter Verwendung von Blockthermostaten möglich.

- Blockthermostat (z.B. BIOBLOCK SCIENTIFIC 1 Metallblock mit 6 Bohrungen, Angebot der Fa. Novodirect)
 - Verwendung von Headspacegläschen
 - schnelle Volumenzugabe der Bodenprobe (Kontrolle über Wägung)
 - schneller Verschluss mittels Septenkappen
 - erfordert Kenntnisse des experimentell-chemischen Arbeitens
 - keine Systemlösung auf dem Markt

Spray & Trap - Technik für Wasserproben

Mit VOC kontaminierte Wasserproben, insbesondere gering kontaminierte Proben, bedürfen vor der GC-Analytik einer Analytanreicherung. In der Laboranalytik werden sogenannte Purge & Trap-Verfahren benutzt, bei denen ein in das Wasser eingeleiteter Gasstrom die VOC in die Gasphase transportiert und auf einem Adsorbermedium konzentriert. Beim Spray & Trap-Verfahren wird das Wasser versprüht. Dieser Vorgang ist effektiver und schneller (2 min für < ppm - Konzentrationen).

Empfehlung Spray & Trap Verfahren

- Wasser-Sprühextraktor Typ WS 100 der Fa. Bruker Daltonik GmbH
 - tragbares, kompaktes und batteriebetriebenes Gerät, welches direkt an der Grundwassermeßstelle eingesetzt werden kann oder direkt angekoppelt an das mobile GC / MS - System EM 640 der gleichnamigen Firma betreibbar ist
 - bei Wechsel von hochkontaminiertem Wasser auf gering kontaminierte Wasserproben besteht die Gefahr der Kontaminationsverschleppung

Festphasenextraktion (SPE)

Die Festphasenextraktion (SPE) ist ein bewährtes Verfahren zur Anreicherung von organischen Schadstoffen aus der wässrigen Phase an einen in einer Kartusche befindlichen Feststoff mit nachfolgender Elution in ein organisches Lösemittel. In Form der Mikrofestphasenextraktion (SPME) erfolgt die Anreicherung nach dem Passivsammlerprinzip auf einer Festphasenfaser. Durch direkte Injektion der Festphasenfaser in den Thermodesorptionsport eines Gaschromatographen erfolgt die lösemittelfreie Aufgabe auf die Kapillarsäule.

Empfehlung SPE:

- SPE-Set (z.B. von Baker)
 - voll für das Labor konfektionierte Verfahrenstechnik mit vielen Applikationsschriften
 - uneingeschränkt in einem Meßfahrzeug einsetzbar
 - der Zeitbedarf für die Präparation einer Probe ist erheblich, durch parallele

- Probenbearbeitung ist Zeitersparnis möglich,
- unter Feldbedingungen vorzugsweise für höher kontaminierte Proben einsetzbar

Empfehlung SPME:

- SPME-Set (z.B. von Supelco)
 - voll für das Labor konfektionierte Verfahrenstechnik mit vielen Applikationsschriften
 - uneingeschränkt in einem Meßfahrzeug einsetzbar
 - geringe Probenmenge (10 ml) notwendig
 - das Verfahren kann auch zur Anreicherung im Bodengas benutzt werden
 - der Zeitbedarf für die Präparation einer Probe ist erheblich, durch parallele Probenbearbeitung ist Zeitersparnis möglich
 - unter Feldbedingungen vorzugsweise für höher kontaminierte Proben einsetzbar

Gas-Trap-Techniken

Zur Analytanreicherung in Bodengas kann man dieses durch eine mit gekühltem Lösemittel gefüllte Waschflasche (Impinger) oder über ein Feststoffadsorbens leiten (z.B. Adsorptionsröhrchen gefüllt mit Aktivkohle oder TENAX). Die Bestimmung erfolgt gaschromatographisch. Für die Vor-Ort-Analytik empfiehlt sich das Sammeln auf Adsorptionsröhrchen. Die Auswahl des Röhrchentyps und der Füllung hängt vom Thermodesorber des Gaschromatographen ab. Entscheidend für die Reproduzierbarkeit ist die Qualität der Sammlerpumpe.

Empfehlung Traptechnik

- Sammelpumpensystem von Desaga Typ GS
 - Normierung der getrappten Gasmenge auf Normalbedingungen
 - Protokollausdruck aller Sammeldaten
 - sehr schwer, sehr teuer, Batteriekasten extra
 - Typ GS 301 mit integriertem Probenwechsler (10 Meßröhrchen)
 - kein Sammeln in Gasbeutel möglich
- Sammelpumpensystem Typ Pump-Kit deluxe, Fa. SKC
 - klein, handhaltbar, mit Batteriebetrieb
 - geeignet für alle NIOSH / OSHA Luftprobennahme-Methoden
 - Art des Sammelröhrchens frei wählbar
 - Befüllen von Gasbeuteln möglich
 - keine automatische Umrechnung auf Normalbedingungen.

4. Handlungsempfehlungen zur Methoden- und Geräteauswahl

4.1 Generelle Voraussetzungen / Meßtechnik

Vor der Methoden- und Geräteauswahl ist das Aufgaben- und Handlungsprofil so zu definieren, daß folgende Bedingungen gegeben sind:

- eindeutige Festlegung des Analysenprofils (Parameter, Konzentrationsbereich)
- Reproduzierbarkeit der Methode
- Zustimmung der zuständigen Behörde zur Anwendung der Meßtechnik
- Zustimmung des Auftraggebers

Die Anforderungen an die Qualifizierung der Mitarbeiter sowie der Umfang und Ausstattungsgrad der Meßtechnik bestimmen sich im wesentlichen anhand des Aufgabenprofils bzw. des erwarteten oder geplanten Umfangs der Vor-Ort-Analysen. Bei der Meßtechnik sind vor allem die Betriebskosten die entscheidende Größe.

Bei Geräteauswahl und Beschaffung sollten folgende generelle Empfehlungen beachtet werden (eine Untersetzung dieser Empfehlungen erfolgt in Anlage C):

- Einholen mehrerer Angebote
- Vereinbarung der leihweisen Überlassung des Gerätes zur Tauglichkeitsprüfung
- Prüfung der rechentechnischen Anforderungen und der Verträglichkeit mit anderer intern genutzter Software
- Prüfung der Qualität der Bedienungsanleitung (Fehlersuche, Erläuterung des analytischen Prinzips, Hinweise auf Störreaktionen)
- Prüfung der Verfügbarkeit von Applikationsvorschriften (Qualität, Anwendbarkeit, Neuartigkeit)
- Erkundung von Servicequalität, Servicekosten, Bereitstellungszeit von Ersatz- und Verschleißteilen
- Abschätzung der Betriebskosten (Wartung, Verbrauchsmaterial, Entsorgung)

Viele der einfachen Methoden erlauben jeweils nur die Bestimmung einer Komponente oder eines Parameters. Sind mehrere Parameter gleichzeitig zu bestimmen, ist der Einsatz komplexer und aufwendigerer Meßtechnik meist viel kostengünstiger.

Der Markt an Meßtechnik zur Vor-Ort-Analytik ist nicht sehr groß. Vornehmlich werden Gerätetechniken zur Überwachung von Kläranlagen, Vorfluter und Grundwassermeßstellen eingesetzt oder aber im Arbeitsschutz bzw. im Havariefall zur Luftüberwachung (Sensoren und Prüfröhrchen) verwendet.

Als spezielle Auswahlkriterien für die Meßtechnik gelten:

- Qualität des Analysenverfahrens und analytische Qualitätssicherung
- Schadstoffspektrum, Dynamikbereich, Selektivität
- Kosten (Anschaffung, Betrieb)
- Anforderungen an das Personal
- Handhabbarkeit (handgehalten, tragbar, transportierbar, leicht bedienbar)
- Anforderungen an die Probenvorbehandlung
- Meßdauer
- Datenmanagement und Interpretation

Kommerziell werden folgende erprobte und verfügbare Gerätetechniken angeboten (teilweise mit umfangreichen Applikationsbeispielen und für den Feldeinsatz konzipiert):

- Teststäbchen und Teststreifen
- Prüfröhrchen
- Reaktionsküvettenphotometer
- elektrochemische Sensoren (zur Bestimmung von Feldparameter bzw. Einzelionen)
- evaneszente Sensoren (unspezifische Bestimmung gelöster organischer Verbindungen in Wasser)
- globale Sensoren insbesondere Deponiegasmonitore und PID
- tragbare oder transportierbare IR-Geräte, vornehmlich zur MKW-Bestimmung
- tragbare Röntgenfluoreszengeräte (Radionuklidquellenanregung) zur Elementanalytik
- tragbare (bedingt) Gaschromatographie-Massenspektrometer
- tragbare (bedingt) Gaschromatographen
- transportierbare mobile Meßtechnik (Meßfahrzeuge) mit Laboranalysenstandard
- (EDRFA mit Röhrenbetrieb, komplexe GC / MS-Kopplungen)
- Fluoreszenzspektrometer mit UV- bzw. Laseranregung zur PAK-Analytik

Nicht aufgelistet wurden die eingeführten Meßtechniken zur Bestimmung der sogenannten Feldparameter Temperatur, Leitfähigkeit, pH-Wert, Redoxpotential, Gelöstsauerstoff.

In einer Reihe von Publikationen und Sachstandsberichten werden die Meßtechnik sowie die Erfahrungen verschiedener Anwendungsfälle dargestellt. Im Literaturverzeichnis wird eine Übersicht über entsprechende Veröffentlichungen gegeben (Auswahl).

4.2 Niedrigkosten-Systeme

Niedrigkosten-Systeme sind im allgemeinen durch nur halbquantitative Einzelstoffbestimmungen mit erheblichem Störreaktionspotential gekennzeichnet. Typische Vertreter sind Prüfröhrchen und Teststäbchen. Sie können zur Analyse gasförmiger und wäßriger Proben verwendet werden.

Die Röhrchen und Stäbchen sind vorgeeicht. Die über Farbvergleiche bestimmbaren Konzentrationen weichen teilweise etwas von den tatsächlichen Konzentrationen ab und sind teilweise bei ungünstigen Lichtverhältnissen schlecht zu erkennen. Es sind z.B. über 250 Röhrchentypen zur Bestimmung von

über 500 Stoffen verfügbar. Die Bestimmungsvorschriften sind einfach und übersichtlich und liegen als Beipackzettel bei.

Die erforderliche Geräteausstattung liegt im 1.000 DM-Bereich und ist teilweise als Kofferset feldfähig konfektioniert. Die Prüfröhrchen oder -stäbchen können für den Bedarfsfall beschafft werden (24 h-Service). Die Kosten für Teststäbchen liegen im < 1 DM / Stäbchen und bei den Prüfröhrchen im <10 DM-Bereich.

Ein Anbieter mit breitbandigem sortierten Teststäbchenangebot ist Merck (analytische Fertigtests). Typische Anbieter für Prüfröhrchen sind Auer und Dräger. Besonders empfehlenswert für die Vor-Ort-Analytik gasförmiger Schadstoffe ist das Dräger CMS Chip-Meß-System mit Barcode gesteuerter Selbsterkennung des zu bestimmenden Analyten und vom Bediener autarker Konzentrationsangabe. Mit dem kalibrierten Chip, der bis zu 2 Jahren verwendbar ist, lassen sich 10 Messungen durchführen.

Zur relativ selektiven Bestimmung einiger organischer Kontaminanten oder Stoffgruppen (MKW, PAK, PCB) sind Immunoassay-Sets geeignet. Für wäßrige Proben ist die Anwendung unproblematisch. Schwierigkeiten bereitet die Probenvorbehandlung bei Feststoffproben. Anbieter der aus den USA stammenden Entwicklung (und dort durch die EPA validiert) sind beispielsweise Merck (D-Tech) und Coring (SDI - ENSYS LTD). Die reinen Materialkosten pro Messung betragen mindestens 50 DM. Bei festgelegten Werten (Sanierungskontrolle, Kontrolle Bodenaushub, Screening bei heterogener hot-spot-Verteilung für eine Komponente) ist diese Methode trotz der hohen Kosten empfehlenswert.

4.3 Geräte < 30 TDM

In diesem Preissegment sind handgehaltene Monitore zur Erfassung gasförmiger Komponenten (sensorisch als Einzelstoff oder als Summensignal), gehobene Meßtechniken zur photometrischen Bestimmung definierter Parameter in Wasser mit Reaktionsküvetten (z.B. von Lange, Merck, WTW) und die diversen elektrochemischen Meßtechniken für Wasser (z.B. von WTW) vertreten. Weitere Entwicklungen bieten diese Meßtechniken auch als Multisensormodule zur gleichzeitigen Messung von Pegel, pH-Wert, Leitfähigkeit, Temperatur, Gelöstsauerstoff, Redoxpotential, Nitrat- und Ammoniumgehalt (Ausrichtung auf Kläranlagenüberwachung).

Empfehlenswert und für ein breites Anwendungsfeld der Wasseranalytik (Anorganik, CSB, TOC, AOX) ist die CADAS - Familie (z.B. CADAS 200S) geeignet. Obwohl für die Betriebsanalytik im Labor entwickelt, ist das Gerät in einem Meßfahrzeug uneingeschränkt einsetzbar. Durch die umfangreiche Verfahrensdokumentation, das Reaktionsküvettenprinzip mit Barcode-Codierung und eingespeicherten Verfahren ist die Bedienung auch durch wenig qualifiziertes Personal möglich. Die Materialkosten pro Bestimmung liegen bei 5 DM.

Bestandteil der Vor-Ort-Analytik gasförmiger Schadstoffe:

- Deponiegasmonitore mit UEG-Sensor (Messung von Methan über die Wärmetönung)
- IR-Deponiegasmonitore von Geotechnical Instruments (vertrieben z.B. durch ansyco) zur gleichzeitigen Bestimmung von Methan, Kohlendioxid, Sauerstoff, Temperatur und Druck

und mit optionalen Sensoren (z.B. H₂S, CO, HCN) aufrüstbar, umfangreich kombinierbar mit vielen Sensoren (z.B. Multiwarn von Dräger)

- Photoionisationsdetektoren (PID) vor allem von PHOTOVAC zur summarischen Bestimmung ionisierbarer Gase mittels UV-Lampe (im allgemeinen 10,6 eV)
- (es wird ein Summensignal gebildet, die häufig zitierte Konzentrationsangabe ppm für VOC ist irreführend, weil anorganische Gase auch Signale ergeben und unterschiedliche molare Photoionisationsströme auftreten)

Besonders empfehlenswert ist der von ansysco vertriebene handgroße 5-Gas-Monitor MultiRae PGM-50, der neben dem PID noch eine katalytische Zelle (UEG) und Sensoren enthält.

