

Forschungsbericht FZKA-BWPLUS

**Boden- und Flächenressourcen-Management in Ballungsräumen:
Innovative Erkundungsmethoden von Schadstoffbelastungen
(Vor-Ort-Analytik: Werkzeuge zur Minimierung von
Probennahme und Analytikaufwand)**

Batereau, Katrin, Müller, Martin, Klaas, Norbert, Barczewski, Baldur

Universität Stuttgart
Institut für Wasserbau

Förderkennzeichen: BWC 99006

Die Arbeiten des Programms Lebensgrundlage Umwelt und ihre Sicherung werden mit Mitteln des Landes
Baden-Württemberg gefördert

Mai 2003

1	Problemstellung.....	4
2	Ziele und Arbeitsprogramm.....	6
3	Grundlagen.....	8
3.1	Gesetzliche Grundlagen	8
3.2	Vor-Ort-Messgeräte und -methoden der gängigen Praxis.....	10
4	Sensorprinzipien und angewendete Sensoren.....	12
4.1	Sensoren für gasförmige Schadstoffe	12
4.1.1	Schwingquarzsensoren.....	12
4.1.2	Oberflächenwellenresonator.....	18
4.1.3	Cantileversensoren.....	22
4.1.4	Halbleiter-Sensoren.....	22
4.1.5	Wärmeleitfähigkeitssensoren	25
4.1.6	Wärmetönungssensoren.....	27
4.1.7	IR-Absorption	28
4.1.8	Chemfet.....	30
4.1.9	Amperometrische Sensoren.....	31
4.1.10	FID	32
4.1.11	PID	35
4.1.12	Leitfähige Polymere	35
4.2	Sensoren für flüssige und gelöste Schadstoffe.....	36
4.2.1	NAPL-Sensoren	36
4.2.2	Photometer	37
4.2.3	Fluorometer.....	38
4.2.4	QMB	43
5	Eignungstests und Kalibrierung	44
5.1	Gasmischanlage	44
5.1.1	Funktionsprinzip	45
5.1.2	Aufbau	46
5.2	Stoffspektrum	47
5.3	Schwingquarzsensoren.....	49

Inhalt

5.3.1	Messung gasförmiger Schadstoffe.....	49
5.3.2	Messung flüssiger Schadstoffe.....	53
5.4	Metalloxidsensoren.....	56
5.5	Wärmeleitfähigkeitssensoren.....	60
5.6	FID.....	61
5.7	Fluorometer.....	62
5.8	NAPL-Sensoren.....	67
6	Prototypen.....	70
6.1	Messung von Schadstoffen in der Bodenluft.....	70
6.1.1	Aufbau des Feldmesssystems.....	70
6.1.2	Rammsondiergerät und Probengewinnung.....	71
6.1.3	Design der Messzelle mit integriertem Sensorarray.....	72
6.1.4	Messablauf der Vor-Ort-Messung.....	76
6.2	Messung von NAPL.....	78
7	Schadstoffe im Bohrgut.....	80
8	Partitioning Tracer.....	82
8.1	Grundlagen.....	82
8.2	Versuche zur Ermittlung der Sanierungseffizienz.....	83
8.3	Versuche zur Beschreibung realer Aquifere.....	85
9	Anwendung des Bodenluftmesssystems im VEGAS- Großcontainer.....	90
9.1	Versuchsaufbau.....	90
9.2	Messraster und Probennahmetechnik.....	93
9.3	Versuchsdurchführung.....	95
9.4	Ergebnisse.....	96
9.4.1	In-Situ-Beprobung 1 und 2.....	96
9.4.2	Vor-Ort-Messungen.....	98
9.4.3	Vergleich der Ergebnisse der Vor-Ort-Messungen und der In-Situ- Beprobung.....	103
9.4.4	Zusammenfassung der Ergebnisse.....	105

10	Anwendung der Prototypen im Feldmaßstab	107
10.1	Bodenluftmesssystem	107
10.1.1	Ziele und Standortauswahl.....	107
10.1.2	Standort Horkheimer Insel	109
10.1.3	Industriestandort.....	112
10.1.4	Standort eines ehemaligen Schrottplatzes	116
10.1.5	Standort Stürmlinger Sandgrube	121
10.1.6	Standort des ehemaligen Heeresverpflegungsamtes.....	127
10.1.7	Zusammenfassung der Ergebnisse	137
10.2	PAK-Fluorometer	139
10.3	NAPL-Sonde	143
11	Kostenabschätzung	145
11.1	Theoretisches Beispiel.....	146
11.2	Standort des ehemaligen Heeresverpflegungsamtes.....	147
11.3	Zusammenfassung der Ergebnisse	150
12	Literaturverzeichnis	152
13	Anlagen.....	157

1 Problemstellung

Eine zuverlässige Erkundung von Altstandorten ist die zentrale Fragestellung für die Bewertung von Altstandorten und eine wichtige Voraussetzung für die effiziente Sanierung sowie Grundlage für die Wiedernutzung von kontaminierten Flächen in urbanen Gebieten im Rahmen des Flächenrecyclings und der Minimierung der Flächeninanspruchnahme. Dabei ist die genaue Kenntnis über Schadstoffart, Schadstoffmenge und die heterogene Verteilung der Schadstoffe im Untergrund die Grundlage für die Risikoabschätzung kontaminierter Standorte sowie die Grundlage für die Entscheidung über Maßnahmen, die aufgrund der aktuellen Situation und der zukünftigen Entwicklung der Kontamination durchgeführt werden müssen.

Bei der herkömmlichen Vorgehensweise der Erkundung ist die Qualität und die Sicherheit der Erkundung hauptsächlich durch die Heterogenität der Bodenmatrix und die daraus folgende Heterogenität der Schadstoffverteilung limitiert, die bei der Erkundung erfasst werden muss, um zu einem repräsentativen Ergebnis zu führen. Aufgrund des Zeit- und Kostenbedarfs der klassischen Probennahme und Analytik wird oft nur eine begrenzte Anzahl von Boden-, Wasser- und Bodenluftproben gewonnen und im Labor analysiert. Diese wenigen lokalen Daten werden dann zur Charakterisierung und Bewertung des gesamten Standortes herangezogen. Durch die meist starke Inhomogenität des Untergrundes sowie die starke Inhomogenität der Schadstoffverteilung kann diese Vorgehensweise die Verteilung des Schadstoffinventars für die Gesamtfläche selten repräsentativ darstellen. Die Genauigkeit und Zuverlässigkeit der Aussagen werden durch die Heterogenität des Untergrundes und die Schwierigkeit, angesichts dieser Heterogenitäten repräsentative Proben zu gewinnen, dominiert. Das führt oft zu einer Überbewertung oder zu einer Unterschätzung des Schadstoffinventars, was sich auf alle nachfolgenden Schritte im Rahmen der Wiedernutzbarmachung von kontaminierten Flächen finanziell sowie auf die Dauer und das Ergebnis einer Maßnahme auswirken kann. Da zusätzlich oft eine lange Zeit zwischen der Probenahme und dem Vorliegen der Laborergebnisse liegt, ist eine schnelle Reaktion auf auffällige Befunde nicht möglich (ERTEL&KERN 1997, BARCZEWSKI ET AL. 2000, BATEREAU ET AL. 2001).

Eine Möglichkeit, die genannten Unsicherheiten bei der Erkundung zu reduzieren, ist die Durchführung von Vor-Ort-Messungen (VOM), wie sie bisher vor allem in den Be-

reichen des Arbeitsschutzes, der Sicherheitsüberprüfung, der Störfallfrühwarnung, der Abfallklassifizierung, der Emissionsüberwachung sowie bei der sanierungsbegleitenden Untersuchung eingesetzt werden. Die dabei zugrunde liegenden Vorteile der direkten VOM gegenüber Laborverfahren mit Probennahme, Probentransport und aufwendiger Laboranalytik wurden in vielen Untersuchungen dokumentiert (LFU 1997a, 1997b). Im Bereich der Altstandorterkundung ist der verbreitete Einsatz von VOM noch nicht stark ausgeprägt, da das breite Spektrum an kommerziell verfügbaren Vor-Ort-Messgeräten für die genannten Einsatzbereiche nicht ohne weiteres für die Erkundung kontaminierter Flächen herangezogen werden kann, was zum einen auf die Komplexität der zu messenden Stoffmatrix und zum anderen auf die Schwierigkeit des Aufschlusses zurückzuführen ist. Dabei kommt gerade bei diesem Anwendungsgebiet einer der wichtigsten Vorteile der VOM zum Tragen, dass es nämlich möglich ist, mit gleichen oder sogar verminderten Kosten die Anzahl der Messungen erheblich zu steigern. Der scheinbare Nachteil der geringen Präzision der Einzelmessung wird durch einen Gewinn an statistischer Sicherheit mehr als ausgeglichen. Dabei muss beachtet werden, dass die Streuung der Einzelmessungen bei Erkundungen von kontaminierten Flächen fast immer durch die Heterogenität des Untergrundes bzw. der Schadstoffverteilung dominiert wird. Während die Streuungen auch bei einfachen Vor-Ort-Messtechniken selten höher als ein Faktor 3 oder 4 sind, liegen die Streuungen, die durch die Heterogenität des Schadensfalls verursacht werden, unter Umständen bei mehreren Größenordnungen (LfU 1998). Für Erkundungen von Verdachtsflächen bedeutet dies, dass es sowohl aus Gründen der Aussagekraft der Messdaten als auch aus Kostenerwägungen vorteilhaft ist, mit relativ einfachen, kostengünstigen Verfahren eine Vielzahl an Einzelmessungen durchzuführen als mit aufwendigen, teuren Laborverfahren wenige, wenn auch präzisere „Punkt“-Messergebnisse zu erzeugen.

2 Ziele und Arbeitsprogramm

Als Grundlage für eine zeit- und kostenoptimierte Erkundung kontaminierter Altstandorte sollen im Rahmen des BWPLUS-Forschungsschwerpunktes "Boden- und Flächenressourcen-Management in Ballungsräumen" innovative Erkundungsmethoden und Vor-Ort-Messtechniken entwickelt werden. Diese sollen zur Minimierung von Probennahme- und Analytikaufwand sowie zu statistisch besser gesicherten Ergebnissen bei der Erkundung beitragen. Da in vielen technischen Bereichen Verfahren und Geräte für eine solche Messaufgabe existieren, sollen diese kommerziell verfügbaren Methoden auf deren Eignung für das neue Anwendungsgebiet der Altstandorterkundung und das dabei zu erwartende Stoffspektrum erprobt und für die Anwendung vor Ort optimiert werden. Geeignete Aufschlussgeräte sollen so modifiziert werden, dass damit bereits beim Bohrvorgang erste qualitative und semiquantitative Informationen über das Vorhandensein von Schadstoffen im Untergrund gewonnen werden können. Die Vor-Ort-Erkundungsgeräte sollen schnelle und kostengünstige Einzelmessungen mit online verfügbaren Messdaten ermöglichen, um eine höhere Anzahl an Messpunkten bei der Erkundung zu gestatten.

In einem weiteren Schritt sollen nach der technischen Erkundung der Altlast, der Ermittlung der Schadstoffzusammensetzung und der Abschätzung der Lage des Schadstoffherds der Einsatz von Partitioning Tracern zur integralen Ermittlung der Schadstoffmasse geprüft werden. Dazu sollen Tracerversuche mit einer Mischung von Tracern mit unterschiedlichen Lösungs- und Adsorptionseigenschaften durchgeführt werden.

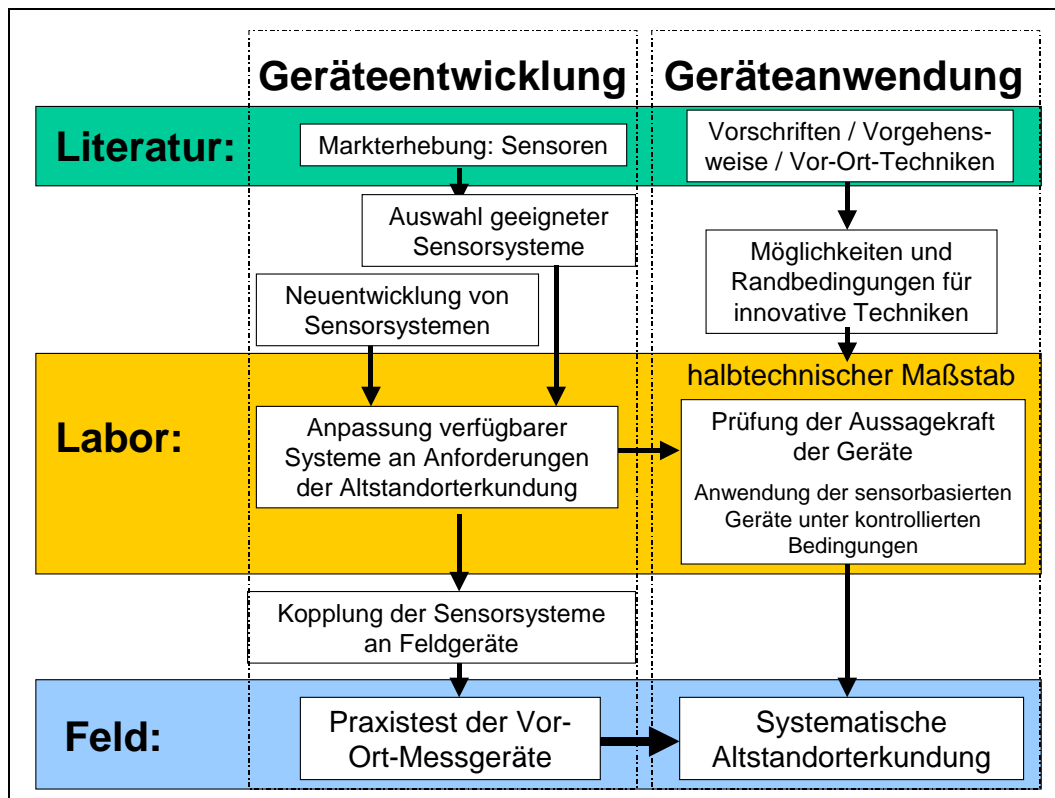


Abbildung 1: Arbeitsprogramm

Grundsätzlich sind im Rahmen des Projektes zwei Teilaufgaben zu bearbeiten. Eine zentrale Aufgabe bei der Geräteentwicklung sind Eignungstests der anhand einer Marktstudie ausgewählten Sensoren und Techniken. Für die Messaufgabe geeignete Techniken wurden zu Prototypen aufgebaut, im Labor kalibriert und unter den entsprechenden Randbedingungen erprobt. Die entwickelten Prototypen wurden hinsichtlich ihrer Aussagekraft unter kontrollierten Bedingungen im halbtechnischen Maßstab im Labor bzw. mit begleitender Probennahme und Laboranalytik im Feld angewendet. Anhand der Erfahrungen bei der Anwendung sollen die Einsatzmöglichkeiten für die innovativen Vor-Ort-Methoden sowie die damit verbundenen Vorteile für die Altstandorterkundung aufgezeigt werden. Die Prototypen wurden zu feldfähigen Geräten umgestaltet und im Praxiseinsatz bezüglich Feldtauglichkeit weiter optimiert, so dass anwendungsbereite Geräte entwickelt wurden. Ziel dabei ist die Entwicklung von robusten, kostengünstigen und einfach zu handhabenden Techniken, die von Ingenieurbüros für die Erkundung von Altstandorten angewendet werden sollen.

Abbildung 1 gibt eine Übersicht über das gesamte Arbeitsprogramm mit den wesentlichen während der gesamten Projektlaufzeit zu bearbeitenden Arbeitsschritte.

3 Grundlagen

3.1 Gesetzliche Grundlagen

Die Bundes-Bodenschutzverordnung (BBodSchV) beruht auf den §§ 6, 8 und 13 des Bundes-Bodenschutzgesetzes (BBodSchG) und hat eine bundesweit einheitliche Vorgehensweise bei der Untersuchung und Bewertung von schädlichen Bodenveränderungen und Altlasten zum Ziel. In der BBodSchV wird für die Untersuchung einer altlastenverdächtigen Fläche ein gestuftes Vorgehen vorgegeben: Mit einem groben Prüfraster ist die orientierende Untersuchung einer Fläche unter Berücksichtigung der früheren Nutzung bzw. der Quelle des Verdachtes durchzuführen, um den Verdacht im Grunde nach zu bestätigen oder auszuräumen. Wenn der hinreichende Verdacht einer schädlichen Bodenveränderung begründet ist, soll eine Detailuntersuchung durchgeführt werden. Dabei soll das Ausmaß, die Verteilung und Ausbreitung der Schadstoffe ermittelt sowie eine Abgrenzung von nicht und wenig belasteten Flächen gegenüber stärker belasteten Flächen vorgenommen werden. Die Bewertung der Ergebnisse der orientierenden Erkundung ist anhand der Prüfwerte vorzunehmen. Entsprechendes gilt auch für die Detailuntersuchung, deren Ergebnisse anhand der Maßnahmewerte bewertet werden. Ist für einen Schadstoff kein Prüf- oder Maßnahmewert festgesetzt, sind für die Bewertung die Methoden und Maßstäbe zu beachten, die zur Ableitung der entsprechenden Werte in Anhang 2 der BBodSchV, veröffentlicht im Bundesanzeiger, herangezogen werden. Liegt die Konzentration eines Schadstoffes unterhalb des entsprechenden Prüfwertes, ist der Verdacht einer schädlichen Bodenveränderung ausgeräumt. Wird der Maßnahmewert überschritten, ist von einer schädlichen Bodenveränderung auszugehen und es besteht Handlungsbedarf.

Anhang 1 der BBodSchV regelt Art und Durchführung der Untersuchung von Verdachtsflächen. Dabei wird bei der Probennahmeplanung konkret auf die Vor-Ort-Analytik hingewiesen. Die Zuhilfenahme geeigneter Methoden der Vor-Ort-Analytik wird zur Festlegung von Probennahmepunkten und des Probennahmerasters empfohlen. Weitere Möglichkeiten des Einsatzes von Vor-Ort-Analytik bestehen gemäß der BBodSchV bei der ergänzenden Untersuchung sowie bei der sanierungsbegleitenden Analytik. Außerdem wird mit der Zulassung geeigneter gleichwertiger bzw. vergleich-

barer Verfahren ein Ansatzpunkt für die Vor-Ort-Analytik gegeben, sofern diese hinsichtlich der Qualitätskriterien den Standardverfahren nach der BBodSchV entsprechen. Zusätzlich ist die Nutzung fortschrittlicher Verfahren und Methoden festgeschrieben, deren Eignung gesichert und von einem ausgewählten Kreis von Fachleuten bestätigt ist. Damit bietet die BBodSchV einen breiten Handlungsspielraum für die Vor-Ort-Analytik.

Regelwerke, Normen oder Vorschriften zur Auswahl und Anwendung von Verfahren der Vor-Ort-Analytik gibt es zurzeit in der Bundesrepublik Deutschland nicht. Beschränkungen bezüglich der Anwendung von feldanalytischen Methoden als schnelles innerbetriebliches Hilfsmittel zur Optimierung des Einsatzes genormter und gerichtsfester Verfahren bestehen jedoch nicht (SÄCHSISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT UND GEOLOGIE 1999). In verschiedenen Bundesländern, wie z.B. Sachsen und Baden-Württemberg, gibt es Handlungshilfen zur Auswahl und Anwendung von Verfahren der Vor-Ort-Analytik, die den Charakter von Empfehlungen tragen. Eine länderübergreifende Arbeitshilfe mit dem Charakter einer technischen Anleitung zur Altstandort-erkundung ist von der LABO (Bund/Länderarbeitsgemeinschaft Bodenschutz) zusammengestellt und mit der BBodSchV sowie den Umweltministerien abgestimmt worden und liegt derzeit zur Genehmigung vor. In den Handlungsempfehlungen sind entsprechend dem jeweiligen Stand der Technik mögliche Methoden und Verfahren zur Vor-Ort-Analytik und deren Einsatzbedingungen zusammengetragen (LABO-ALA 2002).

Während für die Schadstoffkonzentrationen im Grundwasser Prüfwerte nach BBodSchV vorgegeben sind, gibt es für die Konzentration von leichtflüchtigen Schadstoffen in der Bodenluft keine Prüfwerte. Als Richtwerte können die MAK¹- und TRK²-Werte und die ehemaligen länderspezifischen Prüfwerte herangezogen werden (Tabelle 1).

1 Maximale Arbeitsplatzkonzentration

2 Technische Richtkonzentration

Tabelle 1: Richtwerte für die Schadstoffkonzentration

	Bodenluft			Grundwasser
	MAK- und TRK-Werte ¹	Prüfwert nach LFUG Sachsen ³	Prüfwert nach LAWA ³	Prüfwerte nach BBodSchV ⁴
	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³	µg/l
LHKW	-	10	5	10
Trichlorethylen	345 ²		-	-
Tetrachlorethylen	270 ²		-	-
MKW	-		-	200
BTXE	-	10	5	20
Benzol	8		-	1
Toluol	190		-	-
Ethylbenzol	440		-	-
Xylol	440		-	-
PAK	-		-	0,2

1: Maximale Arbeitsplatzkonzentration und Technische Richtkonzentration aus:

Deutsche Forschungsgemeinschaft 2001

2: Wert wird lt. MAK-und BAT-Werte-Liste 2001 neu festgelegt

3: SEEGER 1999

4: BBodSchV 1999

3.2 Vor-Ort-Messgeräte und -methoden der gängigen Praxis

Vor dem Hintergrund, eine flexiblere Vorgehensweise bei der Erkundung zu erreichen und Daten direkt im Feld zu erzeugen, gab es bisher verschiedene Konzepte für die Entwicklung von Feldmessgeräten und mobiler Analytik. Diese Verfahren und Methoden können in folgende Gruppen eingeteilt werden:

Schnelltests und Prüfröhrchen

Mobile Laborgeräte

Sensorische Verfahren.

Mit Schnelltestmethoden und Prüfröhrchen ist eine halbquantitative Bestimmung von Einzelstoffen möglich. Sie besitzen meist eine direkte Signalanzeige, die im Feld einen ersten Hinweis auf vorhandene Schadstoffe geben und eine grobe Abschätzung des Konzentrationsbereiches möglich machen. Nachteil dieser Technik ist, dass diese Verfahren nur für bestimmte Parameter erhältlich sind, relativ störanfällig sind und die Probennahme zur Herstellung des Kontaktes zwischen Messgut und Detektor weiterhin auf konventionelle Art durchgeführt werden muss und einen erheblichen Anteil

des Fehlers bei der Messung ausmacht. Außerdem wurden Laborgeräte zur Vor-Ort-Messung miniaturisiert und als tragbare Geräte oder auch als mobiles Labor im Fahrzeug zum Ort der Messung gebracht. Mit mobilen Laborgeräten ist bei entsprechender Berücksichtigung der schwierigen Betriebsbedingungen auch im Feld eine Schadstoffmessung mit der Qualität einer Laboranalyse möglich. Nachteil dieser Technik ist ebenfalls die konventionelle Probennahme und Probenvorbereitung im Feld mit den bekannten Unsicherheiten. Außerdem muss zur Bedienung dieser analytischen Geräte oft geschultes Fachpersonal eingesetzt werden. Die Geräte sind in der Anschaffung zum Teil sehr teuer und für Ingenieurbüros dadurch nur sehr begrenzt einsetzbar. Wenige sensorische Geräte zur Messung von Feldparametern bzw. Einzelionen werden in der Praxis eingesetzt. Detaillierte Informationen über Anwendungsgebiete und Einsatzbereiche sind in den Handlungshilfen und Materialien zur Altlastenbehandlung der verschiedenen Länder zusammengestellt (SLUG 1999, LABO-ALA 2002, LFU 2001).

4 Sensorprinzipien und angewendete Sensoren

4.1 Sensoren für gasförmige Schadstoffe

4.1.1 Schwingquarzsensoren

4.1.1.1 Funktionsprinzip

Schwingquarzsensoren sind mechanisch und chemisch außerordentlich stabile massensensitive Gassensoren, deren Funktionsprinzip auf dem piezoelektrischen Effekt, der Erzeugung elektrischer Ladung durch mechanischen Druck, beruht. Voraussetzung für den piezoelektrischen Effekt ist das Vorhandensein polarer Achsen (NEUBIG 1997). Bei mechanischer Belastung der Kristallflächen des piezoelektrischen Kristalls summiert sich die Wirkung aller Dipole derart, dass der Gesamtkristall zu einem Dipol wird und die gegenüberliegenden Flächen des Kristalls entgegengesetzte Ladungen aufweisen. Dieser Effekt ist umkehrbar, d.h. das Anlegen eines äußeren Potentials in geeigneter Richtung verursacht in Abhängigkeit vom Vorzeichen eine Kontraktion bzw. Extension. Die periodische Umpolung dieser Spannung führt zu einer Schwingung des Piezomaterials, zur Ausbildung einer stehenden mechanischen Welle, die als Eigenschwingung oder Resonanzfrequenz bezeichnet wird. Die Resonanzfrequenz des Quarzes ist abhängig von seinen mechanischen und geometrischen Eigenschaften. Eine Änderung dieser Eigenschaften, z.B. durch Masseänderung infolge Beschichtung bzw. Sorption von Stoffen und Partikeln, führt zu einer Frequenzverschiebung.

Der Schwingquarz wird zum chemischen Sensor, wenn er mit einem sensitiven Material beschichtet wird. Als sensitive Schicht der Schwingquarze werden in Abhängigkeit zu den zu detektierenden Stoffen verschiedene Polymere eingesetzt, die auf die Quarzoberfläche aufgesprüht werden. Diese Polymere treten mit den in der Umgebungsluft enthaltenen Gasmolekülen in Wechselwirkung, und es kommt an der Phasengrenze fest/gasförmig zu Absorptions- und Adsorptionsprozessen (Abbildung 2), die zu einer Massenänderung des piezoelektrischen Quarzes führen und damit zu einer Änderung der Frequenz Δf :

$$\Delta f = -\frac{f_0}{\rho_0 \cdot A \cdot d} \Delta m$$

mit

f_0 - Eigenfrequenz (Resonanzfrequenz) des Quarzes

ρ_0 - Dichte der Quarzplatte

A - aktive Fläche der Quarzplatte

d - Dicke der Quarzplatte

Δm - Massenänderung

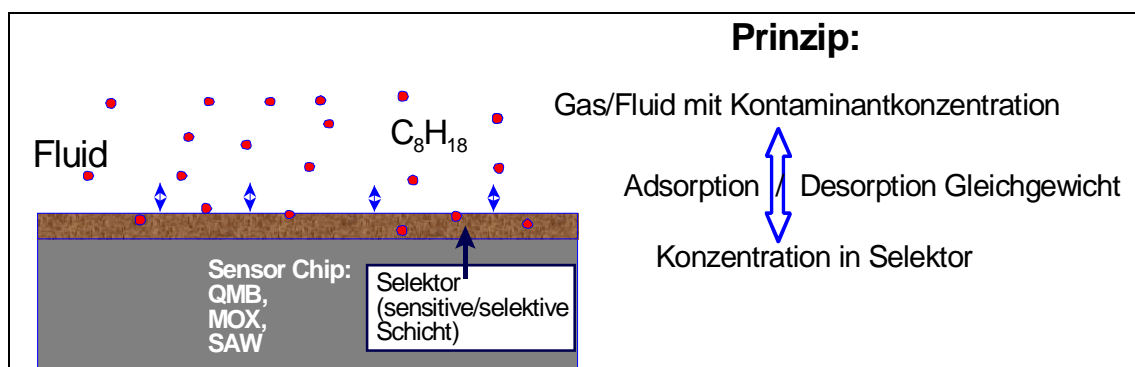


Abbildung 2: Funktion eines massensensitiven Gassensors

Die Frequenzänderung infolge Fremdmassebelegung des Quarzes ist proportional der Massenänderung und beeinflusst die mechanischen Eigenschaften des Resonators nicht (SAUERBREY 1959). Für zusätzlich auf den Quarz aufgebraute Schichten anderer Materialien gilt dieser Zusammenhang unter Berücksichtigung der Dichte des aufgebrauten Materials, solange die Schichten aus akustischer Sicht „starr“ sind und die absolute Masse der Fremdschicht nicht mehr als einige Prozent der Quarzmasse beträgt.

Die ablaufenden Wechselwirkungen an der sensitiven Schicht des Quarzes beruhen auf Gleichgewichtsreaktionen und sind in Abhängigkeit von den angewendeten Polymer-schichten vollständig oder teilweise reversibel.

4.1.1.2 Aufbau

Zur Schwingungsanregung des Quarzsensors (QMB) sind beidseitig an der Quarz-scheibe Goldelektroden aufgebracht, mit deren Hilfe ein Wechselfeld angelegt und eine

Schwingung angeregt werden kann, deren Resonanzfrequenz vor allem von der Masse der dünnen Quarzscheibe abhängt (ULMER 1999).

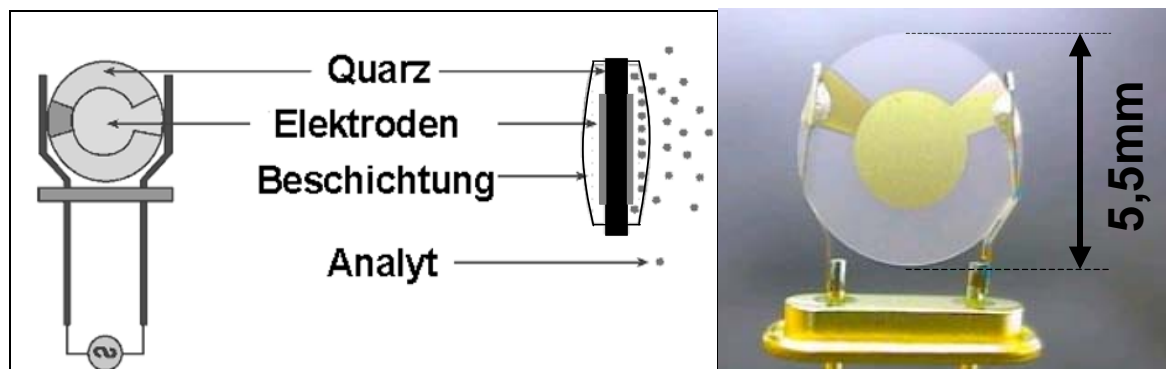


Abbildung 3: Aufbau eines Schwingquarzes: schematisch (li), Foto (re)

Als sensitive Schicht bzw. Sorptionsmatrix können unterschiedliche, für das Messziel geeignete Polymere eingesetzt werden, welche die Gasmoleküle an der Oberfläche reversibel adsorbieren oder im freien Volumen zwischen den Polymerketten bzw. in der Struktur der Polymeroberfläche reversibel einlagern bzw. absorbieren. In Abhängigkeit von der Bindungsstärke der Gasmoleküle an die Polymere können vollständig oder teilweise reversible Sensorreaktionen hervorgerufen werden. Durch eine gezielte Auswahl der Schichtmaterialien und der damit verbundenen Wechselwirkungsmechanismen lässt sich die Empfindlichkeit, die Reproduzierbarkeit und die Selektivität der Sensoren steigern. Neben dem entscheidenden Einfluss des Schichtmaterials kommt den Beschichtungsverfahren eine große Bedeutung zu, da damit die Morphologie der Schicht entscheidend beeinflusst wird.

4.1.1.3 Beschichtungsmaterialien und -verfahren

Nachfolgend wurde eine Auswahl mit den wichtigsten Gruppen von Beschichtungsmaterialien für Schwingquarzsensoren zur Messung von Gasmolekülen zusammengetragen. Diese können in zwei Gruppen eingeteilt werden: in die Käfigverbindungen und in die geordneten Schichten. Bei der Nutzung von Käfigverbindungen bzw. -molekülen, die besondere Kavitäten und Hohlräume zur Anlagerung der im Messgas enthaltenen Moleküle aufweisen, handelt es sich vor allem um:

(Para)-Cyclophane, vor allem die Calixarene (AUGE 1995, DICKERT 1993, 2000A, 2000B, SCHUSTER, 1994)

Cyclodextrine (AUGE 1995, DICKERT 1997A, 2000A, 2000B)

Cavitanden (DALCANALE, UNVERÖFFENTLICHT)

Molekularsiebe (BEIN 1989)

Flüssigkristalle (DICKERT 1997B)

Bei den geordneten Schichten, bei denen die Anlagerung von Molekülen aus dem Messgas entsprechend der Polarität und/oder durch bestimmte reaktive Gruppen (z.B. Octylgruppen im Polyoctylmethylsiloxan) hervorgerufen wird, werden vor allem verwendet:

Selbstorganisierte Mono- oder Multischichten, z.B. Thioglykolate (AUGE 1995)

Polymere, vor allem Polysiloxane (HIERLEMANN 1996, NANTO 1998, ULMER 1999)

Die Entwicklung von sensitiven und selektiven Beschichtungen für chemische Sensoren ist mit der oben genannten Liste noch lange nicht abgeschlossen und es wird an dieser Fragestellung derzeit noch umfangreich geforscht.

Die Beschichtungsmaterialien werden als dünne Schichten auf die massensensitiven Bauteile aufgetragen. Dazu werden verschiedene Techniken eingesetzt:

Tauchen oder Auftropfen (SCHUSTER 1994)

Spin-Coating (SCHUSTER 1994)

Aufsprühen mittels Air-Brush-Methode (ULMER 1999, KOLL 1999)

Weitere Beschichtungsverfahren können z.B. bei BORNGRÄBER (2001) nachgelesen werden. Alle Methoden haben ihre Vor- und Nachteile und sollten entsprechend des geplanten Einsatzgebietes bzw. der Messaufgabe der Sensoren ausgewählt werden.



Abbildung 4: Beschichtung von Schwingquarzen mit der Air-Brush-Methode

4.1.1.4 Angewendete Sensoren

Im Rahmen dieser Arbeit wurden 10 MHz QMB-Bauteile verwendet, als Kompromiss zwischen den empfindlicheren Quarzen mit einer höheren Grundfrequenz (30 MHz), deren Quarzplatten aber dafür wesentlich dünner und bruchempfindlicher sind, und den robusteren Quarzen mit niedrigerer Grundfrequenz und damit geringerer Empfindlichkeit (die Dicke des Quarzes ist umgekehrt proportional zur Frequenz). Diese kommerziellen Schwingquarze besitzen Goldelektroden mit einem Durchmesser von 5,5 mm (Abbildung 3).

Im Rahmen dieser Arbeiten wurden acht unterschiedlich beschichtete Schwingquarzsensoren eingesetzt und getestet (Tabelle 2). Die Quarze 1-4 sind mit Polymeren auf der Basis von Silikon bei VEGAS beschichtet worden. Die Sensoren 5-8 wurden fertig konfektioniert vom Institut für Automation und Kommunikation (IfAK) e.V. in Magdeburg bezogen, wobei die Sensoren 5-7 mit Calix[8]arenen und Sensor 8 mit einem weiteren Polymer auf der Basis von Polystyren beschichtet sind. Die Lösemittel der Schichtmaterialien zur Aufbringung der Kunststoffe auf die Quarze sowie die aus verschiedenen Forschungsarbeiten bekannten und getesteten Einsatzgebiete dieser Schichtmaterialien ist weiterhin in Tabelle 2 enthalten.

Die Methode der Wahl bei der Beschichtung der Quarze war die Air-Brush-Technik. Während bei VEGAS die Beschichtung manuell durchgeführt worden ist, wurde am IfAK das in Lackierereien angewendete Verfahren der elektrostatischen Zerstäubung angewendet (Sensoren QMB 5-10 in Tabelle 2, BORNGRÄBER 2001). Typische Schichtdicken sind bei beiden Verfahren 300-400 nm, was durch die Kontrolle der Frequenzverschiebung beim Aufsprühen des Materials gewährleistet wird und auf Erfahrungswerten beruht (SCHAUF 2001).

Tabelle 2: Kenndaten der verwendeten Schwingquarze

Sensor-Nr.	Beschichtung	Lösemittel	Einsatzgebiet
QMB 1	N10: Silikonkautschuk mit Stickstoff in Polymerkette	Chloroform	Chlorierte Schadstoffe (TRI, PER)
QMB 2	N10: Silikonkautschuk mit Stickstoff in Polymerkette	Dekalin	BTEX und nicht chlorierte Schadstoffe
QMB 3	N199: Silikonkautschuk mit Stickstoff in Polymerkette	Chloroform	Starke Reaktion auf chlorierte und nicht chlorierte Schadstoffe
QMB 4	Hydrin H45: Epichorhydrin-Kautschuk, Poly-2-Chlormethyl-Oxiran	Chloroform	Mittelstarke Reaktion auf chlorierte und nicht chlorierte Schadstoffe
QMB 5	Iso-Amyl-calix[8]aren	Chloroform	Chlorierte Schadstoffe (TRI, PER) und Aliphaten (Toluen, Heptan) ¹
QMB 6	Tertiär-Butyl-calix[8]aren	Chloroform	Chlorierte Schadstoffe (TRI, PER) und Aliphaten (Toluen, Heptan) ¹
QMB 7	Octahydroxycalix[8]aren	Chloroform	Chlorierte Schadstoffe (TRI, PER) und Aliphaten (Toluen, Heptan) ¹
QMB 8	Polystyren-co-butadien (PScB)	Chloroform	Chlorierte Schadstoffe (TRI, PER) ¹

¹(AUGE 1995)

4.1.1.5 Konfektionierung der Schwingquarzsensoren bei VEGAS

Um neben Calixaren und Polystyren-co-butadien weitere geeignete Beschichtungsmaterialien zu erhalten, wurden bei VEGAS 39 verschiedene Mischungen von Kunststoff und Lösemittel getestet (Tabelle 3).

Tabelle 3: Übersicht über Kunststoffe und deren mögliche Lösemittel

Lösemittel \ Kunststoffe	Kunststoffe								
	Aceton	Acetonitril	Chloroform	Dekalin	DMSO	Essigsäure	Essigsäureester	Pyridin	THF
Formosacon (FM) 090				x*2					
Hexahydroxy-calix[6]aren					x			x	
Hydrin (H) 45			x	x				x	
Irogran			x*	x ³³				x	
N 10			x			x*	x		x
N 199		x*	x			x*	x		
Octahydroxy-calix[8]aren					x			x	
PE (HD)				x					
Perbunant 2831			x						x
POM				x					
PP								x ³	
PPH 9000			x	x*2					
p-tert.-Butylcalix[4]aren				x*2				x ³	
p-tert.-Butylcalix[6]aren	x ³³				x ²			x	
p-tert.-Butylcalix[8]aren	x ^o				x			x	
Silicon-Pulver 4-7081			x	x					
Tetrahydroxy-calix[4]aren					x			x	
Viton 3600				x*					

Abkürzungen:

- N Siliconkautschuk mit Stickstoff in Polymerkette
- PE Polyethylen
- POM Polyoxymethylen, Polyacetal, Acetalharz
- PP Polypropylen
- PPH Polypropylen, Homopolymer
- DMSO Dimethylsulfoxid
- THF Tetrahydrofuran
- x vollständige Lösung nach wenigen Stunden
- x^o trübe Lösung
- x* teilweise gelöst
- x² nach Erwärmung
- x*2 teilweise gelöst nach Erwärmung
- x³ Lösung nach 1 Tag
- x³³ Lösung nach 2 Tagen

Dabei konnte gezeigt werden, dass vier Polymere (Quarze 1-4, Tabelle 2) auf der Basis von Silikon als Beschichtungsmaterialien für chlorierte Kohlenwasserstoffe und BTEX geeignet sind. Zusätzlich weisen die Schichtmaterialien der Quarze 1-4 eine unterschiedliche Affinität gegenüber der beiden zu messenden Stoffgruppen in der Art auf, dass durch eine Mustererkennung zwischen diesen Stoffgruppen unterschieden werden kann (SCHAUF 2001).

4.1.2 Oberflächenwellenresonator

4.1.2.1 Funktionsprinzip

Ähnlich der Schwingungen im Quarzsubstrat von Schwingquarzen können auf piezoelektrischen Feststoffen (Quarz, Lithiumniobat LiNbO₃, Piezokeramik) oder auf Materialien mit dünnen piezoelektrischen Filmen elektrische Signale Oberflächenwellen anregen. Diese akustischen Wellen pflanzen sich auf der Oberfläche eines Feststoffes fort, ähnlich der Wellen auf der Oberfläche eines Teiches, und werden „surface acoustic waves“ (SAW) genannt. Die Oberflächenwellen entstehen durch den piezoelektrischen Effekt. Durch das Anlegen einer Spannung werden elektrische Felder zwischen den

Elektroden aufgebaut, die eine mechanische Verformung induzieren, wodurch es zu vorübergehenden oder periodischen Verformungen an der Oberfläche, den Oberflächenwellen, kommt. Das Messprinzip der SAWs beruht, wie das der QMB, auf einer Resonanzfrequenzänderung, die durch die Sorption von Analyten an den Kunststoffbeschichtungen verursacht wird. Wie Schwingquarzsensoren werden SAWs durch eine chemisch sensitive Beschichtung zu massensensitiven Gassensoren, deren Wechselwirkungen auf Adsorptions- und Desorptionsprozessen beruhen (Abbildung 2). Die erzeugten Oberflächenwellen verlassen den Transducer, passieren die Beschichtung mit den ad-/absorbierten Schadstoffen und gelangen so verändert zu einem zweiten Transducer, der die Wellen wieder in elektrische Signale umwandelt. Die Messsignaländerung wird im Vergleich zu einem unbeschichteten Referenzsensor ermittelt (Abbildung 4).

Bei einer gegebenen Fortpflanzungsgeschwindigkeit von ca. 3500 m/s in einem typischerweise verwendeten Frequenzbereich von ca. 10 MHz bis einigen GHz werden mikroskopisch kleine Wellenlängen und Durchdringungstiefen erzeugt, z.B. mit einer Größe von 35 μm bei 100 MHz. Der Frequenzbereich ist nach oben hin begrenzt durch die technologisch machbare strukturelle Feinheit der Elektroden. Die Grenze der lithographischen Auflösung liegt heute bei ca. 1 μm , und unter Anbetracht der typischen akustischen Geschwindigkeit von 3.000 bis 4.000 m/s liegt die maximal erreichbare Frequenz mit fundamental-harmonischen SAWs bei ca. 2 GHz. Während Schwingquarze vergleichsweise geringe Resonanzfrequenzen haben und demnach eine geringe Empfindlichkeit besitzen (Kap. 4.1.1.4), zeigen SAWs typischerweise Oszillationsfrequenzen im Bereich 200...500 MHz (i.d.R. 433 MHz) mit entsprechend hohen Sensitivitäten bzw. niedrigen Nachweisgrenzen (je nach Substanz bis zu 40fach) (MEIXNER 1995, FISCHER 1995).

4.1.2.2 Aufbau

Die SAW-Sensoren bestehen aus einem piezoelektrischen Feststoff (Quarz, Lithiumniobat LiNbO_3 , Piezokeramik) oder aus Materialien mit dünnen piezoelektrischen Filmen, welche zur Anregung der Oberflächenwellen mit Elektroden versehen sind. Dazu macht man Gebrauch von ca. 0,1 μm dünnen, streifenförmigen Metallelektroden, die auf die Oberfläche durch Aufdampfen oder photolithographische Prozesse aufgebracht werden.

