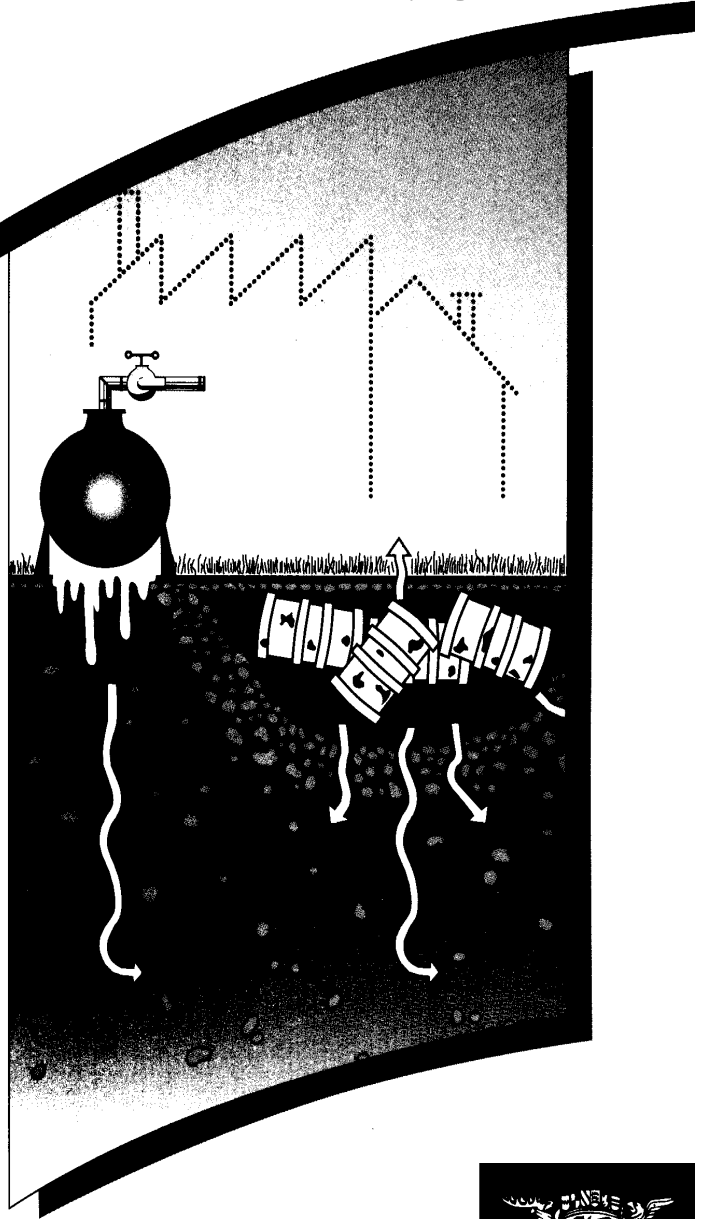


Zentraler Fachdienst Wasser - Boden - Abfall - Altlasten bei  
der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg

**Handbuch Altlasten  
und Grundwasserschadensfälle**

# Vergleichende Prüfung von Vor-Ort-Analytik-Geräten in Rastatt bei der MVG

Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung



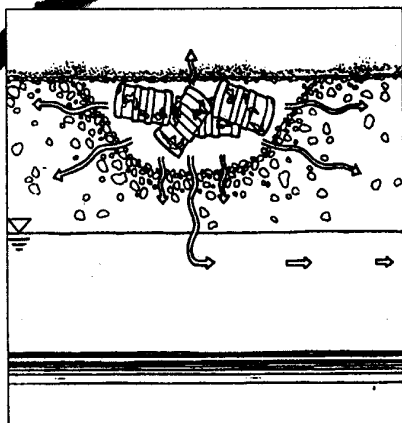
**BODEN  
ABFALL  
ALLASTEN**



**MINISTERIUM  
FÜR UMWELT  
UND VERKEHR**

# Vergleichende Prüfung von Vor-Ort-Analytik-Geräten in Rastatt bei der MVG

im Rahmen des Projektes "Anwendungsmöglichkeiten der  
Vor-Ort-Analytik mit Sensortechnik"



Herausgegeben von der  
Landesanstalt für Umweltschutz  
Baden-Württemberg  
1. Auflage

Karlsruhe 1996



Altlastenfachinformation im WWW

## **Impressum**

**Herausgeber:** Landesanstalt für Umweltschutz  
Baden-Württemberg  
Griesbachstr. 1  
76185 Karlsruhe

**Redaktion:** Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg  
Abteilung Boden, Abfall, Altlasten  
Referat 55 – Labor, MABOWEG  
Frieder Kern  
Dr. Arno Maurer

**Verfasser:** Christine Eberle  
Ing.-Büro Röver und Partner  
Neuhofstr. 1  
64625 Bensheim

Karlsruhe, Juli 1996

**Bei diesem Ausdruck handelt es sich um eine Adobe Acrobat Druckvorlage. Abweichungen im Layout vom Original sind rein technisch bedingt. Der Ausdruck sowie Veröffentlichungen sind -auch auszugsweise- nur für eigene Zwecke und unter Quellenangabe des Herausgebers gestattet.**

# Inhaltsverzeichnis

<b>VORBEMERKUNG</b> .....	<b>1</b>
<b>1. ZUSAMMENFASSUNG</b> .....	<b>2</b>
<b>2. ZIELSETZUNG</b> .....	<b>4</b>
<b>3. BESCHREIBUNG DES STANDORTES</b> .....	<b>8</b>
<b>4. PROBENNAHME UND MESSPROGRAMM</b> .....	<b>10</b>
<b>5. BESCHREIBUNG DER VERFAHREN UND SYSTEME</b> .....	<b>11</b>
5.1 GASCHROMATOGRAPHIE MIT MASSENSPEKTROMETRIE (GC/MS) .....	11
5.2 IONENMOBILITÄTSSPEKTROMETRIE (IMS).....	12
5.3 GASCHROMATOGRAPHIE (GC).....	13
5.4 FLAMMENIONISATIONSDETEKTOR (FID).....	13
5.6 RÖNTGENFLUORESZENZ (RFA) .....	14
<b>6. ERGEBNISSE</b> .....	<b>15</b>
6.1 ALLGEMEINE ASPEKTE .....	15
6.2 BEWERTUNG DER ANALYSENERGEBNISSE .....	17
<i>Metallanalytik</i> .....	17
<i>Organische Parameter (Übersicht)</i> .....	18
<i>BTEX-Analytik</i> .....	20
<i>CKW-Analytik</i> .....	21
6.3 BEWERTUNG DER VERFAHREN .....	23
<i>Gaschromatographie mit Massenspektrometrie (GC/MS)</i> .....	23
<i>Ionenmobilitätsspektrometrie (IMS)</i> .....	23
<i>Gaschromatographie (GC)</i> .....	23
<i>Flammenionisationsdetektor (FID)</i> .....	24
<i>Röntgenfluoreszenz (RFA)</i> .....	24
6.4 EINSATZMÖGLICHKEITEN.....	25
<b>7. LITERATURVERZEICHNIS</b> .....	<b>26</b>
<b>ANHANG</b> .....	<b>27</b>
LISTE DER TEILNEHMER .....	27
LISTE DER GERÄTEANBIETER.....	27
<b>ABBILDUNGSVERZEICHNIS</b> .....	<b>29</b>
<b>TABELLENVERZEICHNIS</b> .....	<b>29</b>
<b>INDEXVERZEICHNIS</b> .....	<b>30</b>

## VORBEMERKUNG

In dieser Kurzfassung sind die wesentlichen Erkenntnisse der Feldtests Rastatt, die im Rahmen des Projektes "Anwendungsmöglichkeiten der Vor-Ort-Analytik mit Sensortechnik" gewonnen wurden, zusammengefaßt. Die genaue Beschreibung der Feldtests und die Einzelergebnisse sind im Bericht "Anwendungsmöglichkeiten der Vor-Ort-Analytik mit Sensortechnik", Phase 3, "Feldtests Rastatt", Röver + Partner September 1995, enthalten.

Die wissenschaftliche Begleitung der Feldtests wurde durch ein Beratergremium gewährleistet, dem neben LfU-Spezialisten folgende Personen angehörten: Frau Dr. Bilitewski (GBF Braunschweig), Herr Dr. Flachowsky (UFZ Leipzig) und Herr Kübler (Mobilab Umweltanalytik GmbH, Hamburg).

In der Zwischenzeit haben einige Hersteller ihr Lieferprogramm geändert. Aktuelle Informationen können unter den im Anhang angegebenen Adressen angefordert werden.

# 1. Zusammenfassung

Bei den Feldtests in Rastatt wurden ausgewählte Methoden und Geräte der Vor-Ort-Analytik im Rahmen der Abfalleingangskontrolle in der Sonderabfall-Behandlungsanlage der MVG Rastatt erprobt. Zur Untersuchung kamen Abfallarten, die ein weites Spektrum an organischen und anorganischen Kontaminationen (BTEX, CKW, Schwermetalle) aufwiesen. Es wurden Geräte eingesetzt, die nach gleichen Prinzipien wie Laborgeräte arbeiten, wie Gaschromatographie (GC), Gaschromatographie mit Massenspektrometrie (GC/MS) und Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA). Die Strategie bei der Analytik unterschied sich von der Vorgehensweise im Labor, da bei den Feldtests zugunsten schnellerer Ergebnisse keine genormten Verfahren eingesetzt wurden. Als klassische Feldverfahren wurden die Ionenmobilitätsspektrometrie (IMS) und ein Flammenionisationsdetektor (FID) eingesetzt.

## **Mit Vor-Ort-Analytik sind an Ort und Stelle und innerhalb eines kurzen Zeitraums Analyseergebnisse verfügbar**

Die Schadstoffgehalte der **Sonderabfallproben** konnten mit den verschiedenen Methoden in einem kurzen Zeitraum vor Ort charakterisiert werden. Die Geräte lieferten schneller Ergebnisse, als dies üblicherweise bei der Laboranalytik der Fall ist. Die Ergebnisse lagen im allgemeinen in der Größenordnung der Laborvergleichswerte, sodaß eine Abfallidentifikation nach den Vorgaben der TA Abfall mit den Vor-Ort-Verfahren grundsätzlich möglich ist.

Bei den Meßergebnissen traten allerdings große Streuungen auf, u.a. deswegen, weil bei den Feldtests keine verbindlichen Vorgaben zur individuellen Probennahme, Probenaufbereitung und Analysenqualität gemacht wurden. In der Abfallanalytik ist zudem allgemein anzunehmen, daß die Probennahmefehler gleich oder höher als die eigentlichen Analysefehler sind.

Die meisten Systeme können vier bis fünf Proben pro Stunde analysieren. Geräte, die für ein qualitatives **Vorscreening** eingesetzt werden, lassen einen Durchsatz von 30 bis 50 Proben pro Stunde zu. Die Durchführung aufwendiger und kostenträchtiger quantitativer Analysen kann dadurch in vielen Fällen vermieden werden. Die Kosten für eine Vor-Ort-Analyse liegen im Schnitt unter denen der konventionellen Analytik. Die Qualifikationsanforderungen an das Bedienungspersonal sind unterschiedlich hoch; für quantitative Einzelstoffanalysen ist im allgemeinen auch ausgebildetes Personal erforderlich.

## **Die Kosten liegen im Schnitt unter denen der konventionellen Analytik**

Am günstigsten sind die **Screeningmethoden** (FID und IMS), für die kein Verbrauchsmaterial notwendig ist und bei denen die Personalkosten durch den hohen Probendurchsatz auch gering sind. Die Aussagekraft der Ergebnisse ist zwar beschränkt, das Probenvorscreening kann jedoch die Anzahl der teuren Laboranalysen verringern. Am teuersten sind die GC/MS-Geräte mit Analysenkosten, die in der Größenordnung einer BTEX-Laboranalyse liegen. Bei der Feldmethode werden jedoch gleichzeitig noch weitere Schadstoffklassen (z.B. CKW) bestimmt, so daß sich die hohen Kosten relativieren. Die Zeitersparnis durch die Vor-Ort-Analytik kann sich auch auf die integralen Kosten der Altlastenbearbeitung auswirken, da sich

durch rasche Analysenergebnisse oft kostenträchtige Verzögerungen oder Zwischenlagerungen vermeiden lassen.