Gemäß Anforderungen der TA Siedlungsabfall werden für die Methanemissionsmessungen auf Deponien auch handhabbare FID (Meßbereich 1-1000 ppm) angeboten. Üblicherweise sind es "kalte" 2-Gas-Meßgeräte zur Methanmessung (auch zur Rohrnetzüberprüfung geeignet), wie sie von Sewerin (PORTAFID-Geräte) angeboten werden. Eine kostengünstige und sinnvolle Kopplung von FID und PID stellt das von ansysco vertriebene FOXBORO-Gerät TVA-1000 dar.

Für die Messung von Gesamtkohlenwasserstoffkonzentrationen, z.B. bei Bodenaushubuntersuchungen an Tankstellen sind 2-Gas-Meßgeräte ungeeignet. Hier muß auf 3-Gas-Meßgeräte zurückgegriffen werden, wie sie von J.U.M. (Modell 3-200) angeboten werden. Wegen der erforderlichen Meßgastemperatur von 190 °C ist eine mobile Energieversorgung (>300 W) zwingend erforderlich.

Alle Gasmeßgeräte müssen ex-geschützt sein. Im Altlastenbereich gehört ein PID zur Standardausrüstung mobiler Analytik. Die Geräteanbieter liefern im allgemeinen umfangreiche Applikationsinformationen mit. Eine spezielle Gerätetechnik zur Messung gas- und dampfförmiger Schadstoffe ist das von Bruker Saxonia Analytik gefertigte Ionenmobilitätsspektrometer (IMS, RAID 1). Das ursprünglich zur Detektion von Kampfstoffen auf militärischen Altlasten gebaute handgehaltene Gerät ist zur empfindlichen und selektiven Detektion ausgewählter Kontaminanten (z.B. Tetra oder andere C1- und C2-HKW, die mit dem PID nicht detektiert werden können) gut geeignet.

Für die häufig zu untersuchenden MKW-Kontaminationen im Bodenbereich stehen in Anlehnung an die DIN 38 409 H 18 feldfähige betreibbare NDIR-Geräte zur Verfügung. Zur MKW-Extraktion werden entweder höhersiedende FCKW genutzt (mobiler Kohlenwasserstoff-Analysator OCMA-310 von Horiba) oder es wird konventionell 1,1,2-Trichlortrifluorethan eingesetzt (Wilks-CVH / TPH-Analysators, Vertrieb durch Fa. Wolters). Unter Verwendung einer Zirkonia-Zelle sind auch Hexanextraktionen möglich. Vor der Messung wird das Hexan verdampft. Die Ergebnisse sind bei höhersiedenden MKW mit den nach DIN 38 409 H 18 gewonnenen Ergebnissen vergleichbar.

Von der Fa. Petroflag wird ein simples Extraktionsverfahren mit nachfolgender Trübungsmessung zur MKW-Analytik empfohlen. Bei Vergleichsmessungen, insbesondere im Bereich höhersiedender MKW, gibt es jedoch erhebliche Streuungen.

Speziell für die Quecksilber-Analytik im ppm-Bereich stehen feldfähige Kaltdampfanalysengeräte zur Verfügung, bei denen die Resonanzabsorption der Hg-Atome bei Durchstrahlung einer Hg-UV-Lampe

gemessen wird. Die Probenvorbehandlung besteht in einer Reduktion der Hg-Ionen zu elementarem Quecksilber. Ein preisgünstiges und empfehlenswertes Gerät wird z.B. von der Fa. Mercury Instruments angeboten.

4.4 Komplexe Meßsysteme > 30 TDM

Hierbei handelt es sich im wesentlichen um komplexe Analysensysteme wie tragbare Gaschromatographen, konventionelle Labor GC-Systeme mit hohem Automatisierungsgrad, GC / MS-Kopplungen und energiedispersive Röntgenfluoreszenzgeräte (EDRFA), die in Meßwagen integriert sind oder im Einzelfall in kleineren Transportfahrzeugen mit entsprechender Energieversorgung betrieben werden. Die Benutzung solcher Systeme setzt gehobene analytische Kenntnisse voraus.

Bei transportablen Gaschromatographen ist zwischen nicht beheizbaren (z.B. MIT P 200, Vertrieb durch Rohde und Schwarz) und beheizbaren Systemen (z.B. HP Micro Gas Chromatograph) sowie anspruchsvollen Systemen (wie der GC 8610C von SRI Instruments oder der VOC Monitor airmoVOC HC-1010 oder airmoBTX HC-1000) zu unterscheiden. Im allgemeinen werden die Geräte zur Luftüberwachung auf VOC (BTEX und LHKW) eingesetzt. Nicht beheizbare Systeme sind nur für die Analyse gasförmiger Verbindungen verwendbar. Neben der Versorgung mit Reinstträgergasen ist der Energieverbrauch bei beheizbaren Systemen erheblich. Die Substanzidentifizierungen erfolgen über die Retentionszeit. Bei Untersuchungen von komplexen Schadstoffgemischen kann das zu erheblichen Problemen führen. Ein sehr kompakter kleiner GC mit PID, geeignet zum on-site Monitoring von VOC, wird von Perkin Elmer vertrieben.

GC / MS-Kopplungen (z.B. EM 640 von Bruker Daltonik) ermöglichen über die Fragmentanalyse die Identifizierung unbekannter Substanzen. Das Membrangerät von Bruker Daltonik gestattet den Einsatz von gereinigter Luft als Trägergas. Es ist mechanisch so robust, daß es selbst auf UNIMOG-Fahrzeugen im Gelände betrieben werden kann. Infolge seiner breitbandigen Konzeption kann der Stoffbereich von VOC bis zu PAK abgedeckt werden.

Von Chrompack wird seit 1998 ein tragbares (16 kg, Servicemodul 20 kg) Massenspektrometer (HAPSITE von Inficon) vertrieben. Es handelt sich um ein batteriebetriebenes Turboggerät mit Stickstoff als Trägergas und ist speziell auf die VOC-Analytik ausgelegt. Beschränkt man sich auf die Screening-Analytik leichtflüchtiger Stoffe, dann ist dieses Gerät das Gerät der Wahl. Will man umfangreicher organische Vor-Ort-Analytik betreiben, dann ist das EM 640 zu empfehlen.

Neben der Anwendung der Gaschromatographie werden EDRFA-Geräte zur schnellen Elementanalytik benutzt. Es stehen sowohl tragbare Geräte mit Isotopenquellenanregung (z.B. TN spectrace 9000, Vertrieb durch NORAN, Si(Li) Probe und X-MET von Metorex) als auch transportierbare Geräte mit Röhrenanregung (z.B. QuanX von TN spectrace, Vertrieb durch NORAN oder SPECTRO XEPOS) zur Verfügung. Als Detektoren finden vor allem mit Flüssigstickstoff gekühlte und peltiergekühlte Si(Li)-Detektoren Verwendung. Röhrengeräte erreichen unter Feldbedingungen Nachweisgrenzen um die 10 mg/kg. Für die quantitative Analytik ist eine Feinmahlung der Proben erforderlich. Falls ein unmittelbares Screening nicht erforderlich ist, sind Röhrengeräte vorzuziehen. Allerdings ist eine Meßwagenausrüstung erforderlich.

Radionuklidquellengeräte sind leicht an den unmittelbaren Meßort zu transportieren. Da aber keine Probenvorbehandlung möglich ist, sind nur eingeschränkt quantitative Analysen möglich. Das QuanX kann zusätzlich mit einer Einrichtung zur Messung eingedunsteter Wasserproben versehen werden (Messungen im sub-ppm-Bereich). Empfehlenswert ist deshalb der Einsatz des QuanX.

Der Einsatz von High Tech Meßtechnik in der Vor-Ort-Analytik ist nur dann sinnvoll, wenn genügend qualifiziertes Personal für die Methodenentwicklung und -pflege vorhanden und eine ausreichende Auftragslage für Vor-Ort-Analytik gegeben ist. Eine allgemein verbindliche Angabe über die Kosten ist nicht möglich, weil die Kosten für die Einzelmessung in erheblichem Maße vom Probenumfang abhängen.

4.5 Anforderungen an peripheres Zubehör

In wenigen Fällen ist eine Messung ohne Probenvorbehandlung möglich (z.B. PID-Summensignal). Sieht man von der eigentlichen Sondier- bzw. Probennahmetechnik ab, ist für die meisten Analysenverfahren eine mehr oder weniger aufwendige Vorbehandlung besonders von Bodenproben erforderlich. Diese muß entweder sehr schnell durchführbar oder bei verlängerter Aufarbeitungszeit durch parallele Probenbearbeitung zeitsparend sein. Die Zeitdifferenz zwischen Probenvorbehandlung und Messung sollte im Feldeinsatz 1 Stunde nicht überschreiten. Die Anzahl durchgeführter Messungen sollte bei mindestens 10 pro Einsatztag liegen.

Der Umfang an peripherem Zubehör ist funktionell abhängig von Art und Umfang der analytischen Aufgabenstellung und den verfügbaren Transportmitteln.

Im allgemeinen kann nicht auf eine in sich geschlossene Ausrüstungskonzeption zurückgegriffen werden. Ausnahmen sind Sets zur Bodengasanalyse mittels Gasprüfröhrchen und handgehaltene Gasmonitore sowie Sets zur colorimetrischen oder photometrischen Ionenanalytik im Wasser. Darüber hinaus fehlen standardisierte, genormte und akzeptierte Vorschriften und Ausrüstungen für die schnelle Probenvorbehandlung insbesondere zur Bearbeitung von Bodenproben altlastverdächtiger Flächen.

Die meisten Geräteanbieter offerieren Geräte, aber keine anwenderfreundlichen Problemlösungen. Insofern ist für die Ausrüstungsberatung und methodische Betreuung chemisch-analytisch geschultes Personal zwingend erforderlich.

Wesentliche Ausrüstungselemente sind:

- Energieversorgungseinheit (Notstromaggregat möglichst als Leiseläufer mit mindest 30% Leistungsreserven, Spannungswandler, Kabeltrommeln, Verteilersteckdosen, bei einem mit Diesel etc. betriebenen Notstromaggregat muß darauf geachtet werden, daß dies nicht als Kontaminationsquelle wirkt)
- Medienversorgung (Waschwasser, destilliertes Wasser, Abwasserbehälter, Kleinkompressor zur Druckluftversorgung, eventuell Druckgasflaschen)
- Probennahmetechnik für Bodengas, Wasser und Feststoffproben
- Wägetechnik (transportable Kleinwaage, z.B. Fa. Kern)
- Kühltechnik (Taschen, Kühlschränke, Kleingefriertruhen)

- Mischtechnik (Homogenisierung von Feststoffproben)
- Trocknungs-, Mahl- und Aufschlußtechnik (z.B. kleine Mikrowellenöfen und Schwingmühlen)
- Extraktions- und Schnelleluattechnik (schnelllaufende Rührwerke, Ultraschallbäder)
- Separationstechnik (Filtration und Zentrifugation)
- Volumenmeß- und Dosiertechnik (Pipetten, Dispenser)
- Manipulationszubehör (Schalen, Becher, Stative, Werkzeugkoffer)
- Transportzubehör (Gerätetransportkisten, möglichst stapelbar, Lösemittel-, Chemikalien- und Abfalltransportbehälter)

Die Anforderungen an die häufig für Laborarbeit konzipierten Gerätschaften leiten sich aus der Feldtauglichkeit, der selbsterklärenden und einfachen Bedienbarkeit, der Robustheit gegen mechanische und klimatische Belastungen und einen minimierten Energiebedarf ab. Im allgemeinen ist das laboräquivalente Zubehör ohne Probleme transportfähig.

Umfangreiche Angebote sind in den Lieferkatalogen der Laborgerätehersteller und Laborgerätehandelsfirmen enthalten. Informationen über neuere Geräteentwicklungen sind in den Labor-Jahrbüchern des GIT-Verlages gegeben.

4.6 Anforderungen an Transportmittel

Die Anforderungen an Transportmittel resultieren aus der Anwendungszielstellung, dem Umfang geplanter Arbeiten und der geplanten Intensität des Einsatzes von Vor-Ort-Analytik-Meßtechnik. Hiervon hängt auch die Größe des auszuwählenden Fahrzeuges ab:

- PKW-Geländewagen bei ausschließlicher Anwendung handgehaltener Meßtechnik für einfache Kontrollaufgaben direkt im Gelände
- Transporter mit oder ohne Anhänger für technisches Zubehör (Notstrom, Hand-Rammkernsets) für gehobenere Schnellanalytik mit tragbaren Geräten und einfacher Probenvorbehandlung direkt im Gelände
- Meßfahrzeug (LKW in Langversion oder besser Containeraufbau) mit Laboreinbauten (u.a. Abzugshaube, Kühlschrank) und modularer Strukturierung (wechselbare Anordnung je nach Aufgabenstellung) für den Betrieb transportierbarer High Tech Analysengeräte, Ausrüstung mit Klimaanlage, Markise und Vorzelt (Trennung Probenmanipulation-Messung). Durchführung komplexer Untersuchungen möglich, Einsatz auf befestigtem Gelände, Probenbereitstellung durch externe Bohrfirma

Der Einsatz von LKW und PKW-Geländewagen bei mehrtägigen Feldeinsätzen ist unabhängig vom Heimatstandort. Eine Sicherung des Meßfahrzeuges z.B. bei Straßenmeistereien ist möglich.

- Es gelten folgende allgemeine Anforderungen:
- Ausrüstung mit Allradantrieb und nach Möglichkeit Ausrüstung mit Differentialsperren
- Trennung von Meßtechnik, Probenvorbehandlung, Probennahmetechnik, Energieversorgung
- nach Möglichkeit Anhängerausrüstung für die Mitnahme von Notstromausrüstung und einfacher Probennahmetechnik
- Hecktüren bei PKW und Transporter nach oben klappbar (Regenschutz)

- keine Unterbringung von Bohrtechnik im Meßfahrzeug (Kontaminationsgefahr)
- Aufbau eines separaten Bohrfahrzeugs (z.B. UNIMOG) bei der gleichzeitigen Durchführung von Probennahme und Vor-Ort-Analytik
- großzügigere Auswahl und Ausrüstung des Fahrzeugs als für die geplante Aufgabe notwendig
- Ausrüstung von Meßfahrzeugen durch erfahrene Ausrüsterfirmen (z.B. Breitfuss Meßtechnik GmbH, Danzigerstr. 20, 27243 Harpstedt)

5. Qualitätssicherungsmaßnahmen

Die Vor-Ort-Analytik gehört zum geregelten Bereich der Umweltanalytik. Generell ist damit ein Qualitätsmanagement-System nach DIN EN 45 001 für die ausführende Einrichtung erforderlich. Vom Prinzip her gelten die gleichen Regeln, wie sie für die Probennahme oder die Laboranalytik festgelegt sind (s.a. AQS-Merkblätter für die Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung der LAWA).