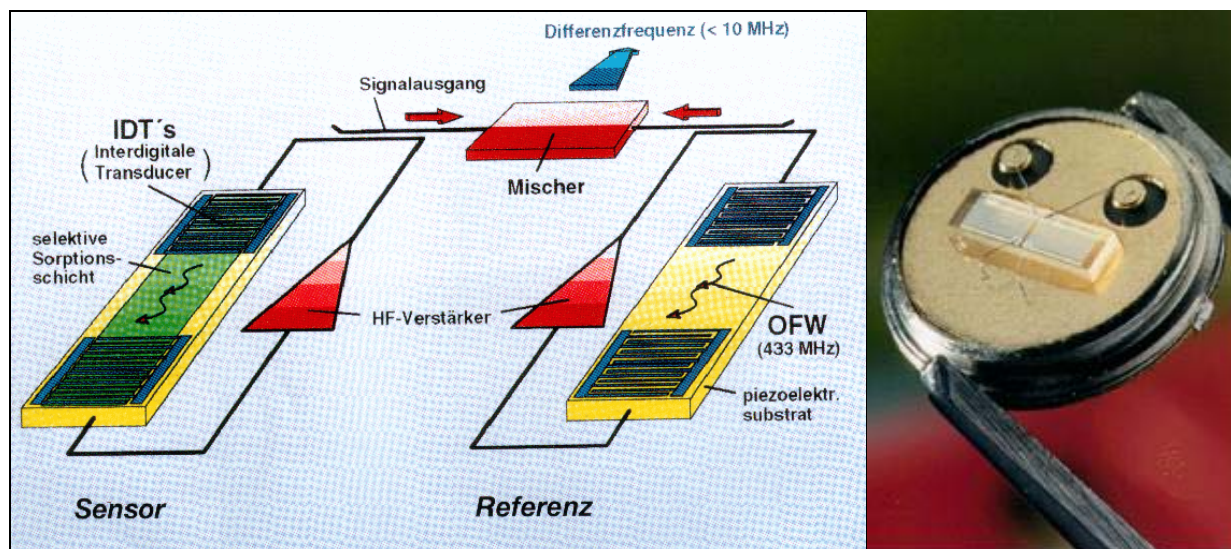


Abbildung 4: Aufbau und Funktionsweise eines SAW (li) und Foto eines kommerziell erhältlichen Bauteils (RAPP, 2003a)

Die Oberflächenwellen werden durch die Auswahl des Kristalls, durch den Kristallschnitt und durch die Formung der leitenden Strukturen auf der Oberfläche beeinflusst. Der ungehinderte Zugang zur Oberfläche in Verbindung mit der Flexibilität des photolithographischen Prozesses erlaubt die Aufbringung diverser Elektrodenstrukturen mit hoher Präzision. Durch den gezielten Aufbau des Sensors werden verschiedene Oberflächenwellenkomponenten hoher Qualität mit maßgeschneiderten elektrischen Transmissionseigenschaften, die über eine lange Zeit stabil sind, ermöglicht.

Ihre Bauweise erlaubt eine problemlose Beschichtung mit Polymerschichten. Zur Beschichtung der Sensoren werden ähnliche Verfahren wie bei den Schwingquarzen angewendet (Kap. 4.1.1.3). Zusätzlich erlaubt die Bauweise der SAWs eine gute Thermostatisierung. Trotzdem kann der Temperatureinfluss bei beschichteten SAWs zu einer Frequenzänderung von 1000 Hz/K führen (MEIXNER 1995, FISCHERAUER 1995).

4.1.2.3 Messsystem SAGAS PC 4.1

Das Messsystem SAGAS ist ein auf Surface Acoustic Wave Sensoren basierendes Aroma und Gas Analyse System. Das Messsystem SAGAS PC 4.1 besteht aus einem miniaturisierten 8-Kanal Sensorkopf mit gemultiplexten Oszillatoren (Abbildung 5). Das Signal der einzelnen Oszillatoren wird mit einem permanent schwingenden Referenz-

sensor gemischt und das dabei erhaltene niederfrequente Differenzsignal dem Zähler (FPGA) zugeführt und an die Datenerfassung weitergegeben. Bei der Messung werden nacheinander die einzelnen Sensoren ein- und ausgeschaltet und dadurch die Schwingungsfrequenz des jeweils aktiven Oszillators nacheinander gemessen.

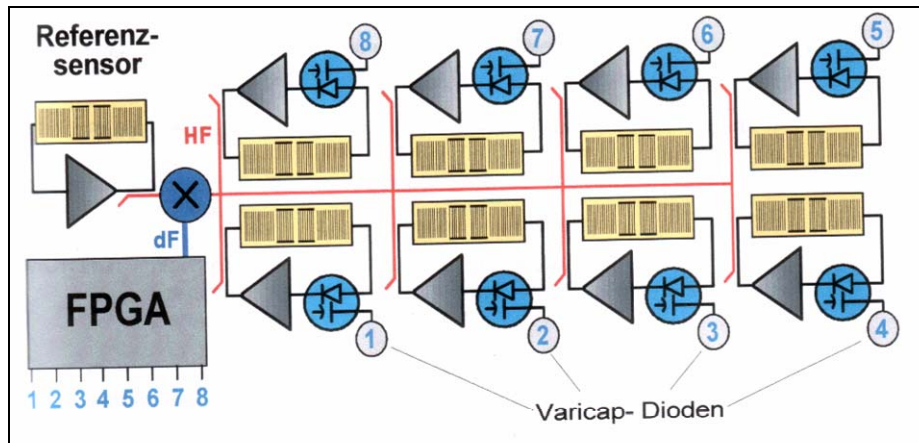


Abbildung 5: Aufbau des Messsystems SAGAS PC 4.1 (RAPP, 2003b)

4.1.2.4 Angewendete Sensoren

Die von uns getesteten SAW-Sensoren, welche wir mit dem Messsystem SAGAS PC 4.1 fertig konfiguriert vom Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Instrumentale Analyse, bezogen haben (QUELLE IM INTERNET: SAGAS_PC) sind gemultiplixte SAW VCOs mit den in Tabelle 4 aufgeführten Spezifikationen.

Tabelle 4: verwendete SAW-Sensoren

Sensor-Nr.	Beschichtungsmaterial ¹
1	PBMA – Poly-n-butylmethan-acrylate
2	Poly-HEMA – Poly-2-hydroxy-ethylmethan-acrylat
3	PECH – Poly-epichloro-hydrin
4	Silar
5	PCFV
6	Apiezon
7	PDMS –Poly-dimethyl-siloxan
8	PIB - Polyisobutylen

1: alle Sensoren wurden mit Parylen vorbeschichtet

Neben ersten prinzipiellen Tests mit diesem Sensorsystem wurden die Kalibrierung der Sensoren sowie deren Eignung zur Integration in unser Messsystem zur Bodenluftmessung nicht weiter verfolgt, da der apparative Messaufbau schlecht kompatibel mit unserem Messsystem ist. Deshalb wurde eine Zusammenarbeit mit dem Institut für Instrumentale Analyse favorisiert, wobei das Institut für Instrumentale Analyse das Messsystem SAGAS hinsichtlich der Eignung zur Altstandorterkundung testet und den Messaufbau dahingehen optimiert, dass es für eine solche Messaufgabe in der Praxis einsetzbar wird.

4.1.3 Cantileversensoren

Eine weitere vielversprechende Sensorentwicklung stellen Cantilever-Sensoren dar. Ein derartiges System wird von Laboratorium für physikalische Elektronik, Institut für Quantenelektronik (Prof. Baltes) der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich entwickelt. Im November 2000 wurde nach zwei Besuchen in Zürich ein Kooperationsvertrag zwischen VEGAS und der Arbeitsgruppe von Prof. Baltes geschlossen mit dem Ziel, einen Prototyp des Systems bei VEGAS unter Labor- und Feldbedingungen im Hinblick auf die Eignung für die Zwecke der Vor-Ort-Analytik zu testen. Leider wurde trotz mehrfacher Nachfragen bis heute von der ETH Zürich kein Testmuster geschickt, weshalb auch keine Tests durchgeführt werden konnten.

4.1.4 Halbleiter-Sensoren

4.1.4.1 Funktionsprinzip

Metalloxidsensoren (MOX) sind chemische Halbleiter-Gassensoren, deren sensitives Substrat aus halbleitenden Metalloxiden (z.B. SnO_2 , WO_3 , ZnO) besteht. Ihre Funktion beruht darauf, dass die an das Metalloxid angelagerten Gase mit dem Metalloxid in chemisch/physikalische Wechselwirkungen treten, durch die Ladungen erzeugt werden können. Die dabei ablaufenden Reaktionen finden an der Phasengrenze fest/gasförmig statt, wobei je nach vorliegenden Arbeitsbedingungen in Abhängigkeit von der Temperatur unterschiedlich starke Wechselwirkungen an der Oberfläche oder im Volumen des Halbleitermaterials auftreten können, die zu einer Änderung der Leitfähigkeit bzw. der beweglichen Ladungsträger im halbleitenden Material führen. Die von der Molekülkonzentration eines chemischen Stoffes abhängigen Leitfähigkeitsän-

derungen können bei halbleitenden Metalloxiden erhebliche Größenordnungen annehmen. Die ablaufenden Prozesse beruhen auf Gleichgewichtsreaktionen und sind reversibel (SCHAUMBURG 1992, WIEGLEB ET AL. 2001).

Die Adsorption von Sauerstoff oder anderen oxidierend wirkenden Gasen bewirkt aufgrund ihrer Elektronenaffinitivität eine Verringerung der Elektronendichte im Leitungsband des Metalloxids (Gl. 1). Dieser Prozess findet in der schadstofffreien Umgebung statt und diese katalytische Oxidation an der Oberfläche des halbleitenden Materials führt zu einer Erhöhung des elektrischen Widerstandes an den Grenzflächen der SnO₂-Partikel (Abbildung 6, Schritt 1). Kommt es zu einer Gasexposition mit oxidierbaren Gasen, mit Kohlenwasserstoffen, z.B. CO, H₂, CH₄, spalten diese den Sauerstoff von der Oberfläche des Halbleiters ab (Gl. 2). Dabei werden Elektronen freigesetzt, und die deutliche Änderung der Ladungsträgerdichte im Leitungsband führt zu einer Steigerung der Leitfähigkeit im Metalloxid (Abbildung 6, Schritt 2) (SCHAUMBURG 1992, ULMER 1999).

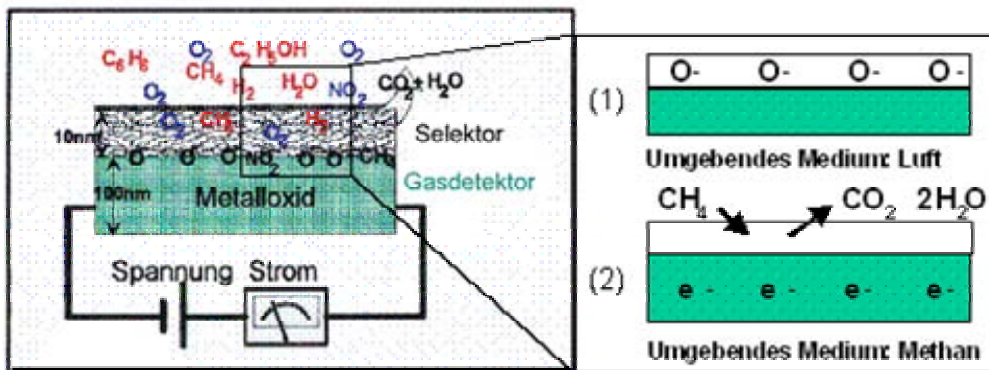


Abbildung 6: a) Schematischer Aufbau eines MOX,
b) während der Messung ablaufende Reaktionen (1) und (2)

4.1.4.2 Aufbau

Metalloxidsensoren bestehen aus dem auf ein Trägermaterial aufgesinterten Metalloxidkörper, einer separaten oder integrierten Heizwendel und zwei Messelektroden (Abbildung 7). Durch die Heizwendel wird der Sensor auf seine Arbeitstemperatur gebracht, welche bei Metalloxidsensoren üblicherweise zwischen 200 und 600°C liegt.

Mit dieser Zwei-Elektroden-Anordnung wird der Gesamtwiderstand erfasst, der die Oberflächen-, Volumen-, Kontakt- und Korngrenzenanteile erfasst.

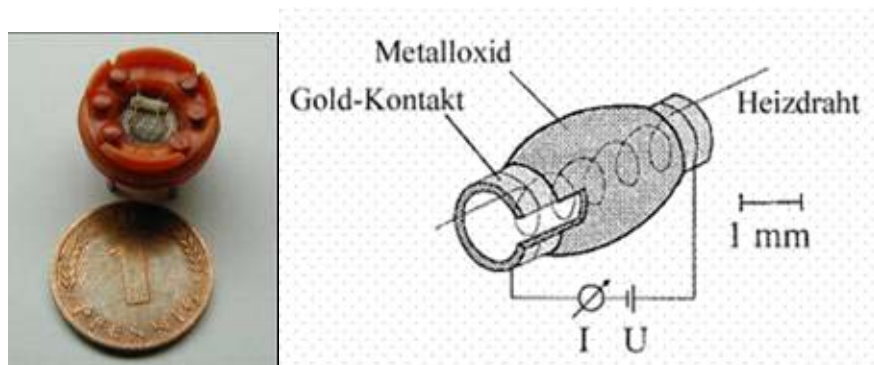


Abbildung 7: Foto (li) und schematischer Aufbau (re) eines MOX

Die Empfindlichkeit des Metalloxidsensors gegenüber dem zu messenden Gas und die Ansprechzeit ist von verschiedenen Parametern abhängig, die hauptsächlich vom Aufbau und der Betriebsweise der Sensoren bestimmt werden, wie z.B. die Beschaffenheit des halbleitenden Materials, die Struktur des Sensors und die Betriebstemperatur.

Aufgrund der kommerziellen Verfügbarkeit, hoher Sensitivität und gutem Langzeitverhalten finden Metalloxidsensoren auf SnO_2 -Basis eine breite Anwendung in der industriellen Gassensorik sowie auch bei uns zur Vor-Ort-Erkundung von kontaminierten Standorten.

4.1.4.3 Angewendete Sensoren

Die von uns angewendeten Sensoren sind kommerziell erhältliche Metalloxidsensoren, die mittels Dickschichttechnologie auf der Basis von SnO_2 hergestellt sind. Die Sensoren besitzen einen 2-Elektroden-Aufbau mit Goldelektroden sowie eine separate, in dem aus Al_2O_3 bestehendem Trägerröhrchen innenliegende Heizwendel gemäß Abbildung 7. Die Arbeitstemperatur liegt bei ca. 380°C . Die vom Hersteller angegebenen Anwendungsgebiete, sortiert nach der fortlaufenden Nummer im Sensorarray sowie deren Arbeitsbereiche, durch den Widerstand und dazugehörigen Leitwert charakterisiert, sind in der Tabelle 5 angegeben.

Tabelle 5: Einsatzgebiete und Arbeitsbereiche der verwendeten Metalloxidsensoren

Sensor-Nr. im Array	MOX 1	MOX 2	MOX 3	MOX 4
Einsatzgebiet	Organisch Lösemittel, z.B. Ethanol	Schwefelwasserstoff	Brennbare Gase: Methan, Butan, Propan	Methan
RS [kΩ]	1 – 10	3 - 30	5 - 15	3 – 15
GS [mS]	1 – 0,1	0,33 – 0,033	0,2 – 0,066	0,33 – 0,066

4.1.5 Wärmeleitfähigkeitssensoren

4.1.5.1 Funktionsprinzip

Bei Wärmeleitfähigkeitsdetektoren (WLD), die z.B. seit mehreren Jahrzehnten als Detektoren in Gaschromatographen eingesetzt werden, beruht der Nachweis eines Gases auf der Änderung der Wärmeleitfähigkeit (λ) der umgebenden Gasmischung. Ein von dem zu messenden Gas umgebenes elektrisches Heizelement, das auf eine Temperatur oberhalb der Umgebungstemperatur geheizt wird, variiert bei Änderung der Gaszusammensetzung seine Temperatur. Bei Anströmung der Sensorelemente mit Bodenluft wird entweder mehr Wärme abgeführt, was bei Gasen mit größerem λ der Fall ist, oder das Heizelement wird wärmer, wenn ein Gas mit geringerem λ in der Luft vorhanden ist.

Die Unterschiede in der Wärmeleitfähigkeit der Gase beruhen auf der Massenabhängigkeit der mittleren Molekülgeschwindigkeit. Aus der kinetischen Gastheorie folgt:

$$\lambda = \frac{1}{3} f \frac{k}{2} \bar{v}$$

f : Anzahl der Freiheitsgrade

\bar{v} : mittlere Geschwindigkeit der Gasteilchen

σ : Stoßquerschnitt durch den der Wärmetransport gebremst wird

k : Boltzmannkonstante

Man erhält stets ein Summensignal aller anwesenden Gase, das sich in guter Näherung als Summe der Produkte des Volumenanteils und der Wärmeleitfähigkeit der Einzel-

komponenten ergibt (Tabelle 6). Hieraus ist erkennbar, dass die „altlastenrelevanten“ Gase CO₂ und CH₄ deutlich voneinander und von Luft abweichende Werte aufweisen.

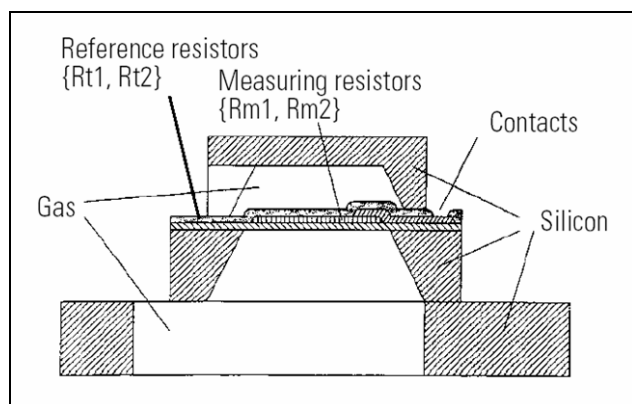


Abbildung 8: Schema der Mikrostruktur eines WLD

Tabelle 6: Wärmeleitfähigkeiten verschiedener Gase bei 0°C und Atmosphärendruck

Gas	λ [W/Km]	Bzgl. Luft
Luft	0,024	1
O ₂	0,0246	1
N ₂	0,0243	1
H ₂	0,17	7,1
C ₂ H ₄	0,017	0,7
CO ₂	0,014	0,6
He	0,14	5,8
CH ₄	0,0358	1,5
H ₂ O	0,0187	0,8

4.1.5.2 Angewendete Sensoren

Die im Rahmen dieses Projektes verwendeten Sensoren sind in integrierter Bauweise hergestellt und daher mit einer Chipfläche von 3,5x3,5x1,14 mm in einem Standard TO-8 Gehäuse mit einem größten Durchmesser von 13 mm sehr Platz sparend zu verwenden (Abbildung 9). Sie zeichnen sich durch eine große Langzeitstabilität aus und sind

mit einem Verbrauch von $<6 \text{ mW}$ sehr energiesparend. Die Zeitkonstanten der Messsignale liegen bei $<20 \text{ s}$.

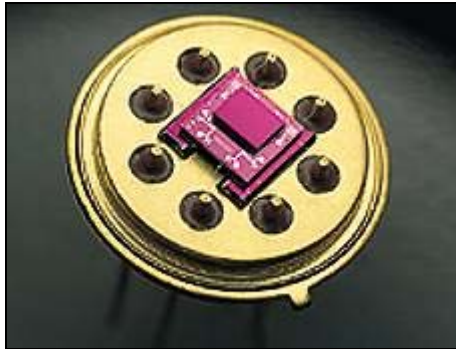


Abbildung 9: WLD der Firma Microsens

Zur Auswertung der Sensorsignale kommt eine einfache Verstärkerschaltung zum Einsatz, die eine Kalibrierung und Nullpunktkorrektur ermöglicht (Abbildung 10).

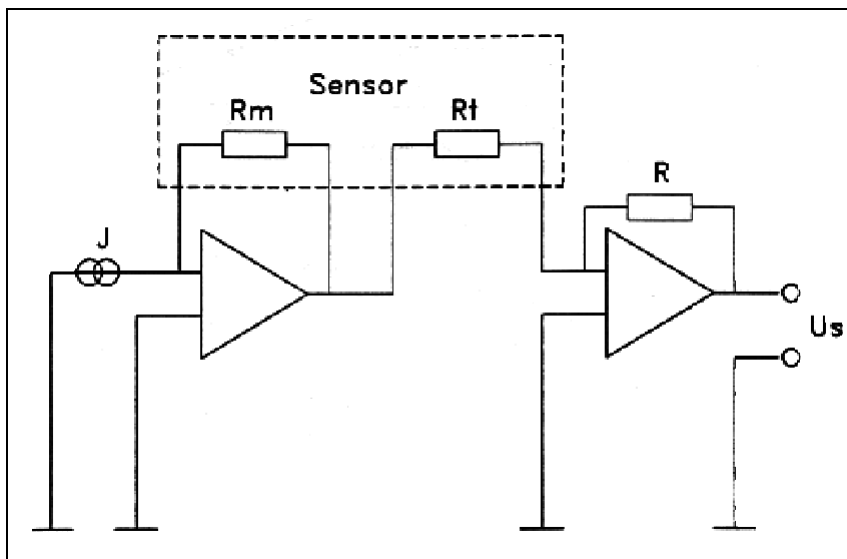


Abbildung 10: Ansteuerung des WLD

4.1.6 Wärmetönungssensoren

Bei Wärmetönungssensoren, auch Pellistoren genannt, wird ein brennbares Gas kalorimetrisch nachgewiesen. Das Gas verbrennt an der $400 \text{ °C} - 1000 \text{ °C}$ heißen Oberfläche eines Edelmetallkatalysators. Der Nachweis kann wie bei den WLDs auf zwei Arten erfolgen.

In der isothermen Betriebsweise wird die Sensortemperatur konstant gehalten und die Verminderung der hierzu erforderlichen Heizleistung durch die exotherme Reaktion ist das Messsignal.

Bei der nicht-isothermen Betriebsweise bleibt die Heizleistung konstant und die Temperaturerhöhung wird als Messsignal verwendet.

Der häufigste Aufbau derartiger Sensoren besteht aus einer Platin-Wendel, die gleichzeitig zur Heizung des Elements und als Widerstandsthermometer dient. Die Wendel kann entweder in einer Perle aus α -Aluminiumoxid untergebracht sein, wobei dann der edelmetallhaltige Katalysator diese Perle umgibt, oder die Perle besteht aus porösem γ -Aluminiumoxid, mit fein verteiltem Katalysatormetall. Sind mehrere brennbare Gase anwesend, so ergibt sich ein Summensignal, d.h. eine konzentrationsmäßige Unterscheidung der Einzelkomponenten ist nicht möglich, sondern nur die Feststellung, ob brennbare Gase vorhanden sind. Dies ist für viele Fragen der Altlastenerkundung jedoch ausreichend.

Ein auf Silizium mikrostrukturierter Pellistor der Fa. Microsens auf der Basis von Platinheizbahnen mit Palladium als Katalysator hat einen Methanmessbereich von 100 ppm bis 5 %. Der Messbereich für Wasserstoff sollte sich hiervon nicht wesentlich unterscheiden. Erfahrungen mit Kohlenwasserstoffen liegen bisher nicht vor, obwohl die Messung grundsätzlich möglich sein sollte.

4.1.7 IR-Absorption

Viele Stoffe absorbieren bei bestimmten Wellenlängen Strahlung und wandeln diese in Rotations- und Schwingungsenergie um (Abbildung 11). Misst man nur die Wellenlänge auf der ein Stoff absorbiert, erhält man ein stoffspezifisches Signal.

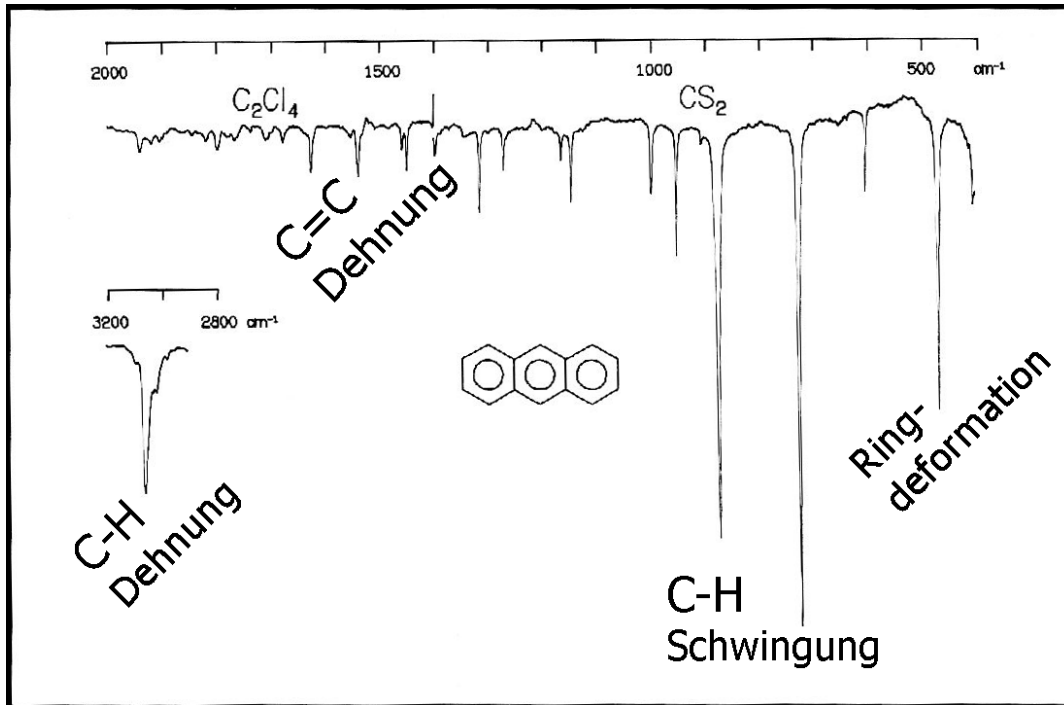


Abbildung 11: IR-Spektrum von Anthracen

Die Bestimmung der Konzentration eines Analyten kann mit einem in Abbildung 12 schematisch dargestellten Aufbau erfolgen. Hierbei werden eine Strahlungsquelle, eine Messküvette und ein Detektor benötigt. Um eine selektive Messung durchführen zu können, wird ein wellenselektives Element (Interferenzfilter) integriert.

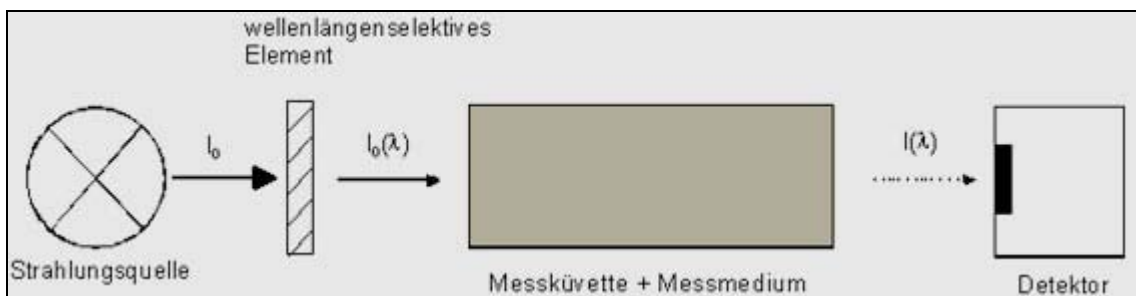


Abbildung 12: Schematischer Aufbau zur Bestimmung von Gaskonzentrationen

Die Absorption von Strahlung durch die Moleküle wird durch das Lambert-Beersche-Gesetz beschrieben.

$$\frac{I(\lambda_i)}{I_0(\lambda_i)} = e^{(-a(\lambda_i) \cdot c \cdot l)}$$

$I(\lambda_i)$: Reststrahlung bei der Wellenlänge λ_i nach Durchlaufen der Messstrecke

$I_0(\lambda_i)$: Eingestrahelte Strahlungsintensität bei der Wellenlänge λ_i

- a : Absorptionskoeffizient des Gases bei der Wellenlänge λ_i
 c : Konzentration des Gases
 l : Lichtweglänge

Da der technische Messaufwand größer als bei sensorischen Verfahren ist und Messgeräte auf Basis der IR-Absorption sehr gut erforscht und im industriellen Einsatz auch zur Detektion von gasförmigen Schadstoffen eingesetzt werden, ist auf eine Untersuchung und Anwendung im Rahmen dieses Projektes verzichtet worden.

4.1.8 Chemfet

Chemisch modifizierte Feldeffekt-Transistoren, ChemFET basieren auf dem halbleitenden ISFET (Ionensensitiver Feldeffekt-Transistor). Auf einem ISFET sind zwei n-leitende Regionen (Source und Drain) auf einem p-leitenden Träger aufgebracht (Abbildung 13). Das isolierende Gate hat direkten Kontakt mit dem zu messenden Medium. Wenn ein positives Feld extern an der Oberfläche des ISFET angelegt wird (U_{GS}), verschieben sich die Löcher im p-leitenden Träger von der Oberfläche weg. Wenn das Feld stark genug wird, werden Elektronen an die Oberfläche des Halbleiter gezogen, die dort eine Inversionsschicht bilden. Dadurch kann sich ein leitender Kanal ausbilden, wobei die Elektronendichte durch Änderung der Spannung U_{GS} beeinflusst wird. Der Strom durch die Inversionszone kann gemessen werden. In der Praxis wird der Drain-Strom konstant gehalten, indem die Spannung an einer Referenzelektrode entsprechend geändert wird. In Kontakt mit einer wässrigen Lösung misst der ISFET das Potential an der Gate-Oberfläche. Dieses Potential ändert sich mit der Ionisierung von Hydroxyl-Gruppen an der Oberfläche des Gates und hängt damit vom pH-Wert der Lösung ab. So kann einfach der pH-Wert bestimmt werden.

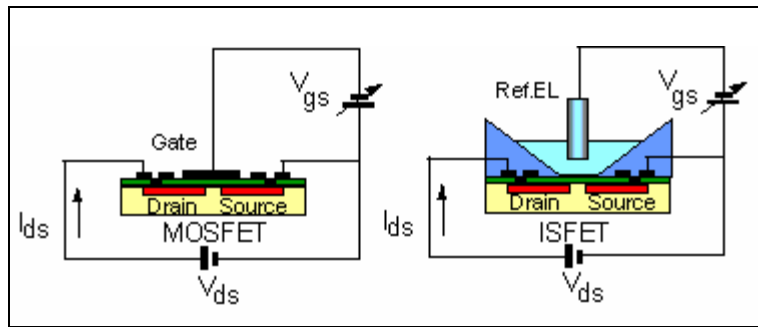


Abbildung 13: Vergleich normaler FET - ChemFET

Um andere Ionen als Protonen detektieren zu können, kann auf dem ISFET eine ionensensitive Membran aufgebracht werden. Dann entsteht ein so genannter MEMFET (Membran-Feldeffekt-Transistor).

Bei ChemFETs wird zwischen dem ISFET und der (hydrophoben) Membran eine weitere Schicht aus Hydrogel aufgebracht, die den Einsatzbereich dieser Sensoren erweitert. Allerdings wird die Lebensdauer dieser Sensoren durch das Auswaschen von elektro-aktiven Komponenten (Liganden und Ionen) stark eingeschränkt, so dass diese in neuen Verfahren kovalent verbunden werden. Bisherige Untersuchungen haben gezeigt, dass diese Verfahren im Feld noch nicht ausreichend stabil sind.

4.1.9 Amperometrische Sensoren

Unter Amperometrie versteht man die Messung von Diffusionsgrenzströmen in Messzellen, die eine Arbeitselektrode (Messelektrode) und eine Gegenelektrode (Bezugselektrode) enthalten. Eine von außen angelegte Gleichspannung bewirkt, dass die Arbeitselektrode polarisiert ist und praktisch kein Strom fließt. Erst in Gegenwart von Depolarisatoren fließt ein konzentrationsabhängiger Grenzstrom.

Unter amperometrischen Sensoren werden einsatzbereite Messzellen verstanden, die für Konzentrationsmessungen von kathodisch reduzierbaren oder anodisch oxidierbaren chemischen Verbindungen verwendet werden.

Klassisches Beispiel amperometrischer Sensoren ist die O₂ Sonde, die Form von Feld- und Betriebsmessgeräten kommerziell angeboten wird. Für Sauerstoffbestimmungen in der klinischen Chemie existieren Mikromesskammern für Blutbestimmungen oder Nadelsonden zur Messung in Geweben. Selbst unter extremen Drücken, etwa in Gewässern als Tauchsonden, oder bei erhöhten Temperaturen, wie sie in biotechnischen Anlagen auftreten, lässt sich der Clark-Sensor einsetzen. Durch Fertigung der Messzel-

le in Mikrotechnik lassen sich sehr exakte Geometrien herstellen, die einen hohen Signal-Rauschabstand haben und gleichzeitig nur wenig Analyten benötigen.

4.1.10 FID

Ein FID (Flammen-Ionisations-Detektor) findet in Gaschromatographen und stand-alone-Messgeräten Anwendung bei der Bestimmung der Konzentration von Kohlenwasserstoffen in Luft und anderen brennbaren Gasen. FIDs werden häufig als Detektoren für Gaschromatographen verwendet, um Stoffkonzentrationen zu identifizieren und zu quantifizieren. Verglichen mit anderen analytischen Methoden besitzen FIDs eine hohe Empfindlichkeit und in Kombination mit einem Gaschromatographen auch eine hohe Selektivität für eine Vielzahl von Stoffen. Die Messung ist über einen weiten Konzentrationsbereich linear und sehr schnell, so dass eine in-situ Messung möglich ist.

4.1.10.1 Messprinzip

FIDs sind zur Bestimmung organischer Bestandteile von Gasen geeignet. Durch Anlegen eines elektrischen Feldes an eine Flamme, die mit reinem Wasserstoff unter Zuführung von kohlenwasserstofffreier Luft brennt, entsteht ein extrem niedriger, aber noch messbarer Ionenstrom. Wird dieser Flamme ein kohlenwasserstoffhaltiges Messgas zugeführt, so ändert sich der Ionenstrom proportional zur Menge der pro Zeiteinheit zugeführten Kohlenwasserstoffmoleküle.

Die Empfindlichkeit eines FID hängt von den Stoffeigenschaften der untersuchten Verbindungen ab, da diese unterschiedliche Oxidationsenergien besitzen (DESSLER 1986). Anorganische Substanzen und Kohlendioxid haben keinen Einfluss auf das Messsignal, weil sie keine Kohlenwasserstoffradikale bilden können.

4.1.10.2 Mikro FID

Eine Entwicklung der TU Hamburg-Harburg ist ein miniaturisierter FID, der durch seine geringe Baugröße entscheidende Vorteile besitzt (ZIMMERMANN ET. AL. 1999).

Durch den Einsatz einer Mikro-Brennereinheit mit kleiner Flammengröße ist der Knallgasverbrauch gegenüber den konventionellen Systemen um ein Vielfaches redu-

ziert. Die Gesamtbrenngasmenge im Messsystem ist damit auf ein sicherheitstechnisch bedenkenloses Niveau minimiert. Der niedrige Energieverbrauch ermöglicht einen Batteriebetrieb, so dass sich eine uneingeschränkte Mobilität dieser Mikro-Analysesysteme ergibt.

Um die in der Knallgasflamme des Mikro-FID entstehenden Ionen zu messen, sind zwei Elektroden im Mikro-Brenner angeordnet. Die Eine Elektrode ist direkt auf dem Pyrex-Deckel als eine dünne Goldschicht aufgebracht. Für die obere runde Elektrode ist ein Pyrex-Zylinder auf seiner halben Fläche ebenfalls mit Gold beschichtet und auf dem Pyrex-Deckel aufgeklebt. Die Knallgas- und Messgasversorgung finden über Kapillaren statt, wobei das Messgas mit einer kleinen Membranpumpe konstant in den Brennraum gefördert wird. Das Brenngas kann einfach mit einer Elektrolysezelle erzeugt und braucht daher nicht mitgeführt zu werden. Die optimale Betriebsspannung kann aus der Kennlinie des Gerätes ermittelt werden (Abbildung 15). Mit einer konstanten Konzentration von organischen Stoffen im Messgas stellt sich ab einer Spannung von ca. 120 V ein konstanter Ionenstrom ein, der sich bei höheren Spannungen nicht weiter ändert. Mit einer Gleichspannung von 230 V kann daher ein Ionenstrom gemessen werden, der nur noch von der Konzentration organischer Substanzen im Messgas abhängt. Weiterhin wird der Ionenstrom durch die Fördergeschwindigkeit der Probenpumpe beeinflusst. Bei Durchflussgeschwindigkeiten größer 5 ml/min wird allerdings die Flamme deutlich gekühlt, was sich in einer Verringerung des Signals auswirkt. Die Abhängigkeit des Ionenstroms von der Konzentration des Messgases ist sehr linear.

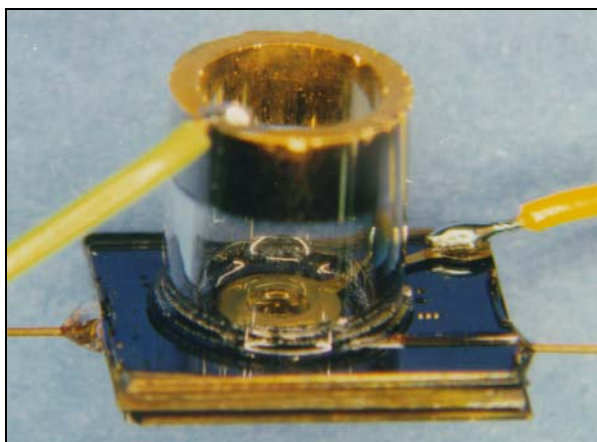


Abbildung 14: Mikro FID (ZIMMERMANN ET. AL. 1999)

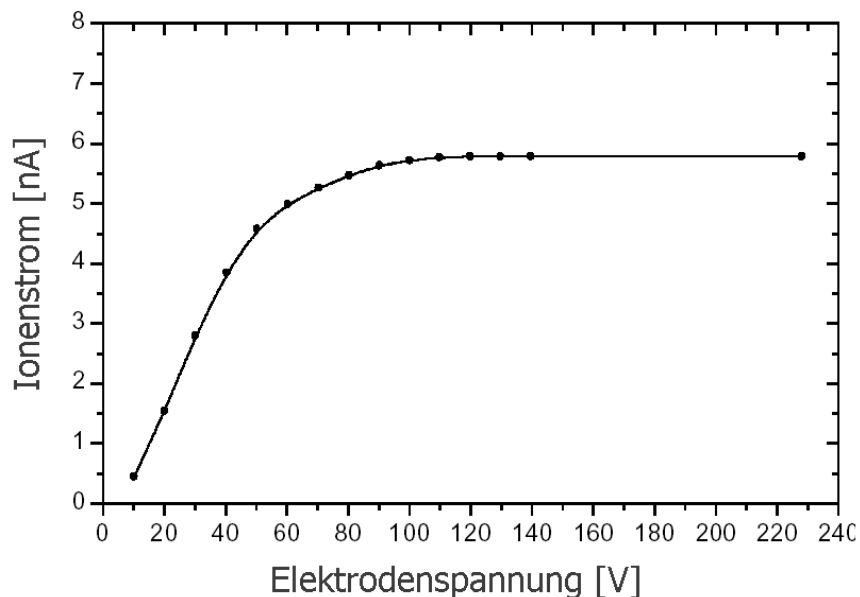


Abbildung 15: Kennlinie des Mikro-FID (ZIMMERMANN ET. AL. 1999)

Der spezielle Mikro-Brenner wird durch zwei Kapillaren sowohl mit Brenngas als auch mit dem Messgas versorgt.

Der Mikro-FID befindet sich zurzeit noch bei VEGAS im Test und könnte auf einfache Weise ein Summensignal der vorhandenen VOCs im Feld liefern.

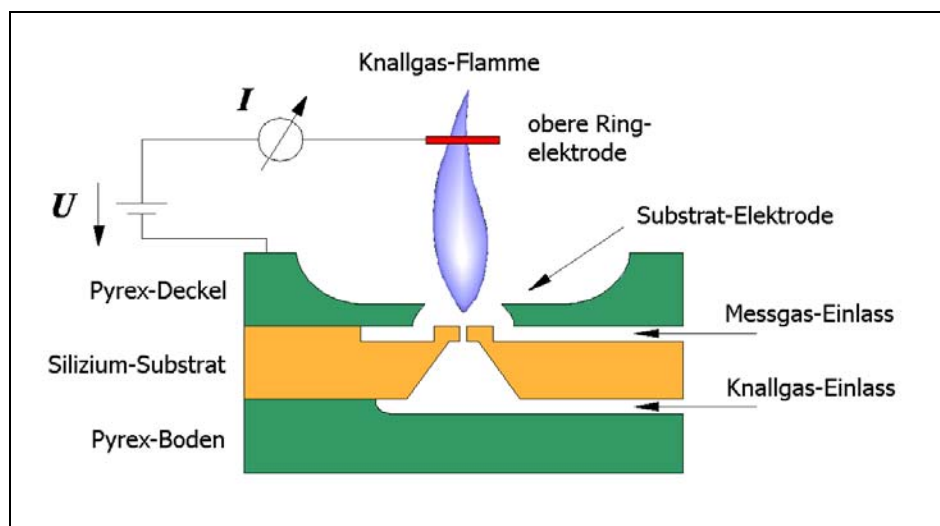


Abbildung 16: Mikro-FID, schematischer Aufbau (ZIMMERMANN ET. AL. 1999)

4.1.11 PID

Photoionisationsdetektoren werden sowohl als Gaschromatographiedetektoren als auch als stand-alone Geräte eingesetzt.

Das Messprinzip des Photoionisationsdetektors (PID) beruht auf einer Ionisation der zu untersuchenden Moleküle durch ultraviolettes (UV)-Licht. Die gebildeten Ionen bewirken in einem elektrischen Feld einen Stromfluss, der ausgewertet werden kann. Moderne Geräte sind soweit miniaturisiert, dass sie als handliches batteriebetriebenes Gerät überallhin mitgenommen werden können.



Abbildung 17: Handgehaltener PID (MiniRAE 2000 der Fa. Ansyco)

Die Einschränkung dieses Messprinzips liegt in der Energie der UV-Lampe. Die üblicherweise verwendeten Quarzlampen besitzen eine Ionisationsenergie von 10,6 eV. Stoffe mit höherem Ionisierungspotential können daher von diesem Messgerät nicht erfasst werden.

Weiterhin ist die Ansprechempfindlichkeit für verschiedene Stoffe teilweise sehr unterschiedlich. Das Messergebnis wird außerdem durch die Luftfeuchtigkeit und durch die Temperatur beeinflusst. Moderne Messgeräte erfassen daher beide Parameter zusätzlich, um das Messergebnis damit automatisch korrigieren zu können.

Mit FIDs/PIDs können nur Summenparameter gemessen werden. Die Methode eignet sich sehr gut, um schnell Verunreinigungsschwerpunkte auszumachen, z.B. bei einer orientierenden Erkundung.

4.1.12 Leitfähige Polymere

Sensoren auf Basis spezieller leitfähiger Polymere (conducting polymers, CP) messen die Änderung der Sensorleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Konzentration messba-

rer Gase in der Umgebung des Sensors. Der prinzipielle Aufbau ist verhältnismäßig einfach, da die Messung der Leitfähigkeit lediglich Elektroden und eine genau arbeitende Elektronik erfordert. Das Messprinzip eignet sich daher gut zur Miniaturisierung.

Problematisch ist die hohe Empfindlichkeit auf Wasser als Begleitstoff. Wasser ändert die Leitfähigkeit der meisten einsetzbaren Polymere besonders stark, wodurch das Messsignal der eigentlich interessierenden Komponenten schwer zu identifizieren sein kann, d.h. für den praktischen Einsatz muss der Wasserdampf aus der zu untersuchenden Bodenluft (quantitativ) entfernt werden.

Alternativ zu (intrinsisch) elektrisch leitenden Polymeren werden inzwischen auch Polymer/Graphit-Komposita eingesetzt, deren Leitfähigkeitsänderungen durch das Schwellen der Polymere bei Aufnahme von Analyten zustande kommen.

Ein Test solcher Sensoren/Geräte konnte nicht durchgeführt werden, da der Lieferant nur fertig konfektionierte Geräte (Preis ≈ 10.000 €) liefert und ein zweiter (amerikanischer) Hersteller nach anfänglichem Interesse ebenfalls keine Sensoren liefern wollte.

Aufgrund dieser Probleme, aber auch wegen der Wasserdampfproblematik ist diese Technik nicht weiter verfolgt worden.

4.2 Sensoren für flüssige und gelöste Schadstoffe

Zur In-situ-Messung gelöster Schadstoffe im Grundwasser können die aus der Laboranalytik bekannten Konzentrationsmessverfahren der Absorptionsphotometrie oder der Fluorometrie eingesetzt werden.

4.2.1 NAPL-Sensoren

Sowohl in der ungesättigten als auch in der gesättigten Bodenzone ist insbesondere die Abgrenzung des Schadensherdes („Hot-Spot“), d.h. der mit Schadstoffen in Flüssigphase (Non aqueous phase liquids - NAPL) kontaminierte Bereich, von primärer Bedeutung.

Die Bodenluft-Messtechnik stößt hier an ihre Grenzen, da die Sensoren mit ihrer exponentiellen Kennlinie in den Bereich der Sättigung kommen, wenn die Konzentration in der Bodenluft zu groß wird. Daher ist es nötig, für den Bereich des eigentlichen Schadensherdes ein Messsystem zur Verfügung zu stellen, welches das Vorhandensein von

Schadstoffen in Phase detektieren kann. Dabei sind neben NAPL in der ungesättigten Bodenzone auch DNAPL³ von Bedeutung, da sich diese nach ihrem Absinken in und unter das Grundwasser mit klassischen Verfahren nicht mehr auffinden lassen.