### **Alle Verfahren erwiesen sich als feldtauglich**

Alle Geräte erwiesen sich als feldfähig, d.h. sie sind transportabel und außerhalb eines eingerichteten chemischen Labors funktionsfähig. Einige Geräte benötigen Netzstrom, der gegebenenfalls mit einem Generator erzeugt werden muß. Die anderen Geräte sind tragbar und werden mit Akkus oder über Autobatterie betrieben.

Nicht alle Geräte erfüllen den ursprünglichen Anspruch einer schnellen Messung ohne Probenbehandlung. Nur das Röntgenfluoreszenzgerät mißt (bei näherungsweise homogenen Proben) ohne Probenvorbereitung quantitative Schadstoffkonzentrationen im Festkörper. Für schnelle, orientierende Untersuchungen sind FID und IMS geeignet. Die GC-Verfahren benötigen eine mehr oder weniger aufwendige Probenaufbereitung. GC/MS kann ohne Probenaufbereitung auch als Screeninginstrument eingesetzt werden.

### **Vor-Ort-Analytik bietet strategische Vorteile**

Vor-Ort-Methoden weisen i.a. gegenüber der konventionellen Analytik verkürzte Analysenzyklen auf, die durch vereinfachte Probenaufbereitungs- und Meßverfahren erreicht werden. Dies kann zwar, in Verbindung mit potentiellen Störeinflüssen vor Ort, zu Einschränkungen bei der Aussagekraft der Meßergebnisse führen, jedoch hat der Analytiker den seltenen Vorteil, direkten Einfluß auf die Probennahme und alle Verarbeitungsschritte nehmen zu können.

Eine Veränderung der Proben durch längere Lagerung oder Transport wird vermieden und die Probennahme- und Analysenstrategie kann ständig optimiert werden. In der Altlastenbearbeitung oder Abfallbehandlung sind dadurch realitätsnahe Bewertungen und zeitnahe Entscheidungen möglich.

### **Vor-Ort-Analytik ist vielseitig einsetzbar**

Konkrete Einsatzmöglichkeiten für Vor-Ort-Analytik in der **Abfallkontrolle** bestehen vor allem als Screeninginstrument zur Gefahrenabschätzung oder Probenvorauswahl, zur schnellen Analytik bei der Abfalldeklaration und -identifikation oder auch als Kontrollinstrument bei Abfallbehandlung, Deponiebau und Deponieüberwachung.

In der Altlastenbearbeitung kann Vor-Ort-Analytik bei der orientierenden Erkundung von altlastverdächtigen Flächen, bei der näheren Erkundung zur Verdichtung von Meßrastern und Entlastung der Laboranalytik sowie bei der Steuerung und Überwachung von Sanierungsmaßnahmen angewandt werden.

Weitere z.T. bereits bewährte Einsatzgebiete für mobile Meßtechnik sind Störfallbearbeitung und Arbeitsschutz.

## 2. Zielsetzung

### Einführung

Um die bei der Altlastenerkundung und Abfallkontrolle übliche zeit- und kostenintensive Analytik im Labor zu entlasten, werden zunehmend mobile Meßtechniken (Vor-Ort-Analytik) eingesetzt. Schnelle, vor Ort verfügbare Methoden ermöglichen flexible Analysenstrategien, zeitnahe Entscheidungen in der Altlastenbearbeitung und Abfallbehandlung sowie gegebenenfalls gezielte Probennahmen für Laboranalysen. Vor-Ort-Methoden sind bisher noch nicht in gesetzlichen Regelwerken erfaßt und müssen daher bei rechtlichen Entscheidungen mit Laboanalytik kombiniert werden. Das Angebot an entsprechenden Verfahren und Geräten ist relativ unübersichtlich, und viele der innovativen Technologien sind noch nicht ausreichend erprobt.

Aus diesem Grund startete die Landesanstalt für Umweltschutz 1992 das Projekt "Studie über die Anwendungsmöglichkeiten der Vor-Ort-Analytik mit Sensortechnik", wobei unter Analytik mit Sensortechnik in diesem Zusammenhang ursprünglich Analytik ohne Probennahme bzw. ohne Probenvorbereitung verstanden wurde. Es zeigte sich aber rasch, daß diese Kriterien nur von wenigen Geräten voll erfüllt werden. Deshalb wurden in die Betrachtung auch solche Geräte einbezogen, die geeignet sind, außerhalb eines eingerichteten chemischen Labors Analysendaten über umweltrelevante Inhaltsstoffe zu liefern.

### Literaturstudie

In einer umfassenden internationalen **Literaturrecherche und Markterhebung**, die zunächst von der Arbeitsgemeinschaft Röver+Partner/TAUW und später mit gezielterer Fragestellung durch die

- Universität Stuttgart
- Institut für System- und Innovationsforschung Karlsruhe
- MOBILAB Hamburg MM1 Umweltanalytik GmbH
- Technische Universität München
- Gesellschaft für Biotechnologische Forschung Braunschweig

durchgeführt wurde, wurden Geräte ausgesucht, die für die Fragestellung der Vor-Ort-Analytik geeignet erschienen. Daraus ergab sich die **Geräteliste** (Stand 1992) nach Tabelle 1, aus der die jeweiligen Geräte für die späteren Feldtests ausgewählt wurden. Die Liste erhebt nicht den Anspruch auf Vollständigkeit.



Meßprinzip	Gerät (Hersteller)	Parameter													
		Toxizität	organische Parameter	Cyanid	VOC	Methan	Metalle	BSB	CKW	BTEX	PAK	MKW	PCB	PCP	Anionenbindungen
Lumineszenz:	• LumisTox (Dr. Lange) • Microtox (Microbics/Heyl)	+													
Immunoassay:	• Rapid Assy (Baker) • Envichack (Dräger) • D-Tech (Merck) • Envirogard (Millipore)									+	+	+	+	+	
Photometrie:	• CN-Autoanalyzer (Skalar)			+											
Faseroptische Spektrometer:	• SPEC (O.K.TEC) • Faseroptische Sonden (Polytec)		+		+										
Flammenionisationsdetektor (FID):	• OAV 128 (Ansyco)					+									
Elektrochemie:	• PDV 2000 (GAT) • BSB5-Kurzzeit (LAR)						+								
Infrarotspektrometrie (IR):	• OCMA 220 (Horiba) • TPH-Analysator (Wollers) • Mulligasmonitor 1301/1302 (Brüel&Kjaer) • Miran 1b (Ansyco)		+						+			+			
Fluoreszenz:	• Feldfluorometer 10-AU (GAT)					+									
Laserinduzierte Fluoreszenz:	• PAK-Lasersonde (LaserLab Berlin)										+				
Röntgenfluoreszenz (XRF):	• SpecTrace 6000 (Noran) • SpecTrace 9000 (Noran) • X-Met 920 (Outokumpu)						+								
Kapillarelektrophorese:	• Quanta 400 (Waters)						+								
ICP/OES:	• SpectroPrep (CEM)						+								
Gaschromatographie (GC):	• Quad 400 (MIT) • 8610 (SRI) • Scentograph (Senlex) • Modell 311 (hnu) • HIC 1010 (Air motec)				+				+	+					
Gaschromatographie mit Massenspektrometrie (GC/MS):	• MM1 (Bruker) • EM 640 (Bruker) • Spectra Trak (Viking)		+		+				+	+	+	+	+	+	
Ionenmobilitätsspektroskopie (IMS)	• AVM Grasby (Air motec) • Raid 1 (Bruker-Saxonia) • Raid 2 (Bruker-Saxonia)					(+)								+	

**Tabelle. 1: Auswahl felddauglich eingeschätzter Analysengeräte nach Literaturrecherche und Markterhebung (ohne Anspruch auf Vollständigkeit)**

## Feldtests

Nach einer ersten Testreihe 1994 an einem Altstandort in Sinsheim wurden im Mai 1995 bei der MVG (Mittelbadische Sonderabfall-Entsorgungs- und Verwertungs GmbH+Co.KG) in Rastatt die zweiten Feldtests durchgeführt. Zu untersuchen waren feste, flüssige und schlammförmige Abfallproben z.T. sehr inhomogener Beschaffenheit. Da der finanzielle Rahmen es nicht zuließ, alle für das in Sonderabfällen vorhandenen Stoffspektrum grundsätzlich in Frage kommenden Produkte zu testen, wurde eine Vorauswahl getroffen (Tab. 2). Aus dieser Wahl kann und soll keine Wertung abgeleitet werden.

Teilnehmer der Tests waren:

- Mobilab Umweltanalytik GmbH, Hamburg
- Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle (UFZ)
- Ansyco GmbH, Karlsruhe.

**Tabelle 2: Geräte und Anwender bei den Feldtests Rastatt**

Meßprinzip	Parameter	Gerät/ Hersteller	Anwender
Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS)	BTEX, CKW	MM1 (Bruker) EM 640 (Bruker)	Mobilab UFZ
Ionenmobilitätsspektrometrie (IMS)	CKW	Raid 1 (Bruker-Saxonia)	UFZ
Gaschromatographie (GC)	BTEX, CKW	Scentograph (Ansyco)	Ansyco
Flammionisationsdetektor (FID)	VOC	TVA 1000 (Ansyco)	Ansyco
Röntgenfluoreszenz (RFA)	Metalle	SPECTRACE 6000 (NORAN)	Mobilab; UFZ

### Problemstellung

Bei der **Abfalleingangskontrolle** muß gemäß der 2. allgemeinen Verwaltungsvorschrift zum Abfallgesetz (TA Abfall) vor der Behandlung bzw. Ablagerung die Identität des angelieferten Materials geprüft werden. Dabei werden eine Reihe physikalischer und chemischer Parameter gemessen und mit der im Entsorgungs-/Verwertungsnachweis enthaltenen Deklarationsanalyse verglichen, wobei nach TA Abfall eine Abweichung bis zum Faktor zwei noch als Identitätsnachweis gilt.

Nicht selten hängt die Annahme einer Lieferung vom Ergebnis der Abfallanalyse ab. Deshalb besteht bei Sonderabfall-Entsorgungsunternehmen wie der MVG ein großes Interesse an einer möglichst schnellen und zuverlässigen Analytik.

Im Rahmen dieser Feldtests wurde überprüft, wie die Geräte und Methoden mit den unterschiedlichsten schwierigen Matrices, der breit gefächerten Schadstoffpalette und den großen Konzentrationsschwankungen der Schadstoffe (teilweise sehr hohe oder sehr niedrige Konzentrationen) zurecht kommen. Außerdem war von Interesse, welche Parameter überhaupt in vertretbarer Zeit zu analysieren sind.

Zu beurteilen war insbesondere die Funktion, Handhabung und Zuverlässigkeit der Geräte im Hinblick auf eine mobile, schnelle und kostengünstige Analytik. Die Analysenqualität (im Sinne eines DIN-Ringversuchs) sollte in dieser Phase nicht bewertet werden. Daher wurde die Auswahl der Analysenverfahren und die Anwendung von Qualitätssicherungsmaßnahmen den Teilnehmern selbst überlassen. Die Untersuchung am Standort Rastatt sollte aber klären, ob mit den getesteten Methoden Aussagen über eine Abfallprobe getroffen werden können, die für eine Identitätskontrolle ausreichen.

Die Ergebnisse der Feldtests sollen den mit der Erkundung von Altlasten oder Überwachung der Abfallbeseitigung befaßten Behörden und Institutionen als Hilfe bei der Auswahl geeigneter Methoden und Geräte dienen. Dadurch sollen auch Impulse für die Weiterentwicklung

der Methoden und Geräte bis zur Praxisreife beziehungsweise Normung gesetzt werden, um die Akzeptanz für Vor-Ort-Analysenmethoden zu erhöhen.

### 3. Beschreibung des Standortes

Die MVG (Mittelbadische Sonderabfall-Entsorgungs- und Verwertungs-GmbH &Co. KG) wurde für die zweiten Feldtests ausgewählt, da das Unternehmen täglich mit Abfällen beliefert wird, die ein weites Spektrum an anorganischen und organischen Verunreinigungen in allen relevanten Konzentrationsbereichen aufweisen.

Die **MVG** betreibt eine **Anlage**, bei der überwachungsbedürftige Abfälle zwischengelagert und erforderlichenfalls chemisch-physikalisch vorbehandelt werden (siehe Abbildung 1).

So können Säuren, Laugen, Metallkonzentrate und flüssige Galvanik- und Hydroxidschlämme in der chemisch-physikalischen (CP-) Anlage entgiftet oder neutralisiert werden.

In der Tankanlage werden flüssige Abfallstoffe wie Lösemittel, Altöle und organisch belastete Wässer zur thermischen Behandlung zwischengelagert. Die festen Abfallstoffe für die thermische Behandlung werden in der Faßanlage bzw. Feststoffhalle angenommen und nach Vorgaben der jeweiligen Verbrennungsanlage konditioniert, wie z.B. gemischt, verfestigt oder sortiert.