Die Anwendung analytischer Methoden unter Vor-Ort-Bedingungen ist nur dann gerichtsfest, wenn sie entsprechend den vorgegebenen DIN-Normen durchgeführt werden. Davon abweichende Verfahren sind als "Hausmethoden" zulässig, wenn diese durch die zuständigen Prüfstellen validiert sind, eine Zertifizierung vorliegt und eine Akkreditierung als Prüfstelle erfolgt ist. (Beratung: Deutsche Akkreditierungsstelle Chemie GmbH, Stresemannallee 15, 60596 Frankfurt; s.a. Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung - System zur Qualitätssicherung und -kontrolle von laboranalytischen Untersuchungen im Bereich Altlastenerkundung und -sanierung). Eine Validierung ist überflüssig, wenn die Verfahren nur zur Vorerkundung und Festlegung von Probenahmerastern oder aus Gründen des Arbeitsschutzes verwendet werden, die Analytik aber nach gerichtsfesten Verfahren vorgenommen wird.

Umfangreiche Hinweise zur Organisation und Gestaltung der über die Qualitätssicherung hinausgehenden Maßnahmen der Guten Laborpraxis (GLP) sind in CHRIST et al. (1992) beschrieben. Ausführliche Informationen zu Definitionen, Verfahrensschritten und Gewährleistung von AQS-Maßnahmen sind bei FUNK et al. (1992) zu entnehmen.

Grundsätzliche Voraussetzung für die Qualitätssicherung ist die Führung eines Qualitätssicherungshandbuches. Loseblattsammlungen sind zulässig, um problemlos Ergänzungen oder Austausch von Blättern vornehmen zu können. Die ausgetauschten Blätter sind drei Jahre aufzubewahren. Das Ordnungssystem ist so einzurichten, daß eine unbefugte Entnahme von Blättern verhindert wird. Zuordnung und Einführungsdatum jeden Blattes ist zu dokumentieren. Als Mindestumfang gelten die Anlage eines Inhaltsverzeichnisses und die Paginierung (kontinuierliche Numerierung) der Seiten und Kapitel.

Alle Prüfmethode müssen vollständig dokumentiert sein. Dazu gehören Angaben zum Anwendungsbereich, zur Qualitätskontrolle, zur Kalibrierung und zur Validierung. Prüfmittel sind regelmäßig zu überwachen, zu kalibrieren und instandzuhalten. Die Überwachung ist zu planen und zu dokumentieren. Die Meßunsicherheit muß bekannt sein und angegeben werden. Die Arbeitsschritte der Prüfverfahren sind in Regelarbeitsanweisungen zu beschreiben.

Dazu gehören:

- die Bezeichnung der Analysenmethode
- der Anwendungsbereich und die Anwendungsgrenzen
- die Gerätebeschreibung
- das Aufzeigen von Störungen und Fehlerquellen
- die Probenvorbehandlung

- benötigte Chemikalien, Referenzmaterialien und Kalibrierungsmaßnahmen
- Durchführung von Messungen und Qualitätssicherungsmaßnahmen (z.B. das Führen von Kontrollkarten)

Elemente der analytischen Qualitätssicherung sind die Methodenvorbereitung, die interne Qualitätssicherung, die externe Qualitätssicherung (Ringversuche), die kontrollierte Auswertung und Dokumentation unter Verwendung von statistischen Methoden. Zur internen Qualitätssicherung gehören insbesondere eine problemorientierte Kalibrierstrategie, die Plausibilitätskontrolle und das Führen von Kontrollkarten bzw. begrifflich besser Qualitätsregelkarten.

Prinzipiell kommen die Mittelwertkontrollkarte, die Blindwertkontrollkarte, die Wiederfindungsratenkontrollkarte und die Spannweitenkontrollkarte in Frage. Diese sind sinngemäß auf die Feldanalytik zu übertragen, da die Anwendung von Gerätetechnik und Verfahrensvorschrift aperiodisch erfolgt und die Probenvorbehandlung (Schnelleluat und -extrakte von Feststoffproben unterschiedlicher Strukturierung) unter Feldbedingungen bislang nicht in Normen geregelt ist.

Wesentlich sind die Standardregelkarte zur Überprüfung der Kalibrierung und Kalibrierbedingungen und die Wiederfindungsraten (WFR)-Regelkarte. Aus den Wiederfindungsraten (WFR) aufgestockter realer Proben können Matrixstörungen und Störungen der Präzision erkannt werden. Der WFR-Wert gilt nur für die spezielle Matrix. Zur Generierung entsprechender Kontrollkarten und zur statistischen Bewertung von Analyseverfahren bzw. durchgeführten Messungen empfiehlt es sich, auf geeignete Software zurückzugreifen (z.B. SQS 3.0 von Perkin Elmer).

Ausführliche Informationen über die Inhalte und Strukturierung dieser Regelkarten, allerdings nur bezogen auf die Routineanalytik in einem wasseranalytischen Labor, sind in LÄNDERARBEITSGEMEINSCHAFT WASSER (LAWA, 1991) zu finden.

Das Prinzip der Regelkarten besteht in der optischen Darstellung der analytischen Qualität unter Vorgabe der analytischen Zielgröße (analytischer Sollwert) und Entscheidungsgrenzen (Warnbereich = $2s$ = 95%, Kontrollbereich = $3s$ = 99% Wahrscheinlichkeit). In einer Vorperiode als Minimalkonzept zur Vorbereitung der Qualitätsregelkarte für die Routineanalyse werden die entsprechenden Kenndaten gewonnen. Im Regelfall sind ein Zeitraum von 20 aufeinanderfolgenden Arbeitstagen oder 20 Analysenserien vorzusehen, bei denen jeweils Doppelbestimmungen für im Minimum folgende Kontrollproben durchzuführen sind:

- Blindproben
- Standardproben (fest, flüssig, gasförmig) je einmal im unteren und oberen Konzentrationsbereich des vorgegebenen Arbeitsbereiches
- reale Proben typischer Konzentration und Matrix
- aufgestockte reale Proben

Anwendungsvoraussetzung ist die Normalverteilung der Werte. Eine Verringerung der Anzahl der Meßserien < 10 erfordert die externe Vorgabe von Eingriffsgrenzen. Die unterschiedliche Qualität von Feldmeßtechnik, Eingriffsmöglichkeiten in die Geräteeichung, angewendeten Analyseverfahren, bestimmbaren Meßgrößen und wählbaren Parametern läßt eine allgemein verbindliche Übertragungsstrategie der für die Laboranalytik entwickelten Maßnahmen nicht zu. Die

nachfolgenden Ausführung beziehen sich deshalb auf ein Minimalprogramm für die Einhaltung der Empfehlungen zur Analytischen Qualitätssicherung.

Im allgemeinen gelten folgende **Empfehlungen**:

- Vorgabe des Entscheidungsbereiches der stofflichen Konzentration oder des Meßsignals (Messung im Bereich des Hintergrundwertes oder des Prüfwertes bzw. Maßnahmewertes)
- Eichung des Meßgerätes unmittelbar vor dem Feldeinsatz mit bekannten Standards der zu bestimmenden Analyten oder Parameter
- Eichung im linearen Bereich des Meßsystems
- Durchführung einer 3-Punkt-Eichung im unteren, mittleren und oberen Arbeitsbereich mit jeweils 3 Parallelmessungen
- Kontrolle der Matrixeffekte mittels Standardadditionsverfahren (je 3-fach im unteren und oberen Arbeitsbereich)
- eigene Standards müssen unmittelbar vor dem Feldeinsatz hergestellt werden, für käufliche Standards, Chemikalien in gelöster Form, Prüfsets (z.B. Röhrchen, Teststäbchen, Reaktionsküvetten, Immunoassays) gelten die Haltbarkeitsfristen
- die Verwendung von Standards und Sets unterschiedlichen Herstellungs- und / oder unterschiedlicher Haltbarkeitsfristen ist zu dokumentieren und die Übereinstimmung des analytischen Ergebnisses zu prüfen

Es sollten drei Qualitäten von Mittelwertkontrollkarten geführt werden:

- Standardkontrollkarte zur Prüfung der Funktionalität des Meßgerätes (Auswahl eines Parameters, für den langzeitstabile Standards existieren und der typisch für das Meßprinzip ist; z.B. iso-Buten für die PID-Eichung, Zn für die Reaktionsküvettenphotometrie, IAEA-Standard für die EDRFA)
- Standardkontrollkarte für jeden zu bestimmenden Parameter
- Aufstockungskontrollkarte für den spezifischen Feldeinsatz (in diese Kontrollkarte ist die standortspezifische Probenbeschaffenheit aufzunehmen, die Kontrollkarte hat nur eine temporäre Funktion für den konkreten Anwendungsfall)

Die Bandbreite des Vor-Ort-Einsatzes analytischer Methoden reicht von der einfachen Erfassung physikalischer und stofflicher Parameter bis zur laboräquivalenten Meßtechnik (RFA, GC / MS) zur Bestimmung komplexer Stoffgemische. Wegen der unterschiedlichen Wertigkeit von Gerätetechniken und Analysenverfahren der Vor-Ort-Analytik ist gegenwärtig eine Vereinheitlichung von Maßnahmen der analytischen Qualitätssicherung nicht möglich.

In vielen Fällen ist die Methode im Gerät integriert und von den Geräteanbietern werden (z.B. für Prüfröhrchen oder Reaktionsküvetten) komplette Applikationsvorschriften mit Angabe von Störreaktionen und Vertrauensbereichen zur Verfügung gestellt sowie herstellereigene Manipulationssets und Reagenzien (z.B. Reaktionsküvettentests) vorgeschrieben. Die Meßergebnisse werden manuell notiert, über Datalogger temporär gespeichert oder AQS-gerecht im Geräterechner einschließlich der Meßparameter eindeutig festgehalten. Methodenentwicklung und Nutzung komplexer Analysetechniken erfordern im Regelfall entsprechend fachkundiges Personal. Dies gilt zumindest für die Bereitstellung der Verfahrensvorschriften. Im allgemeinen sollte der

Anwender mobiler Vor-Ort-Analytik kommerziell angebotene Geräte und vorgegebene Methoden ohne eigene Methodenentwicklung (z.B. Prüfröhrchen, Teststäbchen, Reaktionsküvetten) benutzen.

Die Probennahme- und Probenvorbehandlungskonzeption für den speziellen Feldeinsatz muß feststehen und erprobt sein. Ziel aller AQS-Maßnahmen ist die Verbesserung der Präzision und Richtigkeit des analytischen Verfahrens. Deshalb müssen auch bei der Probennahme und Probenvorbehandlung Qualitätssicherungsmaßnahmen durchgeführt werden. Grundsätzlich sollten nur Proben analysiert werden, deren Ursprung bekannt und dokumentiert ist (s.a. SÄCHSISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT UND GEOLOGIE, 1998: Probennahme bei der Technischen Erkundung von Altlasten. Materialien zur Altlastenbehandlung in Sachsen, Teil 3/1998).

Es muß nachprüfbar sein:

- wo, wie und wann die Proben gewonnen wurden
- welche Probennahmebedingungen herrschten (meteorologische Daten)
- wer die Proben genommen hat
- wo und wie sie gelagert wurden
- welcher Zeitraum zwischen Probenentnahme und Analyse verstrichen ist
- welche Probenvorbehandlungen (u.a. Mischen, Trocknen, Sieben, Mahlen) durchgeführt wurden

Obwohl protokollpflichtig, ist die Probennahme und die Qualität der Probenvorbehandlung nicht kontrollfähig. Insofern besteht ein Mißverhältnis zwischen analytischer Qualitätssicherung und dem Gesamtprozeß der Erkundung. Für die Probennahmeprotokollierung sind die Protokollvorschläge Anlage 3 bzw. Anlage 7a, b, c (Boden), Anlage 14 (Grundwasser) und Anlage 17 (Bodenluft) des o.g. Materialienbandes (SÄCHSISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT UND GEOLOGIE, 1998: Probennahme bei der Technischen Erkundung von Altlasten. Materialien zur Altlastenbehandlung in Sachsen, Teil 3/1998) sinngemäß anzuwenden und die genannten Gefäßtypen zu verwenden.

Minimalforderung der analytischen Qualitätssicherung für die Vor-Ort-Analytik sind das Führen eines Gerätebuches für jedes Gerät und eines Einsatzbuches. An die Führung des Buches (gebunden in Form eines DIN A4-Laborjournals) sind folgende Anforderungen zu stellen:

- vor Benutzung des Buches: Anlegen einer durchgehenden Seitennumerierung, Angabe des Gerätes, des Einrichtungsdatums und der Seitenzahl auf dem Buchetikett, Angabe der Firma und des Geräteverantwortlichen
- alle Eintragungen sind handschriftlich zu führen
- jede Eintragung ist mit Ort, Datum und Namen des Eintragenden zu versehen
- Verweise auf Gerätebeschreibungen, Arbeitsanweisungen und externe Protokolle (Eich- und Reparaturberichte) sind erforderlich (Standortangabe und Zugriffsberechtigung)

Im **Gerätebuch** sind aufzuführen:

- Durchführung von Wartungsarbeiten und Reparaturen (intern und extern)
- aufgetretene Störungen
- Benutzung (wer, wann, wo)
- durchgeführte Eichungen (wann, wer, wo), Verweis auf die Eichvorschrift

- Art der Eichung (Einpunkt- oder Mehrpunktkalibrierung), Verweis auf Arbeitsvorschrift zur Geräteeichung, Eichung im angestrebten Arbeitsbereich
- Angaben zum verwendeten Standardmaterial (eigene Standards oder Referenzmaterial)
- Herstellungsdatum des Standards und Zusammensetzung

Im **Einsatzbuch** sind aufzuführen:

- Datum, Standortbezeichnung, datenbankgerechte Code-Nr., Einsatzverantwortlicher
- Auftraggeber, Problemstellung, Zielsetzung, Standortbeschreibung und Besonderheiten
- Parameterauswahl, Schwellwertvorgaben und Toleranzgrenzen, Festlegen von Leitparameter
- Lösungsweg, Auswahl des Meßverfahrens und eingesetzte Meßtechnik
- Meßeinsätze am Standort (wann, wo)
- Lageplan, primäres Rasternetz, Rasterkoordinaten, Messung der Hoch-Rechts-Werte (wer, wie)
- Probennahmeplan, Probencodierung, Angabe zur Probennahme, meteorologische Bedingungen
- (Probennahme selbst oder durch Fremdfirma, verwendete Technik, aufgetretene Probleme)
- Angaben zur Ablage der Probennahmeprotokolle
- Verweis auf Kontrollkarten, durchgeführte Eichkontrollen am Einsatzort
- Angaben zum Standard (Referenzmaterial, hauseigene Standards, Direktmessung oder Standardaddition)
- Angaben zur Probennahmezeit, Probenlagerung und Zeitdifferenz zwischen Probennahme und Analyseergebnis
- Angaben zu Drifterscheinungen und Nacheichungen
- Angaben zu Störungen an Meßtechnik und Versuchsablauf

Kontrollmessungen sollten zu Beginn und im dritten Zeitdrittel des jeweiligen Meßkampagnetages sowie nach Überschreitung des oberen Meßbereiches erfolgen. Dabei genügt eine einfache Messung im Konzentrationsbereich der Entscheidungsfindung. Die Kontrollmessungen sollten prinzipiell an aufgestockten Proben erfolgen und alle Arbeitsschritte der Probenvorbehandlung umfassen. Als zusätzliche Dokumentationshilfsmittel sind Sofortbildkamera oder Digitalkamera und Diktaphon zu empfehlen.