Diese werden anhand ihres von Luft und Wasser verschiedenen Brechungsindex⁴ detektiert. Luft und Wasser besitzen einen Brechungsindex von 1 bzw. 1,33, wogegen die meisten organischen Schadstoffe, wie BTXE und CKW einen Brechungsindex von ca. 1,5 aufweisen.

Die Messung mittels optischer Methoden kann so zur ja/nein Entscheidung verwendet werden, ob Schadstoffe in Phase vorliegen. Eine Unterscheidung der Stoffe ist mit diesem System nicht möglich.

4.2.2 Photometer

Mittels photometrischer Verfahren lassen sich z.B. gelöste chlorierte Kohlenwasserstoffe messen. In einem Photometer durchläuft die von einer Strahlungsquelle ausgesandte elektromagnetische Strahlung (Licht) zunächst eine Einrichtung (Monochromator, Filter oder Gitter), die nur Licht einer bestimmten Wellenlänge durchlässt, um dann durch die zu vermessende Probe geleitet zu werden. Der Teil der elektromagnetischen Strahlung, der von der Probe nicht absorbiert wird, wird von einem Detektor aufgefangen und angezeigt. Ein Spektrum kann aufgezeichnet werden wenn polychromatisches Licht eingestrahlt und mittels eines Spektrometers vermessen wird.

Fällt Licht der Intensität I auf ein absorbierendes Medium, hier eine Lösung der Konzentration c , so wird es abgeschwächt. Die Abschwächung ist proportional zum durchlaufenen Weg s und der Konzentration c . Der Proportionalitätsfaktor $k(I)$ ist der wellenlängenabhängige Absorptions- oder Extinktionskoeffizient. Es gilt das Lambert-Beersche Gesetz (Siehe Abschnitt 4.1.7).

Messungen der Absorption können sowohl zur qualitativen als auch zur quantitativen Analyse verwendet werden. Für die qualitative Analyse sind die Lage der Maxima sowie die Intensität und Form der Absorptionsbanden von Bedeutung, da sie für die absorbierende Substanz mehr oder weniger charakteristisch sind. Zwar ist die eindeutige Identifizierung von unbekanntem Substanzen in Gemischen meist nicht möglich, aber

³ Dichte NAPL, also Stoffe mit einem größeren spezifischen Gewicht als Wasser

für reine Substanzen ist die Zuordnung einer Struktur durch Vergleich des Spektrums mit den betreffenden katalogisierten Spektren in der Regel durchführbar.

Zur direkten Bestimmung von Schadstoffen in Grundwassermessstellen oder Bohrlöchern kann das Spektrometer mit Glasfasern versehen werden. Damit ist es möglich, auch an schwer zugänglichen Orten Messungen durchzuführen. Um ein relativ widerstandsfähiges Messgerät zur Verfügung zu stellen, werden Glasfasersonden verwendet, die hoch flexibel und durch eine robuste Ummantelung beständig gegen Umwelteinflüsse sind.

4.2.3 Fluorometer

4.2.3.1 Funktionsprinzip

Mit Fluorometern können fluoreszierende Schadstoffe detektiert werden, z.B. PAK. Vorteile der Fluorometrie gegenüber der Absorptionsspektrometrie liegen in der ungleich höheren Nachweisempfindlichkeit und der größeren Selektivität. Nur wenige altlastenrelevante Substanzen zeigen Fluoreszenz und können daher selbst in Gemischen mit sehr vielen nicht fluoreszierenden Komponenten eindeutig detektiert werden. Diese Stoffe absorbieren Licht und emittieren einen Teil der Energie in Form von Lumineszenzlicht. Zur Unterscheidung von elektrisch oder chemisch angeregter Lumineszenz wird auch von Photolumineszenz gesprochen. Jede Photolumineszenz besitzt eine zeitliche Trägheit. Diese Verzögerung liegt in der Größenordnung von Nanosekunden bis Sekunden und wird meist als exponentielles Abklingen der Lumineszenzintensität nach Aussetzen der Anregung beobachtet. In diesem Fall wird die Zeit τ , in der die Intensität auf $1/e$ (37%) abgefallen ist, als Abklingdauer oder Lebensdauer bezeichnet.

Lässt sich der Abfall der Intensität $I(t)$ nicht durch eine einfach-exponentielle Funktion beschreiben, so wird die Abklingdauer mit Hilfe der allgemeineren Gleichung

$$\tau = \frac{\int_0^{\infty} I(t) t dt}{\int_0^{\infty} I(t) dt}$$

definiert (FÖRSTER 1982).

Photolumineszenz ist der Oberbegriff für Fluoreszenz und Phosphoreszenz. Noch über die 50er Jahre dieses Jahrhunderts hinaus wurde die Fluoreszenz von der Phosphoreszenz an Hand der Abklingdauer unterschieden. Photolumineszenz wurde als Fluoreszenz bezeichnet, wenn die Abklingdauer unterhalb von 10^{-4} Sekunden lag [FÖRSTER, 1982]. Hat man eine genaue Kenntnis über die Elektronenstruktur des betreffenden Moleküls, so kann diese etwas willkürliche Trennung durch eine genauere Definition ersetzt werden. Danach liegt bei einem Interkombinationsübergang zwischen zwei Termen verschiedener Multiplizität (z.B. Triplett \rightarrow Singlett) eine Phosphoreszenz und sonst eine Fluoreszenz vor (LEWIS 1944). Der $\pi^* \rightarrow \pi$ Übergang der aromatischen Kohlenwasserstoffe findet zwischen zwei Termen gleicher Multiplizität statt.

Wenn ein Molekül ein Photon der Frequenz ν absorbiert, so muss es als Folge dieses Prozesses in einen angeregten Energiezustand übergehen.

Mit Hilfe eines Jablonski-Diagramms (Abbildung 18) lassen sich die zur Fluoreszenz führenden Energieübergänge anschaulich darstellen: Bei Raumtemperatur befinden sich fast alle Moleküle im untersten Vibrationszustand V_0 des Elektronengrundzustands S_0 . Durch Absorption eines Photons mit ausreichend großer Energie findet ein Übergang in einen der vielen Rotations- und Vibrationszustände des ersten angeregten Elektronenzustands S_1 statt. In kondensierter Materie geht das Molekül durch Wechselwirkung mit umgebenden Molekülen in etwa 10^{-12} Sekunden strahlungslos in den niedrigsten Vibrationszustand V_0 des ersten angeregten Elektronenzustands über (Vibrationsrelaxation). Eine mittlere Zeit später verlässt das Molekül unter Abgabe eines Photons diesen Zustand, um in einen der Vibrationszustände von S_0 zu gelangen, von wo es wieder strahlungslos nach V_0 relaxiert.

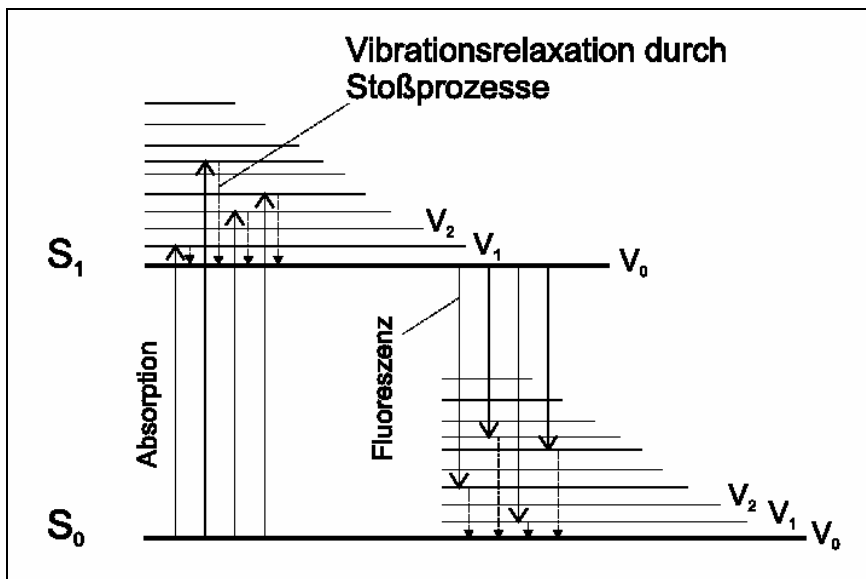


Abbildung 18: Jablonski-Diagramm.

Die Peaks eines Fluoreszenzspektrums sind im Vergleich zum Ausgangslicht also zu längeren Wellenlängen verschoben, d.h. die emittierten elektromagnetischen Wellen sind energieärmer als diejenigen, die vom Molekül absorbiert werden. (BECKER 1968, BIRKS 1970)

Typische Anregungsenergien für aromatische Moleküle liegen zwischen 3 und 5 eV, das entspricht Wellenlängen zwischen 400 und 250 nm. Dabei lässt sich ein Zusammenhang zwischen der Molekülgröße und der Anregungsenergie beobachten: Je kleiner das Molekül ist, desto höher muss die Anregungsenergie liegen.

In Abbildung 19 sind die Anregungs- und Emissionswellenlängen für die 15 EPA-PAKs aufgeführt.

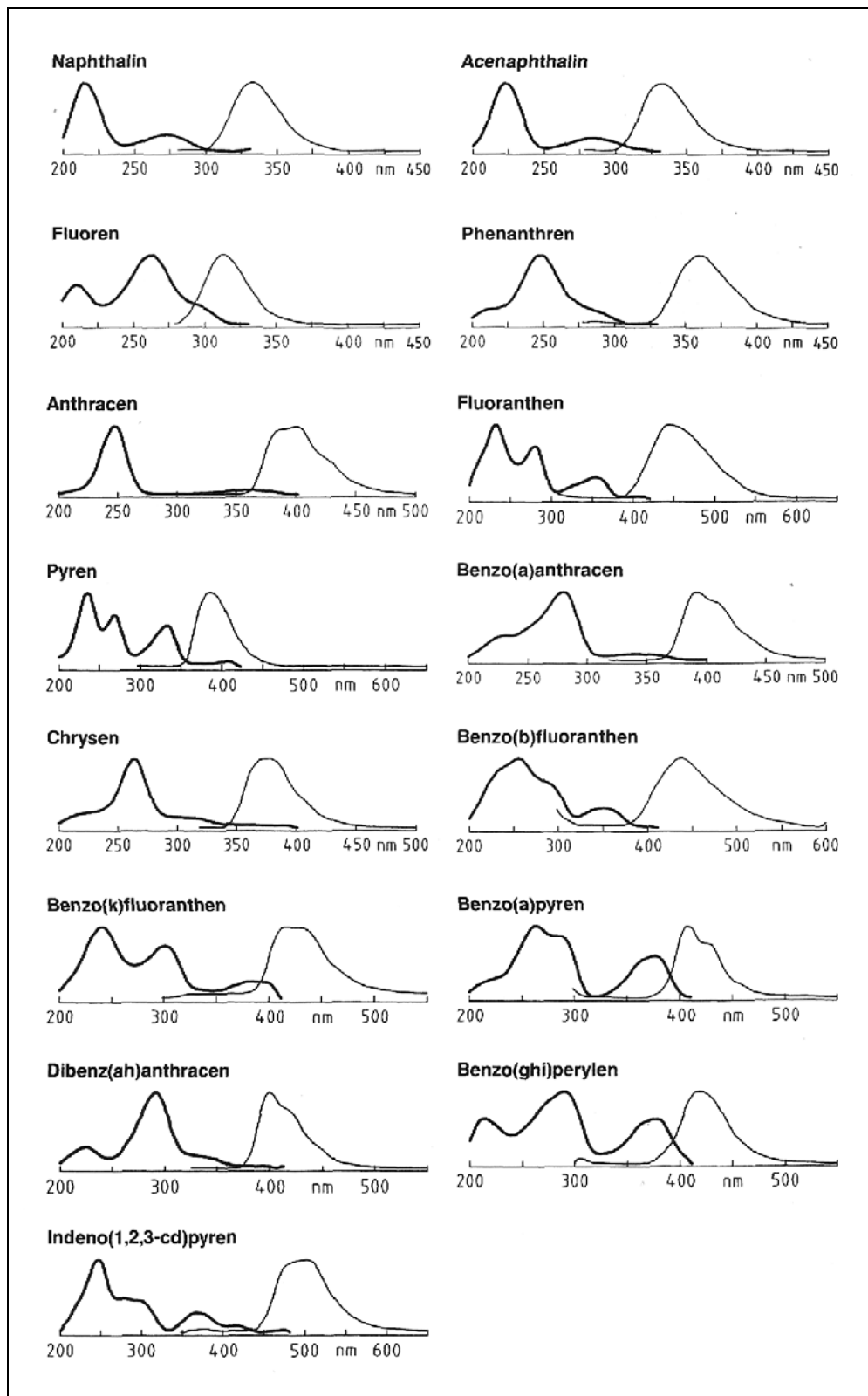


Abbildung 19: Anregungs- und Emissionsspektren der EPA-PAKs

4.2.3.2 Messaufbau

Zur Messung von gelösten PAK werden eine Lichtquelle, ein Detektor, sowie ein Anregungs- und ein Empfangsfilter benötigt.

Nun sind verschiedene Konfigurationen möglich. Für Messungen in Grundwassermessstellen und Bohrlöchern wurde in VEGAS ein Messgerät mit Glasfasern ausgerüstet, so dass eine Messung in-situ durchführbar ist. Der prinzipielle Aufbau ist in Abbildung 20 dargestellt. Eine Sonde wird in Grundwassermessstellen oder mit Hilfe von Rammsondiergeräten in den Boden eingebracht. Das aus dem Messvolumen rückgestreute Licht wird zur Kompensation von Einflüssen durch Trübstoffe wellenlängenspezifisch gefiltert. Als Detektoren kommen Photomultiplier zum Einsatz, die das schwache Fluoreszenzlicht ausreichend verstärken. (BARCZEWSKI ET.AL. 1992, SCHMID 1994)

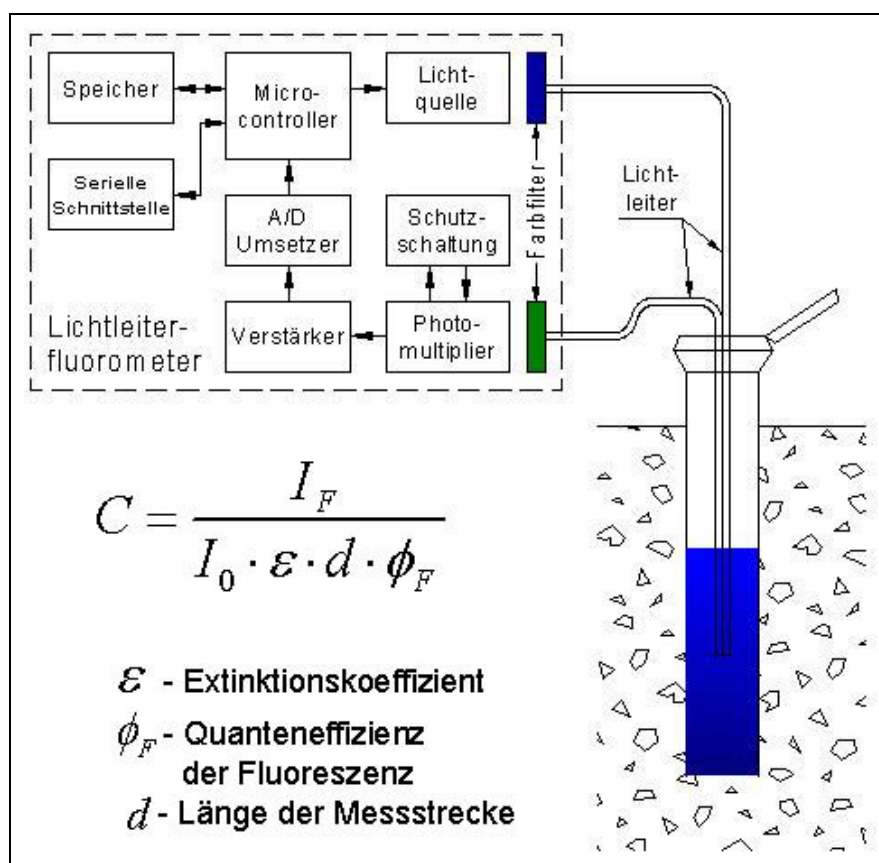


Abbildung 20: Prinzipskizze Fluorometer

4.2.4 QMB

Hier können prinzipiell dieselben Sensoren verwendet werden, wie unter 4.1.1 beschrieben. Zum Funktionsprinzip, siehe dort. Allerdings muss ein geeigneter Aufbau den Kontakt des Sensors mit flüssigen Medien ermöglichen. Dabei sind primär die flächige Benetzung und gleichzeitig die elektrische Isolation sicherzustellen.

5 Eignungstests und Kalibrierung

5.1 Gasmischanlage

Als Voraussetzung für reproduzierbare Ergebnisse bei der Kalibrierung der Sensoren wird eine Gasmischapparatur benötigt, mit der definierte Schadstoff-Luft-Gemische generiert werden können. Die im Rahmen dieses Forschungsprojektes aufgebaute Gasmischanlage ist in Abbildung 21 zu sehen und wird nachfolgend beschrieben.

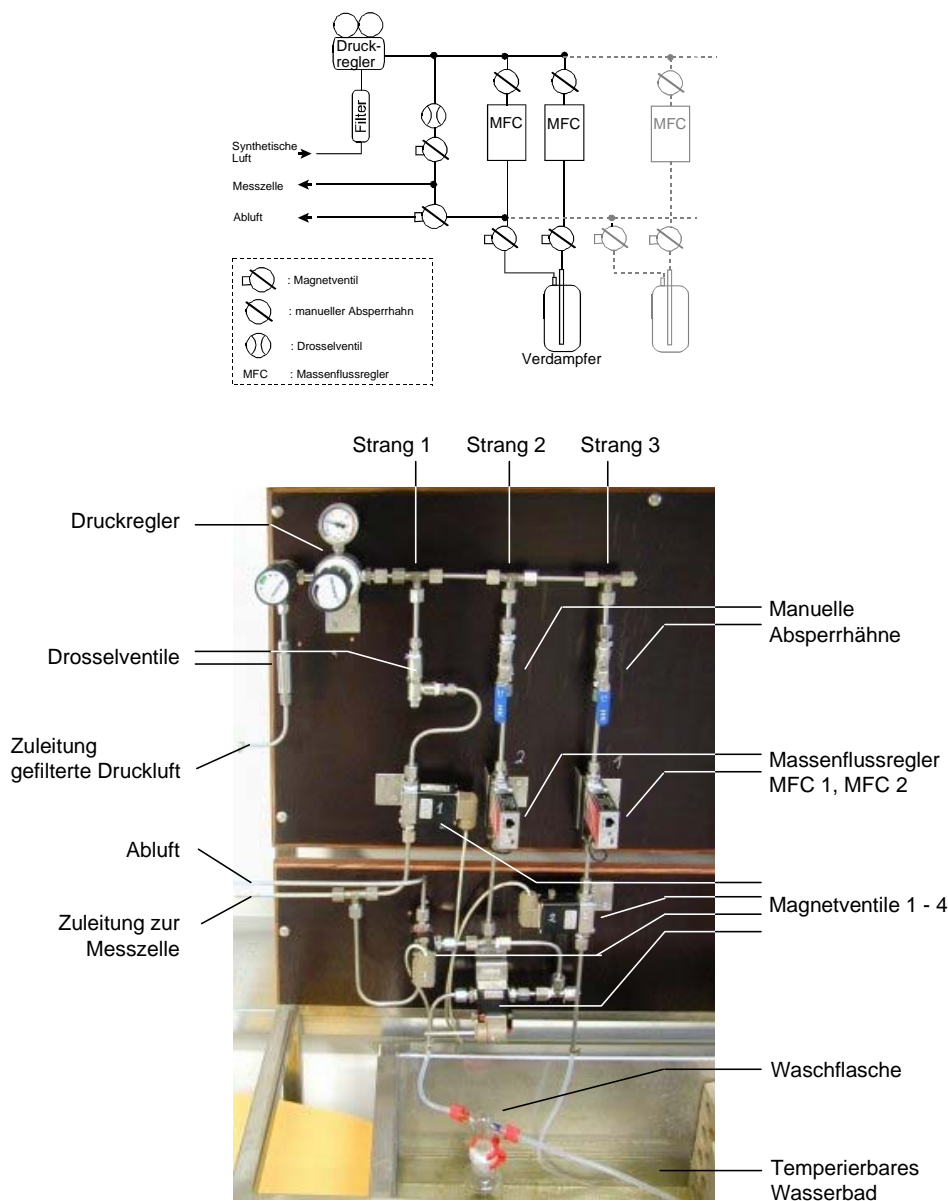


Abbildung 21: Gasmischanlage

5.1.1 Funktionsprinzip

Mit der Gasmischanlage können Gasströme mit definierter Konzentration des gewünschten Analyten durch Verdünnung eines Ausgangsgases mit entsprechend hoher und konstanter Ausgangstoffmenge hergestellt werden. Die dafür erforderliche Technik umfasst ein Ventilsystem und regelbare Massedurchflussmesser (MFC - mass flow controller). Bei der Mischung eines Gases mit einer Komponente nach dem Verdünnungsprinzip sind zwei Gasströme, der Ausgangsgasstrom mit der Analytkonzentration c_A und der Trägergasstrom, zu mischen, wobei die gewünschte Konzentration (c_g) wie folgt eingestellt werden kann:

$$c_g = c_A \frac{Q_A}{Q_A + Q_T}$$

Für die Mischung von Gasen, die in Gasflaschen kommerziell verfügbar sind, ist das ein einfaches Prinzip, um definierte Verdünnungen herzustellen. Da aber viele relevante Schadstoffe nicht als Gas sondern als Flüssigschadstoff vorliegen, muss der Ausgangsgasstrom mit dem gewünschten Stoff aus der Flüssigphase hergestellt werden. Um den schadstoffhaltigen Gasstrom zu erzeugen, wird der gewünschte Stoff aus der Flüssigphase verdampft. Dazu wird der Trägergasstrom durch den Flüssigschadstoff geleitet, der sich in einer Waschflasche befindet. Unter der Annahme, dass sich dieses thermodynamische System im Gleichgewicht befindet und wie ein ideales Gas verhält, findet dabei ein Phasenübergang der flüssigen Phase in die Gasphase statt. Wie das Gesetz von DALTON aussagt:

$$p = \sum_1^k p_i$$

übt in der Gasmischung jeder der Bestandteile denjenigen Druck aus, den er erzeugen würde, wenn er alleine vorhanden wäre. Daher entsteht in der Gasphase gerade so viel Dampf, dass er den Sättigungsdampfdruck erzeugt (RECKNAGEL 1961). Die Gleichgewichtsbedingung für den zu erwartenden Phasenübergang des Schadstoffes von der Flüssigphase in die Gasphase kann mit der Clausius-Clapeyronschen Gleichung für ideale Gase in reinen Stoffen beschreiben werden (FLUCK&BRATED 1987):

$$\frac{\Delta p_{sätt}}{\Delta T} = \frac{\Delta H^{fg}}{\Delta V^{fg} \cdot T^f}$$

mit

$p^{sätt}$ - Sättigungsdampfdruck

Eignungstests und Kalibrierung

ΔH^{fg} - für den Phasenübergang benötigte Wärmemenge

ΔV^{fg} - Volumenänderung mit $\Delta V^{fg} = V^f + V^g$

T^f - Temperatur der Flüssigkeit

ΔT - Temperaturänderung während des Phasenübergangs (flüssig-gasförmig)

Dieser Zusammenhang zeigt, dass der Sättigungsdampfdruck abhängig ist von:

der Temperatur der beiden Phasen,

der für den Phasenübergang benötigten Wärmemenge (Verdampfungswärme),

der Volumenänderung, da der Schadstoff als Dampf aus dem System entfernt wird.

Da ein Ausgangsgas mit einer konstanten Konzentration

$$c_A = c_{sätt} = konst.$$

erzeugt werden soll, muss der Sättigungsdampfdruck konstant gehalten werden. Das wird durch eine Thermostatisierung des Systems gewährleistet, wodurch die Temperatur der beiden Phasen konstant gehalten sowie die benötigte Verdampfungswärme ausgeglichen wird. Der Einfluss der Volumenänderung kann deshalb vernachlässigt werden, da der Luftstrom durch ein poröses Material (Fritte) geleitet wird, so dass sehr kleine Gasblasen erzeugt werden, die durch den Flüssigschadstoff perlen. Dabei kann der Flüssigschadstoff als unendliche Quelle angenommen werden. Durch einen maximalen Füllstand in der Waschflasche und das Erzeugen möglichst kleiner Gasblasen wird die Aufsteiggeschwindigkeit verringert und die Aufenthaltszeit der Gasblasen in der Flüssigkeit erhöht. Eine möglichst lange Aufenthaltszeit der Gasblasen in der Flüssigkeitssäule muss gewährleistet werden, um Gleichgewichtsbedingungen zu induzieren.

5.1.2 Aufbau

Der momentane Aufbau umfasst die technische Ausrüstung, um eine Komponente, welche aus der Flüssigphase verdampft wird, dem Trägergas zuzumischen. Die Einstellung der Konzentration kann mittels zwei Verdünnungsstufen durchgeführt werden. Als Trägergas wird Druckluft verwendet. Der Druckluftstrom wird durch einen Aktivkohlefilter geleitet, um Ölspuren zu beseitigen und dann mittels Druckminderer und Sicherheitsventil auf ca. 2 bar Ausgangsdruck gemindert (geforderter Vordruck für die MFCs). Anschließend wird der Luftstrom geteilt und den MFCs zugeführt. Dabei gibt es drei Gasstränge, von denen zwei durch die thermostatisierten Waschfla-

schen (20,0 °C) geführt werden. Ein Strang wird zur Verdünnung der schadstoffgesättigten Ausgangsgase vorgehalten. Die Fritten in den Waschflaschen wurden so gewählt, dass möglichst kleine Gasblasen erzeugt werden. Sämtliche mit dem Schadstoff in Berührung kommende Teile sind aus chemisch weitgehend inerten Materialien, wie z.B. Edelstahl und Teflon, gefertigt. Die MFCs sind so angeordnet, dass sie nur mit der Druckluft, aber nicht mit dem gesättigten Gasstrom durchspült werden, um Sorption und Verschleppung der Analyten zu vermeiden. Die Rohr- und Schlauchverbindungen/Anschlussstücke wurden mit *Swagelok*-Verbindungen realisiert, damit sie gasdicht sind.

Die Gasmischanlage arbeitet rechnergesteuert und wird mit der Software *Labview*, zusammen mit den Sensoren von der gleichen Bedienoberfläche und Eingabemaske, gesteuert (vgl. Kap. 6.1.3). Dabei kann zwischen manuellem oder voll automatischem Ablauf des Messprogramms gewählt werden. In beiden Fällen müssen im Rechner die entsprechenden Messzyklen mit den Einstellungen der MFC und die Messzeiten vorgegeben werden. Diese Informationen werden automatisch im Messprotokoll dokumentiert.

5.2 Stoffspektrum

Für die Eignungstests bzw. zur Kalibrierung der Sensoren sollen diejenigen Stoffe verwendet werden, die relevante Schadstoffe bei der Altstandorterkundung repräsentieren.

Die typischerweise auf Altstandorten in der Bodenluft vorkommenden Schadstoffgruppen sind die chlorierten Kohlenwasserstoffe (CKW) und die Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW). Da es sich bei den stark flüchtigen Anteilen der MKW, die man mit der Bodenluftmessung erfassen kann, meist um BTEX handelt, wurden diese Einzelstoffe als Indikatoren gewählt. Anhand folgender Einzelstoffe, welche die wichtigsten Vertreter dieser Stoffgruppen darstellen, wurden die Gassensoren kalibriert:

CKW: Trichlorethylen, Perchlorethylen,

BTEX: Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol.

Die charakteristischen Parameter dieser Schadstoffe sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7: Schadstoffe in der Gasphase und deren charakteristische Parameter (MERK 1999)

Schadstoff	Trichlorethylen	Perchlorethylen	Benzol	Toluol	Ethylbenzol	Xylol
Abkürzung	TRI	PER	-	-	-	-
Siedepunkt (°C)	87	121	80	111	136	139
Sättigungskonzentration in Luft (mg/l)	430	126	320	105	41	35

Die mittels UV-Fluoreszenz nachweisbaren Schadstoffe sind polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), die alle im Wellenlängenbereich von 200 nm bis 600 nm fluoreszieren. (s. Abbildung 19)

Das Stoffspektrum der nachzuweisenden Schadstoffe in Phase erstreckt sich über sämtliche in der Altlastenbearbeitung relevanten Stoffe. Mit dem NAPL-Sensor lassen sich fast alle Vertreter der CKW, BTEX und MKW detektieren. Ausnahmen bilden Superbenzin und einige Lösungsmittel, wie Aceton oder Alkohole.

Tabelle 8, Brechungsindizes ausgewählter Stoffe (HONEYWELL)

Schadstoff	Brechungsindex (20 °C)
Benzol	1,50
Toluol	1,495
Xylol	1,49
Chlorbenzol	1,5248
Trichlorethylen	1,474
Perchlorethylen	1,503
Methylenchlorid	1,421
Rohöl (Venezuela)	1,4465
Leichtes Heizöl	1,464
Kerosin	1,45
Petroleum	1,48
Terpentinöl	1,472

5.3 Schwingquarzsensoren

5.3.1 Messung gasförmiger Schadstoffe

Die Schwingquarzsensoren wurden in automatischen Messreihen mit schadstoffhaltigen Gasen verschiedener Konzentrationen, welche mit der Gasmischanlage erzeugt wurden, beaufschlagt. Die dabei erzeugten und in Abbildung 22 am Beispiel von Perchlorethylen dargestellten Messreihen zeigen, dass:

die Sensoren ein gutes Ansprechverhalten, eine schnelle Ansprechdynamik bis hin zum stabilen Messsignal, besitzen,

die Messsignale reversibel sind,

die Messsignale reproduzierbar sind.

Dieses Ergebnis zeigt, dass die Schwingquarzsensoren für die gewünschte Messaufgabe geeignet sind.

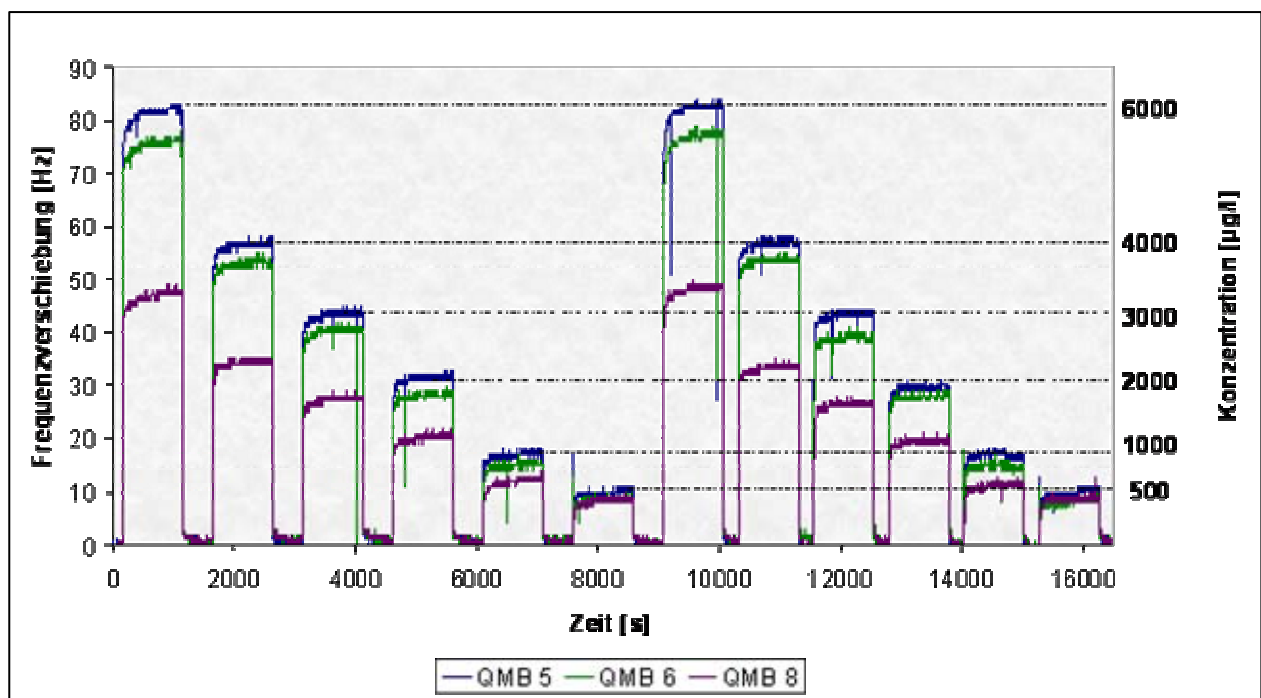


Abbildung 22: Kalibrierung der Schwingquarzsensoren (QMB 5, QMB 7, QMB 8) mit Perchlorethylen in verschiedenen Konzentrationsschritten

Aufgrund des Funktionsprinzips der Sensoren ist der Zusammenhang zwischen Konzentration und Sensorsignal bei allen Schwingquarzen linear. Das Maß für die Sensiti-

Die Erfassungsgrenze der Sensoren ist die Erfassungsgrenze und die Steigung der Kalibrierkurve. Beide Parameter sind von dem Beschichtungsmaterial des Sensors abhängig. Die untere Erfassungsgrenze des Sensors ist diejenige Konzentration, ab welcher das Signal unabhängig von zusätzlichen Einflüssen eindeutig dem Schadstoff und dessen Konzentration zugeordnet werden kann. Sie ist für jeden Schadstoff unterschiedlich und ist in Tabelle 9 als Stoffkonzentration aufgelistet. Aus der Zusammenstellung der unteren Erfassungsgrenze wird deutlich, dass die Sensitivität der Sensoren gegenüber der gemessenen Schadstoffe sehr stark schwankt und dabei oft im Bereich der Arbeitsplatzkonzentrationen bzw. um einen Faktor 5-100 oberhalb der Prüfwerte (vgl. 3.1) liegt.

Tabelle 9: QMB und deren untere Erfassungsgrenze (Konzentrationsangaben in $\mu\text{g/l}$) gegen über den Schadstoffen

Stoff	TRI	PER	Benzol	Toluol	Ethylbenzol	Xylol
QMB 1	1.500	380	15.000	3.000	1.200	2.000
QMB 2	1.500	380	15.000	1.200	1.200	300
QMB 3	1.500	200	15.000	1.200	1.200	1.500
QMB 4	1.500	380	14.000	1.200	1.200	2.000
QMB 5	k.A.	4.000	4.000	4.000	1.500	1.500
QMB 6	300	100	2.000	100	50	100
QMB 7	1.200	150	2.500	500	50	200
QMB 8	1.200	350	20.000	500	300	1.000

k.A.: keine Angaben

Werden die Sensorsignale mit den unterschiedlichen Sensitivitäten in Mustern dargestellt, kann man die Selektivität, d.h. das bevorzugte Ansprechen auf bestimmte Stoffgruppen bzw. Einzelstoffe, beurteilen. Dazu wurden die stoffspezifischen Sensorsignale in einem Netzdiagramm aufgetragen (Abbildung 23). Stellt man diese stoffabhängigen Muster anhand der gemessenen Frequenzverschiebung für alle getesteten Stoffe auf (Abbildung 23a), erhält man das gleiche Muster für alle Stoffe, die sich nur durch ihre unterschiedliche absolute Größe aufgrund der unterschiedlichen Sensitivität der Sensoren gegenüber der Schadstoffe unterscheiden. Die Muster zeigen, dass die Senso-

ren QMB 6 und QMB 7 auf alle Stoffen am stärksten ansprechen. Werden die stoffabhängigen Muster in % aufgetragen, wobei der Ausschlag des empfindlichsten Sensors, QMB 6, auf 100% gesetzt wird (Abbildung 23b), werden die Stoffmuster deckungsgleich und nehmend für die meisten Stoffe den gleichen absoluten Betrag an. Für die gemessenen Stoffe Benzol und TRI weicht das Muster von den anderen ab und zeigt, dass die Sensoren, QMB 1 und QMB 2, ein deutliches bevorzugtes Ansprechverhalten gegenüber diesen Stoffen zeigen. Vergleicht man dieses Ergebnis mit der in Tabelle 9 aufgeführten unteren Erfassungsgrenze für diesen Sensor, muss festgestellt werden, dass der Sensor QMB1 gegenüber Benzol und der Sensor QMB 2 gegenüber TRI erst bei sehr hohen Konzentrationen eindeutig ansprechen und diese stoffspezifischen Merkmale deshalb nur bei diesen Konzentrationen zur Mustererkennung genutzt werden können. Für die Praxis einer Mustererkennung bei mittleren zu erwartenden Konzentrationen heißt das, dass die unterschiedlichen Stoffe keine charakteristischen Merkmale aufweisen und keine stoffspezifische Aussage aus den Signalmustern resultiert.

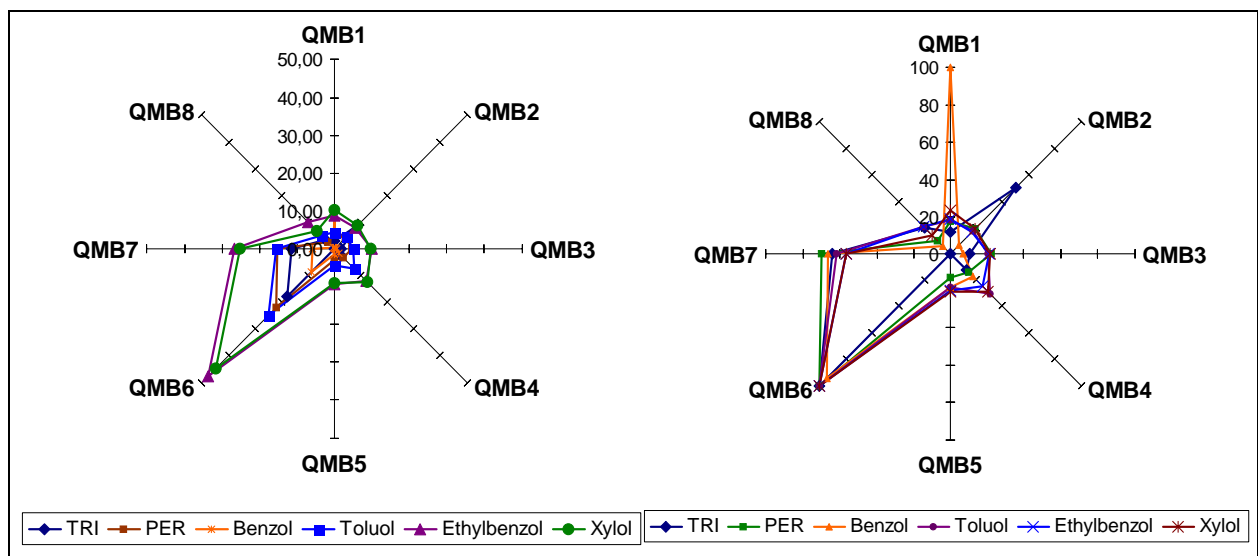


Abbildung 23: stoffabhängige Muster des QMB-Sensorarrays bei Begasung der Sensoren mit 1000µg/l des Schadstoffes

- absolut: in Abhängigkeit von der gemessenen Frequenzverschiebung [Hz]
- relativ: bezogen auf den Sensor mit Maximalausschlag=100% [%]

Die Betrachtung der Stoffmuster lässt vermuten, dass die Sensoren nach einem bestimmten Schema auf die getesteten Schadstoffe ansprechen. Deshalb sind in

Abbildung 24 die Signale der Sensoren in Abhängigkeit der unterschiedlichen Stoffe aufgetragen.

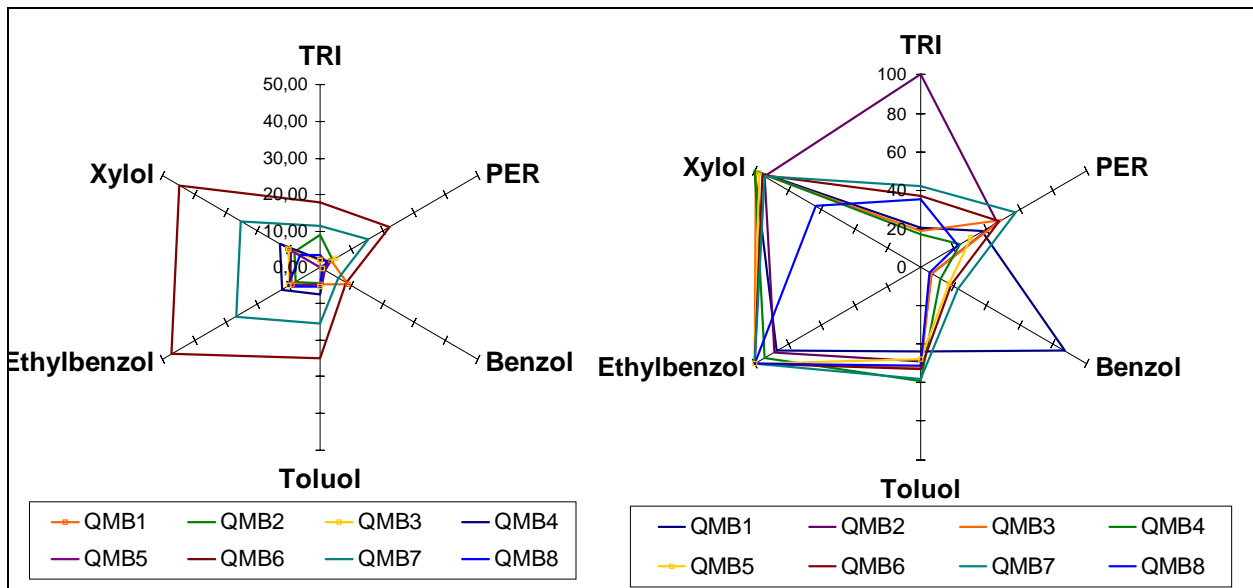


Abbildung 24: Ansprechverhalten der QMB gegenüber der getesteten Stoffe bei Begasung der Sensoren mit $1000\mu\text{g/l}$ des Schadstoffes

- a) absolut: in Abhängigkeit von der gemessenen Frequenzverschiebung [Hz]
- b) relativ: in % bezogen auf das stoffspezifische Signal mit Maximalausschlag

Diese Abbildung zeigt wie auch Abbildung 23, dass das Muster des Ansprechverhaltens für alle Sensoren stoffabhängig ist. Dieses Verhalten lässt vermuten, dass das Ansprechverhalten abhängig von charakteristischen, stoffspezifischen Eigenschaften ist. Da die Gasmessung von der Verfügbarkeit des Schadstoffes abhängig ist, muss die Messung an die Flüchtigkeit der Schadstoffe gebunden sein. Deshalb wurde in Abbildung 25 die Erfassungsgrenze gegenüber dem Siedepunkt des Stoffes aufgetragen. Vergleicht man die Erfassungsgrenze mit dem Siedepunkt, so wird deutlich, dass diese Werte sehr gut miteinander korrelieren. Mit steigendem Siedepunkt nimmt der unteren Erfassungsgrenze ab, d.h. mit steigendem Siedepunkt können die Stoffe empfindlicher erfasst und dem jeweiligen Konzentrationsbereich zugeordnet werden. Dieses Ergebnis zeigt, dass die Schwingquarze keine stoffspezifische Zuordnung der vorhandenen Schadstoffe ermöglichen. Dafür können jedoch Aussagen über den Siedebereich der gemessenen Schadstoffe gemacht werden, was für die Gruppe der MKW sinnvolle Zusatzinformation bedeutet.