Abfälle, die zur Deponierung vorgesehen sind, werden in der Feststoffhalle angenommen und konditioniert.

Zur Bearbeitung einer Anlieferung bei der MVG ist in der Regel eine Analyse des Abfalls notwendig, wobei sich die Behandlungsart und der Entsorgungsweg nach den Analyseergebnissen ändern können. Für die Abfallanalytik betreibt die MVG ein eigenes (stationäres) Labor, in dem nach Referenz- oder Laborvergleichsverfahren gearbeitet wird.

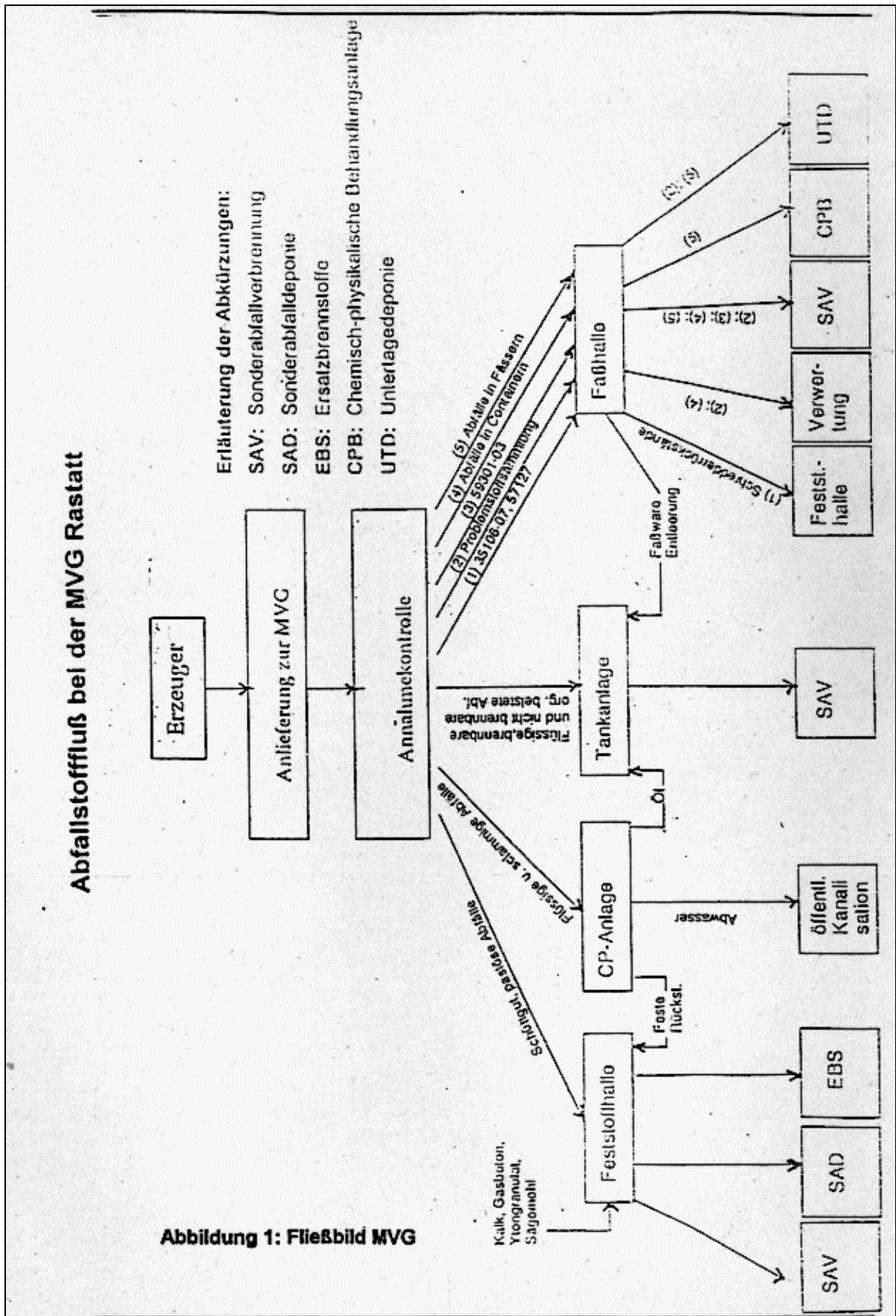


Abbildung 1: Fließbild MVG

## 4. Probennahme und Messprogramm

Die Proben für die **Feldtests** wurden aus Rückstellproben der MVG und aus im Verlauf der 20. Kalenderwoche angelieferten Abfallchargen entnommen. Insgesamt wurden 81 feste, flüssige oder schlammförmige Proben untersucht. Dabei handelte es sich um

- Rückstände mineralischen Ursprungs, wie z.B. metallhaltige Abfälle, Eisen- und Stahlabfälle usw.,
- Abfälle aus Umwandlungs- und Syntheseprozessen, wie z.B. Oxide, Hydroxide, Salze, Galvanikschlämme, Mineralölschlämme, lösemittelhaltige Schlämme, Kunststoffschlämme usw.,
- Siedlungsabfälle, wie z.B. Schlämme aus industrieller Abwasserreinigung usw.,
- Abfälle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, wie z.B. Nahrungs- und Genußmittelabfälle, Papier- und Pappeabfälle.

Die verfügbare Probenmenge lag meist zwischen 100 und 1000 g. Die festen Proben wurden in Glasgefäße, die flüssigen Proben in Plastikflaschen abgefüllt. Alle Proben wurden bis zur Analyse kühl und dunkel gelagert.

Die Teilnehmer des Feldtests entnahmen sich am Standort die Probenmenge, die sie für die Untersuchung benötigten. Falls für die Analytik eine Probenaufbereitung notwendig war, wurde diese von den Teilnehmern individuell durchgeführt. Auf eine Probenhomogenisierung durch Mischen oder Mahlen seitens der Projektleitung wurde verzichtet. Bei einer schnellen Routineanalytik, so auch bei Vor-Ort-Analytik, kann oft keine Homogenisierung größerer Probenmengen durchgeführt werden. Die Probennahme ist also generell als ein kritischer Punkt zu betrachten.

Die Auswahl der zu analysierenden Parameter und der Analysenverfahren wurde den Teilnehmern selbst überlassen. Bestimmt wurden Metalle, leichtflüchtige Chlorkohlenwasserstoffe (CKW), leichtflüchtige Aromaten (BTEX) sowie flüchtige organische Verbindungen (VOC) als Summsignal. Die Teilnehmer der Feldtests hatten, vor allem im Bereich der organischen Analytik, wenig Hinweise darauf, welche Parameter in welchen Größenordnungen in den Proben enthalten sind. Daher konnte keine Routineanalytik durchgeführt werden, sondern das Bedienungspersonal mußte von Probe zu Probe neu die Parameter und die Größenordnungen festlegen.

Parallel zu den Feldtests wurden ausgewählte Proben im Labor der LfU gemessen. Außerdem lagen der Projektleitung entsprechende Analysendaten der MVG vor. Als Referenzwerte i.e.S. konnten diese Daten allerdings nicht betrachtet werden, da aufgrund der Probeninhomogenität auch bei den Laborwerten starke Streuungen auftreten.

Für Arbeitsschutz und Beseitigung der bei der Analytik entstehenden Abfälle hatte jeder Teilnehmer selbst zu sorgen.

## 5. Beschreibung der Verfahren und Systeme

In den folgenden Abschnitten sind die Meßprinzipien der eingesetzten Geräte, spezifische Einzelheiten des jeweiligen Systems und die bei der Durchführung angewandten Probenaufbereitungs- und Meßverfahren erläutert.

### 5.1 Gaschromatographie mit Massenspektrometrie (GC/MS)

Die Gaschromatographie eignet sich zur Bestimmung aller gasförmigen oder unzersetzt verdampfbaren Stoffe, also im wesentlichen von organischen Verbindungen. Eine Probe des zu untersuchenden Stoffgemisches wird in einen Trägergasstrom gebracht und durchströmt eine Trennsäule oder -kapillare mit einer speziellen Füllung bzw. Beschichtung. Stoffabhängige Wechselwirkungen in der Säule bewirken, daß die einzelnen Verbindungen unterschiedlich lange zurückgehalten werden und am Ende der Säule zeitlich getrennt austreten. Zur Detektion der austretenden Komponenten stehen verschiedene Techniken zur Verfügung.

Mit einem nachgeschalteten Massenspektrometer lassen sich gleichzeitig Aussagen über Art und Menge der jeweiligen Substanz machen (Identifizierung und Quantifizierung). Dazu werden die austretenden Teilchen ionisiert und die gebildeten Molekülionen, die zum Teil zerfallen, entsprechend ihrem Verhältnis Masse/Ladung in einem Magnetfeld aufgetrennt. Das Muster der auftretenden Fragmente kann einem bestimmten Stoff zugeordnet werden.

Mit GC/MS bietet sich die Möglichkeit, einen weiten Bereich von organischen Kontaminationen in einem Probenlauf zu erfassen (Screening) und so ein gutes Gesamtbild der Schadstoffzusammensetzung zu gewinnen.

Das **MMI der Firma Bruker** ist bei Mobilab in einem umgebauten Wohnmobil untergebracht. Das Gerät kann mit einem Generator netzunabhängig betrieben werden; in Rastatt wurde jedoch ein vorhandener Stromanschluß benutzt. Als Trägergas dient die Umgebungsluft, die ständig angesaugt wird. Die Detektion erfolgt über ein Quadrupol-Massenspektrometer.

Zur Probenvorbereitung und -aufgabe stehen wahlweise ein Headspace- und ein Extraktionsverfahren zur Verfügung. Die Headspace-Einheit enthält einen Thermostat, in der ein verschlossenes Glas mit ca. 6 g Probe für 5 min auf 90 °C erwärmt wird. Danach wird der Inhalt des Dampfraums in den GC gesaugt und auf einer Dickfilm-Kapillarsäule (8 m) getrennt. Alternativ dazu werden Ultraschallextrakte (3 g Probe mit 10 ml Aceton als Lösemittel) hergestellt, durch eine beheizbare Schnelleinlaßsonde appliziert und auf einer kurzen (3,5 m) Kapillarsäule getrennt. Die Quantifizierung erfolgt durch Integration des Ionenstroms im MS im Vergleich mit einem deuterierten internen Standard. Das eingesetzte Gerät war bereits nach DIN für die Bestimmung von CKW und BTEX kalibriert. Die Nachweisgrenze liegt bei etwa 1 ppm, die relative Verfahrensstandardabweichung wird mit < 30% angegeben.

Das **EM 640 von Bruker** wurde speziell für den Umweltbereich aus dem MM1 entwickelt und ist moderner, kompakter (60 kg) und umfassender analytisch einsetzbar als das MM1. Das UFZ hat das Gerät in einen Mercedes-Transporter eingebaut. Ebenso wie beim MM1 kann das Gerät mit einem Generator betrieben werden, in Rastatt wurde jedoch gleichermaßen der Stromanschluß benutzt.

Die technischen Details sind im wesentlichen dieselben wie beim MM1. Es stehen verschiedenartige Probenaufgabesysteme (Auto-Air-Sampler, Ultraschallextraktion, Headspace, Thermodesorption) zur Verfügung. In Rastatt wurde im wesentlichen das Headspace-Verfahren (0.1 bis 1 g Probe, 90 °C) mit einer 20 m Kapillarsäule eingesetzt. Das Ansaugen von Luft aus den Probengefäßen mit dem Auto-Air-Sampler ermöglicht ein qualitatives Vor-screening mit Identifizierung einzelner Verbindungen. Das EM 640 wurde vor Ort nach DIN mit einem 2x4-Punkt-Verfahren kalibriert. Die Bestimmungsgrenze liegt substanzabhängig bei ca. 1 ppm, der lineare Bereich erstreckt sich über drei Größenordnungen.

## 5.2 Ionenmobilitätsspektrometrie (IMS)

Beim Ionen-Mobilitäts-Spektrometer (IMS) werden H<sub>2</sub>O-Moleküle in einer Ionisationskammer durch einen  $\beta$ -Strahler, UV-Strahlung oder Laserpulse ionisiert. Diese Ionen reagieren mit organischen Molekülen und bilden Ionenpaare, die durch eine Ionengatter-Elektrode in die Driftkammer gelangen. Dort werden die geladenen Teilchen in einem Hochspannungsfeld beschleunigt und bewegen sich entgegen einem Driftgas (Stickstoff, Argon) zur Detektorelektrode. Die Driftgeschwindigkeiten und damit die am Detektor gemessenen Laufzeitunterschiede sind abhängig von der Molekülgröße und der sterischen Konfiguration des Moleküls. Nach einer vorausgehenden Kalibrierung lassen sich Aussagen über Stoffart und -menge machen.