6. Bewertung von Meßergebnissen

6.1. Probleme der Bewertung

Für die Bewertung analytischer Ergebnisse aus Feldmessungen gelten die gleichen mathematischen Regeln und Normen wie in der Laboranalytik. Die Begriffe Nachweisgrenze, Erfassungsgrenze, Bestimmungsgrenze sind in der DIN-Norm 32 645 festgelegt. Statistische Kenndaten werden nach DIN 38 402-51 ermittelt. Die Validierung einer Methode erfolgt nach den Richtlinien zur Interpretation der DIN EN 45 001. Eine umfassende Darstellung der Anwendung statistischer Methoden mit vielen praxisrelevanten Rechenbeispielen findet sich u.a. bei DOERFFEL, K. (1990); OTTO, M. (1997) sowie EINAX, J. W. et al. (1997).

Die **Probleme der statistischen Bewertung der Vor-Ort-Analytik** bestehen:

- im Zeit- und Kostendruck bei der Durchführung der Messung
- in der unmittelbaren Verknüpfung von Probennahme, vereinfachter Probenvorbereitung und Analytik
- in der eingeschränkten Repräsentativität der Probe bezogen auf die Gesamtheit (Heterogenität der Feststoffmatrix, Heterogenität der Kontaminanzzusammensetzung und -verteilung, s.a. EINAX et al., 1997)
- in der Messung stoffunspezifischer Größen (z.B. PID-Signal) unterschiedlicher Responsefaktoren für die Einzelsubstanzen im Gemisch
- in der Veränderungen der Analytzusammensetzung während des Meßvorganges
- in der probennahmefreien Messung ohne definierten Massenbezug
- in dem fehlenden definierten Massenbezug bei einer probennahmefreien Messung

Die Vor-Ort-Analytik muß pro Arbeitstag die Analyse von mehr als 20 Feststoffproben an ausgewählten Parametern ermöglichen. Damit sind Mehrfachbestimmungen und Wiederholungsmessungen ausgeschlossen oder nur auf wenige ausgewählte Proben beschränkt. Das führt dazu, daß pro Probe oder Rastermeßpunkt eine für statistische Betrachtungen unzureichende Menge von Parallelmessungen durchgeführt wird, die Streuung der Probenzusammensetzung über den Werten der Verfahrensstandardabweichung des Analysenverfahrens liegt oder keine probenrelevanten Standards zur Verfügung stehen.

6.2. Vorgehensweise beim Kalibrieren

Für die Leerwertbestimmung sind unbelastete Bodenproben im Einzugsbereich des Untersuchungsstandortes zu verwenden und alle Schritte der Probenvorbereitung durchzuführen.

Die Bestimmung der Kalibrierfunktion (Anstieg der Eichgeraden) soll gleichfalls über Aufstockverfahren an der Leerwertprobe mittels Zugabe definierter Standards durchgeführt werden (Standardadditionsverfahren). Dabei sind mindestens 4 Eichpunkte im linearen Bereich des Verfahrens zu erzeugen. Die zugesetzten Standards sollen das Volumen der Probe nur unwesentlich

verändern, aber mindestens eine Verdopplung der Konzentration ermöglichen. Die Zugabe sollte in volumengleichen Schritten vorgenommen werden. Die aufgestockten Proben müssen dem kompletten Analysenverfahren unterzogen werden.

Aufstockmaßnahmen sind abhängig vom Kompartiment (z.B. Boden, Gas, Wasser), den zu bestimmenden Analysenparametern und der benutzten Meßtechnik. Unproblematisch ist das Aufstocken von Anionen oder Kationen in wässrigen Proben. Für die beiden Kompartimente Bodenluft und Boden, sowie für schlecht wasserlösliche und insbesondere für flüchtige organische Kohlenwasserstoffe (VOC) ergeben sich eine Reihe von Schwierigkeiten. Der Bindungszustand des aufgestockten Anteils entspricht nicht dem Bindungszustand des Kontaminanten in der Bodenmatrix, weshalb sich Abweichungen bei der Wiederfindung ergeben.

Wegen Homogenisierungsproblemen aufgestockter Bodenproben ist die Elementanalytik mittels EDRFA besser über einen Satz zertifizierter Standards unterschiedlicher Matrix zu eichen. Für den Einsatz handgehaltener Sensorik ist die Verwendung von kalibrierten Eichgasen ausreichend, da es einerseits keine einheitlichen Anforderungen zur Entnahme von Bodenluftproben gibt und andererseits aus den Untersuchungen der Bodenluft keine absoluten Konzentrationen flüchtiger organischer Schadstoffe ableitbar sind. Des weiteren gestatten globale Sensoren keine stoffspezifischen Aussagen (s.a. VDI-Richtlinie 3865, Blatt 2 "Messung organischer Bodenverunreinigungen, Techniken für die Entnahme von Bodenluftproben").

Bei Einzelstoffbestimmungen in Gaspegeln unter Verwendung gaschromatographischer Methoden sind Aufstockungsmöglichkeiten nach der Gassackmethode oder besser unter Verwendung von Gasmäusen möglich. Die Methode ist nicht bei Bodenluftuntersuchungen zur Eingrenzung von Schadstoffeinträgen und -verteilungen in die gesättigte und ungesättigte Zone anwendbar. Die vielfach eingesetzten einphasigen kleinräumigen Entnahmesysteme (z.B. Dräger-Stützsonde) erlauben nur die Entnahme weniger ml ungestörter Bodenluft. Hier ist eine separate Eichung unter Einsatz käuflicher Standards sinnvoll. Dies gilt auch unter Feldbedingungen bei Verwendung einfacher Headspacetechniken, wobei der Einsatz deuterierter Verbindungen (z.B. D6-Benzen) zur gleichzeitigen Bestimmung der Reproduzierbarkeit der Wiederfindung sinnvoll ist.

Umfangreiche Informationen über Vorgehensstrategien, Techniken und Fehlerquellen bei der Bodenluftprobennahme sind in VOIGT, H.-J. & TH. WIPPERMANN (1998) bzw. LANDESANSTALT FÜR UMWELTSCHUTZ BADEN-WÜRTTEMBERG (1993) dargestellt.

Die Aufstockung wassergängiger organischer Verbindungen (HKW und BTEX) ist durch Verwendung hergestellter wässriger Lösungen möglich.

Die Standards müssen unmittelbar vor dem Feldeinsatz (Standzeit im Kühlschrank < 6 Tage) hergestellt werden und in 1-10 ml Septengefäße ohne verbleibenden Gasraum abgefüllt werden. Die Aufstockmenge des Septengefäßes ist komplett einzusetzen. Wegen der Verdunstungsverluste dürfen keine Gefäße mit freiem Gasraum verwendet werden. Die anzuwendenden Probenvorbehandlungs- und Analysenverfahren (Headspaceaufbereitung, Festphasenextraktion, Lösemittelextraktion, Purge & Trap-Techniken in Kombination mit GC oder GC / MS) erfordern chemisch-analytische Kenntnisse. Sind diese nicht vorhanden, sollte auf den Einsatz solcher Verfahren verzichtet werden.

Das Aufstocken von Bodenproben mit mittel- und schwerflüchtigen organischen Verbindungen sollte durch direkte Injektion einer geeigneten Standardlösung in die Analysenmenge der Bodenprobe ohne nachfolgende Homogenisierung der Probe erfolgen. Durch Homogenisierungsmaßnahmen kommt es häufig zu unkontrollierten Verlusten des zugesetzten Materials. Der Bindungszustand des Kontaminanten an die Bodenmatrix ist sowieso nicht durch die Analytaufstockung erreichbar. Außerdem ist auch in der realen Probenmatrix die Kontaminantenverteilung heterogen.

6.3. Probleme der Probennahme

Für die statistische Bewertung von Analyseergebnissen gilt der generelle Grundsatz, daß ein einzelner Meßwert kein Analyseergebnis darstellt und eine Angabe von Vertrauensbereichen nur näherungsweise unter einschränkender Benutzung der Verfahrensstandardabweichung des Meßprozesses zulässig ist. Heterogenitäten der Bodenmatrix, der Kontaminationsverteilung und der Probennahme werden damit nicht erfaßt.

Die Anzahl n notwendiger Einzelproben / Meßwerte ist abhängig vom zu lösenden Problem. Für eine tolerierbare Unsicherheit L (Angabe in %) des Analyseergebnisses gilt:

$$n = \left(\frac{t \cdot s}{L} \right)^2 \cdot L \quad \text{- Unsicherheit [\%]}$$

n - Anzahl der Meßwerte

s - Schätzwert für die Standardabweichung des arithmetischen Mittelwertes aller Einzelwerte. Der Schätzwert ist vom Standpunkt einer gesicherten Statistik durch Voruntersuchungen an mindestens 20 Einzelproben mit absolut identischer Vorgehensweise zu bestimmen. Neben der zu bestimmenden Komponente und dem Meßverfahren bezieht dies auch die Entnahmetechnik und die Entnahmemengen ein.

t - Student-Faktor

Wegen der vielen möglichen Fehlerquellen bei Probennahme und Probenvorbehandlung und den bescheidenen Kontrollmöglichkeiten sollte standortbezogen eine Risikoanalyse für den Meßablauf vorgenommen werden. Diese Risikoanalyse bedarf der Mitwirkung eines analytisch ausgebildeten Chemikers.

Der Eichaufwand für nicht selektive Analysenverfahren ist nicht beherrschbar. Nach KAISER, H. (1972) ist die Zahl notwendiger Eichmessungen

$$N^2(z-1)^N$$

N - Zahl der Komponenten

z - Zahl der Eichpunkte

Bei N = 10 Komponenten, z = 3 und linearer Eichfunktion wären somit theoretisch 10⁵ Eichmessungen an 10⁴ Eichproben durchzuführen.

Selbst beim üblichen Ansatz von mindestens 4 Eichpunkten, verteilt über den Arbeitsbereich (Arbeitsbereichsmittle soll im Entscheidungsbereich der Meßaufgabe liegen), der gleichzeitigen und

unabhängig möglichen Bestimmung (keine Konzentrationsabhängigkeiten), einer linearen Eichfunktion, einer homogenen Probenmatrix und 7 unabhängigen Bestimmungen und mehreren Komponenten sind mindestens 28 Eichmessungen durchzuführen. Gibt es Abhängigkeiten von den Konzentrationen, und das muß eigentlich geprüft werden, oder ändert sich die Matrix, erhöht sich die Zahl erforderlicher Eichmessungen drastisch, wenn statistisch gesicherte Ergebnisse erzielt werden sollen.

Zusammenhänge von Homogenität und Analysengenauigkeit wurden von KURFÜRST, U. (1993) diskutiert. Statistische Meßgröße dafür ist der relative Probennahmefehler RSE (relative sampling error). Der RSE als Funktion der inneren Probenparameter, die als Homogenitätskonstante zusammengefaßt und durch analytische Verfahren bestimmbar sind, ergibt sich zu

$RSE = \frac{H}{\sqrt{m}}$ <p style="margin-left: 40px;">H - Homogenitätskonstante</p> <p style="margin-left: 40px;">m - Masse der Probe</p> <p style="margin-left: 40px;">RSE - Relativer Probennahmefehler</p>
--

Mit abnehmender Probenmasse steigt der Probennahmefehler an. Bei einem Gemisch verschiedener Komponenten und dem Auftreten von in Altlastenproben immer vorhandenen "Nugget-Effekten" können selbst bei gemahlenden Proben erhebliche Fehler > 100% auftreten.

$RSE = \frac{c_N}{c} \cdot \sqrt{\frac{a \cdot P_N}{n}} \cdot \frac{1}{\sqrt{m}} (100\%)$ <p style="margin-left: 40px;">A - Verhältnis der Dichten von Nugget- und Matrixmaterial</p> <p style="margin-left: 40px;">C - Gesamtkonzentration der Komponenten</p> <p style="margin-left: 40px;">C_N - Nugget-Gehalt</p> <p style="margin-left: 40px;">N - Anzahl der Meßwerte</p> <p style="margin-left: 40px;">P_N - Masseanteil Nugget</p> <p style="margin-left: 40px;">RSE - Relativer Probennahmefehler</p>
--

Die Problematik der Festlegung von Probennahmerastern wird ausführlich bei NOTHBAUM, N. et al. (1994) beschrieben.

Betrachtungen über optimale Art und Größe des Rasternetzes sowie die Möglichkeiten der Vorhersage der Trefferwahrscheinlichkeit P (größter unentdeckter Schadstoffherd) und die Ableitung der Trefferwahrscheinlichkeit unter Verwendung Thiessenscher Polygone (Annahme: Bedeckung der Fläche mit identischen Elementarzellen und Existenz kreisförmiger Schadstoffherde) sind bei BUNGE (1996) dargestellt. Die Zahl der danach erforderlichen Rasterpunkte für eine vollständige Beschreibung der Schadstoffverteilung übersteigt den üblichen Umfang an Probennahmepunkten um ein Vielfaches. Bei einer altlastverdächtigen Fläche von 500 m² und einem Schadstoffherd von 25 m² sind bei einem quadratischen Raster und 100% Treffsicherheit 31 Probennahmestellen erforderlich.