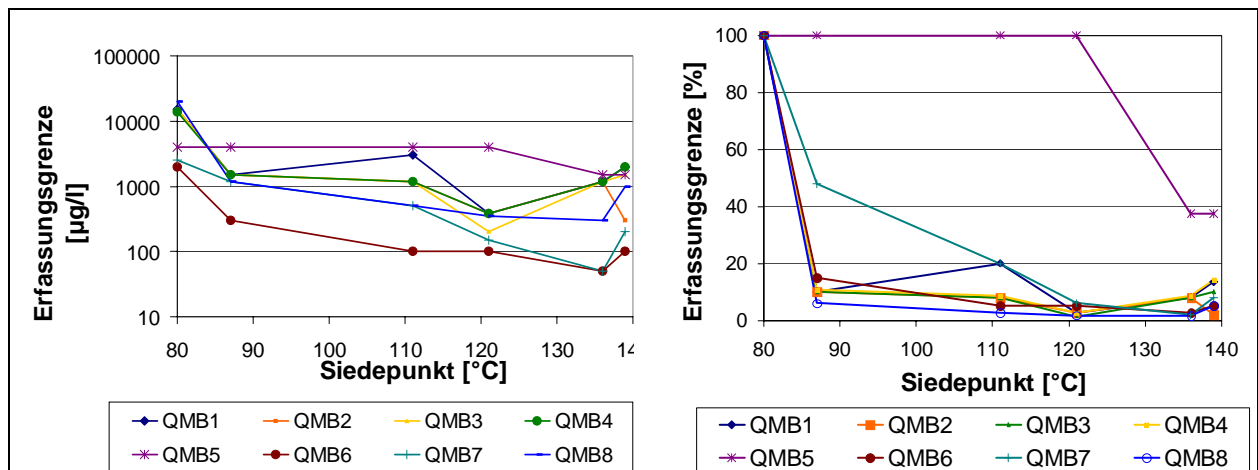


Abbildung 25: Korrelation von Siedepunkt des gemessenen Stoffes und der Erfassungsgrenze der Sensoren

5.3.2 Messung flüssiger Schadstoffe

Zur Anwendung der QMB-Sensoren zur Detektion von Schadstoffen in flüssigen Medien sind verschiedene Laboraufbauten realisiert worden, jedoch war mit keinem Aufbau eine stabile Messung möglich. Ein großes Problem hierbei ist die hohe Empfindlichkeit der Sensoren, die auf Druckschwankungen oder die Belegung mit Gasbläschen sehr empfindlich reagieren.

Die vom Hersteller der Sensoren vorgeschlagene Applikation sah eine Flüssigkeitszufuhr durch dünne Kapillaren in eine kleine Kavität oberhalb des Sensors vor. Diese Konstruktion erwies sich allerdings als unbrauchbar, da sich durch Ausgasen des zugeführten Wassers schnell Luftbläschen in der Kavität bildeten, die durch die Kapillaren nicht abgeführt werden können. Bei unvollständiger Benetzung der Sensoren ist das entstehende Frequenz-Signal jedoch in erster Linie von der Größe der benetzten Fläche abhängig und daher nicht verwertbar.

In einem zweiten Aufbau ist daher die durchströmte Messzelle durch einen einfachen Aufbau ersetzt worden, der die vollständige Benetzung der Sensoren sicherstellt. (Abbildung 26).

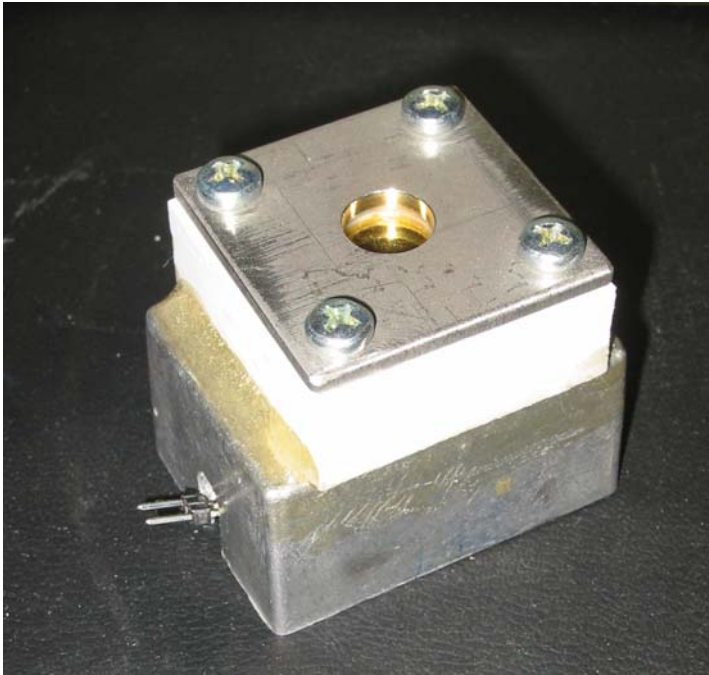


Abbildung 26: Messzelle für QMB in flüssigen Medien

Die Versuche mit dieser Anordnung unter kontrollierten Bedingungen zeigten allerdings, dass die unvollständige Benetzung nicht das einzige Problem ist. Durch die große Masse des Wassers wirken sich kleinste Erschütterungen und Druckschwankungen stark auf das Messsignal aus.

Da diese Einflüsse so sehr labile Signale erzeugten, war eine Änderung der Konzentration der gelösten Schadstoffe kaum oder nicht mehr zu erkennen. Die mit TCE und Benzol als Vertreter der chlorierten und nicht chlorierten Schadstoffe über mehrere Größenordnungen durchgeführten Messungen zeigen bestenfalls eine leichte Reaktion der Sensoren, die allerdings durch die starken Schwankungen der Signale nicht verwertet werden können (Abbildung 27, Abbildung 28).

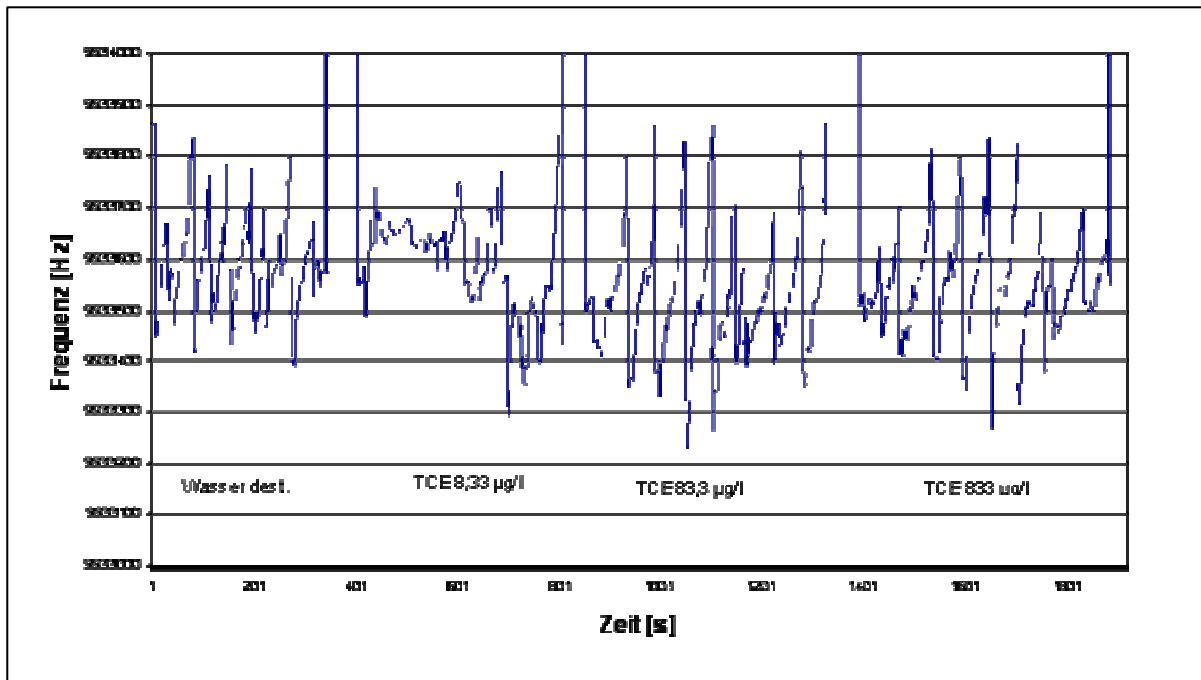


Abbildung 27: QMB-Messungen mit TCE in Wasser

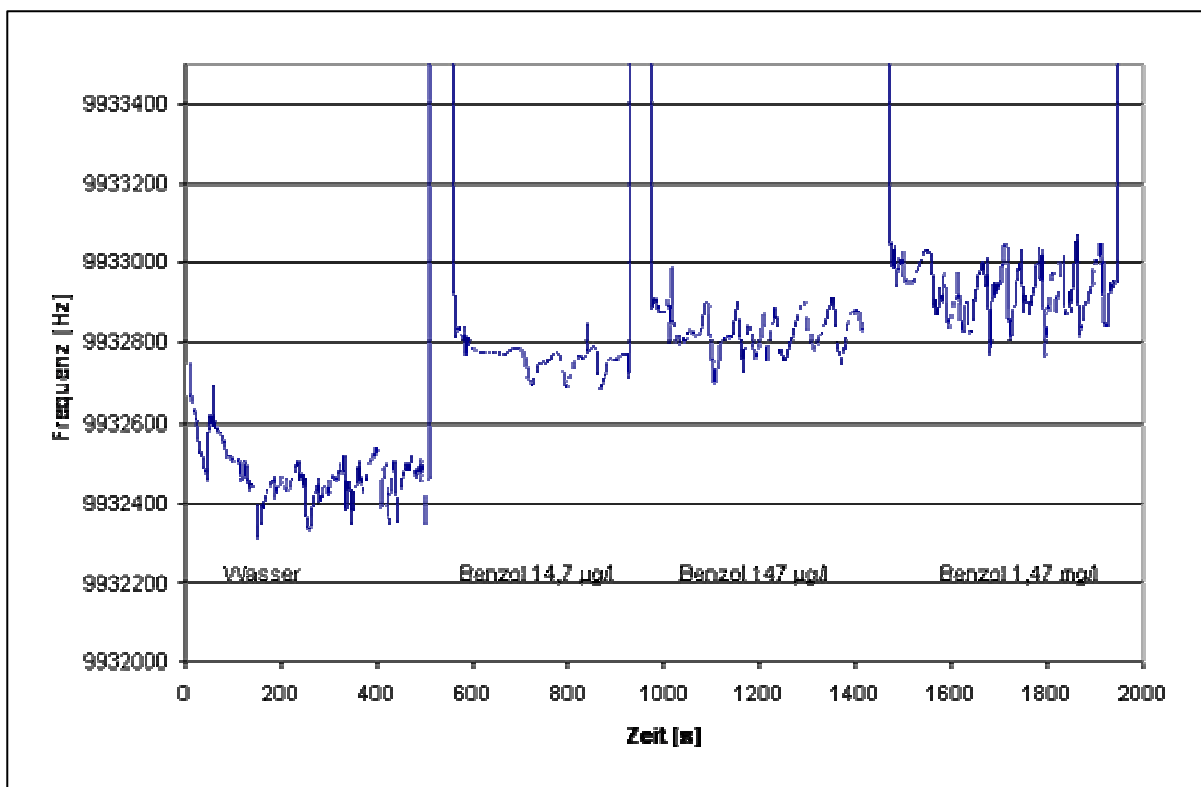


Abbildung 28: QMB-Messungen mit Benzol in Wasser

5.4 Metalloxidsensoren

Die Metalloxidsensoren wurden in automatischen Messreihen mit schadstoffhaltigen Gasen verschiedener Konzentrationen, welche mit der Gasmischanlage erzeugt wurden, beaufschlagt. Die dabei erzeugten und in Abbildung 22 am Beispiel von Perchloräthylen dargestellten Messreihen zeigen, dass:

- die Sensoren ein gutes Ansprechverhalten, eine schnelle Ansprechdynamik bis hin zum stabilen Messsignal, besitzen,
- die Messsignale reversibel sind,
- die Messsignale reproduzierbar sind.

Dieses Ergebnis zeigt, dass die Metalloxidsensoren für die gewünschte Messaufgabe geeignet sind.

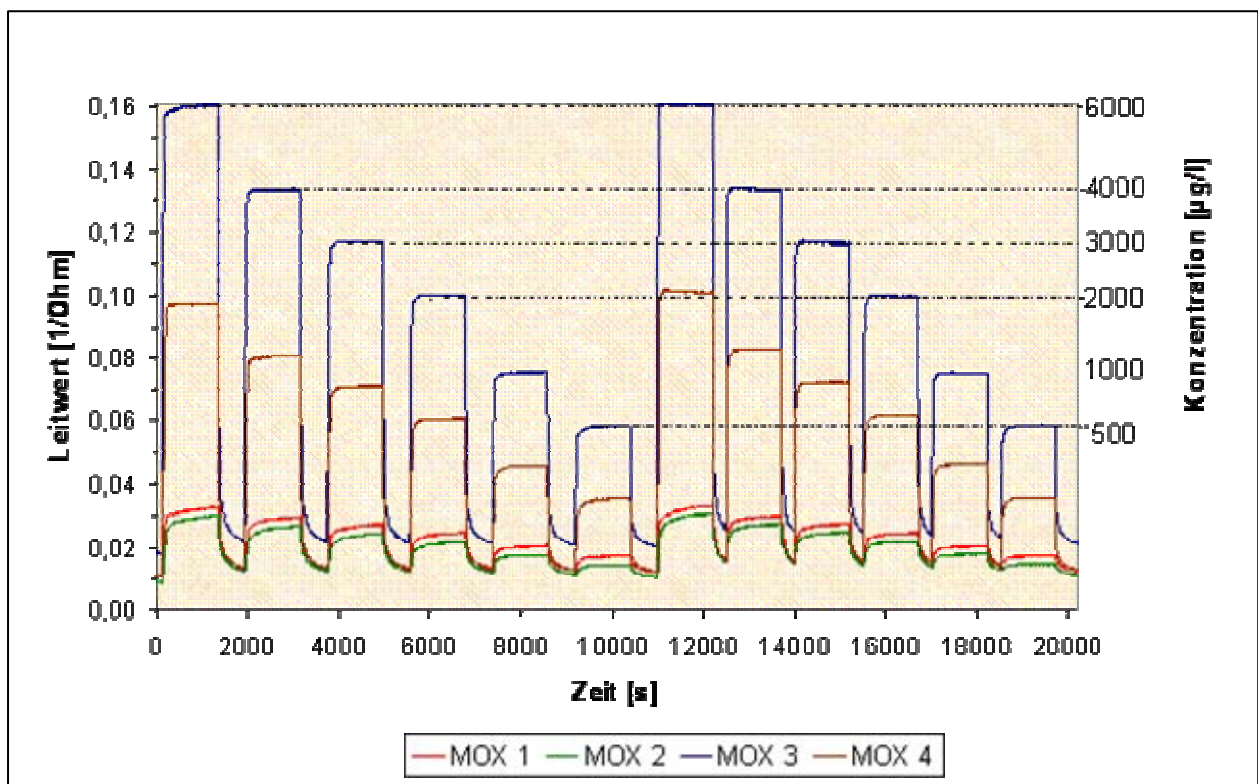


Abbildung 29: Kalibrierung der Metalloxidsensoren (MOX 1-4) mit Perchloräthylen in verschiedenen Konzentrationsschritten

Die Kalibrierkurven der Metalloxidsensoren sind exponentiell und können im Spezialfall linear werden. Die Sensitivität der Sensoren gegenüber den gemessenen Stoffen kann anhand der Arbeitsbereiche verdeutlicht werden, welche durch die untere und

die obere Erfassungsgrenze begrenzt sind. Die Arbeitsbereiche der Sensoren MOX 1-4 sind in Tabelle 10 dargestellt. Sie umfassen meist einen Bereich von mehreren Zehnerpotenzen. Damit besitzen sie einen großen dynamischen Bereich und die Schadstoffe sind über eine große Konzentrationsspanne messbar. Die hauptsächlich durch das Sensormaterial beeinflussen unteren Erfassungsgrenzen sind für jeden Sensor von Stoff zu Stoff aber auch zwischen den verschiedenen Sensoren unterschiedlich und liegen je nach Sensor im Bereich der MAK-Werte bzw. um einen Faktor 10 bis Faktor 100 oberhalb der Orientierungswerte (vgl. Kap. 3.1).

Tabelle 10: Arbeitsbereich der MOX (alle Konzentrationen in $\mu\text{g/l}$)

Sensor	TRI	PER	Benzol	Toluol	Ethylbenzol	Xylol
MOX 1	6.000 – 30.000	k.A.	200 – 20.000	100 – 6.000	100 – 6.000	100 – 2.000
MOX 2	1.000 – 6.000	k.A.	200 – 20.000	100 – 15.000	50 – 15.000	100 – 14.000
MOX 3	200 – 2.500	400 – 7.000	k.A.	300 – 1.200	k.A.	500 – 2.500
MOX 4	200 – 4.000	400 – 7.000	k.A.	300 – 1.200	k.A.	k.A.

k.A. – Sensor reagiert nicht proportional auf die Konzentrationserhöhung dieser Stoffe

Werden die Sensorsignale der vier Sensoren mit den unterschiedlichen Sensitivitäten verglichen, kann man die Selektivität, d.h. das bevorzugte Ansprechen auf bestimmte Stoffgruppen bzw. Einzelstoffe, beurteilen. Dazu wurden die Sensoren mit TRI und PER, stellvertretend für die chlorierten Kohlenwasserstoffe, und mit Benzol und Toluol, stellvertretend für die Gruppe der BTEX, mit einer Konzentration von $1000 \mu\text{g/l}$ be-
gast und die Sensorsignale in Abbildung 30 aufgetragen. Dabei wurde der Sensor mit dem maximalen Signal auf 100 % gesetzt und die anderen Sensorsignale relativ zu diesem Signal in % aufgetragen.

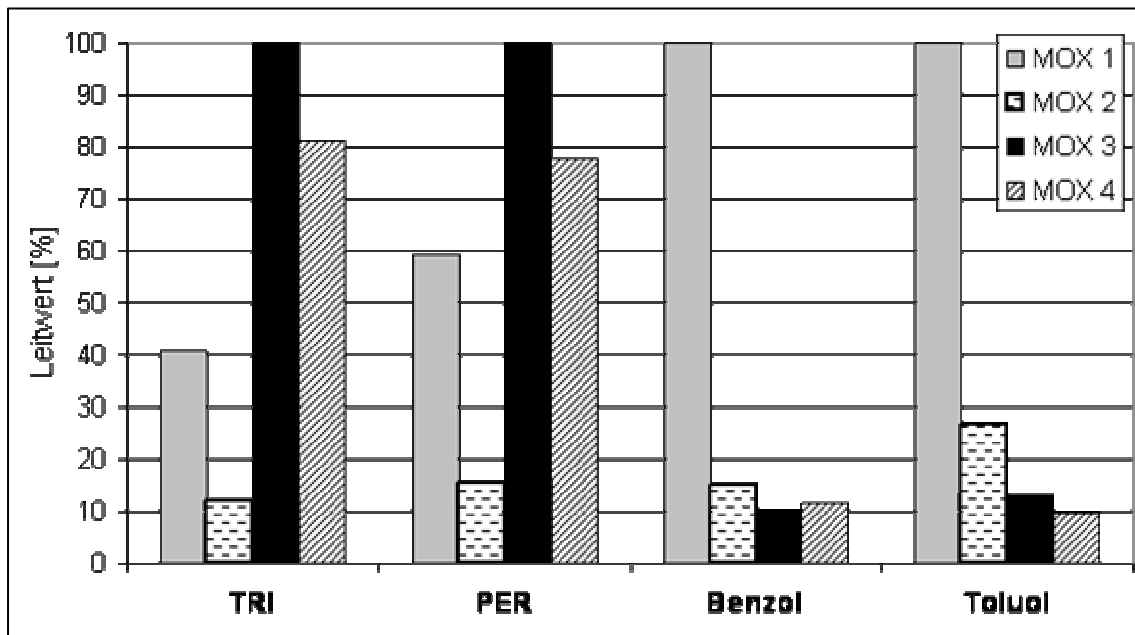


Abbildung 30: Verhältnis der Signalhöhen der MOX bei Begasung mit 1000µg/l Schadstoff (Achsenbeschriftung y-Achse: Leitwert (%) bezogen auf den Sensor mit Maximalausschlag)

Abbildung 30 zeigt, dass die Verhältnisse der Signale der Metalloxidsensoren charakteristischen Mustern folgen. Dabei stellt sich bei Exposition der Sensoren mit CKW ein Verhältnis zwischen den Sensorsignalen der Sensoren MOX 1:MOX 2:MOX 3:MOX 4 von etwa 5:1:8:10 ein. Für die Gruppe der BTEX ist das Verhältnis der Sensorsignale von etwa 10:2:1:1 typisch. Werden die Sensorsignale mit den unterschiedlichen Sensitivitäten in Netzdiagrammen dargestellt, erhält man typische stoffspezifische Schadstoffmuster für die verwendeten Metalloxidsensoren (Abbildung 31).

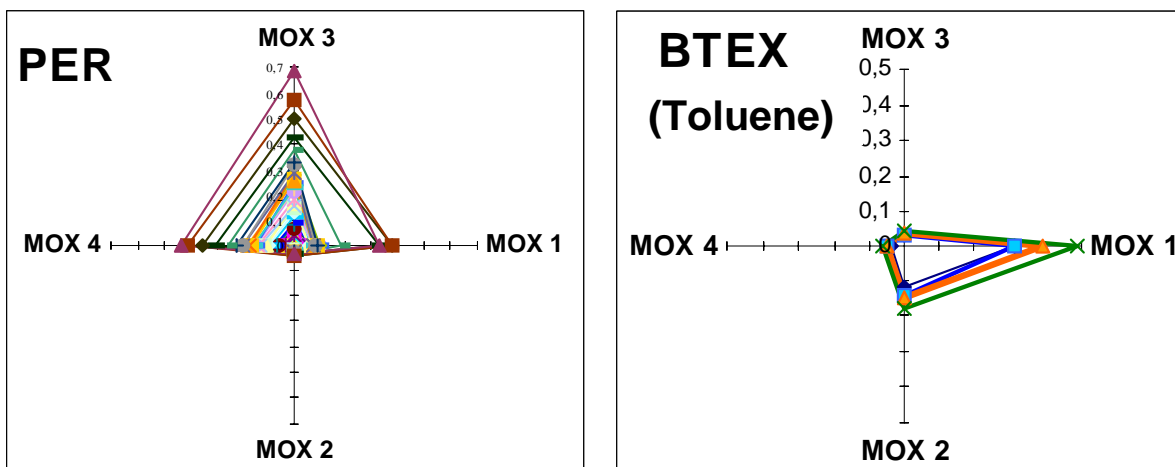


Abbildung 31: Darstellung des Ansprechverhaltens der MOX auf verschiedene Schadstoffgruppen anhand Schadstoffmuster

Diese sich einstellenden typischen Schadstoffmuster zeigen, dass anhand der Metalloxidsensoren anhand der Sensorsignale das Vorhandensein der unterschiedlichen Schadstoffgruppen bestimmt werden kann. Die daran anschließende Beurteilung der Stoffkonzentration wird anhand der Indikatorsensoren für die Stoffgruppe durchgeführt, d.h. die Konzentration von chlorierten Schadstoffen wird anhand der Sensoren MOX3 und MOX4 vorgenommen während die Stoffgruppe der nicht chlorierten Schadstoffe anhand des Sensors MOX 1 durchgeführt wird.

Da es sich bei der Bestimmung von Stoffgruppe und deren Konzentrationsbereich immer um Summensignale handelt, werden die Konzentrationsbereiche anhand von Leitparametern bestimmt. Als Leitparameter für die CKW wird dabei das PER und für die BTEX das Benzol verwendet, da diese Komponenten die gesundheitsgefährdendsten Einzelstoffe ihrer Stoffgruppe und damit die wichtigsten Vertreter darstellen. Die Angabe des Konzentrationsbereiches erfolgt dabei immer in Schadstoffäquivalenten. Die dafür verwendeten Kalibrierkurven sind in Abbildung 32 dargestellt.

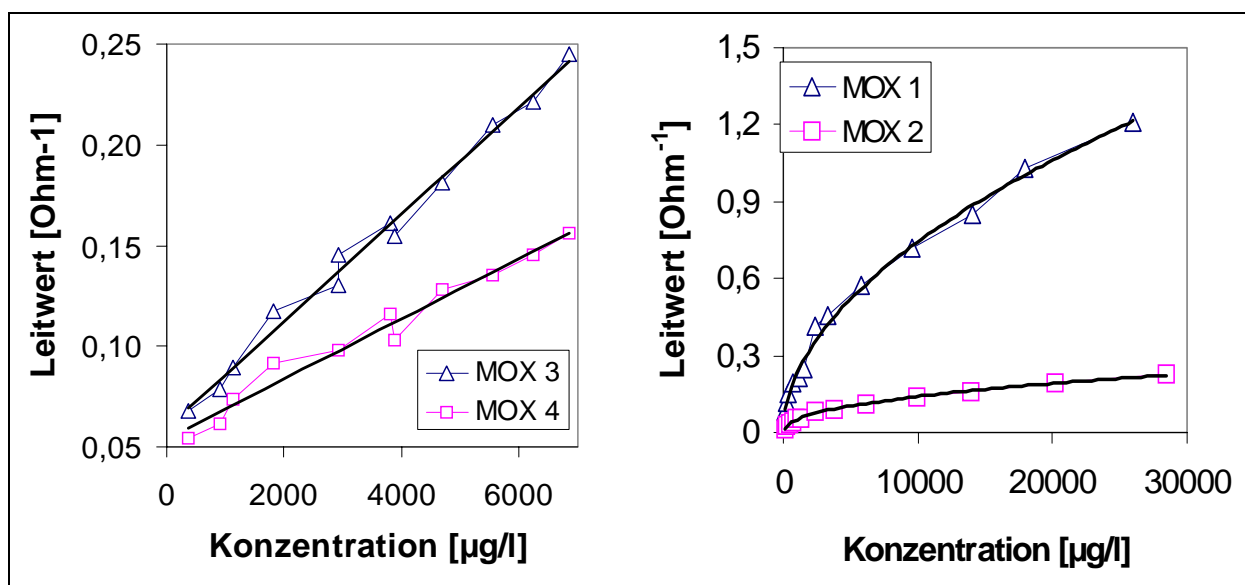


Abbildung 32: Kalibrierkurve für PER und Benzol

Für die Auswertung der Stoffkonzentration des Versuches im VEGAS-Großcontainer (Kap. 9) wurde die Kalibrierkurve für TCE zugrunde gelegt.

5.5 Wärmeleitfähigkeitssensoren

Mit WLDs lassen sich im speziellen aerobe und anaerobe Abbauprozesse im Boden detektieren und unterscheiden, da sich die Wärmeleitfähigkeiten der Abbauprodukte Kohlendioxid (CO₂) und Methan (CH₄) gegeneinander und zu den in der Umgebungsluft befindlichen Gasen gut unterscheiden. Hierbei muss jedoch sichergestellt werden, dass der Wasserdampfanteil in der Bodenluft konstant ist oder (z.B. durch Trocknung) konstant gehalten wird. Die Eignung der WLDs wurde im Labor an den beiden Gasen Kohlendioxid und Methan überprüft.

Zu diesem Zweck ist eine einfache Verstärkerschaltung aufgebaut worden, die die resistiven Signale des Sensors auswertet und einer Datenerfassung zugänglich macht. Mit den interessierenden Gasen Methan und CO₂ sind im Labor Messungen durchgeführt worden. Dazu wurde der Sensor in gasdichten Beuteln in eine Stickstoff-Atmosphäre appliziert und nach und nach wurden kleine Mengen des zu messenden Gases zugegeben.

Die Kalibriermessungen mit CO₂ (Abbildung 33) und Methan (Abbildung 34) zeigen die gute Linearität der Sensoren (bei Methan nur im Bereich 100-80 %), aber auch die Querempfindlichkeit auf Temperatureinflüsse (Abbildung 35).

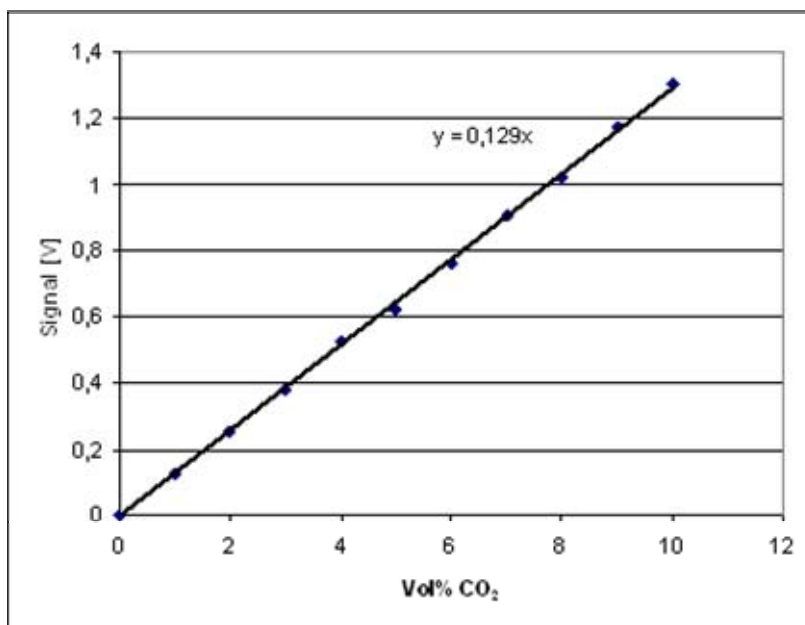


Abbildung 33: Kalibrierung mit CO₂

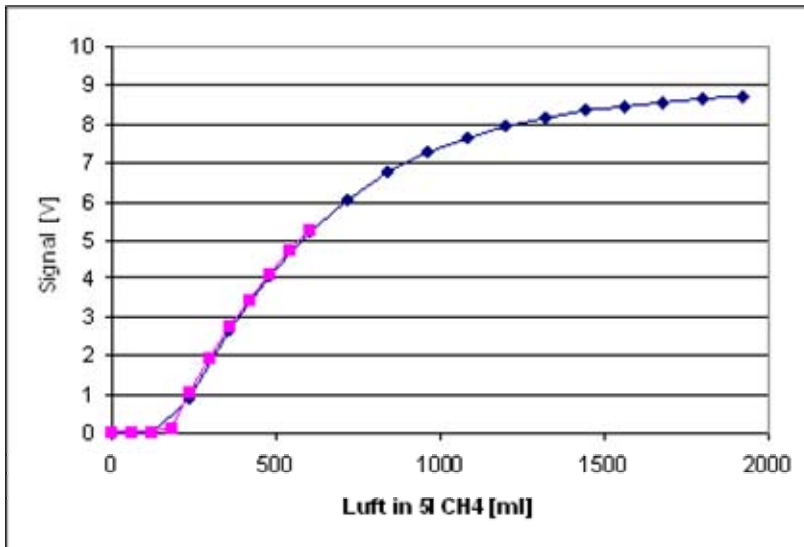


Abbildung 34: Kalibrierung mit Methan

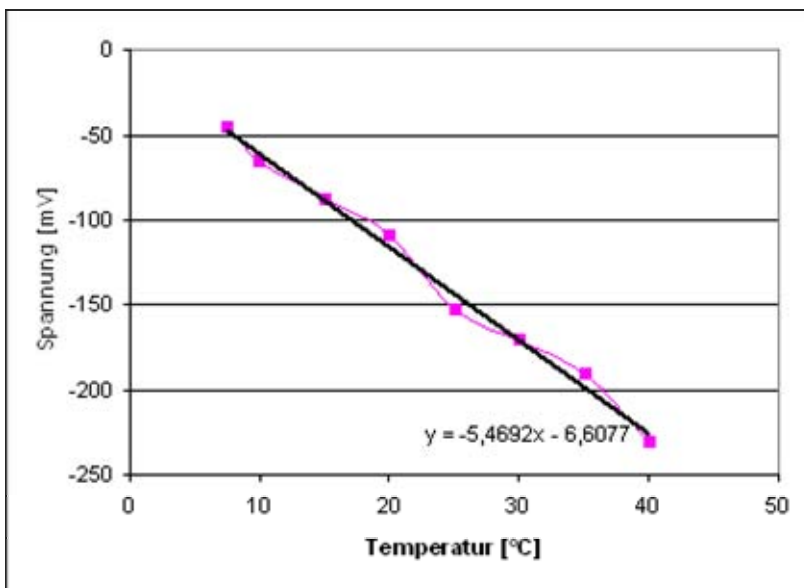


Abbildung 35: Temperaturabhängigkeit der WLD

5.6 FID

Mit dem von der TU Hamburg-Harburg zur Verfügung gestellten Mikro-FID konnten im Rahmen des Projektes einige Vorversuche durchgeführt werden.

Der dazu verwendete Messaufbau ist in Abbildung 36 gezeigt. Da sich bisher immer noch Schwierigkeiten in der Konstanz der Versorgung mit Knallgas ergeben, konnte

ein stabiler Betrieb des FID noch nicht erreicht werden. Die Brenngasflamme ist extrem empfindlich gegenüber Druckschwankungen der Knallgasversorgung, so dass diese entweder in die Kapillare zurückschlägt oder bei zu großem Druck abhebt und verlöscht.

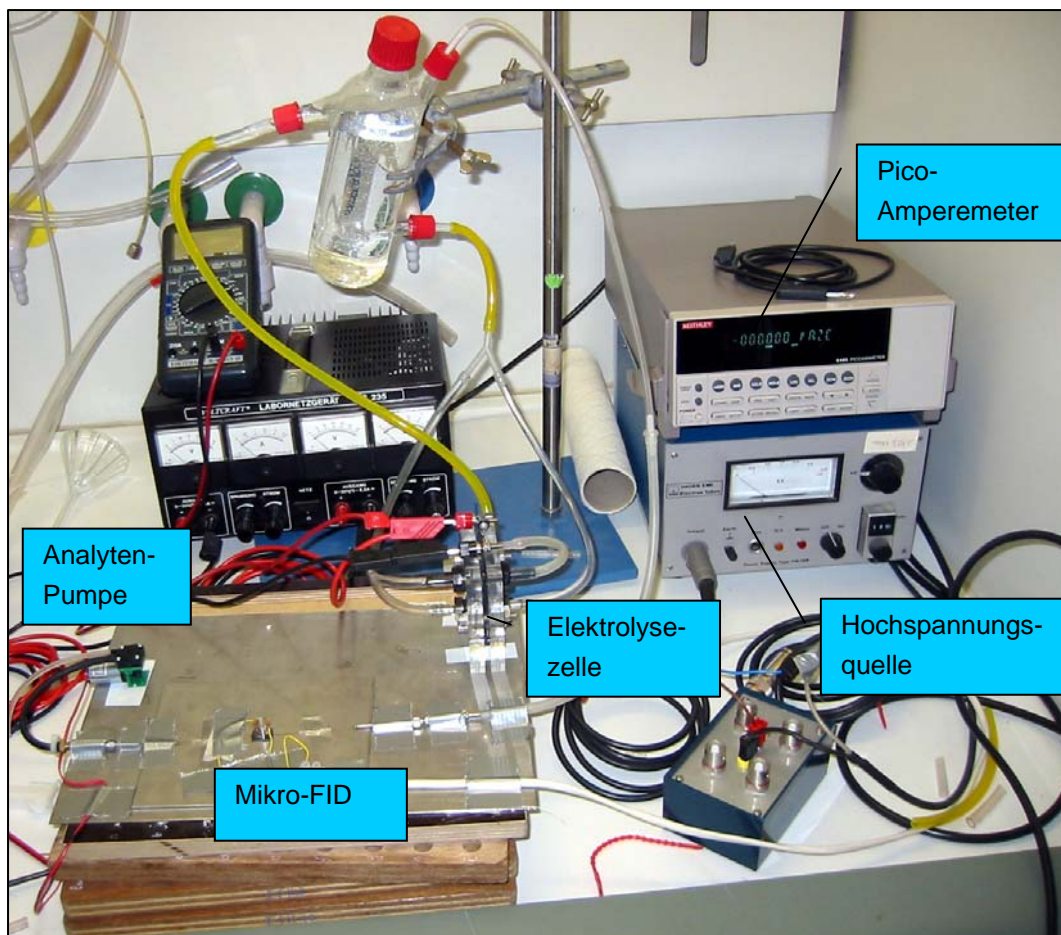


Abbildung 36, Laboraufbau mit Mikro-FID

5.7 Fluorometer

Der Laboraufbau des faseroptischen Fluorometers ist in Abbildung 37 gezeigt. Als Lichtquelle wird eine Deuteriumlampe verwendet, die sehr breitbandiges Licht auch im UV-Bereich ausstrahlt und über einen standardisierten SMA-Stecker zur Ankopplung von Glasfaserkabeln verfügt.



Abbildung 37: Faseroptisches Fluorometer im Labor

Als Empfänger werden Photomultiplier eingesetzt, die das schwache Fluoreszenzlicht um mehrere Größenordnungen verstärken können. Der verwendete Anregungsfilter hat eine Mittelwellenlänge von 280 nm, der Empfangsfilter von 312 nm (Abbildung 38).

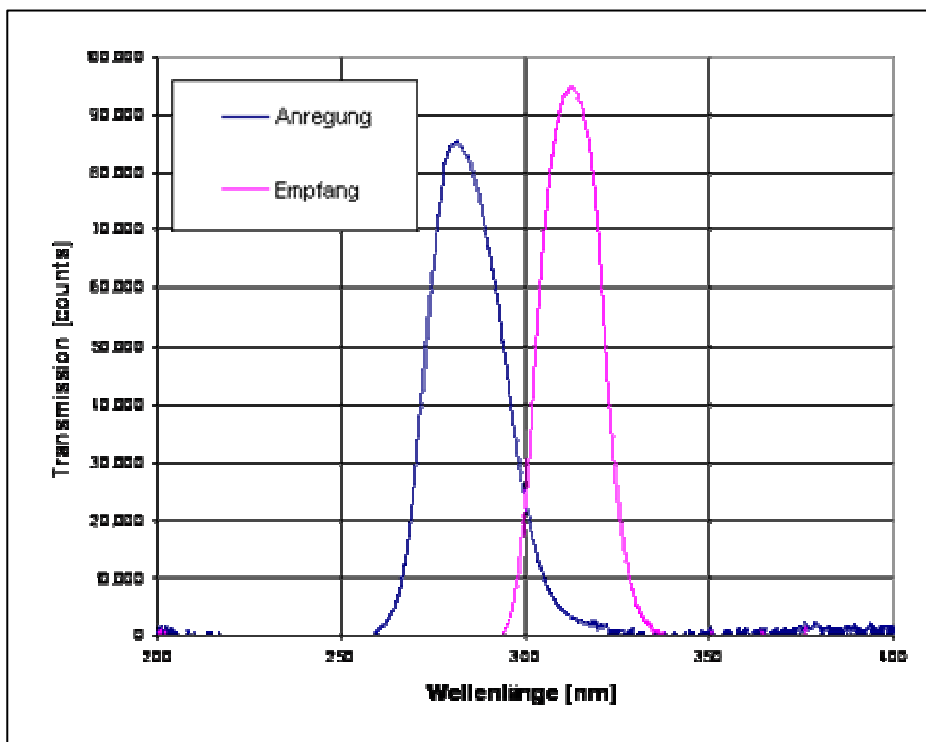


Abbildung 38: Transmission der verwendeten Filter

Eignungstests und Kalibrierung

Mit dieser Filteranordnung können PAK als Summenparameter gemessen werden, eine Unterscheidung von Einzelkomponenten ist nicht möglich. Aus diesem Grund sind zwei mögliche Vorgehensweisen zur Konzentrationsbestimmung möglich:

Die Kalibrierung mit einem Stoff. Alle Messungen werden als Äquivalente in Bezug auf diesen Stoff angegeben.

Die Kalibrierung mit dem Stoffgemisch, welches vermessen werden soll. So können in einer Relativmessung beispielsweise bei stetiger Verdünnung einer Schadstoffprobe genaue Konzentrationsangaben gemacht werden. (Unter der Voraussetzung, dass das Verhältnis der Stoffe zueinander konstant bleibt.)

Durch die Verwendung von Filtern anderer Wellenlängen (oder eventuell auch anderen Lichtquellen) ist die Messung anderer fluoreszierender Stoffe möglich. So können eine Reihe von Tracern durch Messungen mit sichtbarem Licht konzentrationsmäßig erfasst werden.

Das Fluorometer kann mit verschiedenen Sonden verwendet werden. Da die Dämpfung von Glasfasern im kurzwelligen UV-Bereich stark zunimmt, ist es für eine empfindliche Messung unerlässlich, die Glasfaser nicht länger als nötig zu wählen. Daher war die eingesetzte Sonde zunächst nur 3 m lang. Mit ihr können Konzentrationen von bis zu 1 mg/m^3 PAK nachgewiesen werden. Für Messungen in größeren Tiefen kann die Sonde mit einer 15 m langen Verlängerung bestückt werden. Durch die größeren Verluste in der längeren Faser und durch Reflexionen an den Verbindungsstellen sinkt in diesem Fall allerdings die Nachweisgrenze auf einige 10 mg/m^3 . Durch eine verbesserte Auswahl der Filter mit weniger überlappenden Wellenlängen und optimierte Strahlengänge ist allerdings noch eine Verringerung der Nachweisgrenze möglich.

Für Feldmessungen ist die Glasfasersonde mit einer robusten Metallummantelung zum Schutz vor Beschädigung bestückt und am Ende mit einem Messkopf versehen (Abbildung 39).

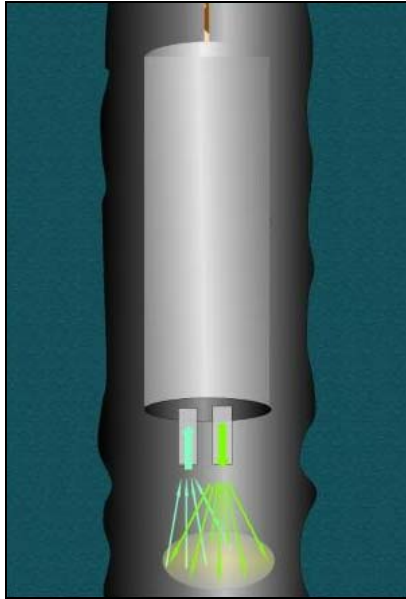


Abbildung 39: Messkopf der faseroptischen Bohrlochsonde

Nach den guten Ergebnissen sowohl bezüglich Nachweisempfindlichkeit als auch Feldtauglichkeit mit den beiden Sonden ist eine weitere, 30 m lange Faser beschafft worden, mit der auch Messungen in größeren Tiefen möglich sind. Auch hier sind die Dämpfungsverluste wieder der begrenzende Faktor. Daher ist ein spezieller Messkopf konstruiert worden, der die Glasfasern in einen optimalen Winkel zueinander bringt (Abbildung 40). Weiterhin konnten die Strahlengänge bei der Ankopplung der Lampe an den Filter und die Faser verbessert werden, so dass die Empfindlichkeit der 30 m langen Faser der der 3 m langen Faser entspricht und die Nachweisgrenze wieder im Bereich weniger mg/m^3 liegt.



Abbildung 40: Anordnung der Fasern im Messkopf

Im Labor mit Fluoren als einem Vertreter der EPA-PAKs durchgeführte Kalibriermessungen zeigen den Fortschritt der Optimierung (Abbildung 41).

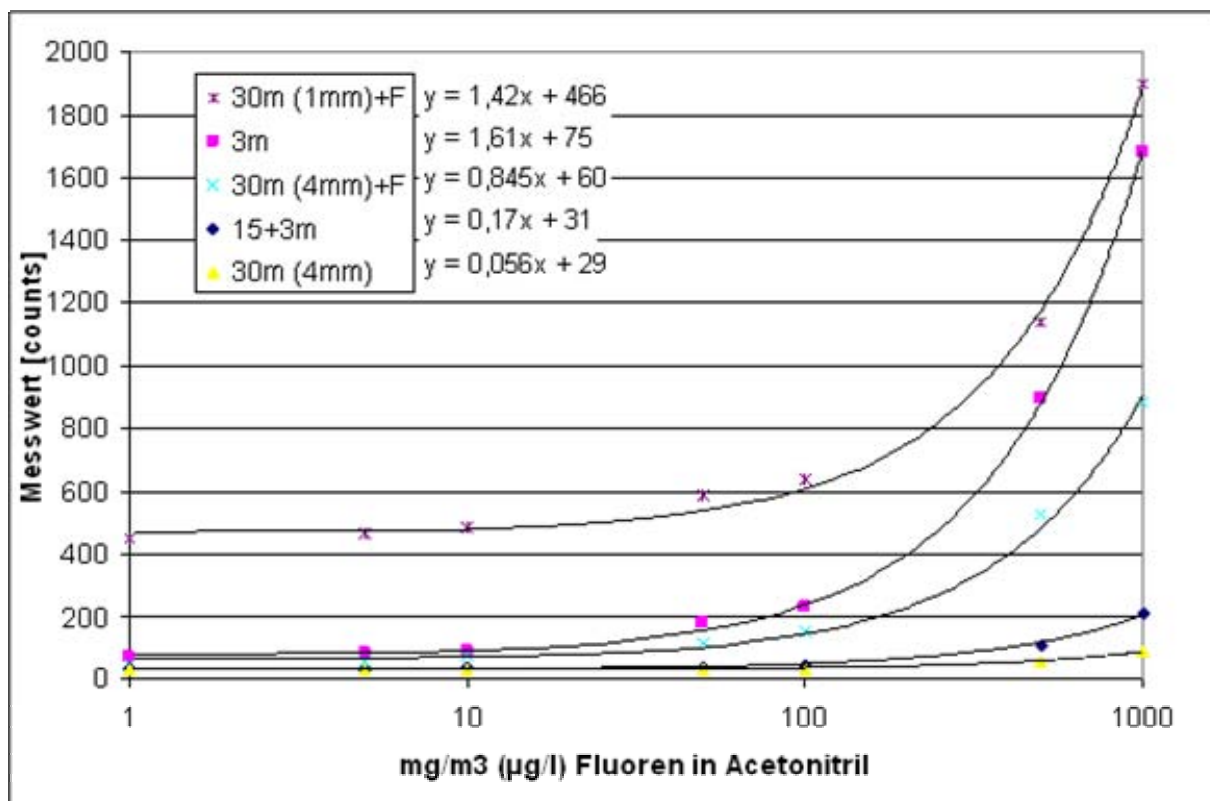


Abbildung 41: Kalibriermessung mit den verwendeten Glasfasersonden

In der Abbildung ist die Abszisse logarithmisch dargestellt, da über einen sehr großen Konzentrationsbereich kalibriert worden ist. Wenn man eine lineare Darstellung wählt, zeigt sich eine gute Linearität der Signale, die erst bei sehr hohen Konzentrationen ($>10 \text{ g/m}^3$) durch Fluoreszenzlöschung Nichtlinearitäten verursacht. In der Abbildung 41 sind zusätzlich die Funktionen der interpolierten Ausgleichsgeraden aufgeführt.