Das **Raid 1 von Bruker Saxonia** ist zum Zeitpunkt der Feldtests nur als Musterbau verfügbar. Es ist ein handgehaltenes, batteriebetriebenes Gerät und enthält als Ionisationsquelle eine <sup>63</sup>Ni-Folie. Nach einer Kalibrierung kann das Gerät auch ohne Rechner eingesetzt werden. Die Nachweisgrenze liegt bei <1 ppb und die Responsezeit im Millisekundenbereich. Es ist keine Probenaufbereitung notwendig; flüchtige organische Verbindungen werden direkt in der Gasphase gemessen ("schnüffeln"). Dadurch sind sehr empfindliche und schnelle Analysen (ca. 2 min) möglich. Für eine quantitative Analyse ist eine Kalibrierung mit der Gassack-Methode erforderlich. Der Schadstoffgehalt fester Proben kann allerdings mit der gegebenen Anordnung nicht quantitativ bestimmt werden.

In Rastatt wurde das Gerät unkalibriert eingesetzt und nur ein qualitatives Screening für flüchtige Chlororganika anhand eines charakteristischen Chlorpeaks durchgeführt.



## 5.3 Gaschromatographie (GC)

Der *Scentograph von Ansyco* ist ein tragbarer GC für den mobilen Einsatz (Gewicht: ca. 19 kg incl. PC). Für den Betrieb von ca. 5 Stunden sind Batterie und Trägergastank (Argon) vorhanden. Die Steuerung und Datenauswertung übernimmt ein Laptop mit zugehöriger Software. Zur Detektion wurde in Rastatt ein MAID (Ionisationsdetektor) eingesetzt. Dieser Detektor kann auch als ECD betrieben werden. Zudem können auch noch PID- und WLD-Detektoren in das Gerät eingebaut werden. Der GC war für die Messungen in Rastatt mit einem externen Standard auf BTEX-Aromaten kalibriert. Die Nachweisgrenze ist verfahrensabhängig; die (absolute) Empfindlichkeit für Benzol wird mit 1 ppb angegeben.

Flüssige Proben werden mit Hilfe des Headspace-Verfahrens bei Raumtemperatur untersucht. Die Probenaufgabe kann manuell mit einer Spritze oder über eine Probenschleife erfolgen. Zur Bestimmung von BTEX in festen Proben wird das Purge&Trap-Verfahren angewendet. Dafür wird ca. 1 g der Proben in 20 ml Wasser aufgenommen und bei Raumtemperatur ca. 5 min geschüttelt. Ein Aliquot der wässrigen Phase wird auf 100 ml aufgefüllt und in einer externen, vom Scentograph gesteuerten P&T-Einheit beprobt (Anreicherung 10 sec auf Carboxen, Desorption 4 sec bei 300 °C). Die Trennung erfolgt auf einer 30 m-Kapillarsäule.

## 5.4 Flammenionisationsdetektor (FID)

Mit dem FID (Flammenionisationsdetektor) werden kohlenstoffhaltige, flüchtige, oxidierbare Substanzen in gasförmigen Medien (Luft, Bodenluft oder Gasraum von Probengläsern) detektiert.

Das Gas wird dabei durch eine Wasserstoff-Flamme geleitet, in der die organischen Verbindungen z.T. unter Bildung ionischer Spezies oxidiert werden. Die Ionisation wird zwischen zwei Elektroden mit Hilfe einer Saugspannung gemessen. Das erzeugte Signal ist um so größer, je mehr Substanz pro Zeitraum in die Flamme gelangt und dort Ionen bildet. Der FID spricht selektiv auf Kohlenwasserstoffe inklusive Methan an. Eine Unterscheidung einzelner Substanzen ist nicht möglich. Das FID-Signal ist jedoch unbeeinflusst von anorganischen Gasen oder Feuchte.

Der *TVA 1000 von Ansyco* kann gleichzeitig mit Flammenionisationsdetektor (FID) und Photoionisationsdetektor (PID) arbeiten. In Rastatt wurde nur der FID eingesetzt. Das Gerät wiegt 6 kg und wird mit Akkus betrieben. Es ist mit einem FID-Gastank für einen 8-stündigen Betrieb ausgestattet. Über einen integrierten Datenlogger werden die Meßwerte parallel gespeichert. Das Gerät liefert summarische Konzentrationswerte im Meßbereich 0 bis 50 000 ppm.

In Rastatt wurde der Dampfraum aller Probengefäße mit dem FID beprobt. Die Messung ist aufgrund der einfachen Probennahme halb-quantitativ. Es wurde lediglich der Deckel des Probenglases so weit geöffnet, daß die Ansaugsonde des Analysators eingeführt werden konnte. Der TVA 1000 saugt ca. 1l/min Meßluft. Der maximale Anzeigewert wird nach 30 Sekunden erreicht und abgelesen. Nur bei Proben mit höherem FID-Summenwert wurden im Anschluß GC-Messungen durchgeführt.

## 5.6 Röntgenfluoreszenz (RFA)

Bei der Röntgenfluoreszenz werden durch energiereiche Strahlung die inneren Elektronen der einzelnen Elemente angeregt. Das angeregte Atom kehrt unter Abgabe von (für dieses Element) charakteristischer Fluoreszenz-Strahlung in den Grundzustand zurück. Die Fluoreszenz-Strahlung wird nach Intensität und Wellenlänge gemessen. Zur Anregung können Elektronen-, Ionen-, Röntgen- oder Gammastrahlen verwendet werden.

Prinzipiell können Elemente, aber keine Verbindungen bestimmt werden. Effekte der Probenmatrix können die Quantifizierung beeinflussen.

Das *SPECTRACE 6000 von NORAN* ist ein energiedispersives Röntgenfluoreszenz-Gerät, das in ein Fahrzeug eingebaut oder aber als Laborgerät betrieben werden kann (Gewicht ohne PC ca. 35 kg). Es benötigt eine Stromversorgung.

Strahlungsquelle ist eine Röntgenröhre mit 50 kV, als Detektor dient ein elektrisch gekühltes Si(Li)-Halbleiterelement mit einer Auflösung von 180 eV. Das Gerät kann bis zu 40 Elemente auf einmal bestimmen, in Rastatt wurden 18 Elemente pro Messung bestimmt. Kalibriert wird mittels externer Standards. Die Nachweisgrenze für umweltrelevante Schwermetalle ist matrixabhängig, liegt aber i.a. unter 20 ppm. Das Gerät arbeitet im Bereich von ppm bis 1% linear. Auf die übliche Probenvorbereitung (Trocknen und Mahlen der Probe) wurde verzichtet, da Vorversuche bei Mobilab gezeigt hatten, daß dies bei den in Rastatt vorliegenden Abfällen keine genaueren Ergebnisse liefert.

Mobilab füllte ca. 10 g Probenmaterial in einen Meßcup und führte jeweils eine Messung bei den Anregungsenergien 14 kV, 20 kV und 30 kV durch. Das UFZ bearbeitete jede Probe nur einmal, es wurde bei der Anregung mit 20 kV gearbeitet.

## 6. Ergebnisse

### 6.1 Allgemeine Aspekte

#### **Eignung, Anwendungsbereich**

Der Großteil der Verfahren ist für quantitative Bestimmungen konzipiert. Mit GC, GC/MS und IMS (eingeschränkt) lassen sich flüchtige organische Verbindungen als Einzelstoffe oder Summe bestimmen. Mit IMS und FID können Schadstoffgehalte im Luftraum über der Probe, jedoch nicht im Feststoff, quantitativ erfaßt werden. Sie sind daher als orientierende oder ergänzende Instrumente, z.B. zur Vorauswahl hochbelasteter Proben, geeignet. Schwermetalle in Feststoffen lassen sich durch Röntgenfluoreszenzanalyse quantitativ bestimmen.

Die Meßbereiche decken im allgemeinen den für die Abfallanalytik relevanten Konzentrationsbereich ab. Für die Bestimmung von Schwermetallspuren im Eluat, wie in der TA Abfall gefordert, ist die Röntgenfluoreszenzanalyse allerdings nicht geeignet. GC-basierte Verfahren sind empfindlich gegen zu hohe Schadstoffgehalte; ggf. werden Verfahrenswechsel oder Verdünnungsschritte erforderlich.

#### **Feldfähigkeit**

Alle Systeme erwiesen sich als feldfähig, d.h. sie sind transportabel und außerhalb eines eingerichteten chemischen Labors funktionsfähig. Einige Geräte (GC/MS, RFA) benötigen Netzstrom, der gegebenenfalls mit einem Generator erzeugt werden muß. Die anderen Geräte sind tragbar und werden mit Akkus oder über Autobatterie betrieben.

#### **Handhabung**

Nicht alle Geräte erfüllen den ursprünglichen Anspruch einer schnellen Messung ohne Probenbehandlung. Nur das Röntgenfluoreszenzgerät mißt (bei näherungsweise homogenen Proben) ohne Probenvorbereitung quantitative Schadstoffkonzentrationen im Festkörper. Für schnelle, orientierende Untersuchungen sind FID und IMS geeignet. Die GC-Verfahren benötigen eine mehr oder weniger aufwendige Probenaufbereitung. GC/MS kann ohne Probenaufbereitung auch als Screeninginstrument eingesetzt werden.

Mit der Qualität der Analysenergebnisse steigt auch die Anforderung an Qualifikation des Bedienungspersonals, daher kann für quantitative im allgemeinen nur am Gerät geschultes Fachpersonal eingesetzt werden.

Mit dem Großteil der Verfahren können mindestens vier bis fünf Proben pro Stunde analysiert werden. Geräte, die für ein qualitatives Vorscreening eingesetzt werden (IMS und FID), lassen einen Durchsatz von 30 bis 50 Proben pro Stunde zu. Die Durchführung aufwendiger und kostenträchtiger quantitativer Analysen kann dadurch in vielen Fällen vermieden werden.

Tabelle 3 Zusammenfassende Bewertung der in Rastatt erprobten Geräte

Verfahren	Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC/MS)		Ionenmobilitäts-spektrometrie (IMS)	Gaschromatographie (GC)	Flammenionisationsdetektor (FID)	Röntgenfluoreszenz (RFA)	
Hersteller	Bruker		Bruker-Saxonia	Ansyco	Ansyco	NORAN Instruments	
Gerät	MM1	EM 640	Raid 1	Scntograph	TVA 1000	SPECTRACE 6000	
Teilnehmer	Mobilab GmbH	UFZ	UFZ	Ansyco	Ansyco	Mobilab GmbH	UFZ
Mobilität	mobil	mobil	tragbar	tragbar	tragbar	mobil	
		(60 kg)		(19 kg)	(6 kg)	(35 kg)	
Netzstrom (220 V)	ja	ja	nein	nein	nein	ja	
Entwicklungsstand	bewährt	bewährt	neu	bewährt	bewährt	bewährt	
Personalqualifik.	hoch	hoch	mittel	hoch	gering	hoch	
Personalbedarf	1-2	1-2	1	1	1	1	
Probenvorbereitung	ja	ja	nein	ja	nein	nein	
Proben pro Stunde	4-5	4-5	30-40	4-5	50	4-5	ca. 10*
Ergebnisse anorg.	quantitativ nein	quantitativ nein	quantitativ** nein	quantitativ nein	quantitativ** nein	quantitativ*** ja	
org. Einzel	ja	ja	ja	ja	nein	nein	
org. Summe	ja	ja	ja	ja	ja	nein	
Meßbereich (ppm)	ca. 1 - 1000 (variabel) ****	ca. 1 - 1000 (variabel) ****	ab ca. 1 ppb (Gas)	ab ca. 1 ppb (variabel) ****	1 - 50000 (Gas)	ca. 10 - 10000	
Investitionskosten ca.	400.000.-	320.000.-	ca. 18.000.-	51.000.-	21.000.-	170.000.-	
Kosten pro Analyse ca.	< 140.-	< 135.-	< 10.-	< 45.-	< 5.-	< 58.-	< 54.-

\* mit Dreifachbestimmung

\*\* nur in der Gasphase; in Bezug auf feste Probe keine quantitative Messung möglich

\*\*\* ohne Probenaufbereitung eingeschränkt quantitativ

\*\*\*\* abhängig von Probenaufbereitung und Stoffart

## Kosten

Bei den Investitionskosten für die Geräte ist die Spanne groß, sie liegt zwischen ca. 18.000.- DM (IMS) und 400.000,- DM (GC/MS). Die Kosten für eine Vor-Ort-Analyse liegen im Schnitt unter denen der konventionellen Analytik.