Für das orientierende Grobraster wird im Freistaat Sachsen ein Abstand von 20 m unter Einbezug auffälliger Stellen empfohlen. Bei den üblicherweise kleinräumigen Kontaminationen auf Industriestandorten muß dieser Abstand deutlich verkleinert werden.

Wegen der im allgemein hohen Schadstoffkontamination und zur schnellen Eingrenzung der Schadstoffherde unter Anwendung von Vor-Ort-Analysen und der Möglichkeit der schnellen Probengewinnung mit handgehaltener Rammkernsondierung kann das 20 m-Raster in vier 10 m Flächenelemente aufgeteilt werden. In jedem der vier Flächenelemente werden bei möglichst gleichem Abstand zum nächsten Sondierpunkt drei Sondierungen mit kleinkalibrigen Rammkernsonden eingebracht und das Probenmaterial in 0.5 m-Schritten als Mischprobe zur Analyse benutzt. Nach einer Sondiertiefe von 2 m ist mit handgehaltener Meßtechnik (IR, PID, IMS) auf flüchtige organische Verbindungen (BTEX, LHKW) zu prüfen. Die erreichbare Sondiertiefe ist von der Untergrundbeschaffenheit abhängig. Sie sollte höchstens 5 m betragen.

Der Einfluß der Probennahme auf den Fehler der Bestimmung als Schätzgröße ist nur durch Messung von Aliquotproben (>3) der entnommenen Probe und der Wiederholung der Probennahme (>3) am gleichen Probennahmeort zu ermitteln. Wenn die Aufgabenstellung darin besteht, über die Bestimmung von Schwellenwerten den Handlungsbedarf abzuschätzen (GW = Grenzwertüberwachung), so muß die Summe aus Meßwert und Fehler unter dem vorgegebenen Schwellenwert liegen. Prinzipiell ist jedes Analysenergebnis mit einer Unpräzision und einer Unrichtigkeit behaftet. Die Standardabweichung s ist das Maß für die Unpräzision des Meßergebnisses. Aus der Standardabweichung läßt sich der Streubereich berechnen. Eine Aussage kann nur aufgrund von Mehrfachanalysen getroffen werden. Der Streubereich S ist definiert als:

$S = \bar{x} \pm s \cdot t$	S	- Streubereich
	S	- Standardabweichung
	\bar{x}	- Mittelwert
	T	- Student-Faktor

Der Streubereich gibt an, in welchem Intervall ein bestimmter Anteil (z.B. $P = 95\%$) der gemessenen Einzelwerte liegt. Das gilt streng genommen nur für die gleiche Probenmatrix und die gleichen Analysenbedingungen. Wird als Streubereich $GW \pm 3s$ festgelegt, so läßt sich bei Einzelmessungen eine Grenzwertunterschreitung mit sehr geringer Irrtumswahrscheinlichkeit ($\alpha = 0.15\%$) erst dann hochsignifikant feststellen, wenn die Konzentration $GW-3s$ ist. Das bedeutet, daß im Entscheidungsbereich von Prüfwerten die Entscheidung bezüglich der Überschreitung der mittels Vor-Ort-Analytik bestimmten Werte aus Sicherheitsgründen um den Betrag von $3s$ unterhalb der festgelegten Werte liegen sollte.

Die Probennahme muß so erfolgen, das die Probe für das Untersuchungsobjekt repräsentativ ist. Einzelheiten über Art und Durchführung der Probennahme sind in SÄCHSISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT UND GEOLOGIE (1998) enthalten.

Es empfiehlt sich, pro entnommener Probe an einer Teilmenge eine Messung durchzuführen und die Probe zurückzustellen. An zwei ausgewählten Proben mit Gehalten im Entscheidungsbereich des Untersuchungsziels werden je drei Teilproben entnommen und je Teilprobe 2 Parallelmessungen durchgeführt.

Für den Arbeitsablauf von Feldmeßtechniken und die Vermeidung von Kontaminationen und Kontaminantenverlusten hat es sich als sinnvoll erwiesen, das gewonnene Probenmaterial nicht als Sammelprobe in ein Vorratsgefäß zu geben und die Probenaliquote dort zu entnehmen, sondern sofort in vorbereitete Gefäße für die einzelnen Untersuchungen zu verteilen. Grundsätzlich sind die Gefäße randvoll zu füllen, vorher und nach Befüllung zu wägen und bis zur Aufbereitung kühl zu lagern. Insbesondere bei flüchtigen Verbindungen sind Headspacegefäße oder Schnappdeckelgefäße mit Teflondichtungen zu verwenden.

Bestimmend für den Gesamtfehler ist der größte aller Einzelfehler (Addition der Quadrate der Standardabweichungen aller Einzelschritte des analytischen Prozesses). Damit bestimmt im Wesentlichen die Repräsentanz der Probennahme den Gesamtfehler des Analysenverfahrens. Die zufälligen Abweichungen verringern sich um den Faktor \sqrt{n} bei n-facher Messung.

6.4 Begriffe aus der analytischen Statistik

Im nachfolgenden sind einige für die Feldanalytik wichtige Begriffe, mathematische Beziehungen und Prüftabellen aufgeführt. Für eine umfassende Information muß auf die oben zitierte Literatur verwiesen werden.

<u>Analysenmethode:</u>	- Summe aus Probenvorbehandlung, Analysenprinzip und Auswertung
<u>Analysenprinzip:</u>	- Messung des Analyten
<u>Analysenverfahren:</u>	- Summe aus Probennahme, Analysenmethode und Interpretation
<u>Analyt:</u>	- zu bestimmende stoffliche Komponente
<u>Ausreißertests:</u>	- statistische Prüfverfahren zur Ermittlung abweichender Einzelwerte
<u>Bestimmungsgrenze X_{BG}:</u>	- kleinste Analytmenge, die mit festgelegter statistischer Sicherheit
(Schnellschätzung)	(relativer Vertrauensbereich) quantitative Aussagen gestattet

Leerwertmethode ($k > 1$):

$X_{BG} = k \cdot \Phi_{\alpha/2} \cdot s_L / b$	b	- Steigungsfaktor der Kalibriergeraden / Regressionskoeffizient
	k	- relative Ergebnisunsicherheit (1/k), für k = 3 gilt ein Prognoseintervall von 33,3%
	s_L	- Standardabweichung der Meßwerte der Leerprobe
	s_{x0}	- Verfahrensstandardabweichung
	X_{BG}	- Bestimmungsgrenze
	α	- Signifikanzniveau

$\Phi_{n,z}$ - Faktoren, s. Tabelle 1

Eichgeradenmethode ($k > 1$ in der Regel $k=3$):

$$X_{BG} = 1,2k \cdot \Phi_{n,z} \cdot s_{N0}$$

Einzelmessung:

$$\Phi_{n,z} = t_{f,z} \cdot \sqrt{1 + \frac{1}{n}}$$

n - Anzahl der Meßwerte
t - Student-Faktor

n	$\Phi_{n;0,05}$	$\Phi_{n;0,01}$
4	2,6	5,1
5	2,3	4,1
6	2,2	3,6
7	2,1	3,4
8	2,0	3,2
9	2,0	3,1
10	1,9	3,0

Tabelle 1: Faktoren Φ zur Schnellschätzung der Bestimmungsgrenzen nach DIN 32 645

d-Test:

mittlere Abweichung \bar{d} einer normalverteilten Meßserie $\bar{d} = 0,8 \cdot s$. Für eine 95%ige Wahrscheinlichkeit gilt $\bar{x} + 2s$ und $2s = 2,5d$. Alle Werte, die die $2,5d$ - Grenze überschreiten, werden als Ausreißer verworfen (MARR, I.L., 1988)

Entscheidungsregeln:

gilt für F- und t-Test:

	PG < Tab-Wert (90%)	= zufälliger Unterschied
Tab-Wert (90%)	< PG < Tab-Wert (95%)	= wahrscheinlicher Unterschied
Tab-Wert (95%)	< PG < Tab-Wert (99%)	= signifikanter Unterschied
Tab-Wert (99%)	< PG	= hochsignifikanter Unterschied

PG = Prüfgröße, die aus den Meßwerten (siehe F-Test und t-Test) berechnet und mit den Tabellenwerten des entsprechenden Vertrauensbereiches verglichen wird

Empfindlichkeit (sensitivity):

Maß für die Eignung eines Analysenverfahrens, zur Unterscheidung benachbarter Konzentrationen, bestimmbar aus der Steigung der Eichkurve

Erfassungsgrenze X_{EG} :

Kleinste Analytmenge, bei der mit einer Wahrscheinlichkeit von $1 - b$ ein Nachweis möglich ist. Für denselben Wert von a und b gilt: $X_{NG} = 2 X_{EG}$.

Fehler 1. Art:

α - Fehler; Meßsignal bei fehlendem Analyt, (falsch positives Ergebnis)

Fehler 2. Art:

β - Fehler; kein Meßsignal bei vorhandenem Analyt, (falsch negatives Ergebnis)

F-Test:

Prüfung der Ungleichheit zweier Varianzen zweier unabhängiger normalverteilter Datenreihen, als Prüfgröße PG gilt der Quotient der Varianzen, wobei die größere Varianz im Zähler steht (Werte > 1). Die berechneten Werte werden mit Tabellenwerten (F-Tabellen) verglichen und nach festgelegten Entscheidungsregeln beurteilt.

Genauigkeit (accuracy):

Summe aus Präzision und Richtigkeit

Grubbs - Ausreißertest:

Bestimmung von Ausreißern innerhalb einer Meßreihe

$PG = \frac{ x^* - \bar{x} }{s}$	PG - Prüfgröße
	rM - Grubbstabellenwert
	s - Standardabweichung
	x^* - Analysenwert mit größter Differenz zum Mittelwert
	\bar{x} - Mittelwert

Entscheidungskriterien für den Grubbs-Test (Vergleich der Prüfgröße mit den tabellierten rM-Werten):

PG < rM (90%) = zufälliger Unterschied

- rM (90%) < PG < rM (95%) = wahrscheinlicher Unterschied
- rM (95%) < PG < rM (99%) = signifikanter Unterschied
- rM (99%) < PG = hochsignifikanter Unterschied

Korrelationskoeffizient:

Maßzahl für die Qualität von Kalibriergeraden. Ein Wert von $r = 0$ bedeutet, daß keine lineare Funktion vorliegt. Bei einem Absolutbetrag von $r = 1$ bilden alle Meßwerte eine ideale Gerade. Für Werte von $r > 0.9$ gilt der lineare Zusammenhang als erfüllt.

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \cdot \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} \quad -1 \leq r \leq +1 \quad r \text{ - Korrelationskoeffizient}$$

- x_i - Sollkonzentration
- \bar{x} - Mittelwert der Sollkonzentrationen
- y_i - Meßwert der Kalibrierprobe
- \bar{y} - Mittelwert der Meßwerte der Kalibrierproben (Mittelwert aus den Wiederholungsmessungen)

kritischer Wert der Meßgröße:

Summe aus Leerwert, bzw. Koordinatenabschnitt der Kalibrierfunktion und Breite des einseitigen Prognoseintervalls

Leerwert:

Meßgröße ohne Analyt

Median:

bei Meßserien geringen Umfangs ($n < 10$) anstelle des arithmetischen Mittelwertes benutzter Zentralwert, der durch Auszählen der nach aufsteigender Meßwertgröße angeordneten Meßwerte erhalten wird, für ungerade n-Werte ist der Median gleich dem mittelsten Meßwert und bei geraden n-Werten dem arithmetischen Mittel der beiden mittleren Meßwerten

Meßprinzip:

der zur Messung benutzte physikalische Effekt

Meßverfahren:

praktische Umsetzung des Meßprinzips

Nachweisgrenze X_{NG} :

aus kritischem Wert der Meßgröße mit Hilfe der Kalibrierfunktion errechneter Gehalt bei vorgegebener Irrtumswahrscheinlichkeit

Normalverteilung:

Häufigkeitsverteilung zufallsverteilter Meßwerte nach Gauß

Aus der Integration der Funktion in den Grenzen der Standardabweichungen 1σ , 2σ , 3σ ergeben sich Teilflächen P mit unterschiedlicher Wahrscheinlichkeit (Signifikanzniveau) a ($a = 1 - P$) des Antreffens von Meßwerten außerhalb der Integrationsgrenzen ($\pm 1\sigma = 68,3\%$; $\pm 2\sigma = 95,5\%$; $\pm 3\sigma = 99,7\%$)

Wegen der statistisch unzureichenden Menge an Einzelmessungen werden die Schätzwerte s der Standardabweichung σ benutzt.

Präzision (precision):

Bezeichnung für zufällige Abweichungen

Präzision unter Wiederholbedingungen:

Ausmaß der Übereinstimmung der Wiederholung von Messungen (gleiche Probe, gleiche Methode, gleiche Instrumentierung, gleicher Operator, gleicher Ort, gleicher Tag)

Q-Test:

Ausreißertest nach Dean und Dixon (Anal. Chem. 23 (1951), 636), Dieser ist besonders bei einer kleineren ($n < 7$) Anzahl von Meßwerten geeignet, da in diesem Fall die Standardabweichung nicht hinreichend genau bestimmt werden kann.

$Q = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1}$	x_n - verdächtiger Wert
	Q - Faktoren, s. Tabelle 2

Die Einzelwerte werden der Größe nach von x_1 bis x_n geordnet. Die ermittelten Q-Werte werden mit den Tabellenwerten (gleicher Betrag von n) verglichen. Übersteigen die Q-Werte die Tabellenwerte für die gleiche Anzahl n an Bestimmungen, so ist bei der Vertrauensgrenze 90% ein Ausreißer wahrscheinlich, bei 95% statistisch gesichert und bei 99% signifikant gesichert.

	Vertrauensbereich	Vertrauensbereich	Vertrauensbereich
N	Q (90%)	Q (95%)	Q (99%)
3	0,89	0,94	0,99
4	0,68	0,77	0,89
5	0,56	0,64	0,76
6	0,48	0,56	0,70
7	0,43	0,51	0,64

Tabelle 2: Funktion der Anzahl der Messungen n und des Vertrauensbereiches

Regression:

Ermittlung des funktionellen Zusammenhangs zwischen Meßsignal und dazugehöriger Analytkonzentration. Im Regelfall werden lineare Regressionsrechnungen durchgeführt. Dabei wird eine Gerade gesucht, die sich optimal an alle Meßpunkte anpaßt. Die mathematische Lösung erfolgt mittels der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Dabei wird die Summe aller quadrierten Abstände zwischen Meßpunkt und Näherungsgerade minimiert. Im Ergebnis der Näherung entsteht eine optimierte Kalibriergerade.