Die Optimierungen der 30 m langen Faser lassen sich gut verfolgen: Zunächst liegt die Kurve unter der der verlängerten Sonde. Durch eine Verbesserung der Strahlengänge (im Diagramm erkennbar am „F“) konnte sie schon zwischen die 3 m und die 15 m Faser gebracht werden. Nachdem zusätzlich noch der Abstand der Fasern von 4 mm auf 1 mm verringert worden war, liegt die Konfiguration sogar in der Nähe der 3 m Sonde. Zwar steigt damit auch der Offset stark an, was aber rechnerisch sehr einfach zu korrigieren ist. Da die Steigung der Geraden ein Maß für die Empfindlichkeit der Sonde ist, kann man gut zu erkennen, dass die verbesserte 30 m Sonde nun nach der 3 m Sonde die empfindlichste ist.

5.8 NAPL-Sensoren

Die Messung des Brechungsindex von flüssigen Stoffen wird mit zwei unterschiedlichen Messaufbauten ermöglicht, die den physischen Kontakt mit den Medien voraussetzen.

5.8.1.1 Faseroptische Sensoren

Es können faseroptische Sonden, bestehend aus einer Lichtquelle, einer Faser, einem Strahlteiler und einem Photodetektor (Abbildung 42) als Messsysteme eingesetzt werden, die aufgrund der von Luft und Wasser unterschiedlichen Brechungsindizes der NAPL ein Messsignal erzeugen.

Eine Licht leitende Glasfaser besitzt normalerweise einen zweischichtigen Aufbau aus Kern und Cladding mit unterschiedlichen Brechungsindizes ($n_{\text{Cladding}} < n_{\text{Kern}}$). Dadurch kommt es an der Grenze zwischen Kern und Cladding zu Totalreflexionen, die das Licht in der Faser halten. Wird der Mantel entfernt, ist die Eigenschaft, Licht zu leiten, davon abhängig, welchen Brechungsindex das den Kern umgebende Medium hat. So

kann durch das Entfernen des Mantels auf einer kurzen Strecke der Glasfaser ein sensibler Bereich erzeugt werden.

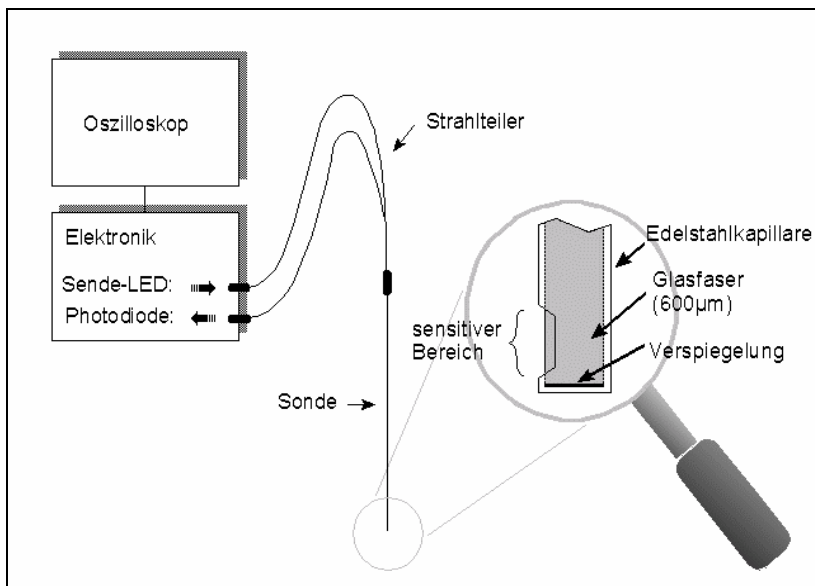


Abbildung 42, faseroptischer NAPL-Sensor

Bei handelsüblichen Glasfasern aus Quarzglas hat der Kern einen Brechungsindex von ca. 1,42, der Mantel einen von ca. 1,41. Aus diesem Grund tritt ab einem Brechungsindex des umgebenden Mediums von 1,42 keine Totalreflexion mehr auf, so dass das Licht die Faser verlassen kann. Am Ende des sensitiven Bereiches wird die verwendete Faser verspiegelt, das reflektierte Licht mit einem Strahlteiler ausgekoppelt und gemessen. Durch diese Methode kann eine Aussage darüber getroffen werden, ob NAPL vorhanden sind oder nicht. Wasser, Luft und andere Stoffe mit Brechungsindizes kleiner 1,42 haben keinen Einfluss auf die Messung.

Neben der Messung von Flüssigphase in der ungesättigten Bodenzone können auch NAPL in der gesättigten Bodenzone gemessen werden, z.B. als aufschwimmende oder abgesunkene Phase in Messstellen oder Bohrlöchern.

Im Labor ist die Funktion des faseroptischen NAPL-Sensors mit verschiedenen Schadstoffen überprüft worden. Dabei zeigte sich ein sehr rasches Ansprechen bei Benetzung mit sehr geringen Stoffmengen.

In der Abbildung 43 sind im Labor durchgeführte Referenzmessungen und der Signalverlauf für unterschiedliche Schadstoffe dargestellt. Dabei ist gut zu erkennen, dass die getesteten Schadstoffe unterschiedlich schnell wieder von der Oberfläche verdunsten. Bei Dieselöl bleibt eine dauerhafte Kontamination der Sonde bestehen, die nur durch

Spülen mit einem Lösungsmittel beseitigt werden kann. Allerdings ist der Aufbau der Sonde sehr preisgünstig, da Standardglasfasern verwendet werden. Daher ist eine dauerhafte Kontamination der Sonde nicht sehr störend, da diese im Zweifelsfall einfach ausgetauscht werden kann.

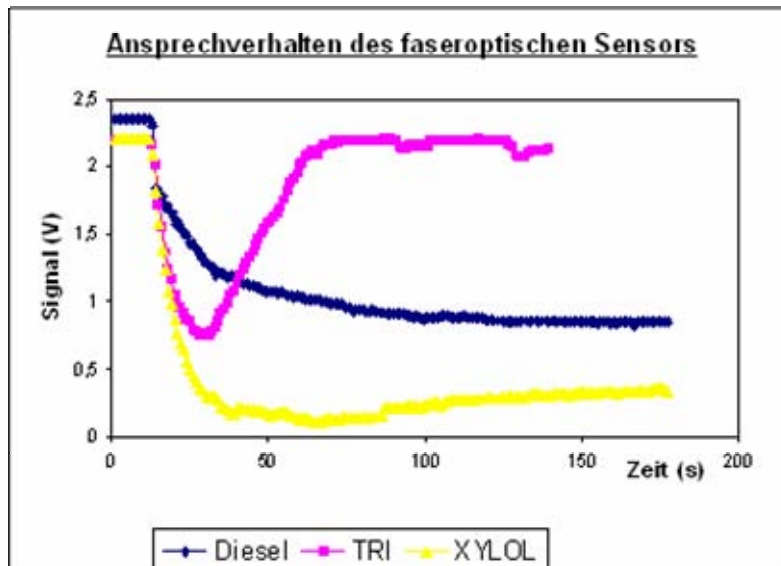


Abbildung 43: Ansprechverhalten der faseroptischen NAPL- Sonde

Die faseroptischen Sensoren haben den Nachteil, dass die freiliegende Glasfaser sehr empfindlich gegenüber äußeren Einflüssen ist. So ist ein Kontakt zu Bodenmaterial nur sehr schwierig herzustellen, ohne die Faser zu beschädigen.

Aus diesem Grund wird derzeit zusätzlich zur faseroptischen Messmethode, die gut in offenen Bohrlöchern eingesetzt werden kann, ein Aufbau für eine Messung mittels Rammsonden entwickelt. Das patentrechtlich noch zu schützende Verfahren hat bei ersten Tests seine prinzipielle Eignung gezeigt und ermöglicht einen wesentlich robusteren Sensor und eine einfachere Säuberung des Sensors nach Kontaminationen.

6 Prototypen

6.1 Messung von Schadstoffen in der Bodenluft

6.1.1 Aufbau des Feldmesssystems

Das Feldmesssystem ist in Abbildung 44 schematisch dargestellt und besteht aus verschiedenen Modulen:

dem Rammsondiergerät mit umgebauter Sondierspitze und Adapter für den Schlaghammer,

der Messzelle mit dem integrierten Sensorarray und der dazugehörigen Elektronik,

der Pumpe zur Probengewinnung,

dem PC zur Steuerung der Sensoren und zur Datenerfassung.

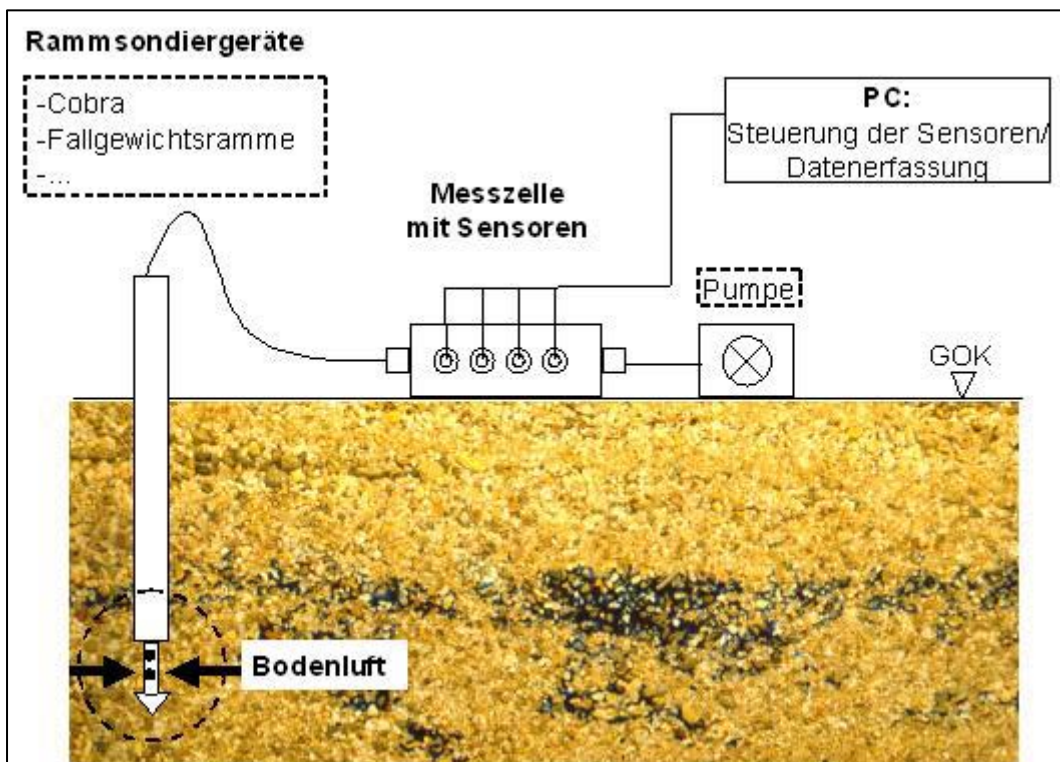


Abbildung 44: Aufbau des Feldmesssystems

6.1.2 Rammsondiergerät und Probengewinnung

Das Ziel, ein einfach zu handhabendes und feldtaugliches Messsystem aufzubauen wird durch die Nutzung von herkömmlichen und routinemäßig bei Feldmessungen von Ingenieurbüros eingesetzten Sondiergeräten realisiert. Es kommen Rammsonden mit einem Außendurchmesser von 36 mm/M24 zum Einsatz.

Die Spitze der Sonde ist so modifiziert, dass diese einen beweglichen Gaseinlass besitzt (Abbildung 45). Dieser Gaseinlass besteht aus einem perforierten Edelstahlrohr, welches mit engmaschiger Draht-Gaze gefüllt ist, um das mitreißen von Partikeln beim Ansaugen zu verhindern. An dieses Edelstahlrohr ist gestängeseitig ein Teflonschlauch angeschraubt, in welchem die angesaugte Bodenluft zur Messzelle geführt wird.

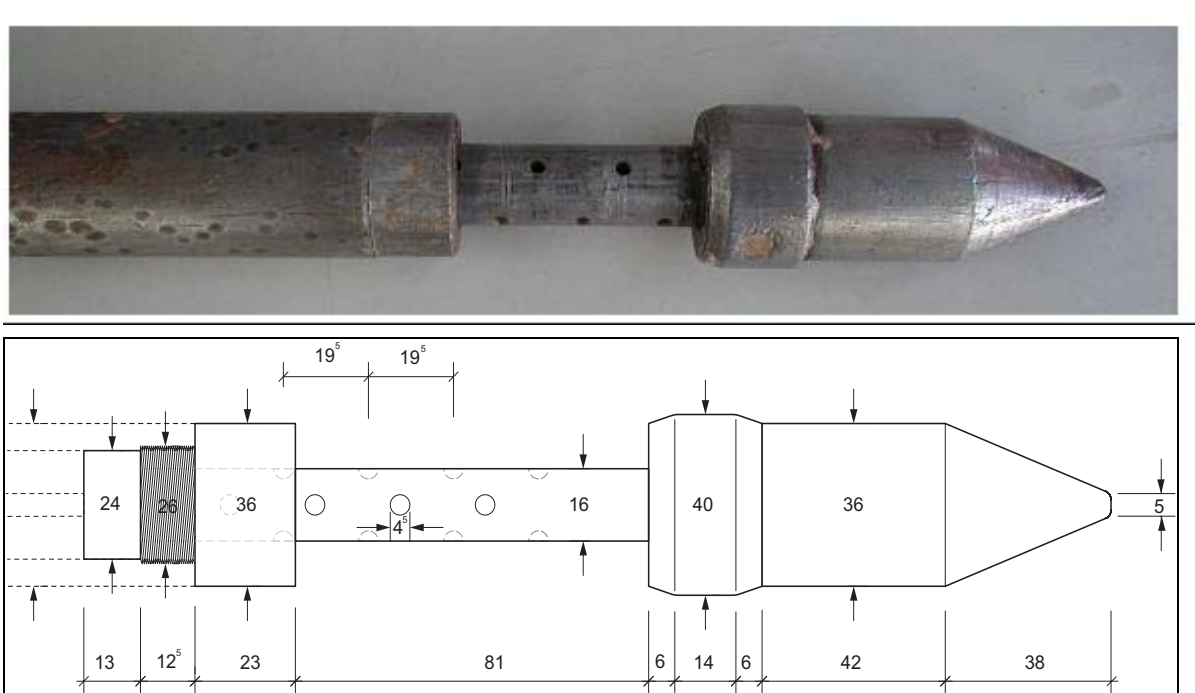


Abbildung 45: Spitze der Rammsonde: Foto (oben) und Zeichnung mit Maßen (unten)

Die Rammsonde wird an dem gewählten Messpunkt mit einem Kraftstoff- oder Elektro-betriebenen Schlaghammer (Abbildung 46a), bei schlechter rambaren Böden mit einem Rammgerät mit Fallgewicht (Abbildung 46c) oder mit einem Mini Ramm-Zieh-Bohrgerät (MRZB) in den Boden gerammt werden.

Während des Rammvorgangs ist die Spitze geschlossen. Sobald die für die Messung gewünschte Tiefe erreicht ist, kann durch das Anheben des Gestänges mit dem Ziehgerät der Gaseinlass geöffnet und Bodenluft angesaugt werden. Der an der Spitze befes-

Prototypen

tigte Teflonschlauch wird beim Rammen mitgeführt und muss dazu durch das Sondiergestänge gefädelt werden. Um beim Rammvorgang den Schlauch nicht zu beanspruchen oder zu verknicken, ist ein Adapter zwischen den obersten Meter der Sonde und den Rammaufsatz für den Hammer eingeschraubt werden, ein ca. 25 cm langes Sondenstück, beidseitig mit Gewinde M24, mit seitlicher Schrägbohrung der eine Schlauchdurchführung erlaubt (Abbildung 46b).

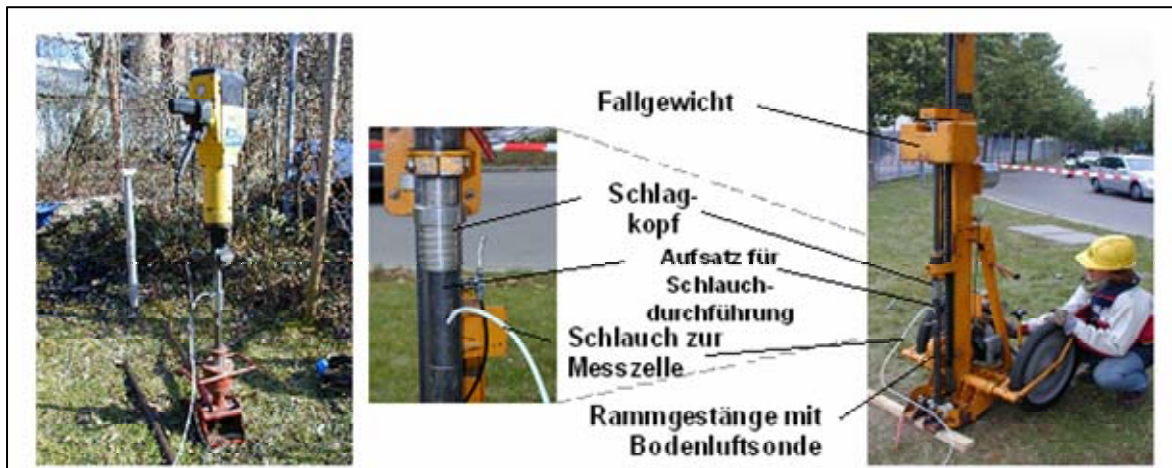


Abbildung 46: Foto der angewendete Rammsondiergeräte bei Feldmessungen
handgehaltener Elektrohammer
modifizierter Schlagkopf mit Schlauchdurchführung
Rammsonde mit Fallgewicht

Zur Probengewinnung, d.h. Beförderung des Messgutes in die Messzelle, dient eine regelbare Pumpe, die der Messzelle nachgeschaltet und mit einem Schlauch am Auslass der Messzelle angeschlossen ist. Dabei kann je nach Messaufgabe entweder ein Kalibriergas, saubere Umgebungsluft oder die Luft aus dem Boden in die Messzelle gesaugt werden. Der Einlass der Messzelle ist mit einer Kupplung versehen, die eine problemlose Befestigung des aus dem Sondiergestänge kommenden Teflonschlauches oder eines Aktivkohlefilters, zum Spülen der Messzelle mit Umgebungsluft, ermöglicht.

6.1.3 Design der Messzelle mit integriertem Sensorarray

Die Messzelle ist mit zwei separaten Messkammern so konzipiert, dass sie mechanisch robust ist, ein möglichst kleines Gasvolumen besitzt.

gute hydraulische Eigenschaften besitzt (gleichmäßige Durchmischung des Gasvolumens).

In Bezug auf die Sensoren muss sie folgenden Kriterien genügen:

die Sensoren sollen so integriert sind, dass sie sich nicht gegenseitig beeinflussen (Temperaturänderung, Verbrauch an Schadstoff),

Randbedingungen der Messung müssen konstant bleiben.

Die derzeit dritte Generation der Messzelle ist in Abbildung 47 schematisch dargestellt. Sie besteht aus zwei separaten Messkammern für die zwei verschiedenen Sensortypen, die Schwingquarz- und die Metalloxidsensoren, die zur Messung miteinander gekoppelt werden. Sie hat ein Gesamtvolumen von insgesamt ca. 200 ml und ist aus Edelstahl und Aluminium aufgebaut. In der vorderen Messkammer, in der die Schwingquarzsensoren mittels Steckverbindungen in der Deckelplatte befestigt werden, ist zusätzlich noch ein Temperatursensor integriert. In der hinteren Messkammer sind die Metalloxidsensoren seitlich mit *Swagelock*-Verbindungen gasdicht eingeschraubt. Außerdem befinden sich in dieser Messkammer ein analoger Druckmesser, um Unterdrücke beim Einsaugen der Bodenluft in die Messkammern anzuzeigen, ein Probennahmestutzen, um während der Messung Gasproben aus der Messzelle für eine Laboranalytik zu entnehmen, ein weiterer Temperatursensor und ein Feuchtesensor, da Temperatur und Luftfeuchtigkeit relevante Parameter in der Bodenluft sind.

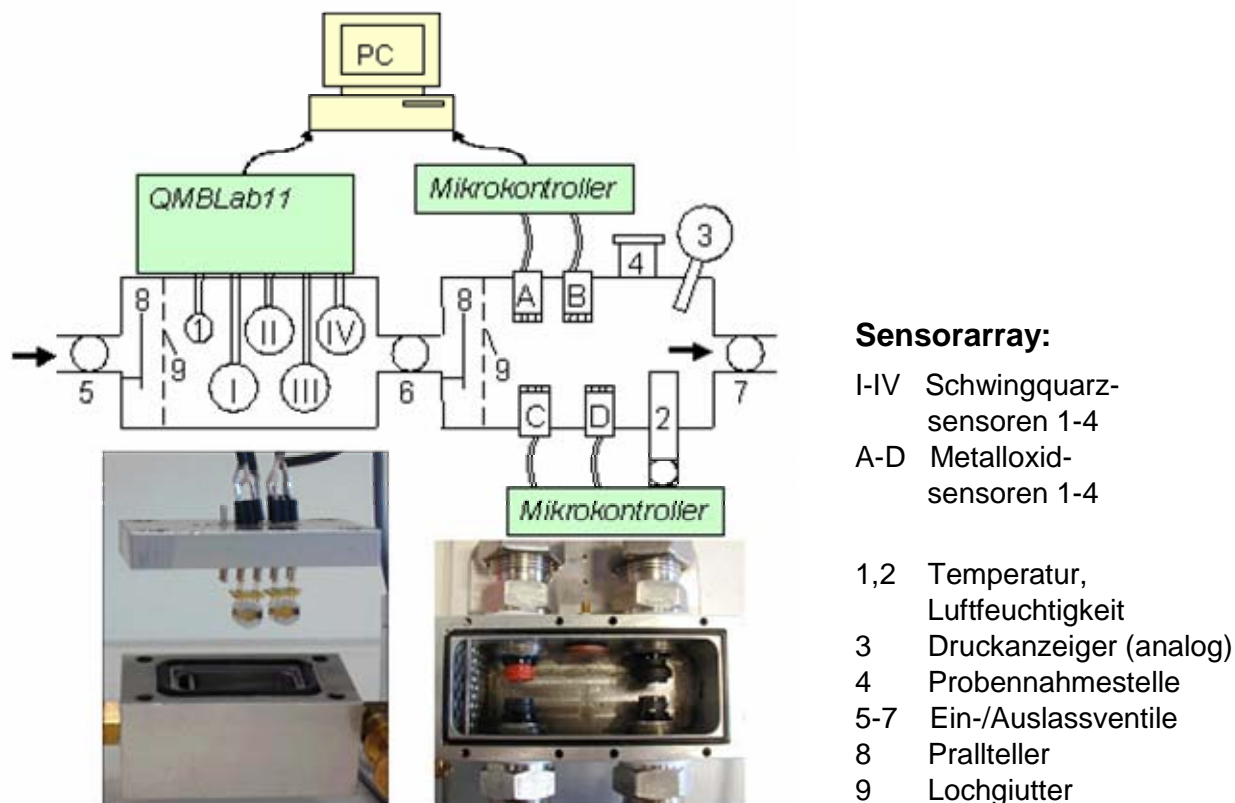


Abbildung 47: Prinzipskizze und Foto der Messkammern

Bei beiden Messzellen ist hinter dem Gaseinlass einen Prallteller und ein Lochgitter angeordnet, um ein turbulentes Einströmen zu erzeugen, damit eine gleichmäßige Verteilung des Messgases über den gesamten Querschnitt der Messzelle gewährleistet wird. Zusätzlich wird die gute Durchmischung des Messgases durch die relativ große Pumprate (zwischen 60-200 ml/s) beim Ansaugen des Messgutes unterstützt. Die Ventile der Messzelle sind über den PC steuerbar.

Die Eignung der Messzelle wurde hinsichtlich der Reproduzierbarkeit der Messsignale sowie die Unabhängigkeit der Signale von der Anordnung der Sensoren experimentell untersucht. Diese Tests wurden mit den Metalloxidsensoren durchgeführt, da das Volumen der Messkammer der MOX größer ist als das der Messkammer der QMB. Deshalb wird davon ausgegangen, dass die Anströmung der QMB und damit die Reproduzierbarkeit der Messsignale besser gewährleistet sind, als in der Messkammer der Metalloxidsensoren.

Für die Untersuchung der genannten Fragestellung wurde die Messzelle in unterschiedlicher Lage, wie in Abbildung 48 schematisch dargestellt ist, durchströmt.



Abbildung 48: Anordnung der MOX-Sensoren

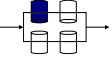
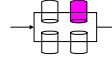
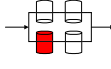
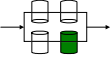
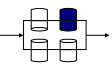
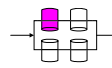
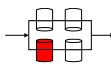
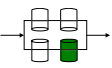
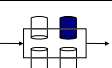
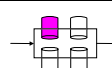

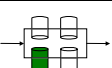
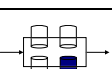

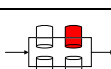
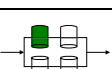
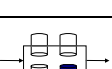


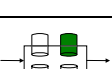
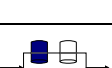
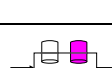

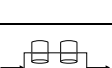
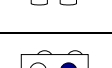

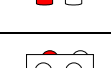
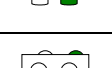
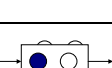
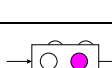
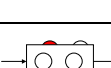
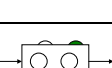
Messzelle seitlich fixiert

Messzelle auf Bodenplatte aufgesetzt

Bei den Messungen 1-6 wurde die Messzelle in einer seitlichen Lage fixiert, so dass jeweils zwei Sensoren von oben und zwei von unten in die Messzelle hineinragen. Die Messungen 7 und 8, die Referenzmessungen, erfolgten bei normalem Messzellenbetrieb, d.h. die Messzelle steht auf der Bodenplatte und die Sensoren ragen seitlich hinein. Die Sensorposition wurde für jeden Versuch geändert, was durch die entsprechenden Farben der Sensoren gekennzeichnet ist. Die Messzelle wurde 30min mit einem Messgas, welches $2400 \mu\text{g/l}$ PER enthielt, durchströmt und nach jeder Messung wurde die Messkammer mit Druckluft gespült.

Die Ergebnisse dieser Versuche, d.h. die Sensorsignale in Abhängigkeit von der Position des Sensors, sind in Tabelle 11 aufgelistet.

Tabelle 11: Sensorsignale (MOX) in Abhängigkeit von der Position des Sensors bei Durchströmung der Messzelle mit einem Prüfgas (in % bezogen auf den Versuch 1)

	MOX 1 (TGS 822)	MOX 2 (TGS 825)	MOX 3 (TGS 813)	MOX 4 (TGS 842)
1	 100%	 100%	 100%	 100%
2	 96%	 120%	 95%	 100%
3	 92%	 110%	 95%	 100%
4	 92%	 105%	 89%	 80%
5	 85%	 100%	 84%	 80%
6	 80%	 100%	 84%	 80%
7	 85%	 100%	 89%	 80%
8	 85%	 100%	 89%	 80%

Die Sensorsignale sind in %, bezogen auf den Messwert des ersten Versuchs, angegeben. Die Ergebnisse zeigen, dass die Sensorsignale unabhängig von der Position des Sensors sind. Weiterhin kann anhand dieser Ergebnisse die Reproduzierbarkeit der Messsignale gezeigt werden. Sie besitzen einen Schwankungsbereich von $\pm 10\%$.

Dieses Ergebnis zeigt, dass die Messzelle geeignet ist, um reproduzierbare Messergebnisse zu erhalten, woraus geschlossen werden kann, dass sich das Messgas gleichmäßig in der Messzelle verteilt.

6.1.4 Messablauf der Vor-Ort-Messung

Bei der Durchführung der Vor-Ort-Messung lassen sich vier Phasen unterscheiden, die den Messablauf bestimmen. In der Abbildung 49 sind die einzelnen Arbeitsschritte schematisch dargestellt.

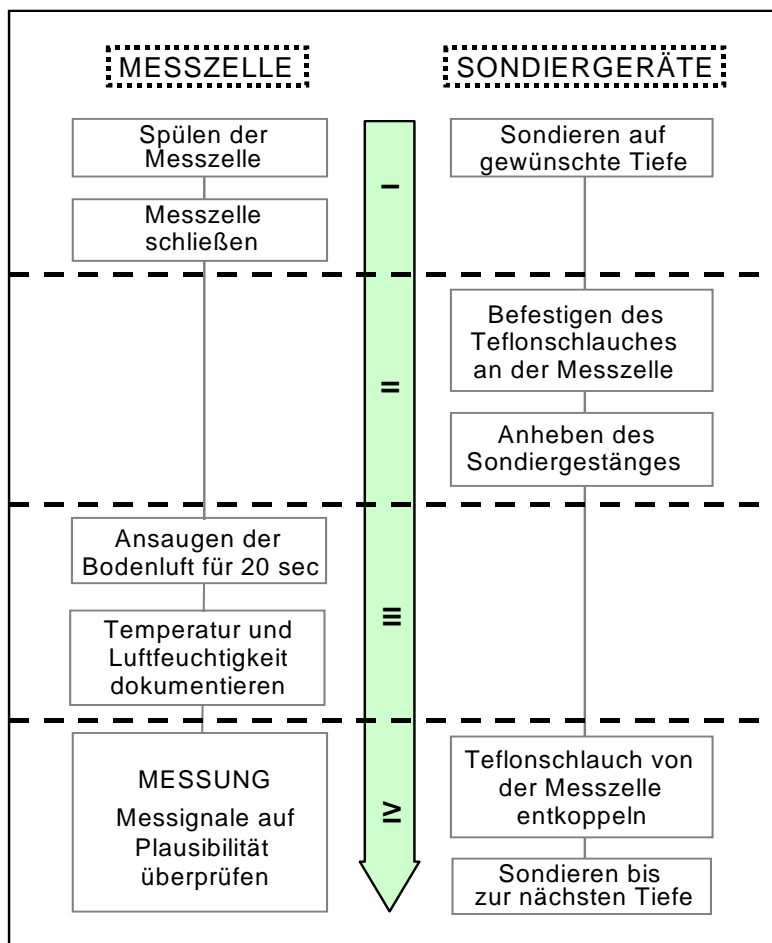


Abbildung 49: Ablauf einer Vor-Ort-Messung

In der ersten Phase (I) wird die Messzelle mit Umgebungsluft, die durch einen Aktivkohlefilter geleitet wird, gespült. Durch diesen Spülvorgang wird ein Nullsignal erzeugt, was bei den Schwingquarzen Voraussetzung für jede Messung ist. Die beiden Ein- und Auslassventile werden beim Spülen der Messzelle geöffnet und eine Membranpumpe saugt mit einem Volumenstrom von 80 ml/sec Luft durch die Messzelle. Gleichzeitig wird die Rammsonde mit Hilfe eines Motorkrafthammers in der vorgesehenen Tiefe positioniert. Sobald sich das Nullsignal in der Messzelle mit konstanten Werten eingestellt hat, werden die Ventile der Messzelle geschlossen und der Spülvorgang ist beendet.

In der zweiten Phase (II) wird der Teflonschlauch, durch welchen die Bodenluft angesaugt wird, an den Gaseinlass der Messzelle angeschlossen und mit Hilfe eines Ziehgerätes wird das Rammgestänge um ca. 5-10 cm angehoben und der Gaseinlass geöffnet. In der dritten Phase (III) werden die Ventile der Messzelle geöffnet und es wird 20 Sekunden lang Bodenluft durch die Messzelle geleitet. In dieser Zeit wird die Messzelle,

Prototypen

welche ein Volumen von 200 ml umfasst, 5-10 mal mit der zu untersuchenden Bodenluft durchströmt. Während des Durchströmens der Messzelle werden die Temperatur und die Luftfeuchtigkeit der zu analysierenden Luft dokumentiert.

Sobald die Ventile geschlossen sind, beginnt die vierte Phase (IV) des Messablaufs. Während in der geschlossenen Messzelle die Messung der Bodenluft mit einer Messdauer von 5-6min stattfindet, wird der Teflonschlauch von der Messzelle entkoppelt und es wird bis zum nächsten Messpunkt in der gewünschten Tiefe sondiert. Die Messsignale werden während der Messung anhand der online dargestellten Messkurven auf ihre Plausibilität überprüft.

Innerhalb eines Messzyklus, d.h. bei einer Rammsondierung und Bodenluftmessung in den verschiedenen Tiefenhorizonten, wird auf das Spülen der Messzelle verzichtet. Erst wenn ein Messzyklus abgeschlossen ist und die Rammsonde zum nächsten Messpunkt umgesetzt wird, wird die Messzelle mit Umgebungsluft gespült mit einer Spüldauer von ca. 10-20 min. Bevor die nächste Messung durchgeführt werden kann, sollte die Rammspitze gesäubert werden, um ein Verstopfen des perforierten Innenrohrs zu vermeiden. Des Weiteren ist das entstandene Bohrloch unmittelbar nach Abschluss der Messungen zu verfüllen, um einen unkontrollierten Schadstofftransport durch eventuell entstandene Wegsamkeiten zu verhindern.

6.2 Messung von NAPL

6.2.1.1 Rammspitze

Um NAPL auch in-situ im Boden messen zu können ist in Zusammenarbeit mit der Fa. Heidt, Billigheim-Ingenheim eine spezielle Spitze konstruiert worden, die den faseroptischen Sensor aufnimmt und diesen bei Rammsondierungen mit fließfähiger Phase in Kontakt bringen soll (Abbildung 50). Die Funktion basiert auf dem Prinzip einer verlorenen Spitze, die nach dem Rammen durch Zurückziehen des Gestänges Bohrungen freilegt. Eventuell vorhandene fließfähige Schadstoffe sollten durch diese Bohrungen die Glasfaser benetzen können und auf diese Weise messbar sein.

In der Praxis stellte sich dieses Konzept als nur mäßig geeignet heraus, da die Glasfasersonden beim Rammen extremen Belastungen ausgesetzt waren, die zu Zerstörungen führten. Außerdem war selten ausreichend Schadstoff vorhanden, als dass er den Weg

bis zu den Fasersonden zurückgelegt hätte. Insgesamt zeigte sich, dass nur in wenigen Fällen mit dieser Rammspitze sichere Aussagen über das Vorhandensein von Schadstoffen gemacht werden können.

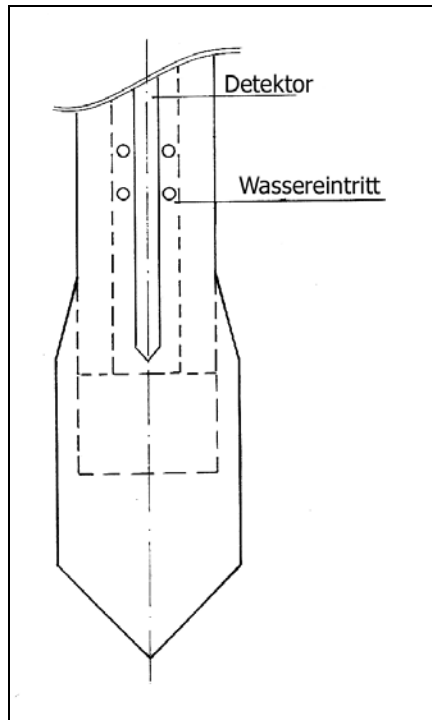


Abbildung 50: Rammspitze für den NAPL-Sensor

7 Schadstoffe im Bohrgut

Im Verlauf von Sanierungen stellt sich häufig die Frage nach dem Erreichen des Sanierungsziels in den zu sanierenden Bereichen. Eine ähnliche Fragestellung ergibt sich auch bei der Anlieferung von kontaminiertem Material an Deponien, wo geprüft werden muss, ob sich die Kontamination in geforderten Grenzen bewegt. In beiden Fällen besteht ein enormer Zeitdruck für eine schnelle Entscheidung, da jede Verzögerung mit erheblichen Kosten verbunden sein kann. Für solche Fälle besteht ein Bedarf nach einer Schnellanalytik, die gemessen an gegebenen Grenzwerten, sicher kontaminierte und unkontaminierte Proben unterscheiden kann.

Ein Ansatz für eine derartige Schnellanalytik könnte in einer thermische Desorption von flüchtigen oder halbflüchtigen organischen Kontaminanten bestehen, gefolgt von einer Detektion dieser Stoffe mittels Gassensoren. Der prinzipielle Aufbau eines solchen Systems ist in der folgenden Abbildung 51 dargestellt.

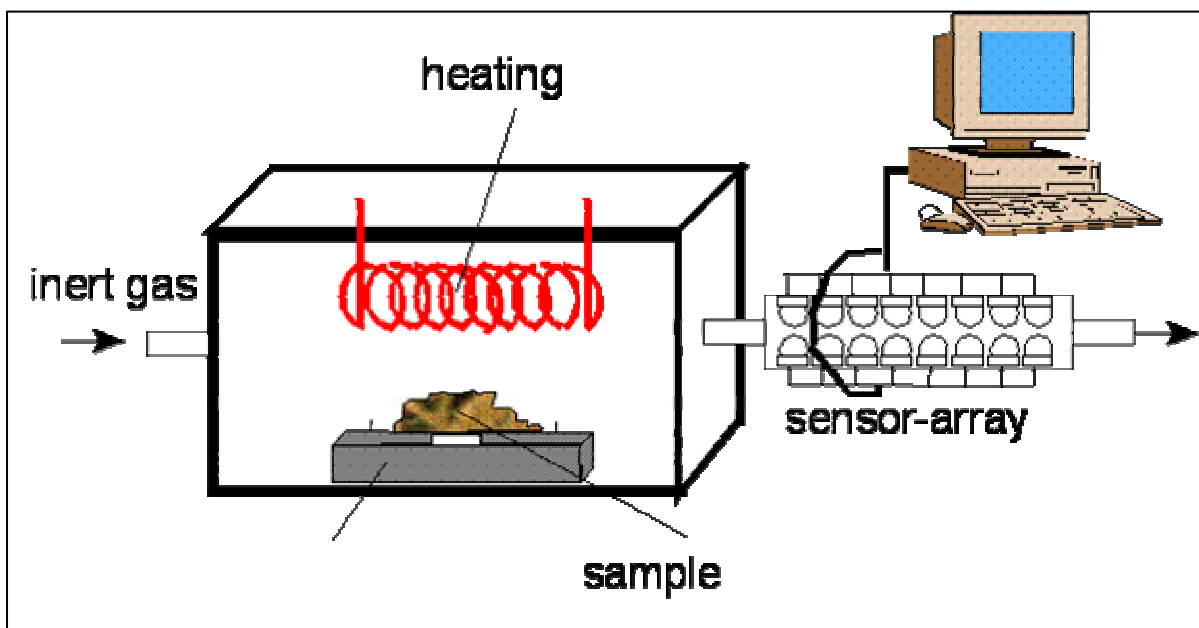


Abbildung 51: Prinzip eines Systems zur Schnellanalytik von Bohrgut

Zur Realisierung eines derartigen Systems wurde mit der Fa. Berghof, Eningen, einem Hersteller von Thermodesorptionsgeräten, Kontakt aufgenommen. Es zeigte sich allerdings schnell, dass die Probleme, die sich aus den zu erwartenden Unterschieden in den Probenmatrices, insbesondere der unterschiedlichen Feuchtigkeit der Proben, ergeben, nicht einfach zu lösen sind. Diese unterschiedlichen Voraussetzungen in der Probenmatrix bringen erhebliche Unterschiede im Aufheizungsverhalten mit sich.

Darüber hinaus ist es bei der Bestimmung mit den genannten Zielen wünschenswert, eine möglichst große Probenmenge einsetzen zu können, um repräsentative Ergebnisse zu erhalten. Für die Einsatzbereiche, in denen die kommerziellen Thermogravimetrie-systeme eingesetzt werden, reichen wenige Gramm Probenmaterial in der Regel aus. Um trotz dieser Umstände reproduzierbare und quantitativ auswertbare Ergebnisse erhalten, sind umfangreiche Voruntersuchungen erforderlich, die im Rahmen dieses Projekts nicht möglich waren. Daher konnten die Arbeiten in diesem Bereich im Rahmen des vorliegenden Projekts nicht bearbeitet werden.

8 Partitioning Tracer

8.1 Grundlagen

Neben gezielten Punktinformationen zu Schadstoffkonzentrationen, die man mit den oben beschriebenen Systemen erhält, sind bei der Altlastenerkundung zusätzlich Informationen über die Gesamtmasse an Schadstoff sowie die Art der Schadstoffverteilung (als zusammenhängender Pool oder als fein verteilte Schadstofftröpfchen) von großem Interesse. Diese Informationen können entscheidende Hilfestellung geben, wenn es z.B. um die Auswahl eines geeigneten Sanierungsverfahrens geht (DANZER ET AL. 1999). Nach Sanierungen, insbesondere bei in-situ Sanierungen, bei denen häufig nur ein Teilbereich des Schadensherds oder nur eine Teilmenge der Schadstoffe entfernt wird, stellt sich außerdem die Frage nach der Sanierungseffizienz, bzw. nach im Untergrund verbliebenen Schadstoffen.

Aufschluss über diese Fragen können Tracerversuche bringen, bei denen unterschiedliche Tracerstoffe angewandt werden. Hier werden konservative und nicht konservative Tracerstoffe kombiniert, die über verschiedene Mechanismen retardiert werden. Ein Mechanismus hierzu ist das Verteilungsgleichgewicht einer Tracersubstanz zwischen der wässrigen Phase und der NAPL Phase der Schadstoffe. Als Verteilungstracer können zum Beispiel verschiedene Alkohole oder Ketone eingesetzt werden. Als Modellsubstanz für den anderen Mechanismus, der Verteilung zwischen Lösung und Grenzfläche, dienen in der Regel Tenside oder tensidähnliche also oberflächenaktive Verbindungen, die Hinweise über die Größe der Grenzfläche Wasser-Schadstoff und damit über die Art der Vorliegens der Schadstoffe liefern.

Die beiden Mechanismen sind in der folgenden Abbildung 52 dargestellt:

Partitioning Tracer



Abbildung 53: Säulenversuch zur Ermittlung der Sanierungseffizienz, links: unkontaminierte Säule, Mitte: kontaminierte Säule (Mineralöl, blau angefärbt), rechts: Tensidspülung

Die Durchbruchkurven für die drei Tracerstoffe NaCL (konservativ), Butanon (halb-konservativ) und Hexanon (nicht-konservativ) für die Säule vor der Einbringung des Mineralöls, für die kontaminierte Säule und für den Zustand nach der tensidgestützten Sanierung sind in Abbildung 54 bis Abbildung 56 dargestellt.