Bei den Kosten pro Analyse wurden die Personalkosten (120,- DM/h bei MM1, EM 640 und SPECTRACE 6000 wegen den höheren Anforderungen an das Personal, bei übrigen Geräten 80,- DM/h), die Verbrauchskosten und die Abschreibung berücksichtigt. Bei der Berechnung der Abschreibung wurden folgende Werte zugrundegelegt: Nutzungsdauer: 5 Jahre; Zinsen: 7%; 248 Arbeitstage/Jahr zu 8 h; Auslastung: 60 %.

Am günstigsten ist hier der FID, für die kein Verbrauchsmaterial notwendig ist und bei dem die Personalkosten durch den hohen Probendurchsatz auch gering sind. Sie liegen bei ca. 5,- DM/Analyse, wobei man die beschränkte Aussagekraft der Messung berücksichtigen muß. Am teuersten sind die GC/MS-Geräte mit Analysenkosten von 135 - 140,- DM. Dies entspricht in etwa den Kosten für eine BTEX-Analyse im Labor. Mit der Feldmethode werden jedoch gleichzeitig noch weitere organische Schadstoffe (z.B. CKW) bestimmt, so daß sich die hohen Kosten relativieren. Durch ein Probenvorscreening kann außerdem die Anzahl der

teuren Laboranalysen verringert werden. Die Zeitersparnis durch Vor-Ort-Analytik kann sich auch auf die integralen Kosten der Abfallbearbeitung auswirken, da sich durch rasche Analysergebnisse oft kostenträchtige Verzögerungen oder Zwischenlagerungen vermeiden lassen.

## 6.2 Bewertung der Analysenergebnisse

Die Schadstoffgehalte der Sonderabfallproben konnten mit den verschiedenen Methoden in einem kurzen Zeitraum vor Ort charakterisiert werden. Die Ergebnisse lagen im allgemeinen ungefähr in der Größenordnung der Laborvergleichswerte, sodaß eine Abfallidentifikation, bei der Abweichungen um den Faktor zwei noch toleriert werden, mit den Vor-Ort-Verfahren möglich ist.

Da bei den Feldtests keine verbindlichen Vorgaben zur individuellen Probennahme, -aufbereitung und Analysenqualität gemacht wurden, treten bei den Meßergebnissen große Streuungen auf. Es ist anzunehmen, daß die Probennahmefehler gleich oder höher als die eigentlichen Analysenfehler sind. Um eine unberechtigte Abwertung einzelner Methoden anhand der Meßwerte zu vermeiden, werden in den Abbildungen nur Ergebnisse dargestellt, die im allgemeinen den richtigen Trend wiedergeben.

### Metallanalytik

Für die **Metallanalytik** wurde von den Teilnehmern Mobilab und UFZ jeweils ein Röntgenfluoreszenzgerät (SPECTRACE 6000) eingesetzt. Damit wurden simultan 18 Elemente bestimmt, darunter die abfallrechtlich relevanten Schwermetalle Arsen, Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Nickel, Quecksilber und Zink.

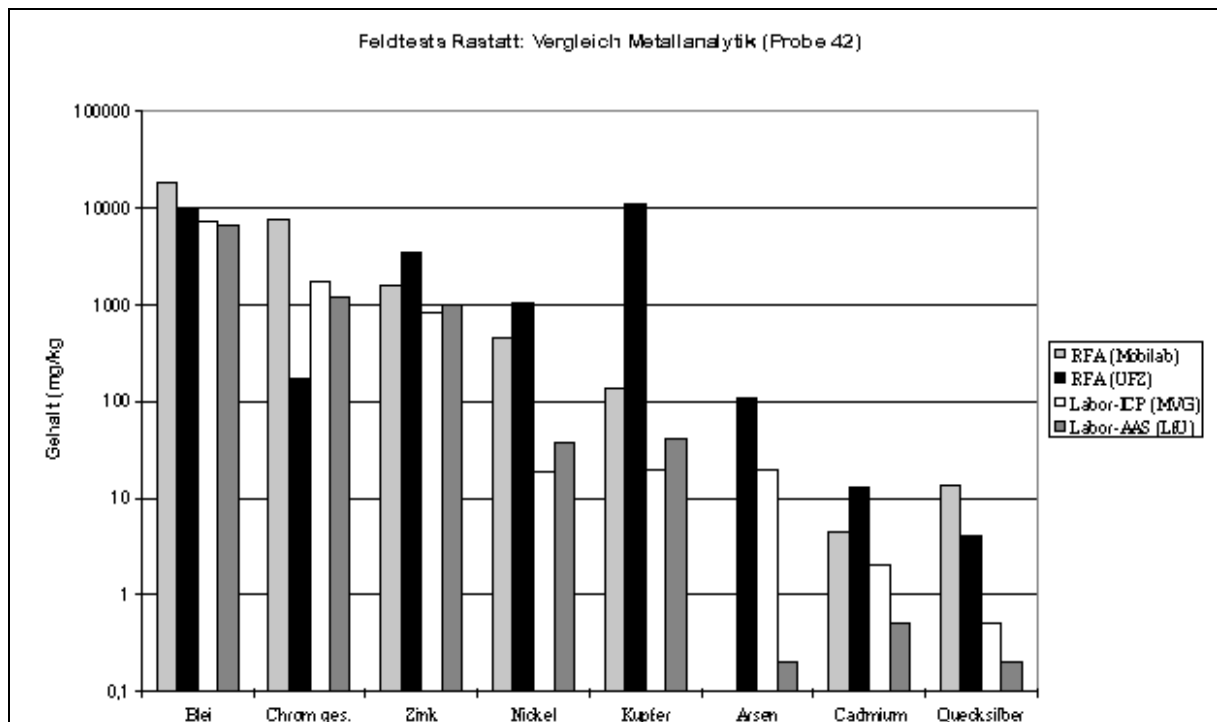
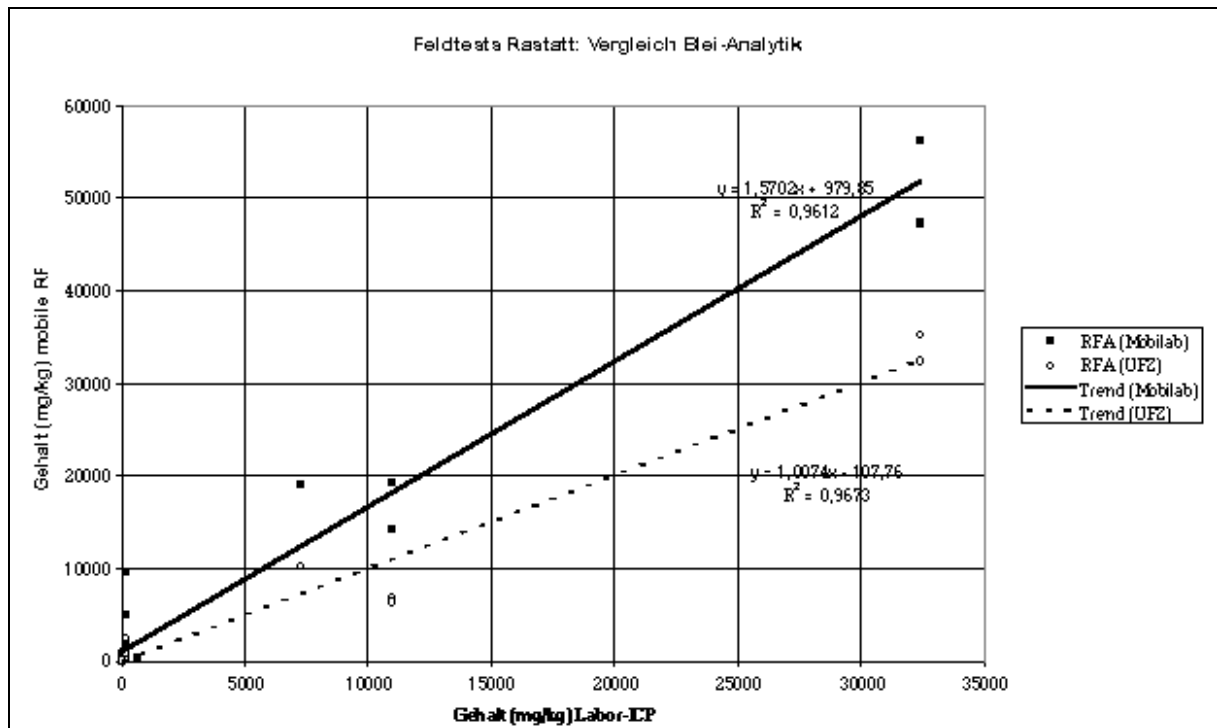


Abbildung 2: Ergebnisse der Metallbestimmung an der Lackschlammprobe 42

Abbildung 2 zeigt einen Vergleich der Messungen einer Lackschlammprobe mit atomspektroskopisch bestimmten Laborwerten. Die Meßwerte sind aufgrund des großen Konzentrationsintervalls im logarithmischen Maßstab aufgetragen. Im allgemeinen besteht bei höherkonzentrierten Elementen (Fe, Ti, Zn, Pb) eine relativ gute Korrelation sowohl der RFA-Meßwerte untereinander als auch mit den Ergebnissen der Laboranalytik. Als Beispiel sind in Abb. 3 die mit RFA bestimmten Bleigehalte gegen die entsprechenden Daten aus der Abfalldeklaration (bestimmt mit Labor-ICP) aufgetragen. Zumindest bei Gehalten oberhalb etwa 100 mg/kg ist die Möglichkeit einer Identifikationsanalyse durch RFA gegeben.



**Abbildung 3: Zusammenhang zwischen Bleigehalten (ausreißerbereinigt) nach Abfalldeklarationsanalyse (bestimmt mit Labor-ICP) und RFA-Meßwerten**

Die Meßwerte geringer konzentrierter Metalle (As, Cd, Cu, Ni) weisen stärkere zufällige Fehler (Streuungen bis zu zwei Größenordnungen sowie Ausreißer) auf, die eindeutig der Probeninhomogenität zuzuordnen sind. Unterhalb von ca. 10 ppm ist die Bestimmungsgrenze der RFA erreicht, entsprechend unsicher sind die ermittelten Werte. Im Fall von Quecksilber ist keine Korrelation zwischen den getesteten Verfahren zu erkennen.