$y = a + b \cdot x$	a	- Ordinatenschnittpunkt
	b	- Steigungsfaktor der Kalibriergeraden / Regressionskoeffizient
	x	- Meßwert
	y	- Signalgröße

Der Regressionskoeffizient b gibt die Steigung der Kalibriergeraden an und ist ein Maß für die Empfindlichkeit der Analysenmethode. Die Qualität der Eichgerade wird über den Korrelationskoeffizienten r bestimmt.

Reststandardabweichung s_y :

Maß für die Präzision einer Kalibrierfunktion und ein Maß der Streuung der Meßwerte um die Regressionsgerade. Für die lineare Regression gilt:

$s_y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - Y_i)^2}{n - 2}}$	n	- Anzahl der Meßwerte
	s_y	- Reststandardabweichung
	y_i	- Meßwert der Kalibrierprobe
	Y_i	- dazugehöriger Funktionswert

Für nichtlineare Kalibrierfunktionen gelten andere Beziehungen (siehe Literatur über Statistik).

Richtigkeit (trueness):

Bezeichnung für die systematische Abweichung vom wahren Wert

Robustheit (ruggedness):

Summe aus:

- Verfahrensstabilität (kein Einfluß geringer Verfahrensschwankungen auf das Meßergebnis)
- Wiederholbarkeit (laborinterner Vergleich von Meßergebnissen)
- Vergleichbarkeit (Verfahrensstabilität bei Wechsel von Anwender, Gerät und Labor)

Schätzwert von s:

Bestimmung der Standardabweichung s für eine geringe Anzahl (n < 7) von Meßwerten aus der Spannweite R (Differenz größter - kleinster Meßwert), s. Tabelle 3

N	3	4	5	6	7
K	0.59	0.49	0.43	0.39	0.37

Tabelle 3: Korrekturwerte k zur Berechnung von s aus R (s = R * k)

Streuungsmaße:

Spannweite R und Standardabweichung s. Die Spannweite R ist die Differenz zwischen größtem und kleinstem Meßwert einer Meßserie (R = x_{max} - x_{min}), anwendbar für n << 10.

Der Schätzwert der Standardabweichung s (für n < 10) einer Stichprobe ist definiert als:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (\bar{x} - x_i)^2}{n - 1}}$$

n - Anzahl der Meßwerte

s - Standardabweichung

x_i - einzelner Meßwert

\bar{x} - Mittelwert

Es gilt: 1s = 90% Vertrauensbereich (VB), 2s = 95% VB, 3s = 99% VB Vertrauensbereich VB (x^{*}):

$$VB(x^*) = \frac{s}{b} \cdot t \cdot \sqrt{\left[\frac{1}{N} + \frac{1}{n_j} + \frac{(y^* - \bar{y})^2}{b^2 \cdot \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \right]}$$

b - Steigungsfaktor der Kalibriergeraden /
Regressionskoeffizient

n_j - Anzahl der Parallelmessungen

N - Anzahl der Kalibrierproben

s_y	- Reststandardabweichung
t	- Student-Faktor
x_i	- Sollkonzentration
\bar{x}	- Mittelwert der Sollkonzentrationen
y_i	- Meßwert der Kalibrierprobe
\bar{y}	- Mittelwert der Meßwerte der Kalibrierproben (Mittelwert aus den Wiederholungsmessungen)

n	k_u (untere Kontrollgröße)	k_o (obere Kontrollgröße)
3	0,52	6,28
4	0,57	3,73
5	0,60	2,87
6	0,62	2,45
7	0,64	2,20

Tabelle 4: Faktoren für Vertrauensbereiche von Standardabweichungen (Signifikanzniveau $\alpha = 0,05$)

systematischer Fehler (systematic error):

mittels statistischer Methoden nicht bestimmbarer Abweichung zwischen Meßwert und wahrem Wert (durch Eigenschaften der Meßgeräte bedingter Fehler)

t-Test:

Sollwert-t-Test und Mittelwert-t-Test

Sollwert-t-Test:

Prüfung statistischer Unterschiede zwischen gefundenem Mittelwert und Sollwert einer Meßserie (Vergleich der Prüfgröße PG mit tabellierten Student-Faktor t-Werten)

$PG = \frac{ \bar{x} - x_{soll} }{s} \cdot \sqrt{N}$	N	- Anzahl der Kalibrierproben
	PG	- Prüfgröße
	s	- Standardabweichung
	x_{soll}	- Meßwert (Sollwert)
	\bar{x}	- Mittelwert

Mittelwert-t-Test:

Prüfung statistischer Unterschiede zwischen zwei Mittelwerten zweier unabhängiger Analysenserien.

$PG = \frac{ \bar{x}_1 - \bar{x}_2 }{s_d} \cdot \sqrt{\frac{N_1 \cdot N_2}{N_1 + N_2}}$	N	- Anzahl der Kalibrierproben
	PG	- Prüfgröße
	s	- Standardabweichung
	s _d	- mittlere durchschnittliche Standardabweichung
$s_d = \sqrt{\frac{(N_1 - 1) \cdot s_1^2 + (N_2 - 1) \cdot s_2^2}{N_1 + N_2 - 2}}$	\bar{x}	- Mittelwert

Validierung:

Überprüfung der Eignung eines Analysenverfahrens zum Erhalt reproduzierbarer und richtiger Analysenergebnisse für einen festgelegten Anwendungsbereich. Kriterien der Validierung sind die Richtigkeit, Präzision, der Arbeitsbereich, Selektivität, Nachweisgrenze, Bestimmungsgrenze und Robustheit des Verfahrens.

Varianz:

Quadrat der Standardabweichung einer Serie von Meßwerten

Verfahrensstandardabweichung s_{x0}:

Bewertungskriterium eines Analysenverfahrens

Es gilt:

$s_{x0} = \frac{s_y}{b}$	b	- Steigungsfaktor der Kalibriergeraden / Regressionskoeffizient
	s _{x0}	- Verfahrensstandardabweichung
	s _y	- Reststandardabweichung
	x	- Meßwert
	y	- Signalgröße

Der Regressionskoeffizient b läßt sich unter Annahme linearer Kalibrierfunktionen aus der Beziehung $y = a + b \cdot x$ bestimmen (s. Ausführungen zur Regression). Bei Aufnahme der Kalibrierfunktion werden N Kalibrierproben möglichst äquikonstanter Konzentration x_1 bis x_N im gewählten Arbeitsbereich gemessen. Es sollten mindestens 5 Kalibrierproben gewählt werden. In der Wasseranalytik werden im allgemeinen N = 10 Eichproben gemessen.

Wiederfindungsrate (recovery):

prozentuelles Verhältnis zwischen Istwert, Mittel- und Sollwert

$$WFR = \frac{\bar{x}}{X_{soll}} \cdot 100\%$$

X_{soll} - Sollwert
- Mittelwert
 \bar{x}
WFR - Wiederfindungsrate

Die Wiederfindungsrate wird durch Aufstocken der Stichprobe mit bekannten Konzentrationen der zu analysierenden Bestandteile bestimmt

zufälliger Fehler (random error):

Mittels statistischer Methoden bestimmbare Schwankungen um den Erwartungswert, weitere Unterteilung des zufälligen Fehlers in

- absoluten Fehler (gibt die durchschnittliche Abweichung der Einzelmessung vom Mittelwert an) und
- relativen Fehler (dient zur Einschätzung der Güte einer Messung im Vergleich zu anderen Messungen)

7. Literatur

- /1/ Altlastenhandbuch Niedersachsen (1997): Springer-Verlag Berlin.
- /2/ Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (1998): Handbuch zur Erkundung des Untergrundes von Deponien und Altlasten, Bd. 6, Springer-Verlag Berlin.
- /3/ Bunge (1996): Altlasten-Spektrum 1/96, 14-18.
- /4/ Christ, G. A.; Harston, S. J. & H. W. Hembeck (1992): GLP-Handbuch für Praktiker, GIT-Verlag, ISBN 3-928865-03-X.
- /5/ DIN 32 645 (1994): Chemische Analytik; Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen; Ermittlung unter Wiederholbedingungen; Begriffe, Verfahren, Auswertung, Beuth Verlag Berlin / Köln.
- /6/ DIN 38 402 (1986): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Allgemeine Angaben (Gruppe A); Kalibrierung von Analysenverfahren, Auswertung von Analyseergebnissen und lineare Kalibrierfunktionen für die Bestimmung von Verfahrenskenngrößen, Beuth Verlag Berlin / Köln.
- /7/ DIN 38 409-18 (1981): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H); Bestimmung von Kohlenwasserstoffen (H 18), Beuth Verlag Berlin / Köln.
- /8/ DIN EN 45 001 (1990): Allgemeine Kriterien zum Betreiben von Prüflaboratorien, Beuth Verlag Berlin / Köln.
- /9/ Doerffel, K. (1990): Statistik in der analytischen Chemie, 5. Aufl., Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, ISBN 3-342-00557-2.
- /10/ Ecknig, W.; Obst, R. (1998): Screening- Methoden zur Untersuchung von Böden. UBA-Texte, FKZ: 297 74 001/19
- /11/ Einax, J. W.; Zwanziger, H. W. & S. Geiß (1997): Chemometrics in Environmental Analysis, VCH-Verlag, Weinheim, ISBN 3-527-28772-8.
- /12/ Funk, W.; Damman, V. & G. Donnevert (1992): Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie, VCH-Verlag Weinheim, ISBN 3-527-28291-2.
- /13/ Goldbach, E.; Neumann, V. (1997): Vergleichende Untersuchungen von Verfahren zum Nachweis von Nitroaromaten und Nitraminen im Boden aus Rüstungsaltslasten unter Labor- und Feldbedingungen. Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie, F/E- Vorhaben 48/97
- /14/ Kaiser, H. (1972):Z. Anal. Chem. 260, 252-260.
- /15/ Kurfürst, U. (1993): GIT Fachz. Lab. 10/93, 868-875.
- /16/ Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (Lawa, 1991): AQS-Merkblätter für die Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung der LAWA, Erich Schmidt Verlag Berlin, ISBN 3 503 03197-9.
- /17/ Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (1993): Verfahrensempfehlung für die Probenahme und Analytik von Bodenluft. Handbuch Altlasten und Grundwasserschadensfälle Baden-Württemberg, Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung 6/93.
- /18/ Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (1995): Vergleichende Prüfung von Vor-Ort-Analytik-Geräten in Sinsheim. Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung 23/95.
- /19/ Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (1996a): Vergleichende Prüfung von Vor-Ort-Analytik-Geräten in Rastatt bei der MVG. Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung 27/96.

- /20/ Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (1996b): Literaturstudie Vor-Ort-Analytik. Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung 28/96.
- /21/ Marr, I.L. (1988): Umweltanalytik, Georg-Thieme-Verlag Stuttgart.
- /22/ Naumer, H. & M. Adelhelm (1997): Untersuchungsmethoden in der Chemie. Georg-Thieme-Verlag Stuttgart.
- /23/ Nothbaum, N; Scholz, R.W. & T.W. May (1994): Probennahmeplanung und Datenanalyse bei kontaminierten Böden. Reihe Schadstoffe und Umwelt, Bd. 13, Erich Schmidt Verlag Berlin.
- /24/ Otto, M. (1997): Chemometrie, VCH-Verlag, Weinheim, ISBN 3-527-28837-6.
- /25/ Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie (1998): Probennahme bei der Technischen Erkundung von Altlasten. Materialien zur Altlastenbehandlung in Sachsen, Teil 3/1998, Dresden.
- /26/ Staatsministerium für Umwelt und Landesentwicklung, Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie (1998): Historische Erkundung von altlastverdächtigen Flächen. Materialien zur Altlastenbehandlung in Sachsen, Teil 4/1998, Dresden.
- /27/ Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie & Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (1998): Analysenplanung bei der Erkundung von Altstandorten. XUMA-Analysenplan, Dresden und Karlsruhe.
- /28/ VDI 3865, Bl. 2 (1998): Messen organischer Bodenverunreinigungen, Techniken für die aktive Entnahme von Bodenluftproben. Beuth Verlag Berlin / Köln.
- /29/ Voigt, H.-J. & Th. Wippermann (1998): Handbuch zur Erkundung des Untergrundes von Deponien und Altlasten, Bd. 6, Springer-Verlag Berlin, ISBN 3-540-59464-7.

Übersicht über Veröffentlichungen zur Meßtechnik bzw. zu Anwendungsfällen der Vor-Ort-Methoden:

- /30/ Analytiker-Taschenbücher (18 Bände).des Springer-Verlages Berlin-Heidelberg 1998.
- /31/ Awma (Hrsg.) (1997): Field Analytical Methods for Hazardous Wastes and Toxic Chemicals, Proceedingsband VIP-71, Air & Waste Management Association, Pittsburgh.
- /32/ Flachowsky, J. (1998): Mobile Umweltanalytik, in Analytiker-Taschenbuch Bd. 18, Springer-Verlag Berlin.
- /33/ Gottlieb, J.; Hötzl, H.; Huck, K. & R. Niessner (Hrsg., 1997): Field Screening Europe, Proceedings, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- /34/ Hein, H. & W. Kunze (1994): Umweltanalytik, VCH-Verlag Weinheim.
- /35/ Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (1995): Vergleichende Prüfung von Vor-Ort-Analytik-Geräten in Sinsheim. Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung 23/95.
- /36/ Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (1996a): Vergleichende Prüfung von Vor-Ort-Analytik-Geräten in Rastatt bei der MVG. Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung 27/96.
- /37/ Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (1996b): Literaturstudie Vor-Ort-Analytik. Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung 28/96.
- /38/ Lewandowski, J.; Leitschuh, S. & V. Koß (1997): Schadstoffe im Boden, Springer-Verlag Berlin.
- /39/ Niedersächsisches Landesamtes für Ökologie Hildesheim (1992): Untersuchungen der Altablagerung Kuhstedt im Landkreis Rotenburg/Wümme - Vergleich der technischen Ausstattung der eingesetzten Laborfahrzeuge.
- /40/ Schwedt, G. (1995): Mobile Umweltanalytik, Vogel Buchverlag Würzburg.
- /41/ VDI-Bildungswerk (Hrsg., 1991): Analytik bei Abfallentsorgung und Altlasten, VDI-Verlag Düsseldorf.