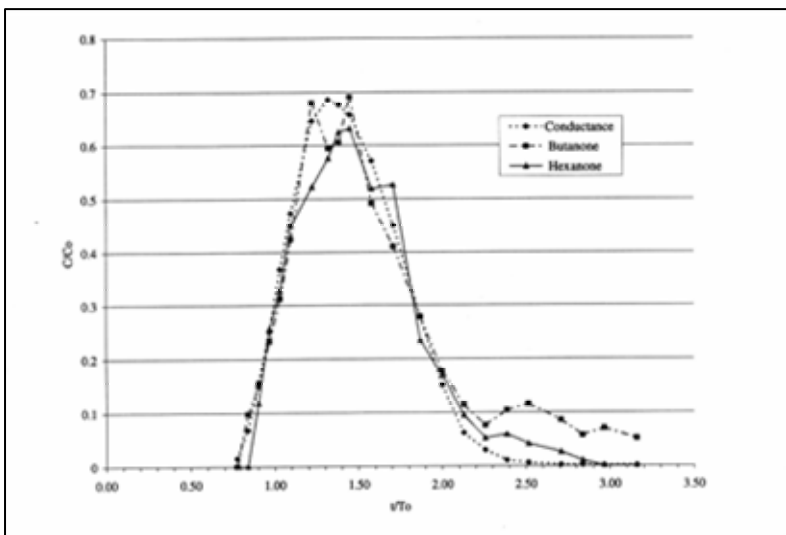


Abbildung 54: Durchbruchkurve der unkontaminierten Säule (vor der Kontamination)

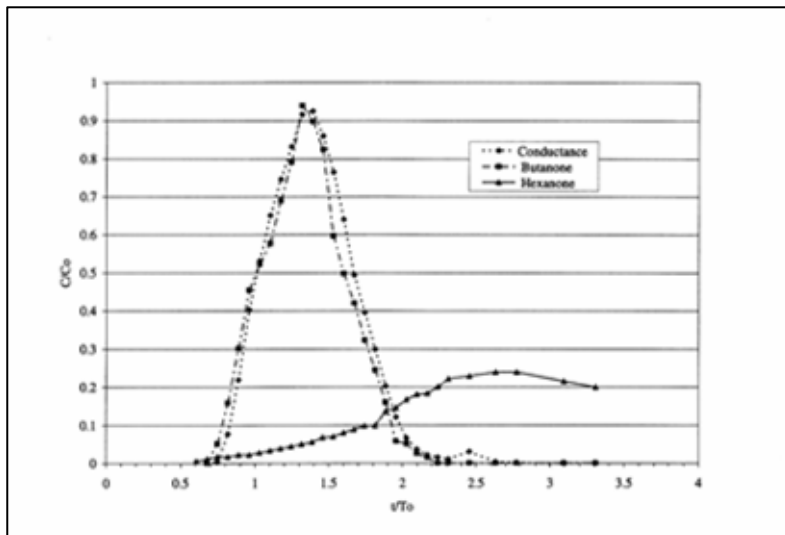


Abbildung 55: Durchbruchkurve der kontaminierten Säule

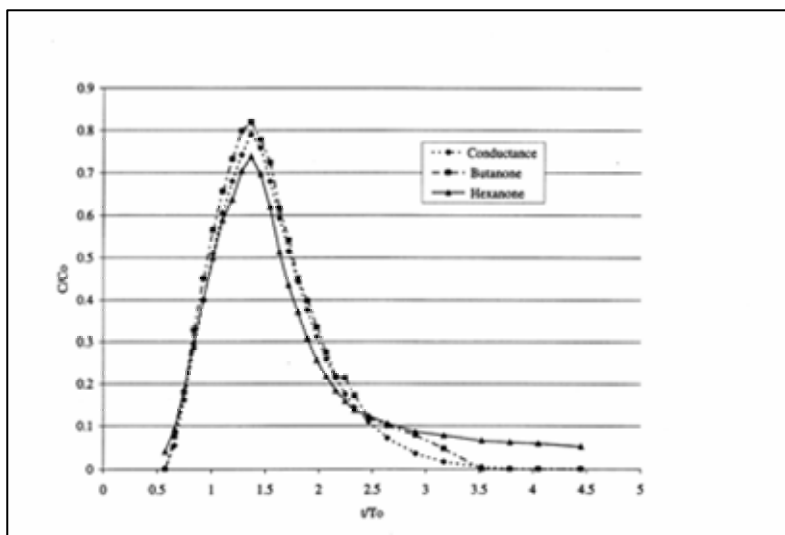


Abbildung 56: Durchbruchkurve nach der Sanierung

Man erkennt, dass der Durchbruch der drei Tracerstoffe vor der Kontamination und nach der Sanierung gleichzeitig erfolgt, während Hexanon in der kontaminierten Säule wesentlich später und breiter eluiert als NaCl und Butanon, d.h. durch die Anwesenheit von Mineralöl retardiert wird. Als Ergebnis lässt sich der Sanierungserfolg anhand des Hexanons deutlich belegen.

8.3 Versuche zur Beschreibung realer Aquifere

Zusätzlich zu den 1-D Versuchen wurden 2-D Versuche in einer 2D-Küvette (Maße: ca. 1 m breit, ca. 0,6 m hoch und ca. 0,1 m tief) durchgeführt. Die Küvette besitzt eine Glasscheibe, wodurch eine Visualisierung ermöglicht wird (siehe Abbildung 57).

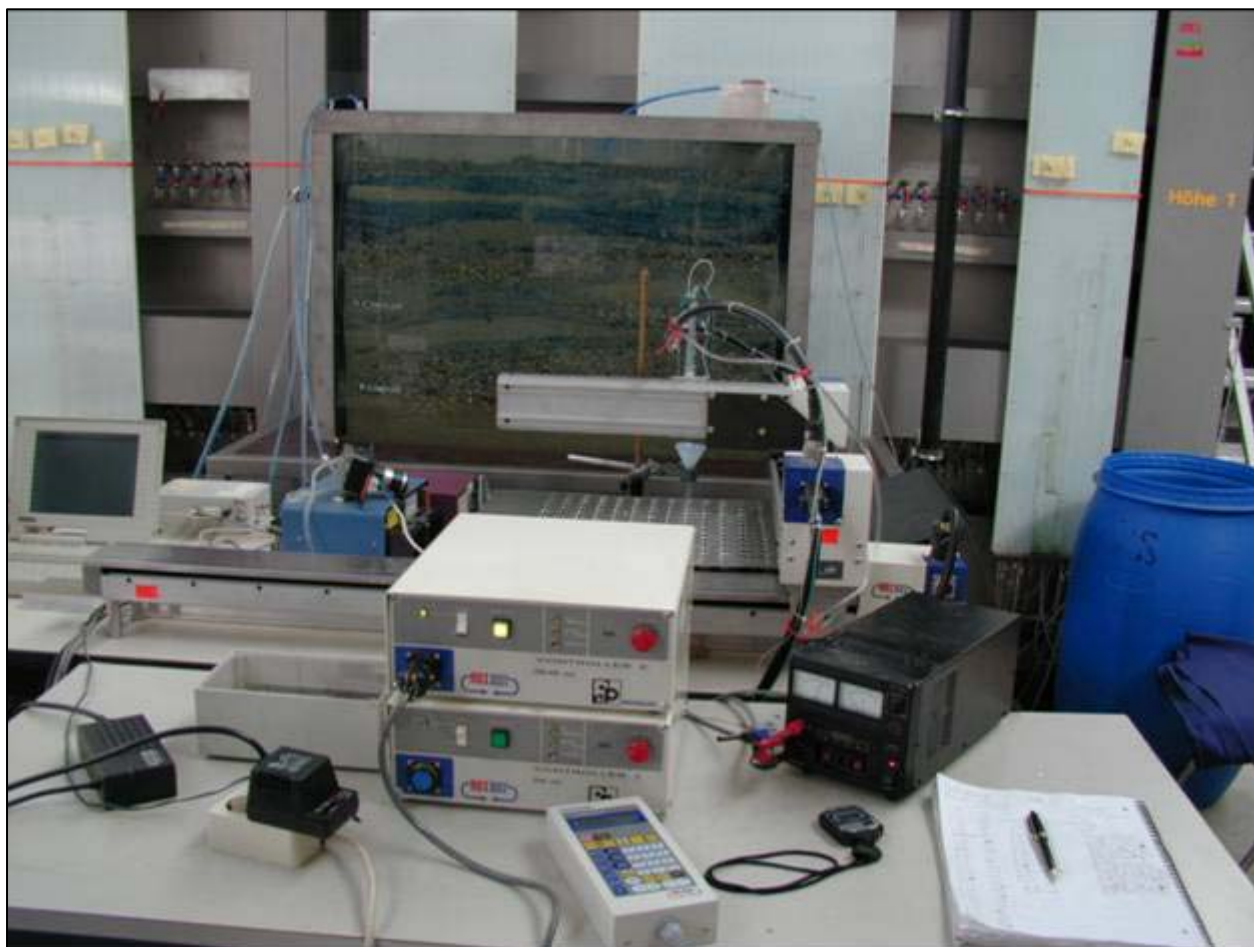


Abbildung 57: Aufbau 2D-Küvette mit automatischer Probennahmeeinrichtung

Da bei Feldmessungen an realen Schadensherden stets mit starken Heterogenitäten zu rechnen ist und als Probennahmeeinrichtungen in der Regel nur vollverfilterte Messstellen existieren, sollten diese Einflüsse in der Küvette simuliert werden. Im Gegensatz zu Säulenversuchen überlagern sich hier mehrere Effekte wie unterschiedliche hydraulische Durchlässigkeiten des Aquifermaterials, heterogene Verteilungen der Schadstoffe, Effekte der Probennahme und Sorptions- und Desorptionsphänomene der Tracerstoffe. Die Effekte der Durchlässigkeiten und der heterogenen Schadstoffverteilung sind in der nächsten Abbildung dargestellt. Hier wurden mittels eines konservativen Tracerfarbstoffs (Uranin) die unterschiedlichen Durchlässigkeiten visualisiert. Dazu wurde ein Tracerimpuls auf der rechten Seite (inlet well) zugegeben. Man erkennt deutlich, die Grünfärbung entlang einer besser durchlässigen Zone. Die Blaufärbung im oberen Bereich der Küvette wird durch angefärbtes Mineralöl hervorgerufen, mit dem das Aquifermaterial kontaminiert wurde.



Abbildung 58: Visualisierung des Effekts unterschiedlicher Durchlässigkeiten und heterogener Schadstoffverteilung

Auch die zugehörigen Durchbruchskurven der Tracer besitzen eine wesentlich reduzierte Aussagekraft, bzw. sind schwieriger zu interpretieren. Abbildung 59 zeigt eine Durchbruchkurve die eine Retardierung der Ketone im Vergleich zum konservativen Salztracer zeigt, aber auf Grund der starken Schwankungen, die durch die Inhomogenitäten hervorgerufen werden, nur schwer quantitativ auszuwerten ist. Insbesondere ist es schwierig, die Retardierung der Ketone eindeutig zu bestimmen.

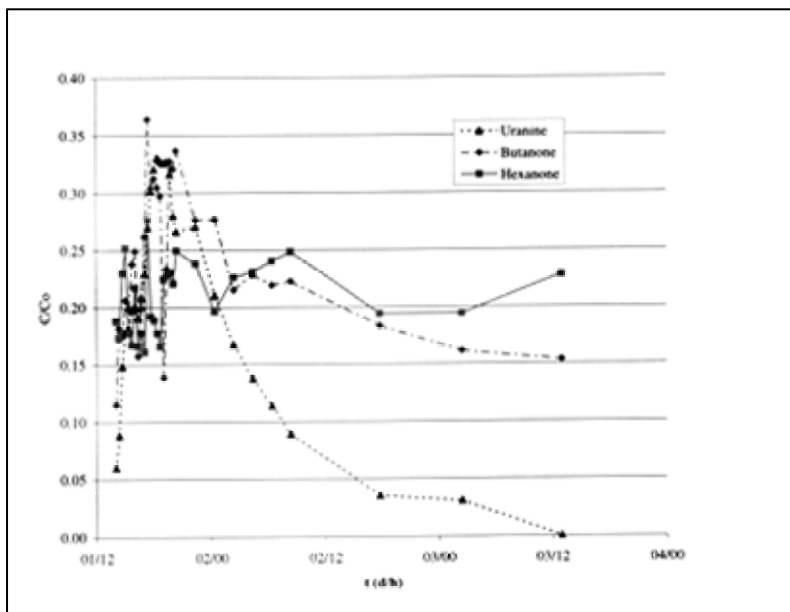


Abbildung 59: Durchbruchskurve des 2D-Experiments

Die Methode der Erfassung von Schadstoffen in Phase über Tracertests ist daher geeignet zur Quantifizierung von Sanierungserfolgen, aber nur bedingt zur Abschätzung von Schadstoffmengen bei realen Altlasten. Hierzu wären detaillierte Kenntnisse des Untergrunds erforderlich, wie sie in der Regel in der Praxis nicht vorliegen.

Abbildung 60 veranschaulicht als Prinzipmodell die Überlagerung von Durchbrüchen entlang unterschiedlich durchlässiger Zonen in einem Aquifer. Man erkennt, dass der Weg s_1 , den ein Tracerstoff zurückzulegen hat, länger ist als der Weg s_2 , den ein anderer Teil des Tracers nimmt. Daher erhält man unterschiedliche Laufzeiten (t_1 und t_2) der beiden Teile. Als Ergebnis erhält man in einer Messstelle die Konzentration, die sich aus der Mischung der beiden rechts dargestellten Durchbrüche ergibt. Somit wird die Ermittlung einer einheitlichen Durchbruchzeit eines nicht konservativen Tracers im Vergleich zur Durchbruchzeit eines konservativen Tracers schwierig, die in die quantitativen Berechnungen der Schadstoffmengen eingeht (JIN ET AL. 1995).

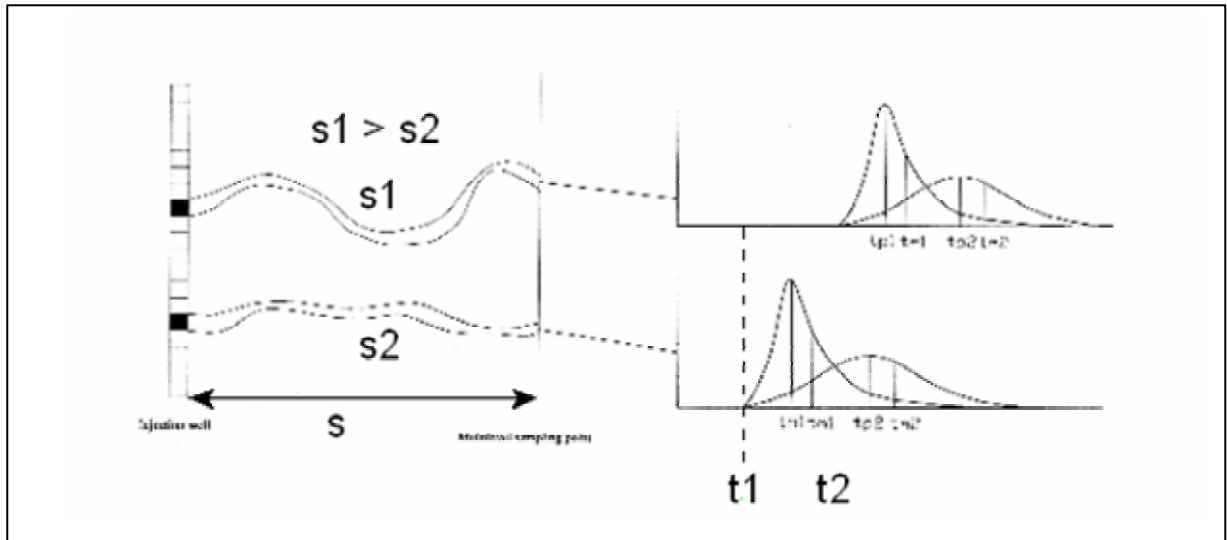


Abbildung 60: Veranschaulichung verschiedener Durchbrüche bzw. Laufwege verursacht durch Inhomogenitäten

9 Anwendung des Bodenluftmesssystems im VEGAS-Großcontainer

Der Prototyp zur Bodenluftmessung wurde im halbtechnischen Maßstab im VEGAS-Großcontainer eingesetzt. Ziel dabei war, die kontrollierten Randbedingungen sowie die guten Möglichkeiten einer optimierten Begleitanalytik im Versuchscontainer auszunutzen, um die Aussagekraft der Vor-Ort-Messungen mit dem neuen Bodenluftmesssystem zu überprüfen. Dabei sollte die Aussagekraft der erzeugten Messdaten hinsichtlich ihrer Relevanz bezüglich der heterogenen Verteilung der Schadstoffe im Untergrund sowie der Lage des Hot-Spots und der niedrig bzw. nicht kontaminierten Bereiche bestimmt werden. Aus den gemessenen Konzentrationen soll die erfasste Schadstoffgesamtmasse abgeschätzt und bewertet werden. Dabei sollten die Messdaten der unterschiedlichen Sensortypen dahingehend geprüft werden, inwieweit sich die Ergebnisse der Metalloxid- und Schwingquarzsensoren ergänzen und kombinieren lassen, um die Aussagekraft und –sicherheit zu erhöhen.

9.1 Versuchsaufbau

Der 4,5 m hohe, 9 m lange und 6 m breite Versuchscontainer ist mit vier Schichten Sand gefüllt, die um 5% geneigt sind und unterschiedliche Durchlässigkeit, Korngröße und Schichtdicke aufweisen. Die Abmessungen und die Lage der Sandschichten können dem Vertikalschnitt durch den Versuchscontainer (Abbildung 61) entnommen werden. Die bodenphysikalischen Parameter der verschiedenen Sandschichten sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

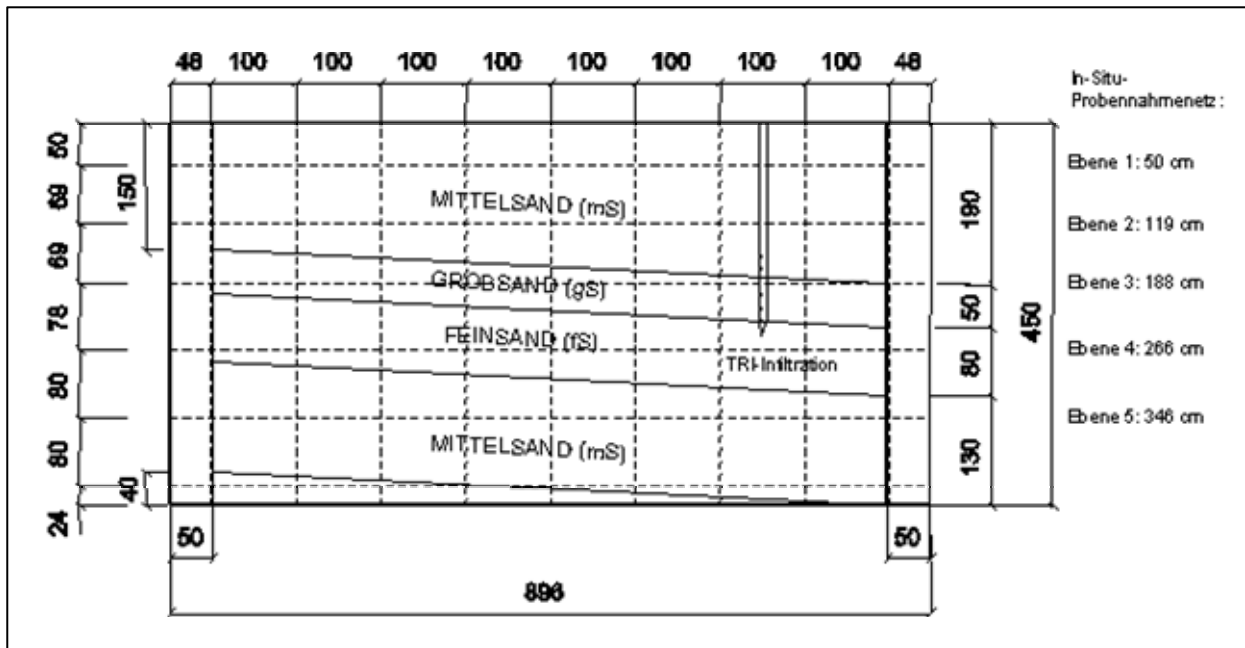


Abbildung 61: Vertikalschnitt durch den Versuchsbehälter (alle Maßangaben in cm)

Tabelle 12: Bodenphysikalische Parameter der Sandbefüllung (JOSEF 2001)

	fS	mS (oben)	mS (unten)	gS
Porosität	0,34	0,35		0,33
kf-Wert [10^{-4} m/s]	3,2	2,8	12	35
Wassergehalt [Vol.-%]	8,33	6,09	7,38	6,88

Vor Versuchsbeginn wurde der mit Wasser gefüllte Versuchsbehälter über einen Zeitraum von vier Wochen entwässert und ein Wasserstand von ca. 10 cm eingestellt. Der Wassergehalt in den Sanden wurde für alle Schichten vor und nach dem Versuchsablauf gemessen und betrug 6-8 Vol.-%.

Der Schadstoff sollte so in den Container eingebracht werden, dass dieser mit dem geplanten Messraster (Abstand der Messpunkte 0,7-1,0 m) möglichst gut zu detektieren ist. Dabei sollte ein signifikanter Hot-Spot (Kontaminationsherd) erzeugt werden. Die Schadstoffkonzentration sollte mit steigender Entfernung vom Kontaminationsherd langsam abklingen, so dass im Umfeld des Hot-Spots ein größerer Bereich mittlerer Schadstoffkonzentration zu messen ist. Im Randbereich des Containers sollte die Bodenluft nicht kontaminiert bzw. die Stoffkonzentration nicht messbar sein.

Der verwendete Schadstoff, Trichlorethylen (TRI), wurde in der Gasphase in den Versuchsbehälter mit einer Pumpe eingeblasen. Durch den induzierten advektiven Transport sollte eine schnelle Ausbreitung des Schadstoffes direkt bei Schadstoffzugabe gewährleistet sein. Um das zu realisieren wurde der Flüssigschadstoff in einer Waschfla-

sche vorgelegt, mit einem durch die Waschflasche gepumpten Luftstrom verdampft und das mit Schadstoff gesättigte Gas direkt in den Versuchsstand eingeleitet.

Für die Infiltration des Schadstoffes wurde ein ½-Zoll Edelstahlrohr mit einer Verfilterung über eine Länge von 1 m in den Container eingebracht. Die Lage des Infiltrationspegels wurde außermittig gewählt (Abbildung 62), um in einer horizontalen Achsenrichtung eine möglichst lange Ausbreitungsstrecke zu gewährleisten. Wie Abbildung 61 entnommen werden kann, ist die Verfilterung so positioniert, dass sich der verfilterte Bereich über die Grobsandschicht erstreckt und sowohl in die darüber liegende Mittelsandschicht als auch in die darunter liegende Feinsandschicht hinein reicht. Diese Geometrie soll gewährleisten, dass sich der Schadstoff bei der Infiltration möglichst weit in horizontaler Richtung, in der gut durchlässigen Grobsandschicht, ausbreitet. Der vertikale Transport des Schadstoffgases in die oberhalb anstehende Mittelsandschicht und in die unterhalb liegende Feinsandschicht ist durch die geringere Durchlässigkeit dieser Schichten gegenüber der Grobsandschicht langsamer. Nach Beendigung der Schadstoffzugabe breitet sich der Schadstoff über Diffusionsprozesse allseitig im Versuchsbehälter aus.

Die benötigte Schadstoffmenge wurde rechnerisch abgeschätzt. Die Schadstoffmenge wurde anhand der gewünschten Konzentration des Schadstoffes in einem bestimmten Bodenvolumen mit Hilfe folgender Formel bemessen:

$$y = \frac{x \cdot \delta}{c}$$

mit:

x = vorgegebene Schadstoffmenge [ml]

δ = Stoffdichte [g/cm³]

c = Konzentration [g/m³]

y = mit c kontaminiertes Luftvolumen [m³]

Die Dichte des flüssigen Schadstoffes TCE beträgt δ = 1,46 g/cm³. In Tabelle 13 sind die Ergebnisse der rechnerischen Schadstoffabschätzung für das aus einer vorgegebenen Schadstoffmenge resultierende, kontaminierte Luft- bzw. Bodenvolumen bei einem Porenvolumen (PV) von 30% dargestellt. Die Reichweite kann in erster Näherung in einem homogenen Medium als kugelförmig angenommen werden bzw. im beschriebenen Schichtmodell, innerhalb der Grobsandschicht, als zylinderförmig.

Tabelle 13: Schadstoffabschätzung für die TCE-Infiltration

Konzentration	Schadstoffmenge	kontaminiertes Luftvolumen	Kontaminiertes Bodenvolumen (mit 30 % PV)	Reichweite (Radius _{Kugel})	Reichweite (Radius _{Zylinder})
c1 (100 % Sättigung =420 g/m ³)	500 ml	1,7 m ³	5,7 m ³	1,1 m	1,9 m
c2 (50 % Sättigung =210 g/m ³)	500 ml	3,5 m ³	11,7 m ³	1,4 m	2,7 m
c3 (25 % Sättigung =105 g/m ³)	500 ml	7,0 m ³	23,3 m ³	1,8 m	3,8 m

Würde sich das den Infiltrationspegel umgebende Porenvolumen vollständig mit TCE aufsättigen, so reichten 500 ml Schadstoff aus, um einen Hot-Spot mit einer Reichweite von 1-2 m zu erzeugen. Reduziert man die Konzentration des schadstoffhaltigen Gases von Schadstoffsättigung (420 g/m³) auf eine Konzentration von 105 g/m³, was 25% der Sättigung entspricht und aufgrund der für die Praxis zu treffenden Annahme, dass Mischungsprozesse mit dem im Versuchsbehälter vorhandenen, nicht kontaminierten Gas ablaufen, so verdoppelt sich die Reichweite zu 2-4 m (Tabelle 13). Bei der Grundfläche des Versuchsbehälters von 4 m x 6 m ist eine Reichweite in dieser Dimension erwünscht und damit der Einsatz einer Schadstoffmenge von 500 ml Flüssigschadstoff geeignet.

9.2 Messraster und Probennahmetechnik

Der Versuchsbehälter ist mit regelmäßig angeordneten In-Situ-Probennahmestellen ausgerüstet. Dieses horizontal angeordnete In-Situ-Messnetz befindet sich in 5 Tiefenebenen und ist im Vertikalschnitt durch den Container (Abbildung 61) eingezeichnet. Die Anordnung der Messpunkte in jeder Ebene ist identisch und kann aus der Abbildung 62, der Draufsicht auf den Container, entnommen werden. Die Probennahmestellen sind so angeordnet, dass Edelstahlkapillaren als Bündel von einer Seitenwand in den Container hineinragen (Messstellenbündel a – i). Diese Edelstahlkapillaren enden in unterschiedlicher Tiefe im Container, wobei die Endlänge den Messpunkten A – G entsprechen. Die Endstücke der Kapillaren im Versuchscontainer sind jeweils mit einer engmaschigen Gaze versehen, um das Eindringen von Sandpartikeln zu verhindern, während die Endstücke außerhalb des Containers mit Dreiwegehähnen versehen sind, über welche die Probennahme erfolgt. Die Probennahme wird mit einer gasdichten Spritze durchgeführt, sobald das Totvolumen der Kapillaren abgesaugt ist. Die entnommene Probe wird in ein gasdicht geschlossenes Headspace-Glas injiziert.

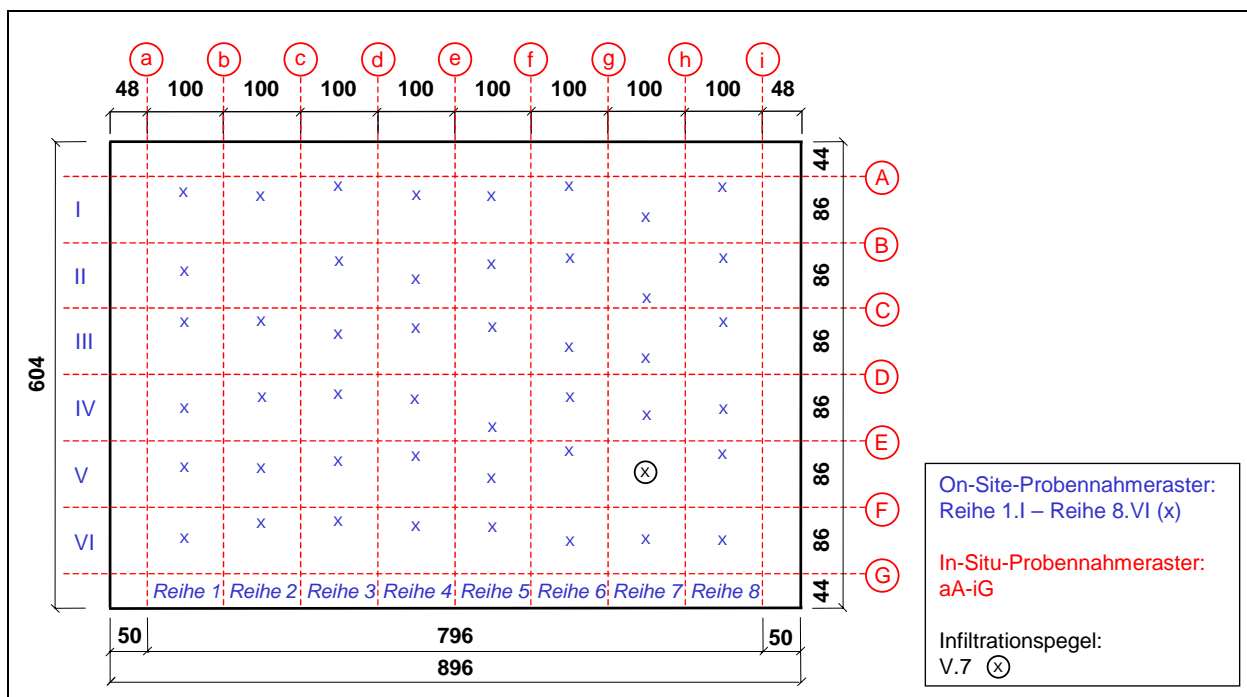


Abbildung 62: Horizontalschnitt durch den Versuchsbehälter (alle Maßangaben in cm)

Das Messraster der On-Site-Messungen mit dem Vor-Ort-Messgerät ist in Abbildung 62 eingezeichnet und durch die Messpunkte I.1 – VI.8 gekennzeichnet. An jedem dieser Messpunkte wurden mit der in Kapitel 6.1 beschriebenen Gerätetechnik Sondierungen durchgeführt. Bei jeder Rammsondierung werden in 4 Tiefen gemäß Tabelle 14 Vor-Ort-Messungen der Bodenluft durchgeführt. Die Tiefenlage der Messpunkte richtet sich nach dem In-Situ-Probennahmeraster. Die On-Site-Messung in der Tiefe von 0,7 m unter GOK ist ein Kompromiss zwischen der in Regelwerken angegebenen Mindesttiefe von 1 m (LFU 1995) und der Lage der In-Situ-Messstellen mit einer Tiefe von 0,5 m unter GOK.

Tabelle 14: Beprobungstiefen der In-Situ- und Messtiefe der On-Site-Messungen

	1.Ebene	2.Ebene	3.Ebene	4.Ebene
In-Situ: Tiefe in cm unter GOK	50	119	188	266
On-Site: Tiefe in cm unter GOK	70	120	190	270

Die aus dem In-Situ-Probennahmenetz gewonnenen Gasproben werden im Labor auf die vorhandenen Schadstoffe und deren Konzentration analysiert. Die in Headspace-Gläsern vorliegenden Gasproben können direkt über einen Headspace-Probengeber mittels Gaschromatographie (GC-Analytik) analysiert werden. Die angewendete Ana-

lysenmethode lehnt sich an das standardisierte Verfahren DIN 38 407 Teil5 (F5) zur Bestimmung von leichtflüchtigen Halogenkohlen-wasserstoffen (LHKW) durch gaschromatographische Dampfraumanalyse an. Als Detektor wird entsprechend der zu messenden Analyten der Flammionisations- (FID) oder der Elektroneinfang- (ECD) Detektor angewendet.

9.3 Versuchsdurchführung

Die Gesamtdauer des Versuchs betrug 14 Tage. Der Versuchsablauf ist schematisch in Abbildung 63 dargestellt.

Am ersten Tag des Versuches wurde der Schadstoff innerhalb weniger Stunden in den Versuchsbehälter eingebracht. Am dritten Tag nach der Schadstoffzugabe wurde über die In-Situ-Messstellen eine Gesamtbeprobung, die In-Situ-Probenahme 1 (IS1), durchgeführt und die Schadstoffkonzentration der Proben mittels laboranalytischer Methoden analysiert. Vom 5. bis 13. Tag nach der Schadstoffinfiltration wurde die Schadstoffverteilung mit dem Vor-Ort-Messsystem (VOA) ermittelt. Abschließend wurde am 14. Tag eine zweite In-Situ-Probenahme (IS2) durchgeführt und die Schadstoffverteilung mittels Laboranalytik gemessen.

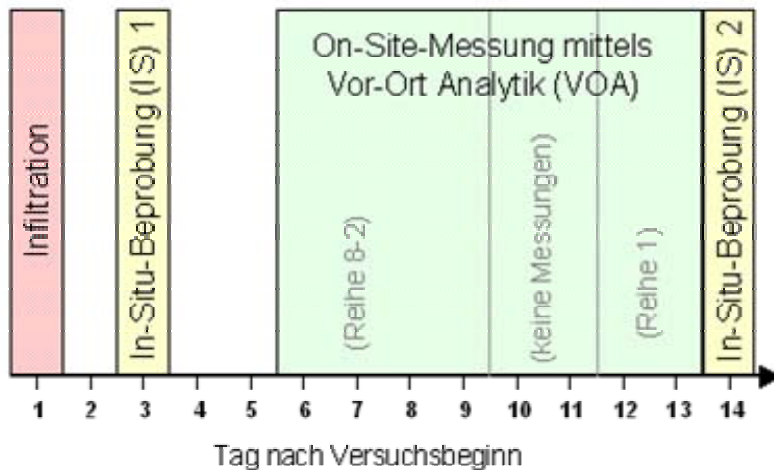


Abbildung 63: Versuchsablauf und Blick auf den Großcontainer

9.4 Ergebnisse

9.4.1 In-Situ-Beprobung 1 und 2

Die bei der In-Situ-Beprobung (IS1 und IS2) für jeden Messpunkt im Labor analysierten TCE-Konzentrationen wurden zur Darstellung der Schadstoffverteilung in horizontalen Konzentrationsprofilen für jede Beprobungsebene aufgetragen. Zur 3-dimensionalen Visualisierung der Schadstoffverteilung wurden die Bilder der fünf Ebenen vertikal übereinander angeordnet (Abbildung 64). Niedrige Konzentrationen sind schwarz und hohe Konzentrationen sind rot dargestellt. Die Konzentrationsverteilung ist für die beiden unterschiedlichen Zeitpunkte nicht gleich skaliert.

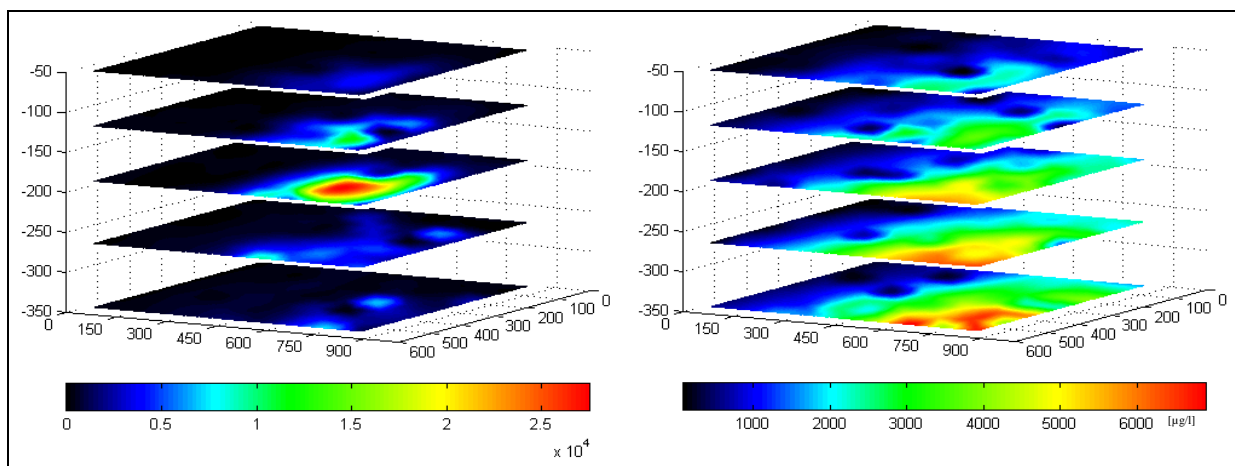


Abbildung 64: Konzentrationsverteilung von TCE: a) IS1, b) IS2

Die gemessenen TCE-Konzentrationen der IS1 (Abbildung 64a) erstrecken sich über einen Konzentrationsbereich von 0 bis 25000 µg/l. Die höchsten Konzentrationen liegen in der Umgebung des Infiltrationspegels. Die Spitzenkonzentrationen in jeder Ebene nehmen kontinuierlich mit steigender Tiefe, bis zur dritten Ebene, 188 cm unter Behälteroberkante, zu. Die Maximalkonzentrationen zu diesem Zeitpunkt erreichen in der dritten Ebene, 150-250 cm unter Behälteroberkante, bis zu 25000 µg/l. In den Beprobungsebenen 4 und 5, den beiden unteren Ebenen in 266 cm und 346 cm Tiefe, nimmt sowohl die horizontale Ausbreitung des Schadstoffes als auch die Maximalkonzentration wieder ab. Die Ausbreitung der Schadstoffe (halbe Maximalkonzentration) erreicht das Maximum in der dritten Ebene mit einem Radius von ca. 1,5 m um den Infiltrationspegel.

Die bei der IS2 (Abbildung 64b) gemessenen TCE-Konzentrationen erstrecken sich über einen Konzentrationsbereich von 0 bis ca. 7000 µg/l. Die höchsten Konzentrationen liegen in der Umgebung des Infiltrationspegels. Die Spitzenkonzentrationen in jeder Ebene nehmen kontinuierlich mit steigender Tiefe, bis zur fünften Ebene, 346 cm unter Behälteroberkante, zu. Die Maximalkonzentrationen zu diesem Zeitpunkt erreichen in der fünften Ebene bis zu 7000 µg/l. Die Ausbreitung der Schadstoffe (halbe Maximalkonzentration) erreicht in der ersten Beprobungsebene einen Radius von ca. 1,5 m und einer Ausbreitungsfläche von ca. 20% der Ebene. Die Schadstoffausbreitung steigt mit zunehmender Tiefe der Beprobungsebenen und erreicht in der fünften Ebene 70% der Fläche.

Die Schadstoffverteilung der IS1 zeigt erwartungsgemäß die Abhängigkeit vom Schichtenaufbau. Der in der Grobsandschicht, in der dritten Beprobungsebene, eingetragene Schadstoff breitet sich vornehmlich in dieser, in der Umgebung des Infiltrationspegels, aus. In der hangenden Mittelsandschicht, in der zweiten Beprobungsebene in 119 cm Tiefe, breitet sich das TCE aufgrund der größeren Porosität stärker aus als in der liegenden Feinsandschicht, wo wesentlich geringere Konzentrationen gemessen werden. Bei der IS1, am dritten Tag nach der Schadstoffzugabe, ist der Hot-Spot deutlich im Nahbereich um den Infiltrationspegel zu messen.

Die Schadstoffverteilung der IS2, 14 Tage nach der Schadstoffzugabe, zeigt gegenüber der IS1 wesentlich geringere Spitzenkonzentrationen (28%) und gleichzeitig eine wesentlich größere, flächendeckende Ausbreitung der Schadstoffe im Versuchscontainer. Das zeigt, dass die Diffusionsprozesse, die allseitige Ausbreitung der Schadstoffe im Container, einen großen Einfluss auf die Verteilung der Schadstoffe ausüben. Zusätzlich zu der allseitig gerichteten Diffusion wird aufgrund der Dichteunterschiede der Gase ($\delta_{TCE} > \delta_{Luft}$), durch Gravitation, ein vertikal gerichteter Transport des schadstoffhaltigen Gases induziert. Dabei sinkt der Schadstoff auf den Boden des Containers ab.

Um das bei der IS1 und IS2 anhand der TCE-Konzentrationen gemessene Schadstoffinventar zu vergleichen, soll eine Massenbilanz aufgestellt werden. Für die Berechnung des Schadstoffinventars wurden die vereinfachten Annahmen wie bei der Berechnung der einzusetzenden Schadstoffmenge herangezogen. Es wurde ein vereinfachtes geometrisches Verfahren angewendet, die Einteilung des Versuchsbehälters in gleichseitige Quader mit den Messpunkten als Mittelpunkt, um die Schadstoffkonzentration an

den Messpunkten in eine Schadstoffmenge im den Messpunkt umgebenden Bodenvolumen umzurechnen. Um die so berechneten Schadstoffmasse vergleichen zu können, wird die Schadstoffmasse der IS1 als Referenzwert auf 100% festgelegt und die Schadstoffmasse der IS2 mit diesem Referenzwert verglichen. Der ermittelte Prozentsatz der IS2 wird als „Wiederfindungsrate“ bezeichnet. Die berechneten Schadstoffmengen sowie die Wiederfindungsrate sind in Tabelle 15 aufgelistet.

Das Ergebnis dieser Berechnung zeigt eine Wiederfindungsrate von 89% bei der IS 2, nach einer Versuchsdauer von 14 Tagen, gegenüber der IS 1, drei Tage nach Schadstoffzugabe. Damit kann aufgezeigt werden, dass die erfasste Schadstoffmasse sich nicht wesentlich geändert hat, sondern nur die räumliche Verteilung der Schadstoffe.

9.4.2 Vor-Ort-Messungen

9.4.2.1 Qualitative Datenanalyse

Der erste Schritt bei der Auswertung der Messdaten ist die qualitative Datenanalyse, d.h. das Aufstellen der Schadstoffmuster anhand der Metalloxidsensoren, um die gemessenen Schadstoffgruppen zu bestimmen. Mit dem qualitativen Nachweis der vorhandenen Schadstoffgruppen können die zur Datenauswertung herangezogenen Messdaten der Metalloxidsensoren eingeschränkt werden, da jeweils zwei der Metalloxidsensoren besonders sensitiv gegenüber CKW bzw. MKW reagieren (vgl. Kap. 5.4).

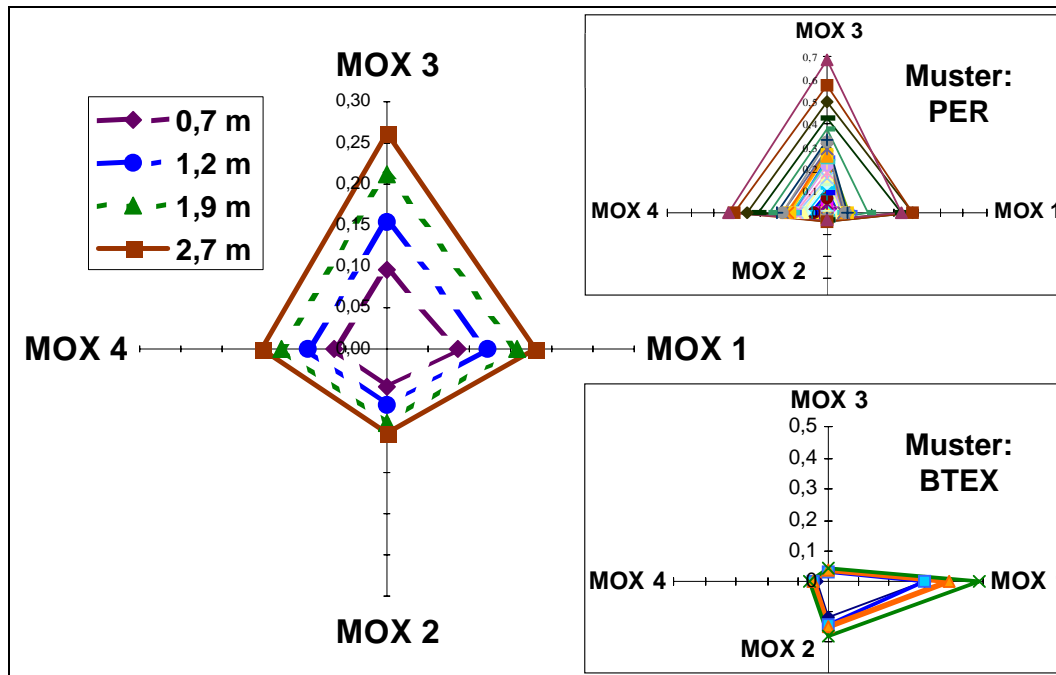


Abbildung 65: Schadstoffmuster der Metalloxidsensoren in Großversuch (Rammsondierung IV.2)

Das Muster der Metalloxidsensoren ist beispielhaft anhand einer der durchgeführten Rammsondierungen, Rammsondierung IV.2, für alle vier Tiefenhorizonte dargestellt (Abbildung 65). Das dargestellte Schadstoffmuster zeigt ein besonders empfindliches Ansprechen des Sensor MOX 3. Dieser Sensor ist Indikator für CKW und bestätigt das von uns bei diesem Versuch infiltrierte TCE. Anhand dieses Ergebnisses kann die auszuwertende Datenmenge für die quantitative Auswertung auf die Sensoren MOX 3 und MOX 4 beschränkt werden. Für die Schwingquarze kann keine Reduktion der Messdaten vorgenommen werden, da diese Sensoren kein schadstoffspezifisches Ansprechverhalten zeigen (vgl. Kap. 5.3.1).