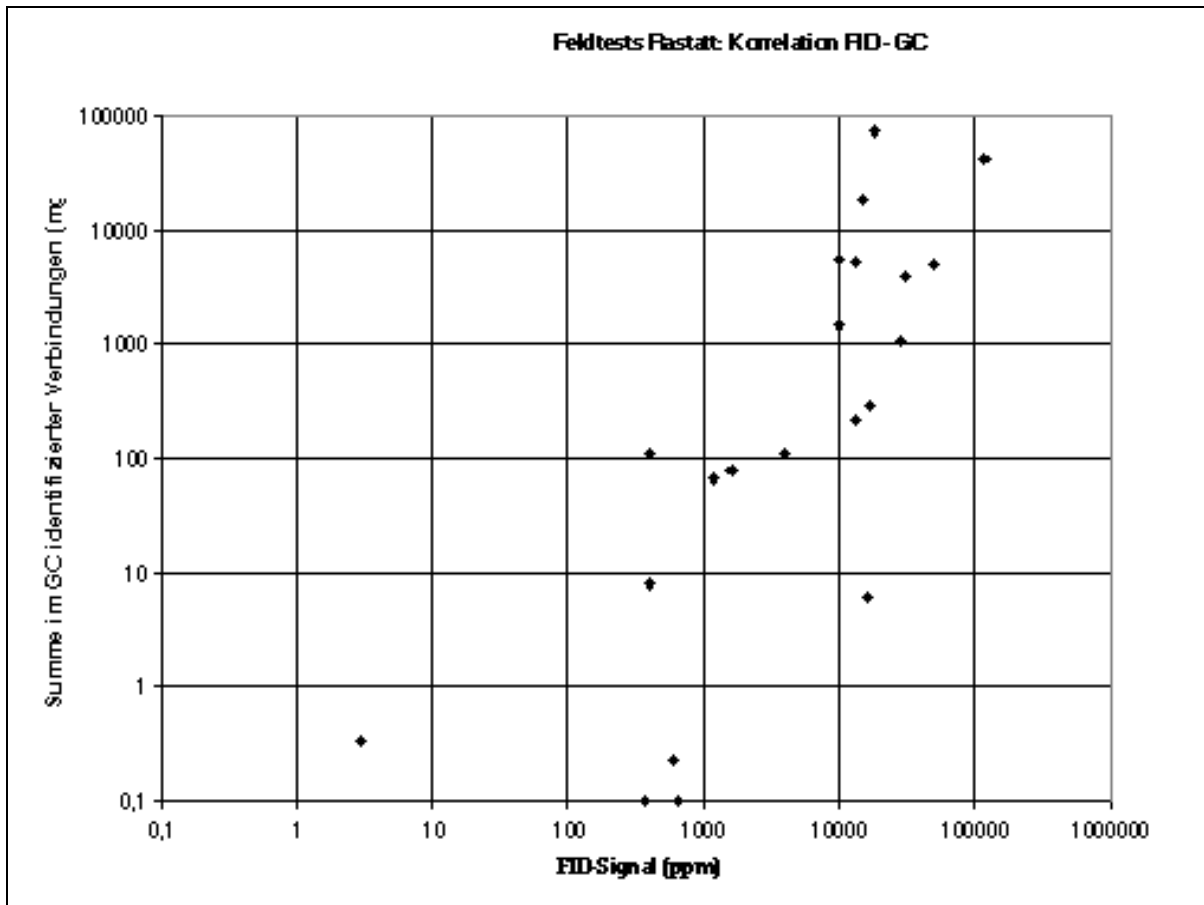
Bei bestimmten Elementen (Sb, Ba, Pb, Cr, Co) treten auch systematische Abweichungen bis zu zwei Größenordnungen zwischen den beiden RFA-Geräten auf (Abb. 3), die offensichtlich auf unterschiedliche Kalibrierung der Geräte in Rastatt zurückzuführen sind.

## Organische Parameter (Übersicht)

Organische Verbindungen wurden mit dem tragbaren GC, den beiden GC/MS-Geräten, dem IMS sowie dem FID-Gerät bestimmt.

Der FID wurde von Ansyco für ein Vorscreening auf flüchtige organische Verbindungen eingesetzt, sodaß mit dem GC nur tatsächlich belastete Proben zu messen waren. Abbildung 4

zeigt eine Korrelation zwischen dem FID-Signal und der Summe der anschließend im GC identifizierten Verbindungen.



**Abbildung 4: Korrelation der FID-Meßwerte (ppm in der Gasphase) mit der Summe der im GC erfaßbaren organischen Verbindungen (in mg/kg Feststoff)**

Negativabweichungen treten dadurch auf, daß im GC nicht alle Verbindungen erfaßt werden, die zum FID-Summensignal beitragen. Für eine quantitative Beurteilung des Schadstoffgehalts im Feststoff ist der FID nicht geeignet.

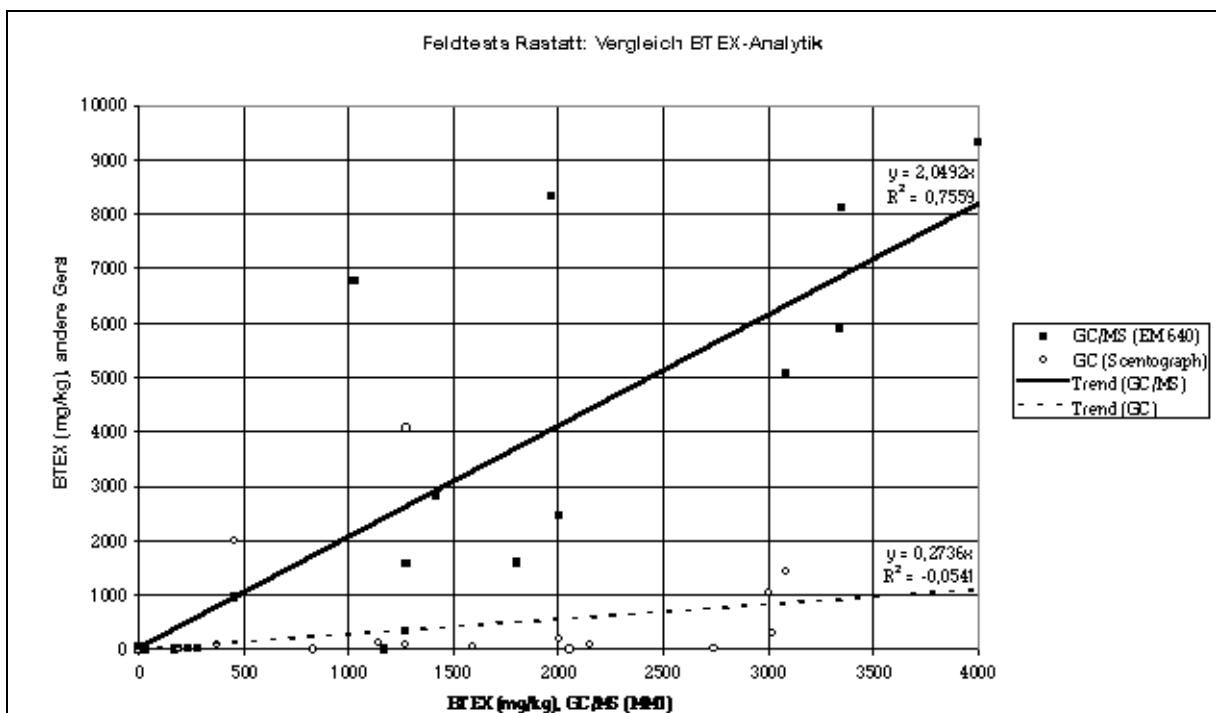
In ähnlicher Weise konnte mit dem IMS ein semiquantitatives Vorscreening auf halogenorganische Verbindungen durchgeführt werden. Für quantitative Bestimmungen in der Gasphase muß das IMS zuvor kalibriert werden. Auch hier ist, wie beim FID, ohne weitere Maßnahmen kein Bezug der Meßwerte zu den tatsächlichen Gehalten im Feststoff herstellbar.

Die Parameter CKW und BTEX wurden sowohl mit GC als auch mit GC/MS bestimmt. Daneben konnten mit den GC/MS-Geräten (und in beschränktem Umfang auch mit dem GC) weitere organische Verbindungen analysiert werden. In den vorliegenden Proben traten z.B. auch Alkane, Alkylaromaten, Ester, Alkohole und Stickstoffverbindungen auf.

## BTEX-Analytik

Meßergebnisse für einkernige aromatische Kohlenwasserstoffe (Benzen, Toluol, Ethylbenzen, Xylen; BTEX) sind in Abb. 5 und 6 dargestellt. In Abb. 5 wurden die mit dem GC/MS MM1 ermittelten Daten als Bezug gewählt, da Laborvergleichswerte nur von wenigen Proben vorliegen. Dem gegenübergestellt sind die Meßwerte des GC/MS-Systems EM 640 und des mobilen GC Scentograph. Insgesamt treten sehr starke Streuungen auf.

Die mit dem mobilen GC ermittelten Meßwerte sind darüberhinaus im Vergleich zu den anderen Verfahren im Mittel auffällig niedrig, vermutlich aufgrund der Eigenheiten des Probenaufbereitungsverfahrens (Probenextraktion mit Wasser).



**Abbildung 5: Verfahrensvergleich bei BTEX-Analytik; Korrelation der Ergebnisse von GC- und GCMS-Systemen. Als Bezugswerte wurden die Daten des MM1 gewählt. Die Trendlinien wurden durch den Nullpunkt gelegt.**

In Abb. 6 sind die Einzelstoffgehalte einer Lackschlammprobe dargestellt. Die mobilen GC/MS-Systeme liefern Meßwerte, die mit den Laborergebnissen vergleichbar sind und daher im Rahmen der Abfalleingangskontrolle eine Identifizierung ermöglichen.



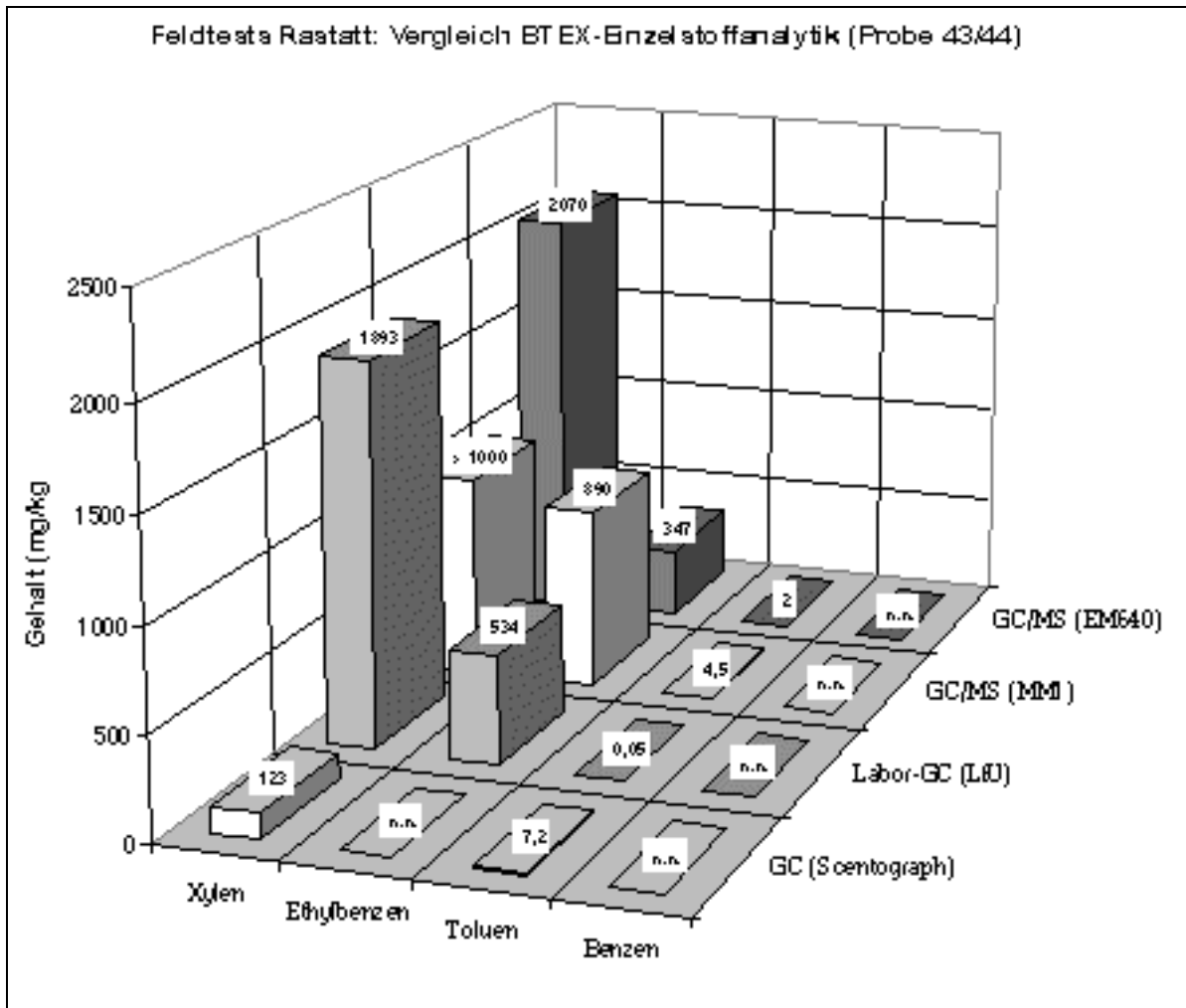


Abbildung 6: Vergleich der mit verschiedenen Systemen ermittelten BTEX-Einzelstoffgehalte der Probe 43/44

## CKW-Analytik

Für chlorierte Kohlenwasserstoffe (CKW) liegen nur wenige Vergleichsdaten vor. Abb. 7 zeigt die Meßwerte für CKW (hier: Summe aus Dichlormethan, Trichlormethan, Trichlorethen und Perchlorethen) derjenigen Proben, die mit allen Systemen gemessen wurden. Zur Veranschaulichung sind auch die qualitativen Meßwerte des IMS mit aufgenommen.

In Abb. 8 ist eine Aufgliederung der einzelnen CKW-Gehalte einer halogenhaltigen Sonderabfallprobe dargestellt. Die Werte des MM1 sind nur bedingt interpretierbar, da die obere Bestimmungsgrenze bei den Feldtests auf 1000 mg/kg gesetzt wurde.