8. Tabellenverzeichnis

- Tab. 1: Faktoren Φ zur Schnellschätzung der Bestimmungsgrenzen nach DIN 32 645
- Tab. 2: Funktion der Anzahl der Messungen n und des Vertrauensbereiches
- Tab. 3: Korrekturwerte k zur Berechnung von s aus R ($s = R * k$)
- Tab. 4: Faktoren für Vertrauensbereiche von Standardabweichungen (Signifikanzniveau $\alpha = 0,05$)

Tabellenverzeichnis Anlagenteil

- Tab. A 1: Untersuchungen am Standort Sinsheim
- Tab. A 2: Untersuchungen am Standort Rastatt
- Tab. B 1: Gegenüberstellung von Feldmeßtechniken und bestimmbar
Parametern
- Tab. B 2: Charakterisierung von screening und definitive data
- Tab. B 3: Tragbare energiedispersive Röntgenfluoreszenzgeräte mit
Radionuklidquellenanregung (EDRFA)
- Tab. B 4: Immunoassays
- Tab. B 5: Durch die EPA validierte Methoden der Vor-Ort-Analytik
(EPA-542-R-97-011-November 1997)

9. Abkürzungen

AOX	Adsorbierbare organische Halogenverbindungen
AQS	Analytische Qualitätssicherung
AWMA	Air & Waste Management Association
CMECC	California Military Environmental Coordination Committee
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
DDT	Dichlordiphenyltrichlorethan
DOC	Gelöster organischer Kohlenstoff / dissolved organic carbon
ECD	Elektroneneinfangdetektor / electron coupled detector
EDRFA	Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse
ELISA	Enzym-Immuno-Assay (enzym linked immunoabsorbent assay)
FID	Flammenionisationsdetektor
FTIR	Fouriertransformations-Infrarotspektrometrie
GC	Gaschromatographie
GLP	Gute Laborpraxis
HCB	Hexachlorbenzol
HCH	Hexachlorhexan (Lindan)
HKW	Halogenkohlenwasserstoffe
IAEA	International Atomic Energy Agency
IMS	Ionenmobilitätsspektrometrie
IR	Infrarotspektrometrie
LAWA	Länderarbeitsgemeinschaft Wasser
LHKW	Leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe (C1, C2)
LIF	Laser Induced Fluorescence
MKW	Mineralölkohlenwasserstoffe
MS	Massenspektrometrie / Massenspektrometer
NDIR	Nichtdispersive Infrarotspektrometrie
NIOSH	National Institut of Occupation, Safety and Health
NPL	National Priority List
OSHA	Occupational Safety and Health Administration
PBSM	Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel
PCB	Polychlorierte Biphenyle
PCP	Pentachlorphenol

PID	Photoionisationsdetektor
RDX	Hexogen
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
RSE	Relativer Probennahmefehler / relative sampling error
SAK	Spektraler Absorptionskoeffizient
SCAPS-LIF	Site Characterization and Analysis Penetrometer System-Laser Induced Fluorescence
SPE	Festphasenextraktion / solid phase extraction
SPME	Mikrofestphasenextraktion / solid phase micro extraction
TN	Gesamtstickstoff
TOC	Gesamter organischer Kohlenstoff / total organic carbon
TPH	total petroleum hydrocarbons
UEG	Untere Explosionsgrenze
VOC	Flüchtige organische Kohlenwasserstoffe / volatile organic compounds
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
WFR	Wiederfindungsrate

10. Anlagenverzeichnis

- Anl. A: Sensorprogramm der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg
- Anl. B: *CMECC-Konzept*
- Anl. C: Hinweise für die Beschaffung von Meßtechnik

11. Datenteil

Anlage A: Sensorprogramm der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg

Die in den Texten und Berichten zur Altlastenbearbeitung zusammengetragenen Fakten sind Ergebnisse eines von der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (LfU BW) durchgeführten Projektes zu Anwendungsmöglichkeiten der Vor-Ort-Analytik mit Sensortechnik. Dabei waren Geräteanbieter und -anwender aufgerufen, an ausgewählten Modellstandorten mit meist bekanntem Schadstoffprofil die Leistungsfähigkeit der Geräte zu testen. Durchgeführte Untersuchungen in der Neckartalaue (PAK, VOC, MKW, Schwermetalle) werden zur Zeit zum Druck vorbereitet. In Sinsheim (Tabelle A 1) wurden 120 Proben und in Rastatt 81 (Tabelle A 2) Sonderabfallproben unterschiedlichster Belastung und Provenienz untersucht (s.a. LANDESANSTALT FÜR UMWELTSCHUTZ BADEN-WÜRTTEMBERG 1995, 1996a, 1996b).

Die wichtigsten Ergebnisse der durchgeführten Vor-Ort-Untersuchungen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- eine Standorterkundung ist in wenigen Tagen mit Hilfe von Vor-Ort-Methoden durchführbar
- die vorgestellten Gerätschaften waren im Prinzip unter Feldbedingungen einsetzbar
- bei vielen Geräteanbietern (z.B. Immunoassays) fehlen Applikationsverfahren der Vor-Ort-Analytik, verbunden mit Ausstattungsproblemen
- ausgereifte Systeme sind die mobilen Massenspektrometer und RFA-Geräte
- die Unterschiede in den Analyseergebnissen der einzelnen Methoden an der gleichen Probe sind erheblich (> 1 Größenordnung), bezogen auf das Raster und Laborproben mit gleicher Tendenz
- Immunoassays liefern nur Angaben zu Konzentrationsbereichen
- erhebliche Fehlerquellen sind durch die Probennahme und die Heterogenität der Probe verursacht
- eine wesentliche Fehlerquelle besteht in unzureichenden Qualitätssicherungsmaßnahmen bei Probenverteilung und -handling
- im Anwendungsfall Sinsheim konnte die in Voruntersuchungen prognostizierte erhebliche Belastung mit Sanierungsbedarf zurückgenommen werden

Eine gute Übersicht über die verschiedenen Analysenprinzipien wird in NAUMER, H. & M. ADELHELM (1997) gegeben. Zusammenfassungen zu chemischen Untersuchungsverfahren der Laboranalytik einschließlich geltender Normvorschriften sind im ALTLASTENHANDBUCH NIEDERSACHSEN (1997) und in BUNDESANSTALT FÜR GEOWISSENSCHAFTEN UND ROHSTOFFE (1998) zu finden. Die effektive Benutzung der Gerätetechniken setzt im allgemeinen eine Probenvorbehandlung voraus. Dabei sind weder aufwendige Aufschluß- oder Extraktionsverfahren noch umfangreiche Reinigungsoperationen zweckmäßig, weil sie den Zeit- und Kostenfond erheblich belasten. Der Umfang der Bearbeitungsschritte ist vom Analysenverfahren und den Parametern abhängig.

Anbieter / Teilnehmer	Gerät / Methode	Parameter	Eignung
Bruker-Franzen / Bruker-Franzen	EM 640 / GC-MS	MKW, PAK, PCP	++
Bruker-Franzen / Mobilab	MM1 / GC-MS	MKW, PAK, PCP	++
Wolters / Wolters	TPH-Analysator / IR	MKW	+
LLA / LLA	FMG 300 / Laserfluoreszenz	PAK	(+)
Baker / Baker	Rapid Assay / Immunoassay (Elisa)	PAK, PCP	+
Dräger / Dräger	Envicheck / Immunoassay (Elisa)	MKW, PAK, PCP	+
Merck / Merck	D Tech / Immunoassay (Elisa)	PAK	+
Millipore / Millipore	Envirogard / Immunoassay (Elisa)	PAK, PCP	+
Dr. Lange	LUMISmini / Leuchtbakterientest	Toxizität	(+)
NORAN / Mobilab	SPECTRACE 6000 / RFA	Chrom	+++
NORAN / NORAN	SPECTRACE 9000 / RFA	Chrom	+++

Tabelle A 1: Untersuchungen am Standort Sinsheim

Der Leuchtbakterientest korrelierte nicht mit den Schadstoffverteilungen. Wegen Kalibrierproblemen (Matrix Boden) konnten mittels Laserfluoreszenzsonde keine PAK-Konzentrationswerte angegeben werden.

Anbieter / Teilnehmer	Gerät / Methode	Parameter	Eignung
Bruker-Franzen / Mobilab ²⁾	MM1 / GC-MS	BTEX, CKW	++
Bruker-Franzen / UFZ ²⁾	EM 640 / GC-MS	BTEX, CKW	+++
Ansynco / Ansynco	Scentograph / GC	BTEX, CKW	++
Ansynco / Ansynco	TVA 1000 / FID	VOC	+
Bruker-Saxonia / UFZ	RAID 1 / IMS	CKW	+
NORAN / Mobilab ²⁾	SPECTRACE 6000 / RFA	Schwermetalle	++
NORAN / UFZ Leipzig ²⁾	SPECTRACE 6000 / RFA	Schwermetalle	++

Tabelle A 2: Untersuchungen am Standort Rastatt¹⁾

¹⁾ keine Prüfparameter und Schwellenwerte für die Sonderabfälle vorgegeben

²⁾ Betrieb der Meßgeräte in Meßfahrzeugen

Anlage B: CMECC-Konzept

Unter dem CMECC-Konzept werden Methoden zur Auswahl und Anwendung der Vor-Ort-Analytikverfahren für militärische Altlasten verstanden. Es wurde vom California Military Environmental Coordination Committee (CMECC) zur Altlastenbewertung in den USA entwickelt.

Die EPA validiert und zertifiziert mobile Vor-Ort-Methoden für den Einsatz im Feld als Ersatz der Laboranalytik. Das vorliegende, im April 1996 vom Chemical Data Quality/Cost Reduction Process Action Team (PAT) veröffentlichte Papier ("Field Analytical Measurement Technologies, Applications, and Selection") kann über Mr. Alan Hurt (U.S. Navy Southwest Division; 1220 Pacific Highway, San Diego, CA 92132) bezogen werden.

Grundsätzliche Auswahlkriterien für den Einsatz der Vor-Ort-Analytik sind:

- Kosten, Zeitbedarf, Datenqualität
- Realisierbarkeit projektspezifischer Qualitätssicherungskonzepte
- Standorterkundung zur Gefährdungsabschätzung nach Art, Umfang und Verteilung der Kontamination
- Planung und Vorbereitung von Sanierungsmaßnahmen
- Sanierungsbegleitende Analytik

Die zuständigen Behörden sind möglichst frühzeitig in die Planungsphase einzubeziehen, um die Akzeptanz der Vor-Ort-Analytik abzusichern. Ausgewählte Proben von Standorten mit unbekanntem Schadstoffprofil müssen zunächst unter Festlegen eines breiten Untersuchungsspektrums an Schadstoffen (NPL-Liste) mittels laboranalytischer Verfahren bestimmt werden, um die standortspezifisch dominierenden Schadstoffe zu erkennen.

Stichwortartig wird darauf verwiesen, in einem Qualitätssicherungsplan nach EPA QA/R-5, Draft; January 19, 1992 (EPA Requirements for Quality Assurance Plans for Environmental Data Operations) die Vorgehensweisen bei Probennahme und -vorbehandlung, Meßgeräteauswahl, Eichverfahren, Meßverfahren, statistischer Bewertung festzulegen. Der Eichstandard soll im Belastungsbereich des Standortes liegen und alle Maßnahmen zur Eichung standortspezifisch durchgeführt und protokolliert werden.

Zur Durchführung von Standortuntersuchungen wird in verbaler Form ein siebenstufiges Qualitätssicherungskonzept für die Bereitstellung von Meßdaten festgelegt.

- Problembeschreibung (Stufe 1)
- Zusammenstellung notwendiger Entscheidungen (Stufe 2)
- Auswahl erforderlicher Meßdaten (Stufe 3)
- Festlegung der unterschiedlichen Untersuchungsphasen (Stufe 4)
- Vorgabe von Bewertungskriterien (Stufe 5)
- Vorgabe zulässiger Fehlergrenzen (Stufe 6)
- Ableitung einer optimierten Vorgehensstrategie zur Ermittlung des Datenmaterials (Stufe 7)

Feldmeßtechniken werden nur für einige ausgewählte Parameter beschrieben (s. Tabelle B 1)

Methode	Parameter
Immunoassays	MKW (TPH - bis Gasöle)
Immunoassays	PAK
Immunoassays	BTEX
Immunoassays	Sprengstoffe (TNT / RDX)
Immunoassays	PCB
Immunoassays	Quecksilber
Röntgenfluoreszenzanalyse	Schwermetalle
Conepenetrometer-LIF (Drucksondiereinrichtung)	TPH / PAK

Tabelle B 1: Gegenüberstellung von Feldmeßtechniken und bestimmbaren Parametern

Die üblichen Feldparameter (u.a. pH-Wert, Leitfähigkeit, Redoxpotential, gelöster Sauerstoff, Temperatur, Trübung) sind wegen der möglichen Verfälschungen durch Lagerung und Transport unmittelbar während der Probennahme zu bestimmen. Wegen des breiten Spektrums von Treibstoffen und Schmiermitteln gibt es kein analytisches Verfahren, das das Gesamtspektrum abdeckt. Auf die Bodengasprobennahme (Aktiv- und Passivsammler) und die Kombination mit Gaschromatographie / Massenspektrometrie-Meßeinrichtungen (GC / MS) in Meßfahrzeugen wird verwiesen als vom Standort abhängige kostengünstige Alternative zur Laboranalytik, aber nicht in Anlage A beschrieben.

Nach EPA wird streng zwischen "screening data" und "definitive data" unterschieden (s. Tabelle B 2). Zur Sicherung der "screening data" wird gefordert, daß 10 % der so gewonnenen Daten mittels Methoden, die "definitive data" erzeugen, überprüft werden. Dies kann unter Feldbedingungen (mobiles Labor) oder in einem Analysenlabor erfolgen. Das ist dann ein wenig sinnvolles Anliegen, wenn durch Feldmethoden eine deutlich höhere Zahl an Proben gewonnen und untersucht wird, da dadurch der Kostenvorteil der Vor-Ort-Analytik zunichte gemacht wird.

screening data	definitive data
schnelle Bereitstellung	Anwendung genormter Methoden (EPA)
geringere Genauigkeit	Analytspezifische Daten (was und wieviel)
vereinfachte Probenvorbehandlung	dokumentensichere Rohdaten
Analytidentifikation	Anwendung von AQS-Methoden
schlechte Reproduzierbarkeit	statistische Bewertung der Daten

Tabelle B 2: Charakterisierung von screening und definitive data

Zur Qualitätssicherung der Vor-Ort-Analytik werden je nach gemessener Konzentration und Arbeitsbereich der Methode 10-20% der Proben als Kontrollproben für die Laboranalytik zurückgestellt. 5% der Proben oder 1 Probe pro täglichem Probendurchsatz von 20 Meßproben müssen als Leerproben gemessen werden.