Wie bei der In-Situ-Beprobung werden die gewonnenen Messwerte, TCE-Konzentrationen für jeden Messpunkt, zur Darstellung der Schadstoffverteilung in horizontalen Konzentrationsprofilen für jede Beprobungsebene aufgetragen. Zur 3-dimensionalen Visualisierung der Schadstoffverteilung wurden die Bilder der fünf Ebenen vertikal übereinander angeordnet. Niedrige Konzentrationen sind schwarz und hohe Konzentrationen sind rot dargestellt. Die Konzentrationsverteilungen sind für die unterschiedlichen Sensoren nicht gleich skaliert.

9.4.2.2 Quantitative Datenanalyse

In Abbildung 66 ist eine typische Messkurve für die Vor-Ort-Messung in den vier Tiefenhorizonten am Beispiel der Rammsondierung IV.2 dargestellt. Die Messsignale der Sensoren MOX 3 und MOX 4 sind anhand der Kalibrierkurve in Konzentrationen umgerechnet. Zur quantitativen Auswertung der Messsignale werden analog dazu die Sensorsignale der Sensoren MOX 3, MOX 4 sowie der Schwingquarze QMB 1-4 an jedem Messpunkt in TCE-Konzentrationen anhand der Kalibrierkurve umgerechnet.

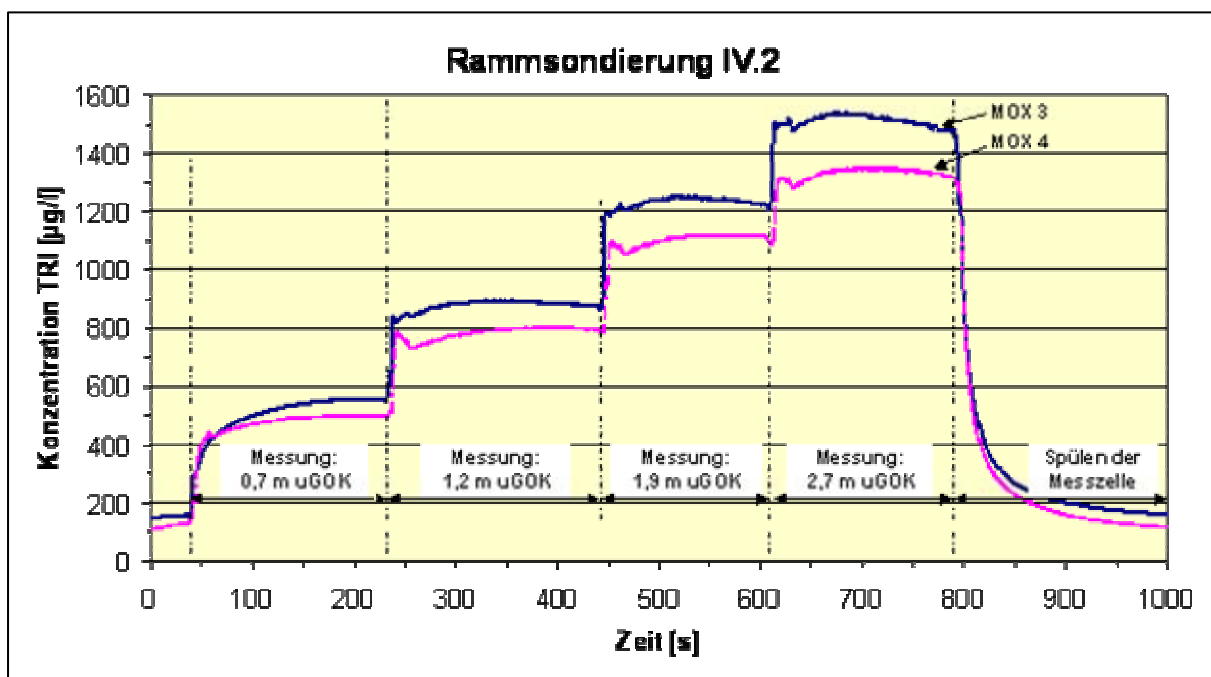


Abbildung 66: aufgezeichnete Messdaten bei der Rammsondierung IV.2

Der Sensor MOX 3, welcher am empfindlichsten gegenüber CKW reagiert, zeigt bei diesem Versuch meist sehr große Sensorsignale, die außerhalb des dynamischen Bereiches der Kalibrierung liegen. Deshalb können die Sensorsignale nur bis zu einer bestimmten Maximalkonzentration direkt in Konzentrationen umgerechnet werden. Die Sensorsignale des Sensors MOX 4 liegen dagegen stets im dynamischen Bereich der Kalibrierung. Die Sensorsignale können direkt in TCE-Konzentrationen umgerechnet werden und werden für die Auswertung des Versuches maßgeblich herangezogen. Die so berechnete Konzentrationsverteilung ist in Abbildung 67 für alle Messebenen 3-dimensional dargestellt.

Die anhand des Sensors MOX 4 berechneten TCE-Konzentrationen erstrecken sich über einen Konzentrationsbereich von 0 bis 8800 µg/l. Die höchsten Konzentrationen liegen

in der Umgebung des Infiltrationspegels. Die Spitzenkonzentrationen in jeder Ebene nehmen kontinuierlich mit steigender Tiefe, bis zur vierten Messebene, 260 cm unter Behälteroberkante, zu. Die Maximalkonzentrationen zu diesem Zeitpunkt erreichen in der vierten Ebene bis zu 8800 $\mu\text{g/l}$. Die halbe Maximalkonzentration der Schadstoffe wird in der ersten Beprobungsebene nur an wenigen Messpunkten erreicht, während sich diese in der zweiten Beprobungsebene auf eine Fläche von ca. 20% ausbreitet. Die Schadstoffausbreitung steigt mit zunehmender Tiefe der Beprobungsebenen und erreicht in der vierten Ebene 35% der Fläche.

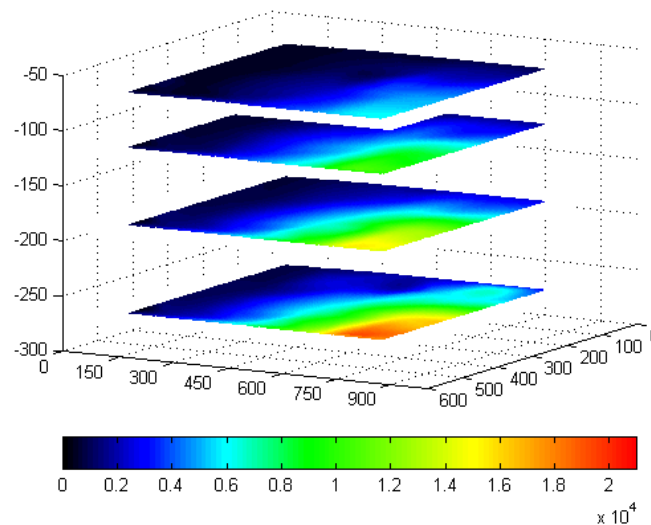


Abbildung 67: Konzentrationsverteilung von TCE ermittelt mit dem Sensor MOX 4

Die Umrechnung der Sensorsignale der Schwingquarze mit den dafür zu Verfügung stehenden Kalibrierkurven war nicht möglich, da die Sensorsignale um einen Faktor 10 bis 100 außerhalb des kalibrierten Konzentrationsbereiches liegen, welcher sich von der unteren Messgrenze der Sensoren bis zu einer Konzentration von 30.000 $\mu\text{g/l}$ erstreckt. Da Messsignale $>30.000 \mu\text{g/l}$ nicht plausibel sind, müssen neben der gemessenen Schadstoffkonzentration weitere Einflüsse auf die Sensoren einwirken, die bisher noch nicht bekannt sind und die Messsignale wesentlich erhöhen. Um die Messsignale dennoch einer Plausibilitätsprüfung zu unterziehen und deren Eignung zu testen, wird die räumliche Verteilung der Sensorsignale in Bezug auf das Ansprechen auf hohe bzw. niedrige TCE-Konzentrationen betrachtet.

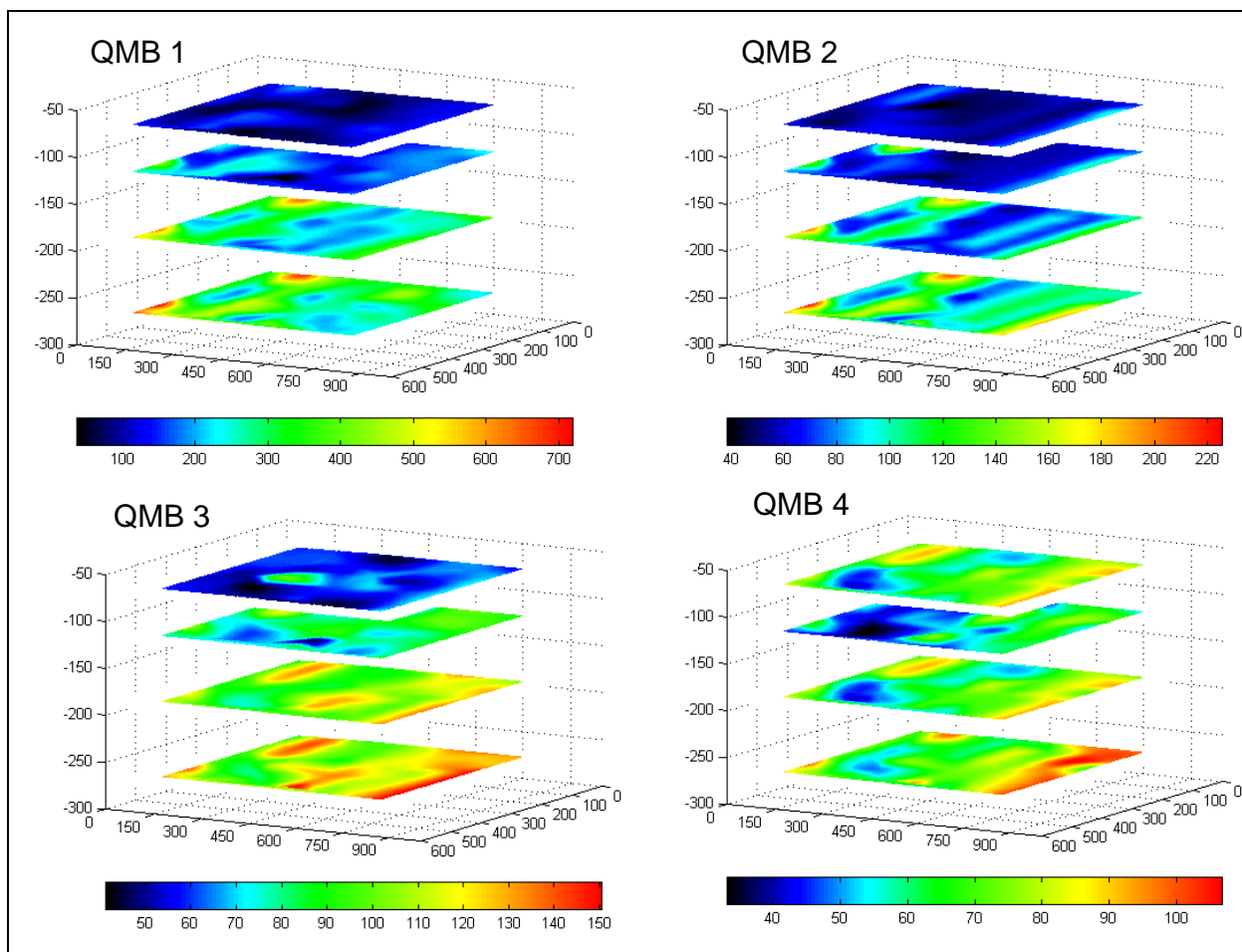


Abbildung 68: Darstellung der Frequenzverschiebung (ΔHz) der Sensoren QMB 1-4

Die Sensorsignale der Schwingquarze 1-4 sind in Abbildung 68 für alle Messebenen 3-dimensional dargestellt. Eine räumliche Variation der Signale ist innerhalb der einzelnen Messebenen nicht zu beobachten. Innerhalb der einzelnen Messebenen liegen die Signale alle im gleichen Größenbereich. Die Messwerte nehmen kontinuierlich mit steigender Tiefe, bis zur vierten Messebene, 260 cm unter Behälteroberkante, zu. Die Sensorsignale der Schwingquarzsensoren zeigen eine dynamische Veränderung mit der Tiefenlage des Messpunktes, aber nicht mit der Schadstoffverteilung im Versuchscontainer. Um diese Ergebnis detaillierter zu betrachten, wurde anhand QMB 3 die Messsignale jeder Rammsondierung in Abhängigkeit von der Messebene dargestellt (Abbildung 69). Diese Abbildung zeigt beispielhaft am Sensor QMB 3, dass die Sensorsignale mit steigender Tiefe ansteigen und keine weitere Dynamik aufweisen. Dieses Ergebnis zeigt, dass die Schwingquarzsensoren keinerlei Korrelation mit der tatsächlichen Schadstoffverteilung aufweisen, die im Versuchscontainer eingestellt worden ist.

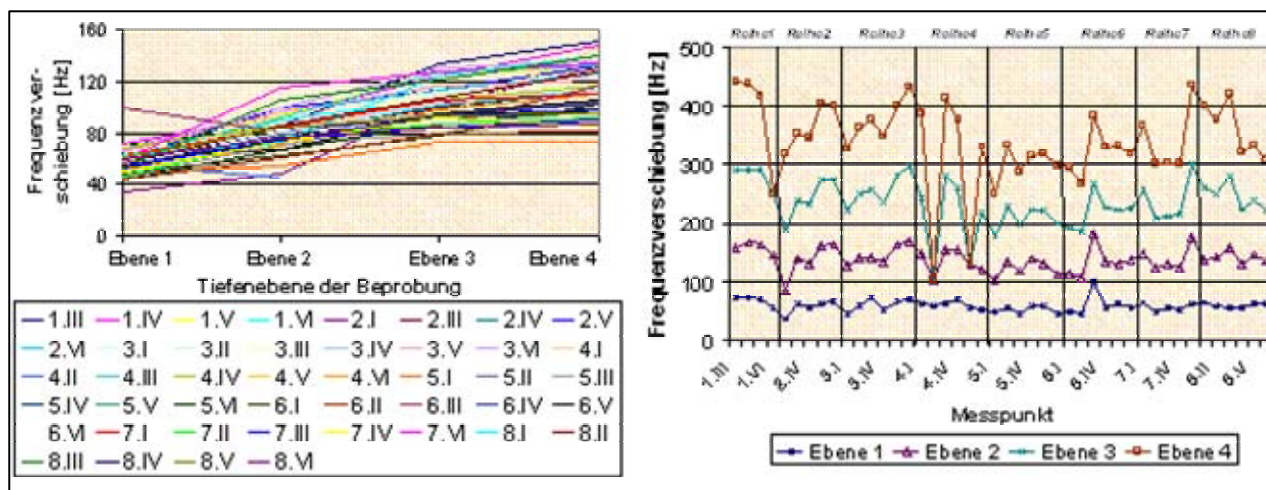


Abbildung 69: Messsignale des Sensors QMB 3 für alle Messpunkte

9.4.3 Vergleich der Ergebnisse der Vor-Ort-Messungen und der In-Situ-Beprobung

Zum Vergleich der mittels VOA, IS1 bzw. IS2 ermittelten Schadstoffverteilung sind diese 3-dimensional zu den drei verschiedenen Zeitpunkten der Messung in Abbildung 70 gleichskaliert dargestellt. Bei der Darstellung der Ergebnisse der Vor-Ort-Messungen wurden nur die Metalloxiidsensoren herangezogen, da die Schwingquarzsensoren keinerlei Korrelation mit der tatsächlichen Schadstoffverteilung zeigen.

Alle drei Bilder zeigen eine ähnliche Schadstoffverteilung. Die höchsten Konzentrationen wurden im Bereich der Infiltrationsstelle gemessen, wodurch die Schadstoffquelle deutlich widerspiegelt wird. Mit zunehmender Entfernung von der Schadstoffquelle nimmt die Konzentration in jede Richtung des Containers ab. Im Randbereich, vor allem an den gegenüberliegenden Rändern, sind keine signifikanten Schadstoffkonzentrationen mehr gemessen worden. Aufgrund der unterschiedlichen Messzeiten der IS1, der VOA und der IS2 sind die gemessenen Maximalkonzentrationen sowie die räumliche Ausbreitung des TCE bei den drei Messkampagnen unterschiedlich. Berücksichtigt man den zeitlichen Abstand der Messkampagnen, so wird deutlich, dass sich der Schadstoff mit fortschreitender Zeit im Container ausbreitet, d.h. sich die Reichweite der Schadstofffahne erhöht bei gleichzeitiger Abnahme der Spitzenkonzentrationen an der Schadstoffquelle.

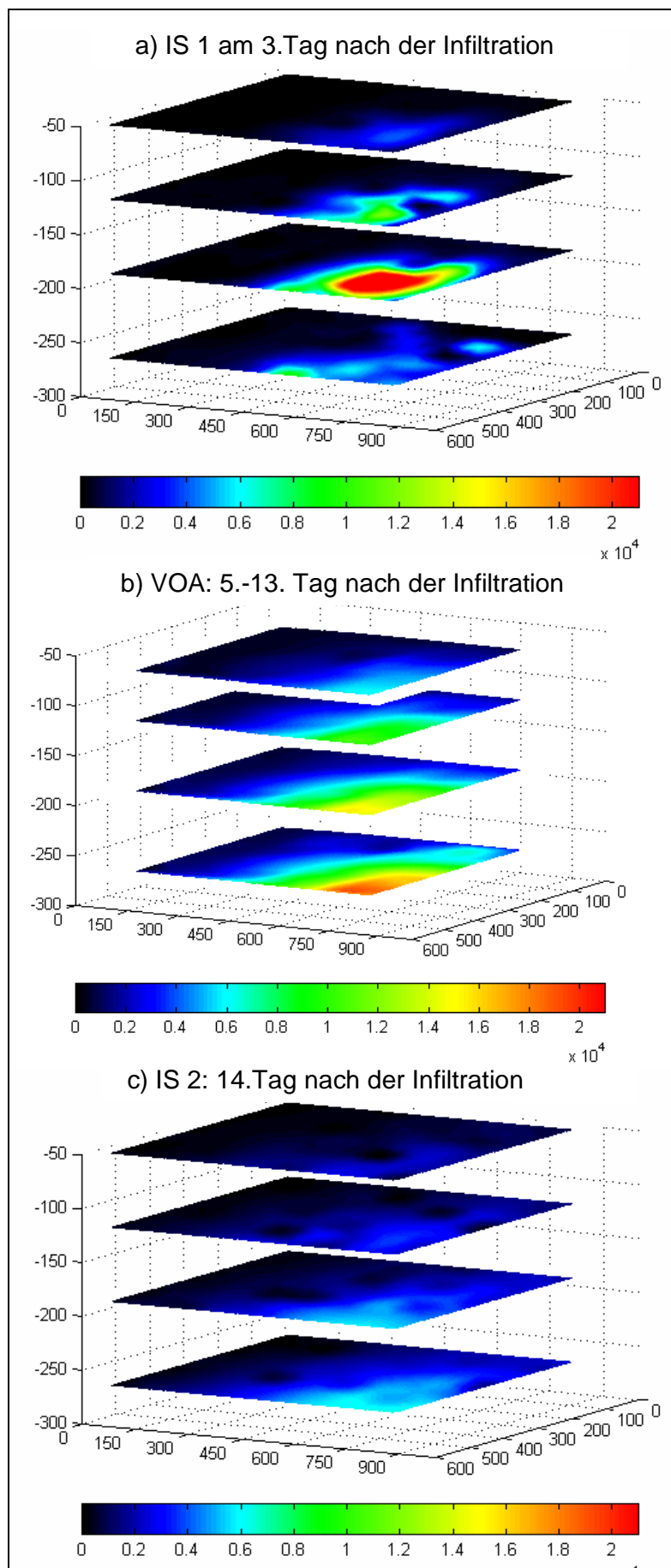


Abbildung 70: Konzentrationsverteilung: IS1, VOA, IS2 (gleich skaliert)

Um die gemessenen Schadstoffverteilungen dennoch vergleichen zu können, soll aus den Konzentrationen die Schadstoffmasse berechnet und als Indikator für die Gleichwertigkeit der Messmethoden herangezogen werden. Die Berechnung der Schadstoffmasse erfolgte analog der in Kap. 9.4.1 beschriebenen Methode. Da jedoch die Vor-Ort-Messungen nur in vier Tiefenebenen durchgeführt worden sind, werden für alle Messkampagnen die Schadstoffmasse für 4 Ebenen berechnet. Die Summe des gemessenen Schadstoffes bei der IS 1 wird als 100% angenommen. Die Ergebnisse sind Tabelle 15 zu entnehmen. Während die Wiederfindungsrate der IS2 70% der IS1 beträgt, ergibt sich für die Vor-Ort-Messung eine Wiederfindungsrate von 170%, was einem Faktor 1,7 entspricht.

Tabelle 15: aus der Schadstoffkonzentration berechnete Schadstoffmasse

	5 Ebenen	Wiederfindungsrate	4 Ebenen	Wiederfindungsrate
IS 1	828 ml	100%	726 ml	100%
IS 2	740 ml	89%	526 ml	72%
VOA			1219 ml	168%

Die berechnete Wiederfindungsrate von 72% bei der IS2 kommt zustande, da der Schadstoff während der Versuchsdauer auf den Containerboden absinkt und damit, bei der Berücksichtigung von den vier oberen Beprobungsebenen, nicht erfasst wird. Die Wiederfindungsrate von 170% bei der Vor-Ort-Messung zeigt, dass bei der Messung mit Sensoren das vorhandene Schadstoffinventar etwas überschätzt wird.

9.4.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

Mit der Anwendung des Vor-Ort-Messsystems zu Bodenluftmessung im halbtechnischen Maßstab sollte die Aussagekraft des Messsystems für den Feldmaßstab untersucht werden. Die Ergebnisse der Vor-Ort-Messungen zeigen, dass die im Messsystem eingesetzten Metalloxidsensoren alle nötigen Informationen zur Bestimmung der Lage und Verteilung der Schadstoffe wiedergeben. Es konnte zuverlässig der Schadstoff zu seiner Stoffgruppe zugeordnet werden. Dagegen sind Schwingquarze unter den derzeitigen Einsatzbedingungen nicht geeignet, um Schadstoffe im Untergrund unter naturnahen Bedingungen zu erkennen. Die dafür verantwortlichen Störeinflüsse müssen noch überprüft werden.

Die mit den Metalloxidsensoren gemessenen TCE-Konzentrationen wurden in die detektierte Schadstoffgesamtmasse umgerechnet und in einer Massenbilanz mit den bei

der IS1 und IS2 erfassten Schadstoffmassen verglichen. Die mit den Sensoren erfasste Schadstoffmasse weicht von der mit Laboranalytik gemessenen Schadstoffmasse um weniger als einen Faktor 2 ab. Das ist für eine Erkundung von Schadstoffen und deren Verteilung unter realen Bedingungen ein sehr gutes Ergebnis, da der Gesamtfehler bei der klassischen Erkundung meist wesentlich höher ist (siehe Kap. 1). Der bei herkömmlichen Probennahme- und feldanalytischen Methoden zu akzeptierende Gesamtfehler setzt sich dabei aus Probennahmefehlern sowie der nicht erfassten Heterogenität zusammen.

Anhand dieser beispielhaften Erkundung im VEGAS-Großcontainer wurde gezeigt, dass das Vor-Ort-Messsystem für sein vorgesehenes Einsatzgebiet geeignet ist und die räumliche und heterogene Verteilung von Schadstoffen sowie deren Konzentrationsbereiche zuverlässig erfasst werden kann. Bei dem Versuch unter naturnahen Bedingungen konnte aus den Messergebnissen des sensorischen Vor-Ort-Messsystems die Schadstoffgesamtmasse quantifiziert werden. Ob das auch an realen Standorten zuverlässig abgeschätzt werden kann, muss bei Feldmessungen überprüft werden.

10 Anwendung der Prototypen im Feldmaßstab

10.1 Bodenluftmesssystem

10.1.1 Ziele und Standortauswahl

Der in Kapitel 6.1 beschriebene Prototyp zur Messung von flüchtigen Schadstoffen in der Bodenluft wurde unter realen Feldbedingungen getestet und weiterentwickelt. Mit diesen Feldanwendungen wurden zwei Ziele verfolgt:

- die Verbesserung der Gerätetechnik: Robustheit, Feldtauglichkeit, einfache Handhabung
- die Prüfung der Richtigkeit der Sensorsignale und der Aussagekraft der Messergebnisse.

Vor diesem Hintergrund wurden verschiedene Feldstandorte, die von Altstandortbesitzern bzw. von Ingenieurbüros zur Verfügung gestellt wurden, für die Durchführung der Praxistests ausgewählt. Da die angebotenen Feldstandorte hinsichtlich der Untergrundverhältnisse und der Schadstoffsituation sehr unterschiedlich und daher nicht alle Standorte für eine Bodenluftmessung mit dem Vor-Ort-Messsystem geeignet waren, musste anhand der verfügbaren standortspezifischen Informationen die Auswahl der geeigneten Standorte vorgenommen werden. Dazu müssen die verfügbaren Daten aus vorangegangener historischer und/oder orientierenden Erkundung recherchiert werden. Um eine vollständige Recherche und Datenaufnahme zu gewährleisten, wurde ein Datenerhebungsbogen entwickelt (vgl. Anlage 1.1). In diesem Datenerhebungsbogen werden die wichtigsten standortspezifischen Daten in folgender Reihenfolge erfasst:

1. Bezeichnung des Standortes
2. Rammbarkeit des Untergrundes (Berücksichtigung von Blindgängergefahr)
3. Vorhandensein von flüchtigen Schadstoffen in der ungesättigten Bodenzone
4. Flurabstand/ Mächtigkeit der ungesättigten Bodenzone
5. Informationsquelle:
 - Historische/klassische Erkundung
 - Aus der Untersuchung von Boden/Grundwasser/Bodenluftproben

6. Untergrundverhältnisse: Geologie/Bodenschichten
7. vorhandene Schadstoffgruppen
8. Lage der Schadstoffe:
 - horizontale Verteilung
 - vertikale Verteilung.

Diese Daten konnten bisher meist aus vorhandenen Gutachten entnommen werden. Ist die Datenerhebung abgeschlossen, kann die Entscheidung getroffen werden, ob dieser Standort für eine Vor-Ort-Bodenluftmessung geeignet ist und es können die durchzuführenden Arbeiten sowie das (vorläufige) Messraster für die Vor-Ort-Erkundung festgelegt werden. Fehlen Daten bei der Aufnahme in den Fragebogen, können daraus die noch durchzuführenden Arbeiten zur Erkundung der Standortsituation abgeleitet werden.

Im Rahmen des Forschungsprojektes wurden Bodenluftmessungen auf einer großen Anzahl von Standorten durchgeführt. Mit diesen Praxisanwendungen wurde direkt nach Aufbau des ersten Prototyps begonnen. Da einige der Standorte keine messbaren Schadstoffgehalte in der Bodenluft aufwiesen, dienten diese hauptsächlich zur Weiterentwicklung der Gerätetechnik. Die aus den Feldmessungen resultierende Verbesserung der Gerätetechnik ist direkt in den Aufbau des Messsystems und in den Messablauf eingeflossen (siehe Kap. 6.1.1) und soll in diesem Kapitel nicht näher erläutert werden. Andere Standorte waren aufgrund der Schadstoffsituation sehr gut geeignet, die Funktionsweise des Messsystems, insbesondere der Sensoren, nachzuweisen. In diesem Kapitel werden die Ergebnisse an ausgewählten Feldstandorten vorgestellt, die wesentliche Erkenntnisse und Erfolge für die Anwendung des Messsystems gebracht und die Richtigkeit der Sensorsignale aufgezeigt haben. Dazu sollen die Messergebnisse an fünf charakteristischen Standorten vorgestellt und erläutert werden (Tabelle 1). Die im Rahmen der Standortauswahl und Datenrecherche zusammengestellten Daten sind für alle im Folgenden beschriebenen Standorte in den Anlagen A2 bis A6 angefügt. Zusätzlich sind in den Anlagen die Feldprotokolle, die geologischen Schnitte und die Bodenschichten mit den Schichteigenschaften sowie die Lagepläne der Erkundungs- und Vor-Ort-Messpunkte beigelegt.

Tabelle 16: ausgewählte Feldstandorte und deren Charakteristik

Nr.	Standortbezeichnung	Vorhandene Schadstoffe	Lage der Schadstoffe	Anlagen
1	Horkheimer Insel	Keine	keine	A 2.1 – A 2.4
2	Industriestandort	MKW	aufschwimmende Phase	A 3.1 – A 3.3
3	Ehemaliger Schrottplatz	LCKW, MKW	Diffuser Eintrag / Versickerung	A 4.1 – A 4.4
4	Stürmlinger Sandgrube	BTEX, CKW, PAK	Ablagerung von Haus- und Industriemüll	A 5.1 – A 5.4
5	Ehemaliges Heeresverpflegungsamt	CKW	Diffuser Eintrag / Versickerung	A 6.1 – A 6.4

10.1.2 Standort Horkheimer Insel

10.1.2.1 Zielsetzung

Ziel bei den Bodenluftmessungen auf dem nicht kontaminierten Standort Horkheimer Insel war der Test, inwieweit die Sensoren auf ein natürliches Bodengas ohne Schadstoff reagieren. Dabei sollte das Signalverhalten der Sensoren bei der Messung von natürlichem Bodengas in Bezug auf Störeinflüsse untersucht werden.

10.1.2.2 Standortbeschreibung

Dieser Standort wurde aufgrund der gut bekannten Untergrundverhältnisse, die eine gute Rammpbarkeit bis zu einer Tiefe von 5 m in der ungesättigten Bodenzone gewährleisten, für die Bodenluftmessung im unkontaminierten Gelände ausgewählt. Die erhobenen Daten über Geologie und Bodenschichten können der Anlage 2.1 entnommen werden.

10.1.2.3 Durchgeführte Arbeiten

An diesem Standort wurde eine Rammkernsondierung (RKS1) bis zu einer Tiefe von 6,8 m abgeteuft. Die dabei gewonnenen Bodenproben wurden mittels manueller und visueller Prüfmethode beurteilt und die Bodenschichten und deren Schichteigenschaften bestimmt. Die Ergebnisse können der Abbildung 71 sowie dem Geländeschnitt (A 2.3) entnommen werden.

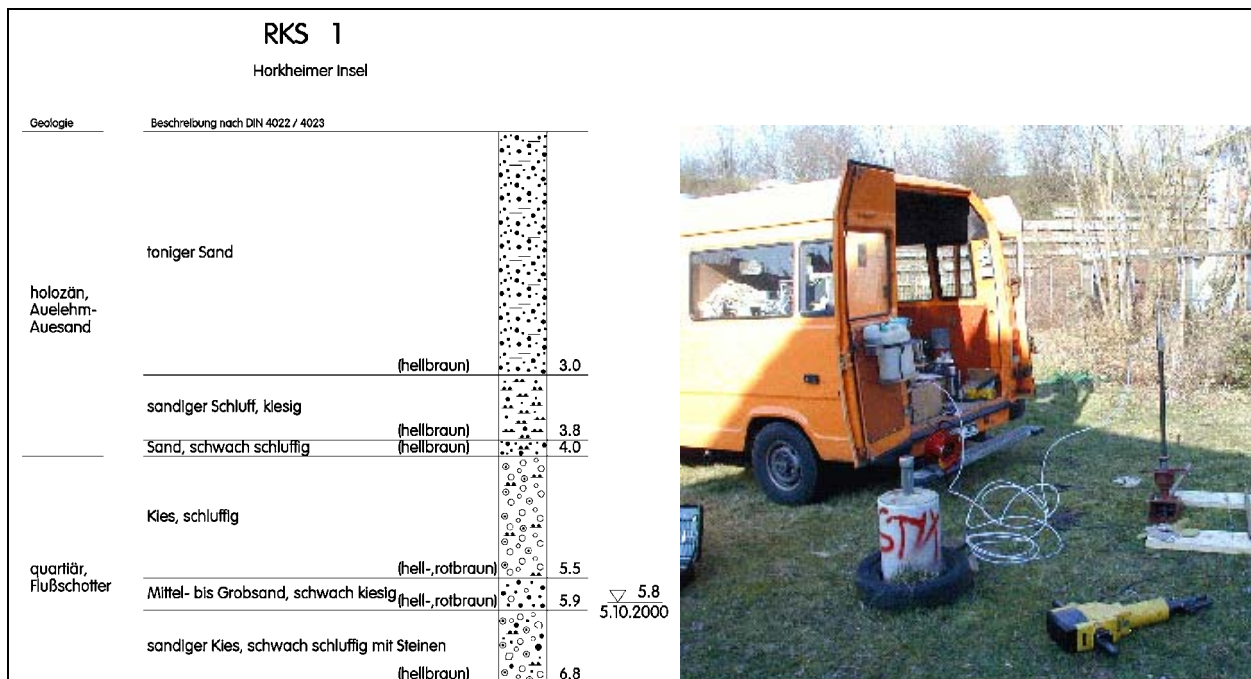


Abbildung 71: Bodenschichten und Schichteigenschaften des Standortes Horkheimer Insel, Foto von Sondierarbeiten im Feld

Für die Bodenluftmessungen wurden drei Rammsondierungen (RS1 bis RS3) mit dem Vor-Ort-Messsystem durchgeführt. Bei jeder Rammsondierung wurden jeweils drei Bodenluftmessungen in den Tiefen 1 m, 2 m und 3,5 m unter GOK durchgeführt. Der Ablauf der Messungen war analog der in Kap. 6.1.4 beschriebenen Vorgehensweise. Zusätzlich wurde die Messzelle vor jeder Bodenluftmessung 400 s mit sauberer Umgebungsluft gespült. Die durchgeführten Arbeiten können dem Feldprotokoll (A 2.2) und die Lage der drei Rammsondierungen dem Geländeplan (A 2.4) entnommen werden. Aufgrund der homogenen Untergrundverhältnisse an diesem Standort war zu erwarten, dass die verschiedenen Rammsondierungen gleiche Ergebnisse liefern müssen. Deshalb war die Festlegung des Messrasters, die Lage der Einzelmessungen, ohne Einfluss auf die Ergebnisse.

10.1.2.4 Ergebnisse

Die erkundete Schichtenfolge der anstehenden Bodenschichten ist in Anlage 2.3 dargestellt. Dabei wurden ausschließlich natürlich anstehende Bodenschichten ohne anthropogene Beeinflussung angetroffen. Dabei handelt es sich um einen ca. 5,5 m mächtigen

Auelehm mit darunter liegenden quartären Flussschottern. Hinweise auf eine Kontamination des Untergrundes gab es nicht.

Das Ansprechverhalten für die Metalloxid- und Schwingquarzsensoren ist beispielhaft anhand der Signale der RS1 in einer Messtiefe von 2 m in der Abbildung 72 dargestellt.

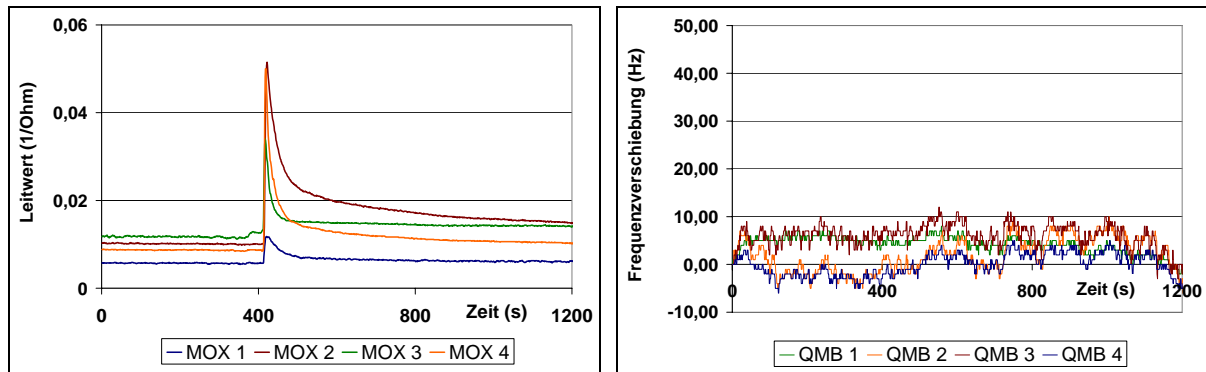


Abbildung 72: Signalverlauf der MOX (li) und der QMB (re) am nicht kontaminierten Standort Horkheimer Insel (RS1, Tiefe 2,0 m)

Die Abbildung der Signale der MOX zeigt während der Spülung mit Umgebungsluft niedrige Werte. Nach 400 s wird die Bodenluft angesaugt und es kommt zu einem Signalanstieg, der aus der Druck- und Temperaturänderung während des Durchströms der Messzelle mit der Bodenluft resultiert. Nach dem Schließen der Messzelle, während des Messzyklus, sinken die Signale sehr schnell ab und zeigen annähernd konstante Werte weit unterhalb der Bestimmungsgrenze für die kalibrierten Schadstoffe. Der Signalverlauf der QMB (Abbildung 72) zeigt keinen Zusammenhang zwischen Messablauf und der Frequenzverschiebung. Während des gesamten Messablaufes, vom Spülen der Messzelle mit Umgebungsluft, dem darauf folgenden Ansaugen der Bodenluft bis zum Ende des Messzyklus bei geschlossener Messzelle, liegt die Frequenzverschiebung bei allen QMB im Bereich von 5 Hz, was der Bereich des Grundrauschens der Sensoren ist.

10.1.2.5 Interpretation der Ergebnisse

Die Bodenluftmessungen auf dem nicht kontaminierten Gelände haben für alle verwendeten Sensoren, MOX und QMB, sehr niedrige Sensorsignale unterhalb der Bestimmungsgrenze für die kalibrierten Schadstoffe zeigt. Diese Ergebnisse zeigen, dass die natürlichen Bestandteile der Bodenluft keinen signifikanten Einfluss auf die Sensor-

signale besitzen. Das gilt für eine durchschnittliche Zusammensetzung der Komponenten im Bodengas.

10.1.3 Industriestandort

10.1.3.1 Zielsetzung

Auf diesem Standort sollte mit dem Bodenluftmesssystem untersucht werden, wie die Sensoren bei der Messung kontaminierter Bodenluft reagieren. Dabei sollte getestet werden, inwieweit es möglich ist, die räumliche Verteilung der Schadstoffe zu erfassen. Da es sich bei diesem Standort um eine Kontamination mit einer Schadstoffgruppe (MKW) handelt, sollte zusätzlich geprüft werden, inwieweit die Sensorsignale eine zuverlässige Aussage über angetroffene Schadstoffgruppen ermöglichen. Dazu wurden die mit den Sensoren gewonnenen Messsignale hinsichtlich ihrer Signalmuster ausgewertet.

10.1.3.2 Standortbeschreibung

Dieser Standort ist großflächig mit MKW kontaminiert. Hauptbestandteil sind dabei BTEX. Der Schadstoff liegt als Schadstoffphase vor, schwimmt auf dem Grundwasser auf und ist im Grundwasserwechsellbereich verschmiert. Der Untergrund besteht bis zum Grundwasserstauer aus sandigem Kies, in dem sich Rammsondierungen gut durchführen lassen. Das Grundwasser steht in 2,5 m unter GOK an. Die erhobenen Daten über Geologie, Bodenschichten und Schadstoffsituation können der Anlage 3.1 sowie dem Geländeschnitt (A 3.3) entnommen werden.

10.1.3.3 Durchgeführte Arbeiten

An diesem Standort wurde eine Rammkernsondierung (RKS1) bis zu einer Tiefe von 2,5 m abgeteuft. Die dabei gewonnenen Bodenproben wurden mittels manueller und visueller Prüfmethode beurteilt und die Bodenschichten und deren Schichteigenschaften bestimmt. Die Ergebnisse können der Abbildung 73 sowie dem Geländeschnitt (A 2.3) entnommen werden.

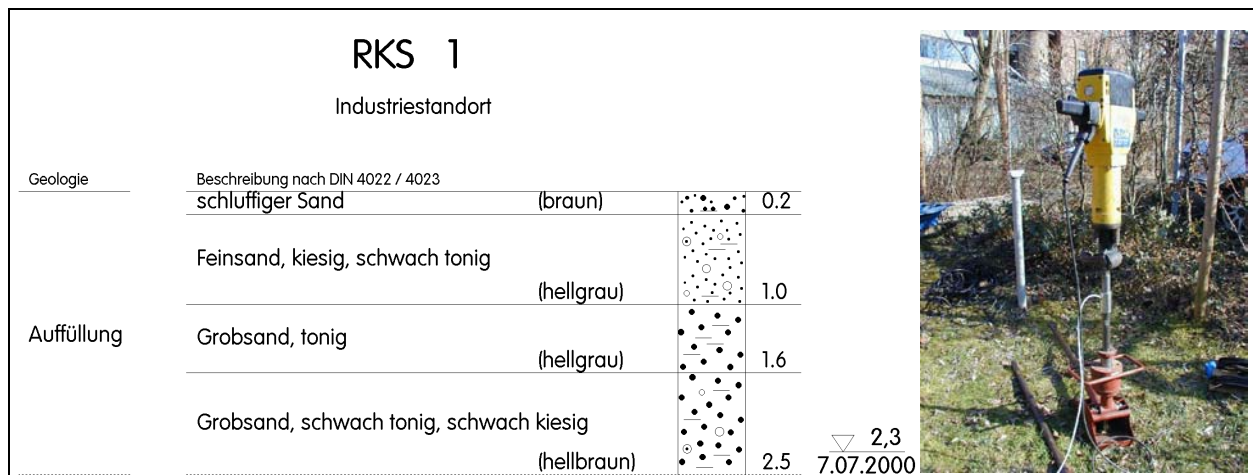


Abbildung 73: Bodenschichten und Schichteigenschaften des Industriestandortes, Foto einer Rammsondierung

Für die Bodenluftmessungen wurden sieben Rammsondierungen (RS1 bis RS7) mit dem Vor-Ort-Messsystem durchgeführt. Bei jeder Rammsondierung wurden jeweils drei Bodenluftmessungen in den Tiefen 1,0 m, 1,6 m und 2,0 m unter GOK durchgeführt. Der Ablauf der Messungen war analog der in Kap. 6.1.4 beschriebenen Vorgehensweise. Zusätzlich wurde die Messzelle vor jeder Bodenluftmessung 400 s mit sauberer Umgebungsluft gespült. Die durchgeführten Arbeiten können dem Feldprotokoll (A 3.2). Aufgrund der homogenen Eigenschaften der Bodenschichten sowie der weitestgehend homogenen Schadstoffverteilung war zu erwarten, dass die verschiedenen Rammsondierungen gleiche Ergebnisse liefern müssen. Deshalb war die Festlegung des Messrasters, die Lage der Einzelmessungen, ohne Einfluss auf die Ergebnisse.

10.1.3.4 Ergebnisse

Die erkundete Schichtenfolge der anstehenden Bodenschichten ist in Anlage 3.3 dargestellt. Dabei wurden ausschließlich anthropogene beeinflusste Bodenschichten angetroffen. Dabei handelt es sich bis zu einer Tiefe von 2,5 m um eine Auffüllung mit Sanden verschiedener Korngröße mit unterschiedlichem Schluff-, Ton bzw. Kiesanteil. Ab einer Tiefe von ca. 1 m konnten mittels organoleptischer Ansprache Mineralöle im Untergrund festgestellt werden. Die Kontamination stieg mit zunehmender Tiefe deutlich an. Im Grundwasserwechselbereich, in einer Tiefe von 2,0 bis 3,0 m lagen zum Teil Schadstoffe in Phase vor.