Die getesteten Analysenverfahren wären in den gezeigten Fällen für eine Identifikationsanalyse der Abfallproben hinreichend genau. Insgesamt treten jedoch auch hier starke Streuungen auf.

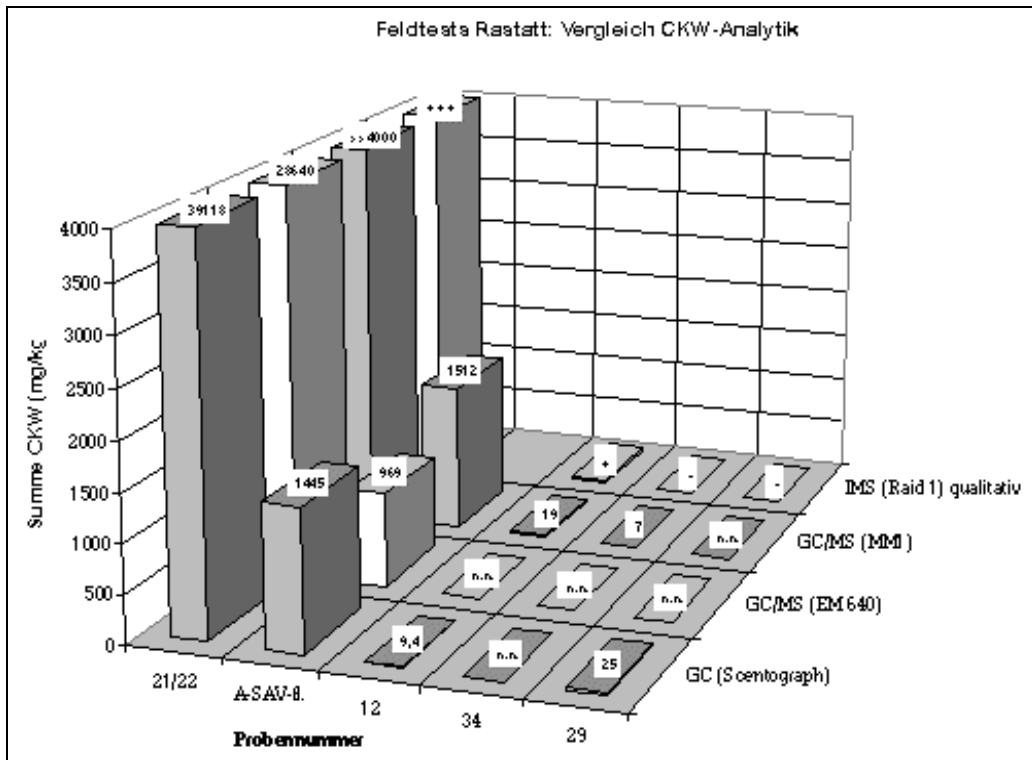


Abbildung 6: Vergleich der CKW-Summengehalte (DCM, TCM, TCE und PCE). IMS: qualitative Angaben (+++ = sehr viel; ++ = viel; + = wenig; - = n.n.)

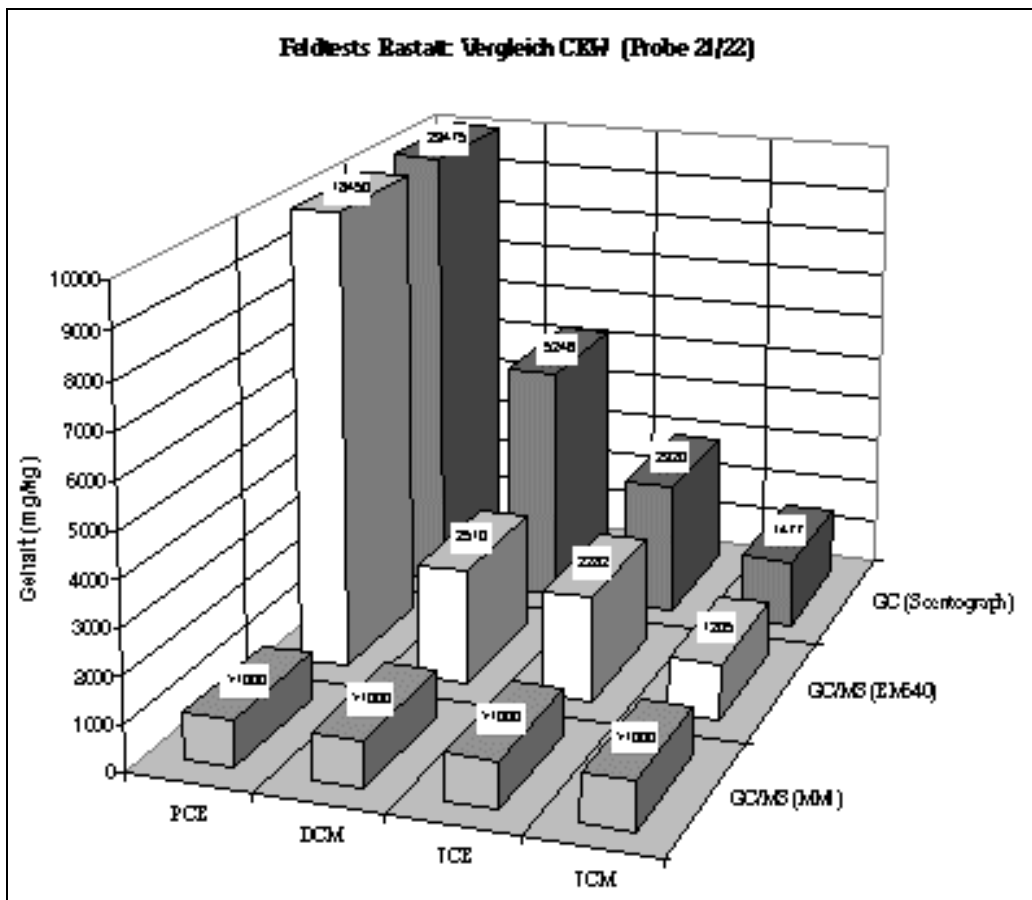


Abbildung 7: Vergleich der CKW-Einzelstoffgehalte der Probe 21/22

## 6.3 Bewertung der Verfahren

### Gaschromatographie mit Massenspektrometrie (GC/MS)

GC/MS ist ein Verfahren, das für alle Einsätze im Bereich der Altlasten- und Abfallbearbeitung mit Ausnahme von Schwermetallkontaminationen geeignet erscheint, da organische Einzelparameter ebenso wie organische Summenparameter bestimmt werden können. Auch kann sie für Proben mit unbekanntem Schadstoffspektrum eingesetzt werden.

Das **MM1** ist robust und hat sich in der Altlastenanalytik schon bewährt. Mit einem Anschaffungspreis von 400.000.- DM ist es das teuerste der getesteten Systeme. Das **EM 640** ist kompakter und mit DM 320.000.- etwas preiswerter, Applikationen werden zur Zeit entwickelt. Es wird ausgebildetes Personal für die Bedienung der Geräte benötigt. Die Kosten pro Analyse liegen bei ca. 150,- DM (MM1) bzw. ca. 135,- DM (EM 640). Es wird also nahezu das Preisniveau für konventionelle Laboranalytik erreicht. Im Gegensatz zu den anderen Verfahren sind mit GC/MS auch detaillierte Aussagen möglich. Mit einem GC/MS-Lauf kann eine ganze Palette von organischen Schadstoffen auf einmal erfaßt werden.

### Ionenmobilitätsspektrometrie (IMS)

Die IMS wurde bereits bei der orientierenden Erkundung militärischer Altlasten eingesetzt und erscheint für einen Einsatz im Bereich der Umweltanalytik für leichtflüchtige Stoffe allgemein als geeignet. Ohne Probenvorbereitung können innerhalb von Minuten Einzelstoffe identifiziert werden. Für sichere analytische Applikationen in der Abfall- und Altlastenanalytik besteht jedoch noch ein erheblicher Forschungsbedarf. Eine quantitative Feststoffanalytik, wie in der Abfallkontrolle gefordert, ist mit IMS derzeit nicht möglich, sie kann jedoch als schnelles Screeninginstrument das Probenaufkommen für die Laboranalytik verringern helfen.

Das **Raid 1** kann ca. 30-40 Proben in der Stunde analysieren. Es kann von einer Person alleine bedient werden, diese muß jedoch gut eingearbeitet sein, da ansonsten eine einwandfreie Auswertung der Ergebnisse nicht möglich ist.

Das Gerät kostet in der Anschaffung ca. 18.000,-- DM, die Kosten für eine Analyse liegen bei < 10,-- DM.

### Gaschromatographie (GC)

Die Gaschromatographie kann mit unterschiedlichen Detektoren betrieben werden und ist damit geeignet, ein weites Spektrum von organischen Parametern (hauptsächlich leicht- und mittelflüchtige) abzudecken. Definierte Stoffgruppen wie CKW und BTEX sind quantitativ bestimmbar. Somit ist auch eine Identifikationsanalyse in der Abfallkontrolle möglich, da die Untersuchungsparameter vorgegeben sind. Für ein Screening auf unbekannte Schadstoffe ist das Verfahren nur eingeschränkt geeignet, da Stoffe nur über die Retentionszeit identifiziert werden können.

Der **Scentograph** liefert 4-5 quantitative Ergebnisse in der Stunde. Das Gerät ist feldtauglich und benötigt eine Probenaufbereitung, die von der Matrix der zu analysierenden Proben abhängig ist. Für die Bedienung wird qualifiziertes Personal benötigt, wobei eine Person ausreicht.

Das Gerät kostet in der Anschaffung 51.000,-- DM, die Kosten für eine Analyse liegen bei < 45,-- DM.

## **Flammenionisationsdetektor (FID)**

Der FID kann leichtflüchtige organischen Stoffe als Summenparameter bestimmen, ohne das Signal bestimmten Einzelstoffen zuzuordnen. Neben den bewährten Einsatzgebieten, z.B. in der orientierenden Erkundung von Altlasten oder beim Arbeitsschutz, ist der FID auch für ein Vorscreening von Sonderabfallproben geeignet, da damit festgestellt werden kann, ob überhaupt eine relevante organische Kontamination vorhanden ist. Eine Abfallanalyse i.e.S. ist mit dem FID nicht möglich.

Das **TVA 1000** ist tragbar, feldtauglich und benötigt keine Probenaufbereitung. Eine Person, die kurz mit dem Gerät vertraut gemacht worden ist, kann es ohne Probleme bedienen. Es sind bis zu 50 Messungen in einer Stunde möglich.

Das Gerät kostet 21.000,-- DM. Die Kosten für eine Analyse liegen bei <5,-- DM.

## **Röntgenfluoreszenz (RFA)**

Die Röntgenfluoreszenzanalyse ist besonders für das Screening von Proben auf anorganische Schadstoffe unbekannter Zusammensetzung geeignet, denn es können eine Vielzahl von Elementen auf einmal erfaßt werden. Ein Einsatz in der Abfalleingangskontrolle zur Durchführung von Identifikationsanalysen ist ebenfalls möglich, wobei nur Gesamtgehalte, aber keine Spurenkonzentrationen im Eluat meßbar sind. Die im Vergleich zur Laboranalytik größeren Streubreiten können durch Mehrfachbestimmungen verringert werden.

Mit dem **SPECTRACE 6000** wurden in Rastatt zwischen 4 (Mobilab) und 12 (UFZ) Proben in der Stunde gemessen. Ohne weitere Probenvorbereitung konnten quantitative Ergebnisse erzielt werden, die meist im Bereich der Ergebnisse der Laboranalytik der MVG lagen.

Vor allem für die Auswertung der Ergebnisse ist nur speziell geschultes Personal einzusetzen. Die Anschaffungskosten für das Gerät liegen bei 170.000,- DM, die Kosten pro Analyse liegen mit Personalkosten bei etwa 50,- DM.

## 6.4 Einsatzmöglichkeiten

Konkrete **Einsatzmöglichkeiten** für Vor-Ort-Analytik in der Abfallkontrolle bestehen vor allem in folgenden Bereichen:

- als Screeninginstrument zur Gefahrenabschätzung oder Probenvorauswahl für Laboranalysen
- schnelle Analytik bei der Abfalluntersuchung, Sonderabfallbehandlung und Identitätskontrolle
- Als Kontrollinstrument beim Deponiebau und bei der Deponieüberwachung

Weitere z.T. bereits bewährte Einsatzgebiete für mobile Meßtechnik sind die Altlastenbearbeitung (Erkundung, Sanierung, Langzeitüberwachung), Störfallbearbeitung und Arbeitsschutz.