Die zu bestimmenden Konzentrationen in den Proben sollen in der Mitte des Arbeitsbereiches der ausgewählten Feldmethode liegen. Bei Bestimmung flüchtiger organischer Kohlenwasserstoffe (VOC) ist eine Probenteilung im Feld für die Laboranalytik nicht zulässig. Hier können nur aufbereitete Proben (Extrakte) geteilt werden. Für homogene geteilte Proben wird ein Faktor <10 zwischen Feldmessung und Laborergebnis zugelassen. Der Laborwert eine Feldmessung mit einer Ergebnisbreite von 10-1000 mg/kg muß danach bei 100 mg/kg liegen.

Beim Vergleich parallel gesammelter Proben an der gleichen Probennahmestelle wird wegen der Bodenheterogenität eine Differenz bis zu zwei Größenordnungen zugelassen. Zum Probennahmeplan und zum Analysenplan werden nur wenig hilfreiche verbale Aussagen zu notwendigen Aktivitäten angeführt.

Wesentlicher Bestandteil des CMECC-Konzeptes ist die Anlage A mit umfassender tabellarischer Darstellung der Leistungsdaten, Kosten und Anwendungsproblemen. Nachfolgend sind die Gerätetechniken und -anbieter aufgeführt (Tabellen B 3 und B 4)

	Gerätekosten (US \$)	Detektor Auflösung	Nachweisgrenze [mg/kg]	Elemente Anzahl	Proben pro Tag
TN Spectrace 9000	58.000	HgJ ₂ ; 270 eV	20 - 300	25	30 - 50
TN Spectrace Lead Analyzer	39.500	HgJ ₂ ; 270 eV	40 - 500	7	100 - 200
Metorex X-Met 920	47.500	Si(Li); 170 eV	20 - 300	24	30 - 50
Scitec MAP Spectrum Analyzer	32.000	Si-Diode 170 eV	150 - 1000	4	50 - 100
HNU Systems SEFA-P	45.000	Si(Li) 180 eV	20 - 300	29	30 - 50
HNU Systems SEFA- P_x	keine Angaben	Si(Li) 180 eV	20	1 (nur Pb)	100
ASOMA Series 200	Keine Angaben	Proportional zählrohr 300 eV	1 - 50	7	30 - 50
Niton XL Spectrum Analyzer	12.000	Si-Diode 700 eV	20 - 1000	11	100 - 200

Tabelle B 3: Tragbare energiedispersive Röntgenfluoreszenzgeräte mit Radionuklidquellenanregung (EDRFA)

Anzahl und Art der Radionuklidquellen unterscheiden sich bei den einzelnen Geräten. Die Si(Li)-Detektoren müssen mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden. Die Zahl gleichzeitig bestimmbarer Elemente unterscheidet sich. Die realen Nachweisgrenzen sind von der Matrix und dem zu bestimmenden Element abhängig. Die Kosten pro Analysenprobe liegen unter 50 US \$ und sind abhängig von der Anzahl der Proben und der Geräteauslastung. Für präzise Messungen müssen die Proben getrocknet, aufgemahlen und notfalls gesiebt werden.

Die Immunoassays sind von der EPA validiert (Solid Waste SW-846 Method 4030) und damit als Prüfmittel bei der Altlastenerkundung zugelassen.

	DTECH	ENSY5	OHMICRON	MILLIPORE
PAK	Boden / Wasser	Boden	Boden / Wasser	Boden / Wasser
Nachweisgrenze [ppm]	0.6 / 0.08	0.012	0.2 / 0.0009	0.2 / 0.002
positiv falsche Werte	0 – 50%	0 - 50%	0 - 50%	0 - 50%
negativ falsche Werte	0 - 4%	0 - 4%	0 - 4%	0 - 4%
Kosten / Test	32 / 25	14 - 47	19/11	20/20
TPH	-	Boden / Wasser	Boden / Wasser	Boden / Wasser
Nachweisgrenze [ppm]	-	10 / 0.2	10 / 0.2	2 / 0.1
positiv falsche Werte	-	0 - 45%	0 - 45%	0 - 45%
negativ falsche Werte	-	0 - 2	0 - 2%	0 - 2%
Kosten / Test (US \$)	-	11 - 32/38	13/5	20/20
BTEX	Boden / Wasser	Boden / Wasser	Boden / Wasser	Boden / Wasser
Nachweisgrenze [ppm]	2.5 / 0.6	10 / 0.2	0.9 / 0.02	2 / 0.2
positiv falsche Werte	0 - 45%	0 - 45%	0 - 45%	0 - 45%
negativ falsche Werte	0 - 2%	0 - 2%	0 - 2%	0 - 2%
Kosten / Test (US \$)	32/	11 - 32/38	13/6	10 - 20/10 - 20
PCB	Boden	Boden / Öl	Boden / Wasser	Boden
Nachweisgrenze [ppm]	0.5	0.1 / 1.0	0.25 / 0.0002	1
positiv falsche Werte	0 -20%	0 -20%	0 -20%	0 -20%
negativ falsche Werte	0 - 1%	0 - 1%	0 - 1%	0 - 1%
Kosten / Test (US \$)	31	11 - 36/33	19/11	31
TNT	Boden / Wasser	Boden	Boden / Wasser	Boden / Wasser
Nachweisgrenze [ppm]	0.5 / 0.005	0.7	0.25 - 0.00007	0.2 / 0.0005
positiv falsche Werte	0 - 45%	0 - 45%	0 - 45%	0 - 45%
negativ falsche Werte	0 - 5%	0 - 5%	0 - 5%	0 - 5%
Kosten / Test	31/25	21	13/6	10 - 20/9
RDX	Boden / Wasser	Boden	-	-

Nachweisgrenze [ppm]	0.5 / 0.005	0.8	-	-
positiv falsche Werte	0 - 45%	0 - 45%	-	-
negativ falsche Werte	0 - 5%	0 - 5%	-	-
Kosten / Test	31/25	23	-	-
Hg	-	Boden/Wasser	-	-
Nachweisgrenze [ppm]	-	0.5 / 0.00025	-	-
positiv falsche Werte	-	<5%	-	-
negativ falsche Werte	-	0%	-	-
Kosten / Test	-	25/25	-	-

Tabelle B 4: Immunoassays

Bei der tabellarischen Zusammenstellung (Immunoassays) entsprechen die falsch negativen Werte 2 x Wert der Nachweisgrenze und die falsch positiven Werte 0.5 x Wert der Nachweisgrenze. Unter falsch negativen Werten werden Meßergebnisse verstanden, bei denen trotz Schadstoffbelastung kein Meßsignal erzeugt wird. Positiv falsche Ergebnisse sind solche, bei denen trotz Kontaminationsfreiheit ein Meßsignal registriert wird.

Die Zahlenangaben sind Herstellerangaben und wegen unterschiedlicher Berechnungsgrundlagen nur bedingt vergleichbar. Für den Wasserbereich sind Probendurchsätze von 35 - 200 pro Tag durchaus möglich. Wegen der erforderlichen extraktiven Vorbehandlung von Bodenproben sind hier nur weniger als 35 Tests pro Tag und Person möglich, wobei die Bodenanalytik insgesamt problematisch ist (Bodenstruktur und Feuchte). Die Kosten für die Ausrüstung liegen je nach Komfort bei 300 - 5000 US \$. Die PCB-Analytik bezieht sich auf die in den USA festgelegten AROCLOR Kongenerengemische und nicht auf die in Deutschland üblichen Ballschmitter-Kongenere.

Von der kalifornischen Umweltbehörde validiert und gleichfalls zur Erkundung militärischer Altlasten auf Kraftstoffe, Öle und Schmiermittel angewendet wird das SCAPS-LIF (Site Characterization and Analysis Penetrometer System-Laser Induced Fluorescence). Mit einer Tiefenauflösung von 5 cm wird das Fluoreszenzprofil beim Eindrücken einer Meßsonde bis in 50 m Tiefe aufgenommen. Als Druckgewicht wird dabei das Eigengewicht (20 t) des Fahrzeuges benutzt. Damit sind alle Bodenphasen unter der Voraussetzung der Penetrierung meßbar. Die Nachweisgrenze liegt in Abhängigkeit von Bodenstruktur und Kontamination zwischen 10-1000 mg/kg. Positive und negative Fehler sind mit 8 - 9 % etwa gleich. Die reinen Sondierkosten (eine Sondierung ohne Rüstzeiten) liegen bei 250 US \$.

Von der EPA werden, ausgelöst durch Kostenaufwand bei der klassischen Standorterkundung unter Verwendung von Laboranalytik, in jüngerer Zeit verstärkt Vor-Ort-Analysentechniken auf ihre Verwendbarkeit zur Standortbewertung geprüft (s. Tabelle B 5). Im Bericht EPA-542-R-97-011, November 1997 (Field Analytical and Site Characterization Technologies) sind die entsprechenden Aktivitäten zusammengestellt.

Methode	Anzahl der Felderprobungen
Immunoassay	43
X-Ray fluorescence	39
Cone penetrometer sensor	34
Gaschromatography	24
FT infrared spectrometry	3
Colorimetric test strip	3
Fiber-optic chemical sensor	3
Mercury vapor analyzer	2
Biosensor	1

Tabelle B 5: Durch die EPA validierte Methoden der Vor-Ort-Analytik (EPA-542-R-97-011-November 1997)

Weitere Informationen sind unter <http://www.epa.gov/etv/> erhältlich. In Vorbereitung befindet sich eine umfangreiche Datensammlung unter dem Titel: "Encyclopedia of field analytical and site characterization technologies" (<http://www.clu-in.com/char1.htm>).

Anlage C: Hinweise für die Beschaffung von Meßtechnik

Beschaffung einer Anbieterübersicht

1. Messebesuche (z.B. Terratec)

2. Zeitschriften- und Katalogliteratur, z.B.

- LaborPraxis (Data M-Services GmbH Laborpraxis, Fichtestr. 9, 97104 Würzburg; <http://www.vogel-medien.de>)
- Umweltmarkt von A-Z '99 (Katalog + CD-ROM; e-mail: UmweltMagazin@vogel-medien.de)
- GIT Labor-Fachzeitschrift (GIT Verlag GmbH, Rößlerstr. 90, 64293 Darmstadt)
- LABO Magazin für Labortechnik (kostenlos, Verlag Hoppenstedt GmbH, Havelstr. 9, 64295 Darmstadt, <http://www.hoppenstedt.com>)
- LabTops (LabTops, Labor Produkte- Hersteller e.V., Aldegundisstr. 20, 51371 Leverkusen, info@LabTops.de, <http://www.LabTops.de>)
- Labor 2000 (Jahresmarktüberblicke der Zeitschrift LaborPraxis- u.a. mit Messenübersichten)
- MERCK eurolab Katalog "Verbrauchsmaterialien und Geräte" (Merck Eurolab GmbH, Großenhainer Str. 99, 01127 Dresden, e-mail vzod@merckeurolab.de)

3. Internet - Adressen

- www.analytik.de
- www.messweb.de
- www.laborprodukte.de
- www.laboratorien.de

Auflisten eines Forderungskataloges

1. Messparameter, Bestimmungsbereich, Bestimmungsgrenze
2. Störreaktionen, Matrixeffekte, Zeitbedarf
3. Probenvorbereitungsaufwand und Chemikalienbedarf (Entsorgungsprobleme)
4. Garantieleistungen und up date - Verpflichtungen
5. Kosten für Verbrauchs- und Verschleißmaterialien, Kosten für Reparatur und Service
6. Liste der Lieferfirmen für Verbrauchsmaterial und Zubehör
7. Rechnerkonfiguration, Betriebssystem, Softwarezustand, Qualitätssicherungsmaßnahmen
8. Bedienhandbuch (verständlich, übersichtlich, Beschreibung des Analysenprinzips)
9. Applikationsbeispiele, Testmethoden und Standardarbeitsanweisungen

Handlungsempfehlungen

1. Bereitstellung eines Leihgerätes
2. Methodenerprobung laut Bedienhandbuch
3. Bearbeitung ausgewählter eigener Problemstellungen
4. Kontrolle der Richtigkeit von Applikationsbeispielen und Arbeitsanweisungen

5. Kontrolle der Betriebssicherheit der Software
6. Kontrolle der Funktionssicherheit der Meßtechnik
7. Ermittlung des tatsächlichen Material- und Zeitbedarfes
8. Bestimmung des Zeit- und Kostenaufwandes

Impressum

Titel- und Rückbild:

Grundwasserbeprobung und –analyse im Meßfahrzeug

Foto: Dr. Johannes Flachowsky

Herausgeber:

Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie

Stabsstelle 1, Öffentlichkeitsarbeit

Zur Wetterwarte 11, D-01109 Dresden

eMail: lfug-sn@t-online.de

Autoren:

Umweltforschungszentrum Leipzig

Dr. Johannes Flachowsky

Landesamt für Umwelt und Geologie

Dr. Wolfgang Huhn

Kerstin Renner

Referat Altlasten

Abteilung Abfall/Altlasten

Redaktionsschluß: März 1999

Gestaltung, Satz, Repro (Umschlag):

Werbeagentur Friebe

Pillnitzer Landstr. 37, D-01326 Dresden

Druck und Versand:

Lößnitz-Druck GmbH

Güterhofstr. 5, D-01445 Radebeul

Fax: 0351/8309893 (Versand)

Auflage: 750

Bezugsbedingungen:

Diese Veröffentlichung kann von der Lößnitz-Druck GmbH gegen 15 DM bezogen werden.

Hinweis:

Diese Veröffentlichung wird im Rahmen der Öffentlichkeitsarbeit des Sächsischen Landesamtes für Umwelt und Geologie (LfUG) herausgegeben. Sie darf weder von Parteien noch von Wahlhelfern im Wahlkampf zum Zwecke der Wahlwerbung verwendet werden. Auch ohne zeitlichen Bezug zu einer bevorstehenden Wahl darf die Druckschrift nicht in einer Weise verwendet werden, die als Parteinahme des Landesamtes zugunsten einzelner Gruppen verstanden werden kann. Den Parteien ist es gestattet, die Druckschrift zur Unterrichtung ihrer Mitglieder zu verwenden.

Copyright:

Diese Veröffentlichung ist urheberrechtlich geschützt. Alle Rechte, auch die des Nachdrucks von Auszügen und der fotomechanischen Wiedergabe, sind dem Herausgeber vorbehalten.

Gedruckt auf Recyclingpapier

Mai 1999

Der Freistaat Sachsen ist im Internet!

Internet-Adresse: <http://www.sachsen.de>