Die Tabelle 4 soll möglichen Anwendern von Vor-Ort-Analytik dazu dienen, für ihre Fragestellung die geeignete Methode und das geeignete Gerät auszuwählen. Welches Gerät nun an einem speziellen Standort und für eine spezielle Fragestellung eingesetzt wird, muß letztendlich im Einzelfall entschieden werden. Dabei kann auch eine Kombination unterschiedlicher Verfahren sinnvoll sein, was bei den Planungen berücksichtigt werden sollte. Zusammen mit den Informationen der Tabelle 3 sollte dem Anwender ausreichend Hilfe bei der Methodenwahl zur Verfügung stehen.

**Tabelle 4: Einsatzmöglichkeiten der Vor-Ort-Verfahren in der Abfallanalytik**

Einsatzgebiet	Verfahren				
	organische Stoffe				Elemente
	GC/MS	GC	FID	IMS	RFA
<b>Screening</b>					
• unbekannte Stoffe	ja	bedingt	ja	ja	ja
• bekannt (Summe)	ja	ja	nein	ja	nein
• bekannt (Einzelstoffe)	ja	ja	nein	ja	ja
<b>Analytik</b>					
• Summenparameter	ja	ja	nein	nein	nein
• Einzelstoffe	ja	ja	nein	nein	ja

## 7. Literaturverzeichnis

2. Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Abfallgesetz (TA Abfall), 12. März 1991 (GMBL S. 138).
- Arge-Ing. Röver & Partner/TAUW Infra Consult,  
"Studie über die Anwendungsmöglichkeiten der Vor-Ort-Analytik mit Sensortechnik", Oktober 1992, unveröffentlicht.
- Fraunhofer-Institut für System- und Innovationsforschung,  
"Endbericht zum Projekt Studie über die Anwendungsmöglichkeiten der Vor-Ort-Analytik mit Sensortechnik, Teilprojekt 2: Leichtflüchtige organische Schadstoffe und Gase", April 1994, unveröffentlicht.
- Gesellschaft für Biotechnologische Forschung Braunschweig,  
"Endbericht zum Projekt Studie über die Anwendungsmöglichkeiten der Vor-Ort-Analytik mit Sensortechnik, Teilprojekt 5: Mit biologischen Verfahren nachweisbare Schadstoffe", Oktober/November 1993, unveröffentlicht.
- Ingenieurbüro Röver & Partner,  
"Anwendungsmöglichkeiten der Vor-Ort-Analytik mit Sensortechnik, Phase 3: Feldtests bei der MVG Rastatt", September 1995, unveröffentlicht.
- Landesanstalt für Umweltschutz,  
"Vergleichende Prüfung von Vor-Ort-Analytik-Geräten in Sinsheim am Modellvorhaben ehem. Firma Reinig", Reihe Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung, 1996.
- Landesanstalt für Umweltschutz,  
"Literaturstudie Vor-Ort-Analytik mit Sensortechnik", Reihe Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung, in Vorbereitung (1996).
- Technische Universität Hamburg-Harburg, Mobilab Umweltanalytik GmbH,  
"Endbericht zum Projekt Studie über die Anwendungsmöglichkeiten der Vor-Ort-Analytik mit Sensortechnik, Teilprojekt 3: Gaschromatographische Bestimmung und Ionenmobilitätsspektroskopie von organischen Schadstoffen", Oktober 1993, unveröffentlicht.
- Technische Universität München, Lehrstuhl für Hydrogeologie, Hydrochemie und Umweltanalytik  
"Endbericht zum Projekt Studie über die Anwendungsmöglichkeiten der Vor-Ort-Analytik mit Sensortechnik, Teilprojekt 4: Sensoren zur Bestimmung organischer Schadstoffe", Oktober 1993, unveröffentlicht.
- Universität Stuttgart, Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft,  
"Endbericht zum Projekt Anwendungsmöglichkeiten der Vor-Ort-Analytik einschließlich Sensortechnik bei der Erkundung und Sanierung von belasteten Flächen, Teilprojekt 1: "Metalle und Cyanide", Oktober 1993, unveröffentlicht.

## Anhang

### Liste der Teilnehmer

Mobilab Umweltanalytik GmbH, Herr Kübler, Zum Fürstenmoor 11, 21079 Hamburg, Tel.:040/79012420

Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle, Herr Dr. Flachowsky, Permoserstr. 15, 04318 Leipzig, Tel.: 0341/2352316

Ansyco GmbH, Herr Dr. Zwick, Ostring 4, 76131 Karlsruhe, Tel.: 0721/517021

### Liste der Geräteanbieter

Airmotec GmbH, Gillesweg 21, 45257 Essen, Tel.: 0201/480570

Ansyco GmbH, Ostring 4, 76131 Karlsruhe, Tel.: 0721/617021

Baker, H.S.-Richardson-Str., 64521 Groß-Gerau, Tel.: 06152/710556

Brüel & Kjaer GmbH, Hohenbergstr. 21/2, 72218 Wildberg, Tel.: 07054/8921

Bruker-Franzen Analytik GmbH, Fahrenheitstr. 4, 28359 Bremen, Tel.: 0421/22050

CEM GmbH, Carl-Friedrich-Gauß-Str. 9, 47475 Kamp-Lintford, Tel.: 02842/719021

Dr. Lange, Willstätter Str.11, 40549 Düsseldorf , Tel.: 0211/5288144

Drägerwerk AG, Abteilung Sicherheitstechnik, Südwestpark 48, 90449 Nürnberg, Tel.:0911/6800414

Wolters, Helmutstr. 3, 40472 Düsseldorf, Tel.: 0211/653098

GAT, Gamma Analystechnik GmbH, Postfach 210230, 27523 Bremerhaven, Tel.:0471/890990

HNU Systems GmbH, Otto-Hahn-Str. 5, 82216 Maisach

Horiba Europe GmbH, Winkelfeld 178-180, 40764 Langenfeld, Tel.: 02173/72015

LAR GmbH, Tempelhofer Ufer 23/24, 10963 Berlin, Tel.: 030/2164047

LLA Umwelttechnische Analytik und Anlagen GmbH, Rudower Chaussee 6, Geb.19.1/2, 12484 Berlin, Tel.: 030/63924760 oder -68

Merck, Frankfurter Str. 250, 64271 Darmstadt, Tel.: 06151/726969

Microbics/Heyl, Vertrieb: Colora Meßtechnik GmbH, Postfach 1240, 73547 Lorch, Tel.:07172/1830

Millipore GmbH, Hauptstr. 87, 65760 Eschbom, Tel.: 06196/494132

MTI Microsensor Technology GmbH, Am Ohlenberg 8, 64390 Erzhausen, Tel.: 06150/96910

NORAN Instruments GmbH, Lusshardtstr. 6, 76646 Bruchsal, Tel.: 07251/9791-0

Outokumpu Analytik GmbH, Königssteiner Str. 98, 65197 Wiesbaden, Tel.: 06196/63017

Polytec GmbH, Siemensstr.13-15, 76337 Waldbronn, Tel.: 07243/6040

Skalar Analytik GmbH, Kölner Straße. 59, 41812 Erkelenz, Tel: 02431/2091

SRI, Vertrieb: Schambeck SFD GmbH, Rhöndorferstr. 51, 53604 Bad Honnef, Tel.:0222/492390

Viking, Vertrieb: Axel Semrau, Stefansbeck 42, 45549 Sprockhövel, Tel.: 02339/6037



## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Fließbild MVG .....	9
Abbildung 2: Ergebnisse der Metallbestimmung an der Lackschlammprobe 42 .....	17
Abbildung 3: Zusammenhang zwischen Bleigehalten (ausreißerbereinigt) nach Abfalldeklarationsanalyse (bestimmt mit Labor-ICP) und RFA-Meßwerten .....	18
Abbildung 4: Korrelation der FID-Meßwerte (ppm in der Gasphase) mit der Summe der im GC erfaßbaren organischen Verbindungen (in mg/kg Feststoff) .....	19
Abbildung 5: Verfahrensvergleich bei BTEX-Analytik; Korrelation der Ergebnisse von GC- und GCMS-Systemen. Als Bezugswerte wurden die Daten des MM1 gewählt. Die Trendlinien wurden durch den Nullpunkt gelegt.....	20
Abbildung 6: Vergleich der mit verschiedenen Systemen ermittelten BTEX-Einzelstoffgehalte der Probe 43/44 .....	21
Abbildung 6: Vergleich der CKW-Summengehalte (DCM, TCM, TCE und PCE). IMS: qualitative Angaben (+++ = sehr viel; ++ = viel; + = wenig; - = n.n.).....	22
Abbildung 7: Vergleich der CKW-Einzelstoffgehalte der Probe 21/22 .....	22

## Tabellenverzeichnis

Tabelle. 1: Auswahl feldtauglich eingeschätzter Analysengeräte nach Literaturrecherche und Markterhebung (ohne Anspruch auf Vollständigkeit) .....	5
Tabelle 2: Geräte und Anwender bei den Feldtests Rastatt .....	6
Tabelle 3: Zusammenfassende Bewertung der in Rastatt erprobten Geräte .....	16
Tabelle 4: Einsatzmöglichkeiten der Vor-Ort-Verfahren in der Abfallanalytik .....	25

# Indexverzeichnis

## A

Abfalleingangskontrolle	
Allgemeines .....	6
Analysengeräte	
Analysenverfahren .....	4
Vor-Ort-Analytik .....	4
Analysenverfahren	
Analysengeräte.....	4
Bewertung der Analysenergebnisse ....	17
BTEX-Analytik.....	20
CKW-Analytik.....	21
Eignung, Anwendungsbereich .....	15
Einsatzmöglichkeiten.....	25
Feldfähigkeit .....	15
Flammenionisationsdetektor (FID)13, 24	
Gaschromatographie (GC).....	13, 23
Gaschromatographie mit	
Massenspektrometrie (GC/MS) 11, 23	
Geräte.....	4, 16, 27
Handhabung .....	15
Ionenmobilitätsspektrometrie (IMS)12,	
23	
Kosten.....	16
Literatur .....	26
Literaturrecherche und Markterhebung	4
Metalle .....	17
organische Schadstoffe .....	18
Röntgenfluoreszenz (RFA).....	14, 24

## B

BTEX-Analytik	
Analysenverfahren .....	20
Vor-Ort-Analytik .....	20

## C

chlorierte Kohlenwasserstoffe (CKW)	
Analytik .....	21

## F

Feldtests .....	10
Flammenionisationsdetektor (FID)...	13, 24

## G

Gaschromatographie	
Allgemeines .....	13, 23
Gaschromatographie mit	
Massenspektrometrie (GC/MS)	
Allgemeines .....	11, 23
Geräteliste	
Analysenverfahren .....	4

## I

Ionenmobilitätsspektrometrie (IMS) .	12, 23
--------------------------------------	--------

## L

Literatur	
Analysenverfahren .....	26
Vor-Ort-Analytik.....	4, 26
Literaturrecherche und Markterhebung	
Analysenverfahren .....	4

## M

Metalle und Cyanide	
Vor-Ort-Analytik.....	17
MVG-Anlage .....	8

## O

organische Stoffe	
Analysenverfahren .....	18
Vor-Ort-Analytik.....	18

## R

Röntgenfluoreszenz (RFA) .....	14, 24
--------------------------------	--------

## S

Screening.....	2
----------------	---

## V

Vor-Ort-Analytik	
Abfallkontrolle .....	3
Analysengeräte .....	4
Bewertung der Analysenergebnisse ....	17
BTEX-Analytik .....	20
CKW-Analytik .....	21
Eignung, Anwendungsbereich .....	15
Einsatzmöglichkeiten.....	25
Feldfähigkeit .....	15
Feldtests .....	5
Flammenionisationsdetektor (FID)13, 24	
Gaschromatographie (GC) .....	13, 23
Gaschromatographie mit	
Massenspektrometrie (GC/MS) 11, 23	
Geräteanbieter .....	27
Geräteverzeichnis.....	4, 16
Handhabung .....	15
Ionenmobilitätsspektrometrie (IMS)12,	
23	
Kosten .....	16
Literatur.....	26
Literaturrecherche und Markterhebung.	4
Metalle .....	17
organische Parameter .....	18
Röntgenfluoreszenz (RFA) .....	14, 24

Screening .....	2	Vorscreening .....	2
Sonderabfallproben.....	2		