Das Ansprechverhalten der MOX und QMB ist beispielhaft anhand der Signale der RS1 in einer Messtiefe von 2 m in Abbildung 74 dargestellt.

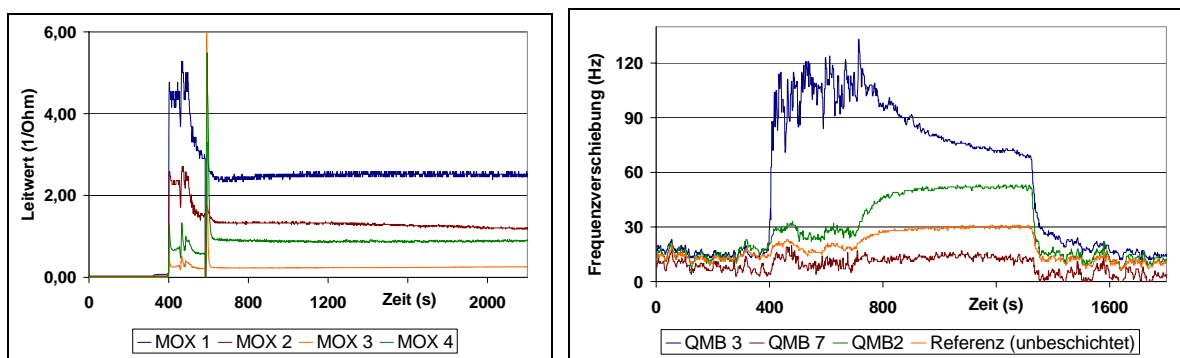


Abbildung 74: Ansprechverhalten der MOX (li) und der QMB (re) auf stark kontaminierte Bodenluft eines MKW-Schadens am Industriestandort (RS1, Tiefe 1,6 m)

Die Abbildung der Signale der MOX zeigt während der Spülung mit Umgebungsluft niedrige Signale. Nach 400 s wird die Bodenluft angesaugt und es kommt zu einem deutlichen Signalanstieg, der aus der Druck- und Temperaturänderung während des Durchströmens der Messzelle mit der Bodenluft resultiert. Nach dem Schließen der Messzelle, während des Messzyklus, sinken die Signale etwas ab bis sie einen konstanten Wert, das Messsignal an diesem Messpunkt, erreichen. Die Einstellung des konstanten Messsignals ist bei allen Sensoren nach wenigen Minuten abgeschlossen. Der Signalverlauf der QMB (Abbildung 74) ist ähnlichen dem Signalverlauf der MOX. Während der Spülung der Sensoren mit Umgebungsluft werden niedrige Signale gemessen (Referenzsignal). Wird nach 400 s Bodenluft angesaugt, kommt es bei allen Sensoren zu einem deutlichen Signalanstieg. Nach dem Schließen der Messzelle, nach ca. 750 s, wird das Messgut mit den Sensoren vermessen und es stellt sich entsprechend der ablaufenden Adsorptionsvorgänge nach wenigen Minuten ein konstantes Signal ein. Die Einstellzeit des konstanten Messsignals dauert bei den QMB länger als bei den MOX und bestätigt damit die bei den Laborversuchen gewonnenen Erkenntnisse (siehe Kap. 5). Der Betrag der Frequenzverschiebung ist für die verschiedenen Sensoren sehr unterschiedlich und liegt zwischen 20 und 55 Hz, während der unbeschichtete Referenzquarz im Bereich des Grundrauschens von 5 Hz misst.

Um aus den Sensorsignalen die gemessenen Schadstoffgruppen zu identifizieren, werden die Signalmuster der MOX herangezogen, welche in Abbildung 75 anhand der Rammsondierung RS1 mit den Bodenluftmessungen in den Tiefen 0,8 m und 1,6 m dargestellt sind. Anhand der in Abbildung 75 beispielhaft abgebildeten Signalmuster kann

an diesem Standort eindeutig das Vorherrschen der BTEX identifiziert werden (vgl. Kap. 5).

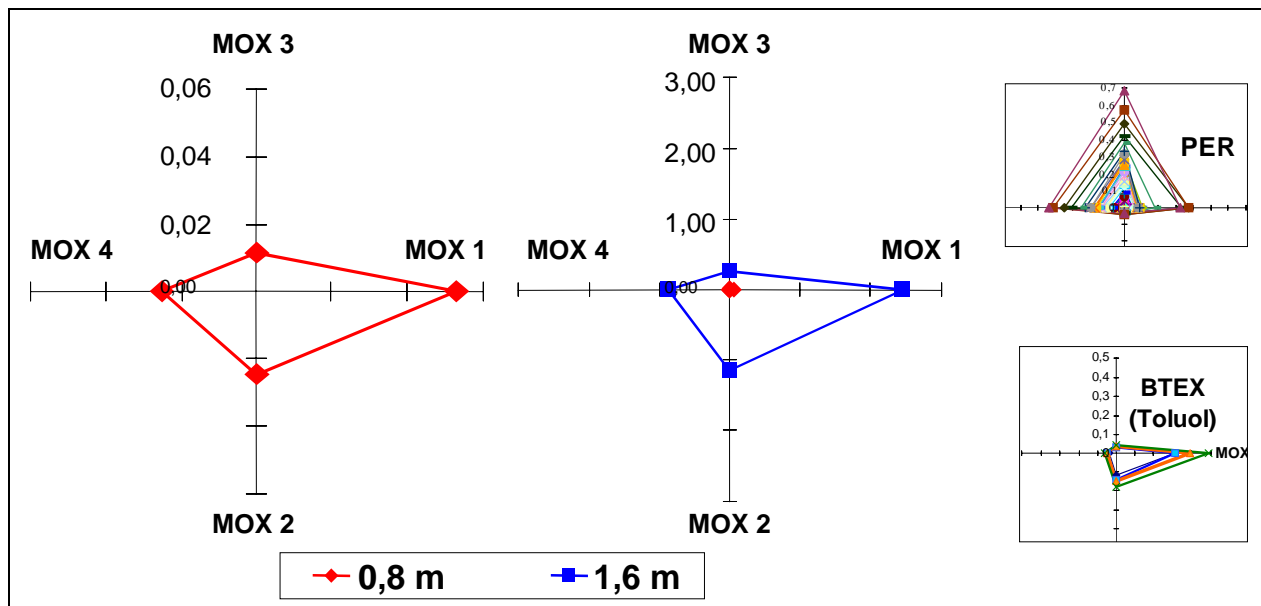


Abbildung 75: Schadstoffmuster anhand der Leitwerte (S) ermittelt für die MOX bei RS 1 in unterschiedlicher Tiefe (0,8 m, 1,6 m)

Die Signalmuster der unterschiedlichen Tiefenmessungen sind in Abbildung 75 (li) gleich skaliert dargestellt. Diese Darstellung zeigt ein deutliches Ansteigen des Betrages der Signale mit steigender Tiefe. Werden die Signale anhand der Kalibrierkurve hinsichtlich des gemessenen Konzentrationsbereiches ausgewertet, ergibt sich eine gemessene Schadstoffkonzentration von ca. 5000-6000 $\mu\text{g/l}$ Benzol-Äquivalenten bei der Tiefe von 0,8m und eine gemessene Schadstoffkonzentration von >30000 $\mu\text{g/l}$ Benzol-Äquivalenten in der Tiefe von 1,6 m.

10.1.3.5 Interpretation der Ergebnisse

Die Messergebnisse auf diesem Industriestandort zeigen, dass die verwendeten Sensoren deutlich auf die vorhandenen Schadstoffe ansprechen. Innerhalb einer Messdauer von wenigen Minuten stellen sich konstante Messsignale ein. Wertet man die Signale der MOX hinsichtlich der Signalmuster aus, kann gezeigt werden, dass für den MKW-kontaminierten Standort die vorhandene Schadstoffgruppe zuverlässig erkannt wird. Bestimmt man aus den Messsignalen anhand der Kalibrierkurve den gemessenen Konzentrationsbereich, zeigt sich ein deutlicher Anstieg der Schadstoffkonzentration mit

zunehmender Tiefe. Aus der orientierenden Erkundung ist die Schadstoffverteilung am Standort wie folgt bekannt: auf dem Grundwasser befindet sich aufschwimmende Schadstoffphase, die im Grundwasserwechselbereich, in einer Tiefe von 2-3 m, verschmiert ist (A 3.1). Vergleicht man die Ergebnisse orientierenden Erkundung mit den Ergebnissen der Vor-Ort-Erkundung kann gezeigt werden, dass mit beiden Methoden die am Standort aufschwimmende Schadstoffphase zuverlässig lokalisiert werden kann.

10.1.4 Standort eines ehemaligen Schrottplatzes

10.1.4.1 Zielsetzung

Auf dem Standort des ehemaligen Schrottplatzes soll mit dem Bodenluftmesssystem die heterogene Schadstoffverteilung und ihre räumliche Ausbreitung erfasst werden. Neben der Bestimmung der heterogenen Verteilung der Schadstoffe entlang eines Geländeschnittes (siehe Abbildung 76), soll aufgezeigt werden, dass die während einer Rammsondierung in unterschiedlicher Tiefe durchgeführten Bodenluftmessungen voneinander unabhängige Einzelmessungen sind und nicht durch Verschleppung der Schadstoffe oder andere Effekte überlagert werden. Dabei soll nachgewiesen werden, dass die Lage von hoch und niedrig bzw. nicht kontaminierten Bereichen zuverlässig bestimmt werden kann und dass mit dem vorliegenden Vor-Ort-Messsystem Tiefenprofile aufgenommen werden können.

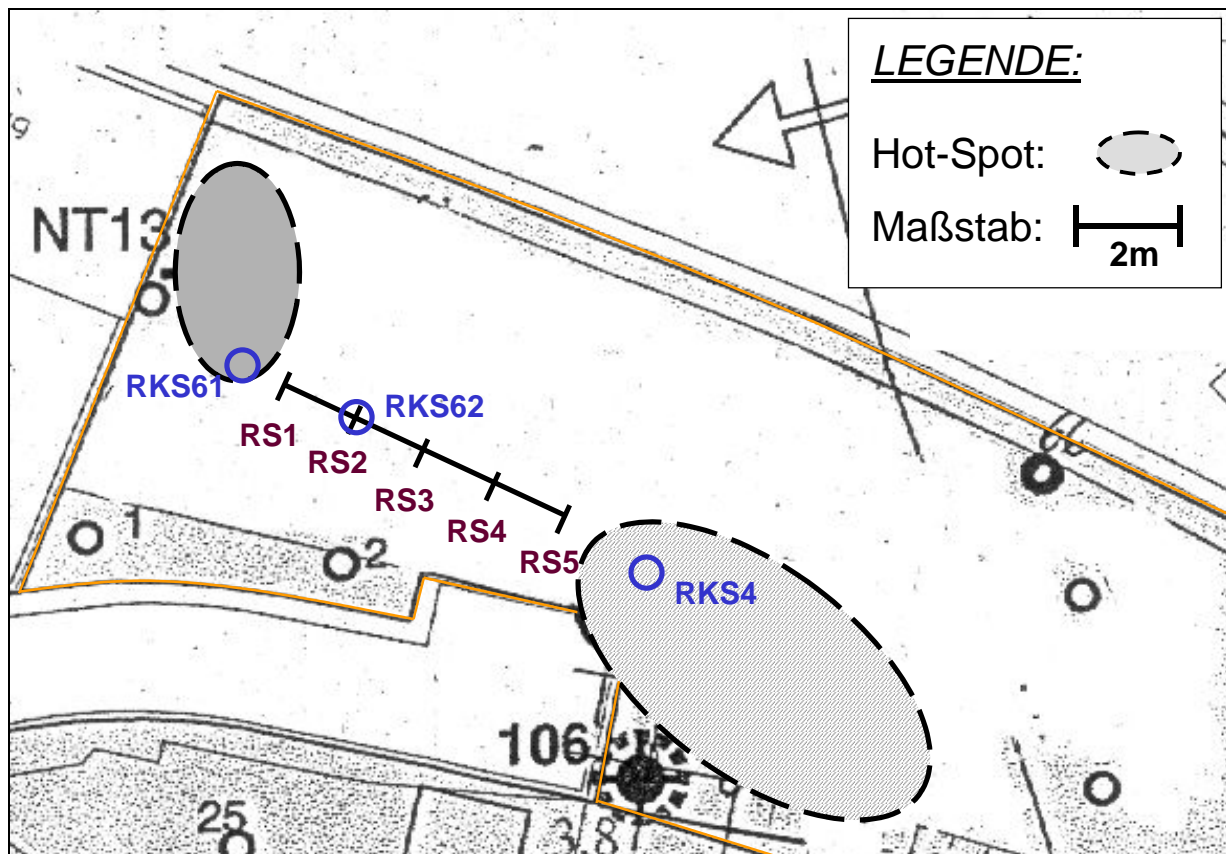


Abbildung 76: Lageplan des Standortes ehemaliger Schrottplatz

10.1.4.2 Standortbeschreibung

Dieser Standort ist bezüglich der Schadstoffverteilung sehr heterogen kontaminiert, der Eintragsort und die vorhandenen Stoffgruppen sind weitestgehend unbekannt. Die Historie des Standortes lässt einen diffusen Schadstoffeintrag durch abgelagerte Gegenstände durch die Geländeoberfläche in den Untergrund mit unterschiedlichen Kontaminanten vermuten. Durch die parallel zu den Vor-Ort-Messungen durchgeführte klassische Erkundung lagen in wenigen, meist räumlich weit voneinander entfernten Bereichen des Geländes Informationen über Lage und Art der Schadstoffe vor. Dabei zeigte sich, dass chlorierte Kohlenwasserstoffe, PAK und Mineralölkohlenwasserstoffe im Untergrund zu finden waren. Auf dem Gelände wurden bei der orientierenden Erkundung zwei Hot-Spots erkundet, d.h. Bereiche bei denen eine besonders starke Kontamination mit Schadstoffphase nachgewiesen wurde (Abbildung 76). Die Schadstoffphase lag zum Teil residual in der ungesättigten Bodenzone und zum Teil auf dem Grundwasser aufschwimmend vor. Das Grundwasser befindet sich ca. 5 m unter GOK.

Die erhobenen Daten über Geologie, Bodenschichten und Schadstoffsituation können der Anlage 4.1 sowie den Geländeschnitten (A 4.3) entnommen werden.

10.1.4.3 Durchgeführte Arbeiten

An diesem Standort wurden sieben Rammsondierungen (RS1 bis RS5) mit dem Vor-Ort-Messsystem durchgeführt. Bei den Rammsondierungen wurden jeweils Bodenluftmessungen in den Tiefen 1,0 m, 2,0 m, 3,0 m und 4,0 m unter GOK durchgeführt. Der Messablauf war analog der in Kap. 6.1.4 beschriebenen Vorgehensweise. Die Lage der Rammsondierungen kann dem Geländeplan (Abbildung 76 und A 4.4) entnommen werden. Dabei wurde das Messraster anhand folgender Informationen festgelegt (Abbildung 77): Gemäß der Erkenntnisse aus der orientierenden Erkundung befinden sich auf dem Standort zwei stark kontaminierte Bereiche mit Schadstoffen in Phase in der ungesättigten Bodenzone. Da die Sensoren ein gutes Ansprechen auf hohe Schadstoffkonzentrationen, z.B. auf dem Industriestandort, gezeigt hatten (siehe Kap. 10.1.3), wurden die Bodenluftmessungen entlang eines Geländeschnittes zwischen die Hot-Spots gelegt, um von Messpunkten mit hohen Schadstoffgehalten an der Grundwassermessstelle NT13 über weniger kontaminierte Bereiche hin zu Messpunkten mit hohen Schadstoffgehalten an der Grundwassermessstelle 106 zu messen. Entlang dieses Geländeschnittes, in einer Entfernung von 6m wurden 5 Rammsondierungen abgeteuft. Die durchgeführten Arbeiten sind dem Feldprotokoll zu entnehmen (A 4.2).

10.1.4.4 Ergebnisse

Die Sensorsignale der durchgeführten Bodenluftmessungen sind für die Sensoren MOX 1-4 und QMB 1-2 in ihrer räumlichen Verteilung über den Geländeschnitt in Abbildung 78 dargestellt. Die Signalverteilung der Sensoren QMB 3 und 4 kann aufgrund eines Defekts der Sensoren nicht zur Auswertung herangezogen werden. Abbildung 78 zeigt für alle Sensoren eine heterogene Verteilung der Signalhöhe über den Geländeschnitt. Die Signalverteilung über die Tiefe bei durchgeführten Rammsondierungen RS1 bis RS5 ist für alle Sensoren ähnlich und es gilt folgender Zusammenhang:

- In einer Tiefe von 1,0 m werden niedrige Signale gemessen.
- In einer Tiefe von 2,0 m - 3,0 m werden die höchsten Signale gemessen.

- In einer Tiefe von > 4,0 m nehmen die Signale gegenüber der darüber liegenden Messwerte ab.

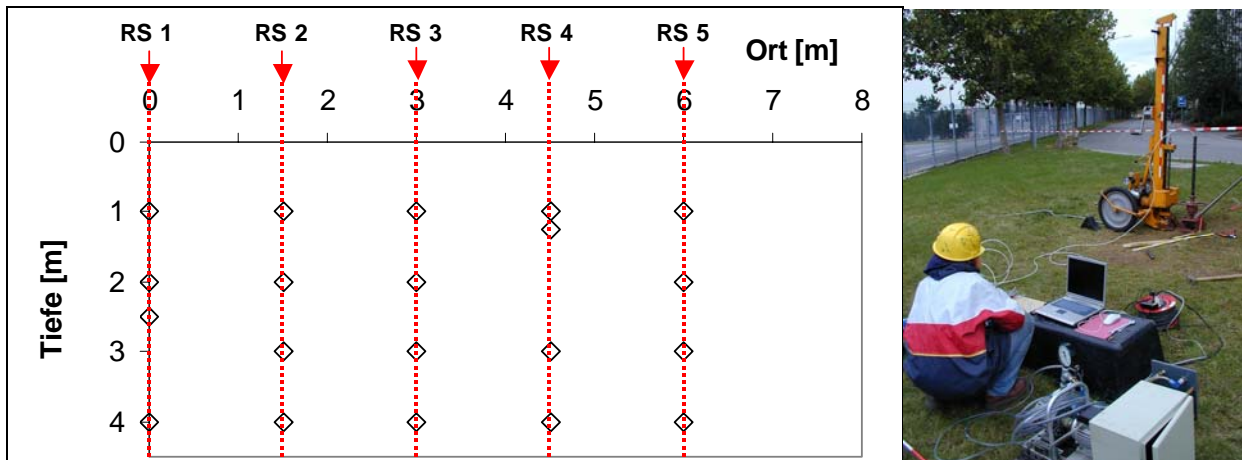


Abbildung 77: vermessener Geländeschnitt auf dem Standort des ehemaligen Schrottplatzes (Messraster) und Foto von Feldarbeiten (anderer Standort)

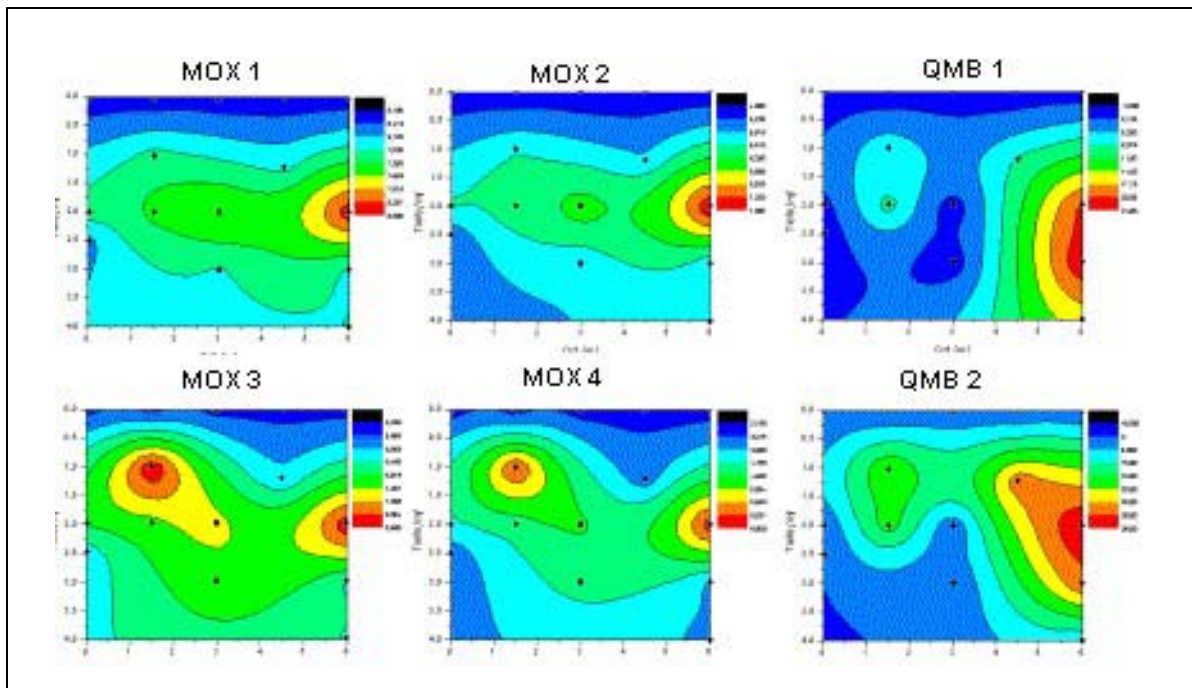


Abbildung 78: Verteilung der Sensorsignale innerhalb des vermessenen Geländeschnittes für 6 verschiedene Sensoren

Wird die Signalverteilung der Rammsondierungen RS1 bis RS5 für jede Tiefenebene entlang der Messachse betrachtet, zeigt sich für alle Sensoren folgender Zusammenhang:

- Im Bereich von RS1 weisen alle Sensoren niedrige Schadstoffsignale auf.

Anwendung der Prototypen im Feldmaßstab

- Im Bereich von RS2 werden von einem Teil der Sensoren, MOX 3-4 und QMB 2, erhöhte Signale gemessen während die Sensoren MOX 1-2 und QMB 1 niedrige Sensorsignale zeigen.
- Im Bereich von RS3 und RS4 weisen alle Sensoren niedrige Schadstoffsignale auf.
- Im Bereich von RS5 werden mit allen Sensoren hohe Messsignale aufgenommen.

Die Bestimmung der gemessenen Schadstoffgruppen anhand der Signalmuster der MOX kann aufgrund der bei der orientierenden Erkundung nachgewiesenen Mischkontamination mit starker kleinräumiger Varianz nicht eindeutig durchgeführt werden. Es wird vermutet, dass bei RS2 CKW gemessen worden sind, da nur die Sensoren MOX 3-4 erhöhte Signale liefern. Die gemessenen hohen Signale bei RS 5 weisen auf eine andere Stoffgruppe bzw. Zusammensetzung der Schadstoffe hin, da an diesen Messpunkten alle Sensoren verstärkt ansprechen.

10.1.4.5 Interpretation der Ergebnisse

Auf dem Standort des ehemaligen Schrottplatzes wurden mit dem Bodenluftmesssystem die heterogene Schadstoffverteilung und ihre räumliche Ausbreitung in der ungesättigten Bodenzone gemessen. Dabei spiegeln die Sensorsignale an allen Sondierpunkten ein ähnliches Tiefenprofil wieder. In der oberen Bodenzone werden geringe Schadstoffgehalte gemessen, was durch den Austausch des Bodengases mit der Atmosphäre bedingt ist. In einer Tiefe von 2,0-3,0 m liegen die höchsten Schadstoffgehalte vor und mit steigender Tiefe (>2,0-3,0 m) nehmen die gemessenen Sensorsignale wieder ab. Diese gemessenen Tiefenprofile zeigen, dass die während einer Rammsondierung in unterschiedlicher Tiefe durchgeführten Bodenluftmessungen voneinander unabhängige Einzelmessungen sind, d.h. sich nicht gegenseitig beeinflussen, da nach Messpunkten mit hohen Sensorsignalen bei der Sondierung in größere Tiefe niedrigere Signale gemessen werden. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass bei dem angewendeten Messaufbau und dem gewählten Messablauf Schadstoffverschleppung in größere Tiefe eine untergeordnete Rolle spielt.

Innerhalb des gewählten Geländeschnittes können zwei höher kontaminierte Bereiche lokalisiert werden. Diese beiden Bereiche um RS2 und RS5, in denen höhere Signale und damit erhöhte Schadstoffgehalte gemessen worden sind, resultieren aus einer unterschiedlichen Stoffzusammensetzung, da jeweils unterschiedliche Sensoren bei diesen

Messpunkten ansprechen, was durch unterschiedliche Signalmuster widergespiegelt wird. Eine Zuordnung der Signalmuster hinsichtlich vorhandener Schadstoffgruppen kann an diesem Standort aufgrund der vorhandenen heterogenen Mischkontamination nicht durchgeführt werden. Mit den an diesem Standort durchgeführten Bodenluftmessungen wurde nachgewiesen, dass die Lage von hoch und niedrig bzw. nicht kontaminierten Bereichen zuverlässig bestimmt werden kann und dass mit dem vorliegenden Vor-Ort-Messsystem repräsentative Tiefenprofile aufgenommen werden können. Das Messraster und damit die örtliche Auflösung der Informationen ist bei der Nutzung dieses Vor-Ort-Messsystems in vertikaler und horizontaler Richtung wesentlich dichter möglich als bei der Nutzung von klassischen Methoden.

10.1.5 Standort Stürmlinger Sandgrube

10.1.5.1 Zielsetzung

Auf dem Standort Stürmlinger Sandgrube soll mittels Bodenluftmessungen die Lage und Ausdehnung des Schadenszentrums lokalisiert, d.h. der Auffüllungsbereich der ehemaligen Sandgrube vom nicht kontaminierten Gelände abgegrenzt werden. Zusätzlich soll bei jeder Rammsondierung die dominante Schadstoffgruppe erfasst und dadurch die horizontale Verteilung aufgeschlüsselt nach Schadstoffgruppen ermittelt werden.

10.1.5.2 Standortbeschreibung

Der Standort Stürmlinger Sandgrube zeichnet sich dadurch aus, dass der ausgekofferte Bereich der Sandgrube mit Industrieabfällen und Hausmüll aufgefüllt worden ist. Dieser Standort wurde in der Vergangenheit von verschiedenen Ingenieurbüros erkundet. Im Rahmen der verschiedenen Erkundungsmaßnahmen wurde nachgewiesen, dass es sich auf diesem Standort um eine Mischkontamination mit verschiedenen Stoffgruppen handelt. Hauptbestandteile der vorhandenen leichtflüchtigen Schadstoffe sind vor allem BTEX sowie zu einem geringeren Teil CKW's. Die Lage und Ausdehnung des Eintragsortes, die ehemalige Kiesgrube, ist weitestgehend bekannt, jedoch nicht exakt mittels Bodenluftmessungen abgegrenzt worden. Die erhobenen Daten über Geologie,

Anwendung der Prototypen im Feldmaßstab

Bodenschichten und Schadstoffsituation können der Anlage 5.1 sowie den Geländeschnitten (A 5.3) entnommen werden.

10.1.5.3 Durchgeführte Arbeiten

An diesem Standort wurden vierzehn Rammsondierungen (RS1 bis RS15) mit dem Vor-Ort-Messsystem durchgeführt. Bei den Rammsondierungen wurden jeweils Bodenluftmessungen in den Tiefen 2,0m, 4,0m und 6,0m unter GOK durchgeführt. Der Messablauf war analog der in Kap. 6.1.4 beschriebenen Vorgehensweise.

Die Feldarbeiten wurden in zwei Messkampagnen durchgeführt. Dabei diente die erste Messkampagne als Voruntersuchung mit dem Ziel, die Rammfähigkeit des Untergrundes, insbesondere der Auffüllung, zu untersuchen, die Bestimmung der vorhandenen Schadstoffgruppen anhand der Mustererkennung bei Mischkontaminationen zu testen und den zu erwartenden Konzentrationsbereich der Schadstoffe zu ermitteln. Dazu wurde eine Rammsondierung, RS 1.1 (Abbildung 79), die in 1m Entfernung von der Grundwassermessstelle E1/3 niedergebracht worden ist, bis zu einer Tiefe von 6,0m abgeteuft. Die gemessenen Schadstoffmuster sollten mit einer Grundwasserprobe aus E1/4 in Bezug auf die vorhandenen Schadstoffgruppen verglichen werden.

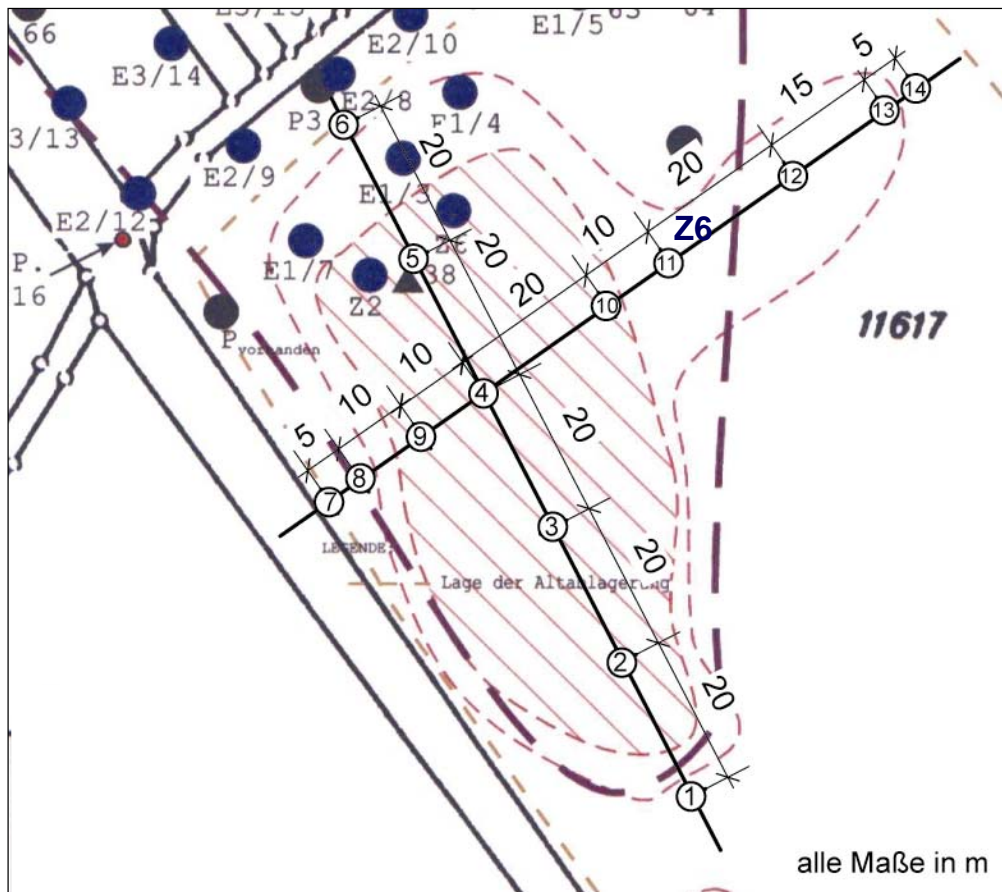


Abbildung 79: Lageplan des Standortes Stürmlinger Sandgrube

Die zweite Messkampagne wurde mit dem Ziel durchgeführt, Lage und Ausdehnung des Schadenszentrums abzugrenzen und die horizontale Verteilung der Schadstoffgruppen zu ermitteln. Dabei wurde das Messraster wie folgt festgelegt: Die Vor-Ort-Messungen wurden entlang zweier Achsen über den gesamten kontaminierten Bereich positioniert, entlang derer die Ausbreitung der Auffüllung erkundet werden sollte. Die Rammsondierungen wurden entlang zweier Messachsen festgelegt, wobei RS1 bis RS6 auf der Messachse A und RS7 bis RS14 auf Messachse B liegen (Abbildung 79, Geländeplan A 5.4). Die Messpunkte wurden so festgelegt, dass anhand der vermuteten Ausbreitung der Auffüllung die Rammsondierungen im nicht kontaminierten Bereich beginnen, mit geringem Abstand im Randbereich der Auffüllung liegen und in größerem Abstand innerhalb der Auffüllung positioniert sind. Anhand der bei den Messungen ermittelten Schadstoffmuster soll die vorherrschende Hauptkomponente der Schadstoffe bei jeder Rammsondierung erfasst und damit die räumliche Verteilung der Schadstoffgruppen ermittelt werden. Die durchgeführten Arbeiten sind dem Feldprotokoll zu entnehmen (vgl. A 5.2).

10.1.5.4 Ergebnisse

Messkampagne 1

Die Vor-Ort-Bodenluftmessungen am Messpunkt RS1.1 konnten trotz der Auffüllung mit Hausmüll und Bauschutt ohne Probleme durchgeführt werden und zeigten eine gute Rammfähigkeit des Untergrundes. Die Messung konnte bis zu der gewünschten Endtiefe von 6,0 m durchgeführt werden. Die Schadstoffmuster sind für die drei Messpunkte in den Tiefen 2,0 m, 4,0 m und 6,0 m in Abbildung 80 dargestellt. Das Muster zeigt ein bevorzugtes Ansprechen der Sensoren MOX1 und MOX2, welche Indikatoren für vorhandene BTEX sind. Zusätzlich zeigt der Sensor MOX3 ein etwas erhöhtes Signal, was anzeigt, dass in geringem Maß in der Bodenluft auch CKW vorhanden sein müssen. Dieses Ergebnis korreliert sehr gut mit der Laboranalyse der Grundwasserprobe, die 94-95% BTEX und 4-6%CKW enthält (Abbildung 80).

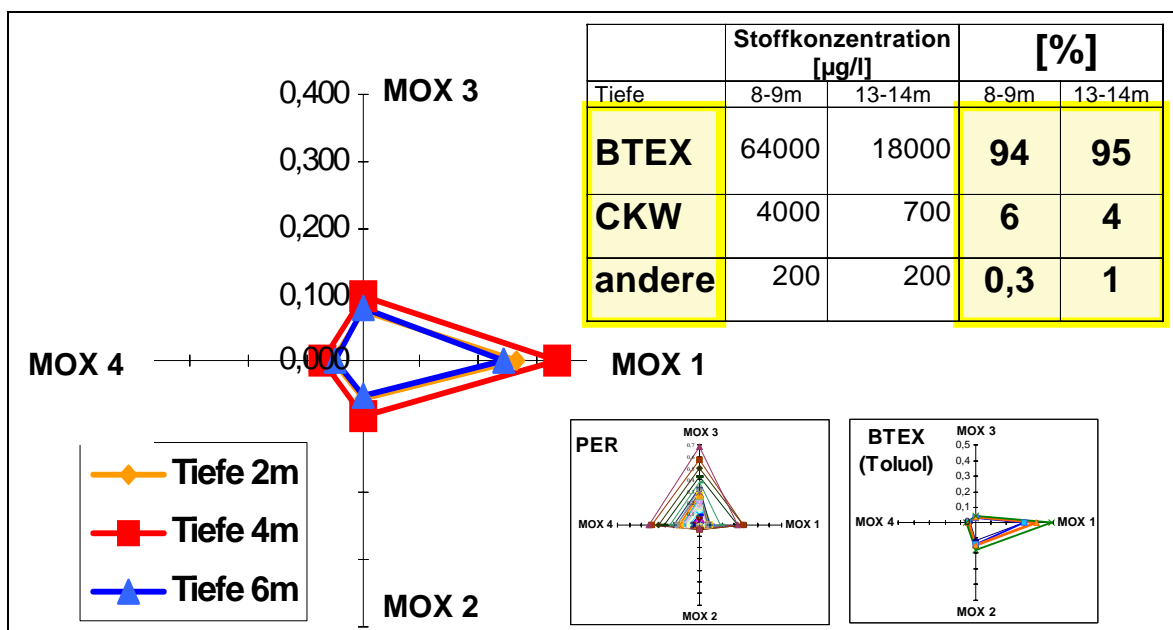


Abbildung 80: Schadstoffmuster der MOX bei RS1.1, Schadstoffspektrum und -konzentration einer Grundwasserprobe der Grundwassermessstelle E 1/4

Messkampagne 2

Zur Datenauswertung der 14 Rammsondierungen der zweiten Messkampagne auf dem Standort der Stürmlinger Sandgrube wurden auf der Grundlage der ersten Messkampagne und anhand der Erkenntnis über das Vorherrschen der Stoffgruppe der BTEX durchgeführt. Zur Datenauswertung wurden die Signale des Sensors MOX1 he-

rangezogen und die Entwicklung der Sensorsignale entlang der beiden Messachsen in Abbildung 81 dargestellt.

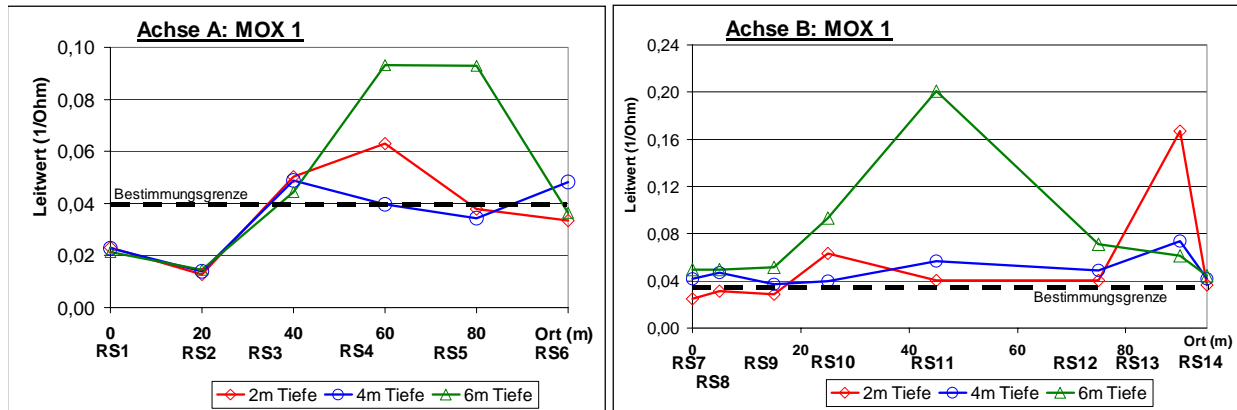


Abbildung 81: Messsignale des Sensors MOX1 für alle Messpunkte der RS1 bis RS 14 entlang der zwei Messachsen auf dem Standort Stürmlinger Sandgrube (Darstellung der Sensorsignale in Leitwerten über der Geländeachse)

Die Messergebnisse zeigen, dass bei allen Messpunkten das Sensorsystem anspricht und Messwerte oberhalb der Bestimmungsgrenze gemessen werden. Die Messergebnisse in den Tiefen 1,0 m und 2,0 m unter GOK sind von der Signalhöhe ähnlich. In der dritten Messebene 6,0 m unter GOK werden vor allem im Zentrum der Altablagerung deutlich höhere Signale als in den vorangegangenen Messungen in 1,0 m und 2,0 m unter GOK gemessen. Die in der dritten Messebene gemessenen Signalhöhen wurden hinsichtlich des gemessenen Konzentrationsbereiches anhand einer 4-stufigen Bewertungsskala bewertet und in den Geländeplan eingezeichnet (Abbildung 82). Diese Signalverteilung zeigt die mit dem Bodenluftmessungen ermittelte Schadstoffverteilung auf dem Standort. Wie der Abbildung 82 entnommen werden kann, sind die Schadstoffgehalte im Randbereich der Altablagerung nicht signifikant bis gering einzustufen. Je weiter die Messpunkte in der Mitte des Messfeldes liegen desto höher sind die gemessenen Stoffkonzentrationen.

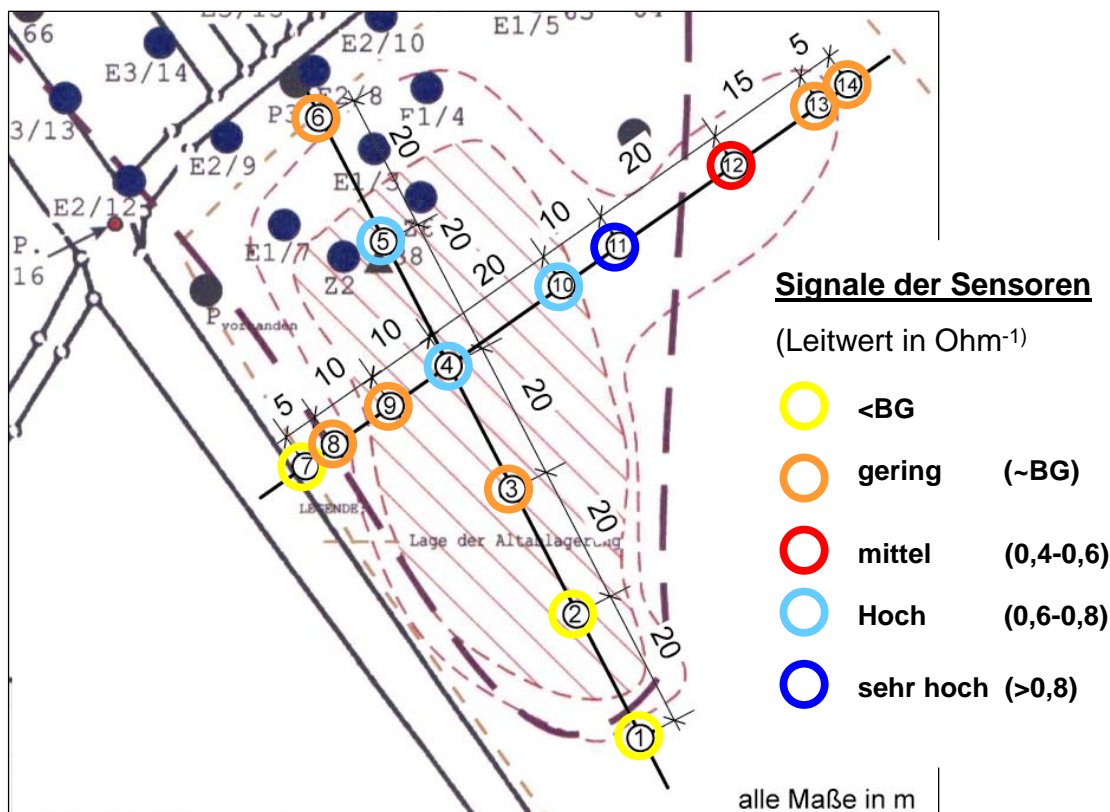


Abbildung 82: horizontale Schadstoffverteilung auf dem Standort Stürmlinger Sandgrube anhand RS1 bis RS14 in 6,0 m Tiefe

10.1.5.5 Interpretation der Ergebnisse

Die Messkampagne 1 hat gezeigt, dass am Standort der Stürmlinger Sandgrube durch seine gute Rammpbarkeit die vorhandenen Schadstoffe und deren Konzentrationen mit dem Vor-Ort-Bodenluftmesssystem gut gemessen werden konnte. Die Messergebnisse zeigen, dass die durch Musterauswertung ermittelten Stoffgruppen mit denen bei der orientierenden Erkundung gemessenen Stoffgruppen gut übereinstimmen und zuverlässig zugeordnet werden können.

Mit der Messkampagne 2 wurde das Schadenszentrum der ehemaligen Auffüllung in seiner flächenhaften Ausdehnung erkundet und abgegrenzt. Wie in Abbildung 82 zu sehen ist, wird die bei vorangegangenen orientierenden Erkundungen ermittelte Lage und das Zentrum der Altablagerung bestätigt. Mit den Vor-Ort-Messungen konnte gezeigt werden, dass das Vor-Ort-Bodenluftmesssystem eine gute Möglichkeit bietet, eine lokal aufgelöste Eingrenzung der Schadstoffverteilung schnell und zuverlässig durchzuführen.

10.1.6 Standort des ehemaligen Heeresverpflegungsamtes

10.1.6.1 Zielsetzung

Auf dem Standort des ehemaligen Heeresverpflegungsamtes soll mittels Vor-Ort-Bodenluftmessungen die heterogene Schadstoffverteilung und ihre räumliche Ausbreitung ermittelt werden. Diese im Rahmen der orientierenden Erkundung durchgeführten Arbeiten wurden zusammen mit einem Ingenieurbüro ausgeführt. Ziel dabei war neben der Erkundung der Schadstoffverteilung der Vergleich zwischen der Erkundung mittels konventionellen Erkundungsmethoden und mittels Vor-Ort-Messtechniken. Die durchgeführten Arbeiten beider Vorgehensweisen sollen hinsichtlich des Arbeitsumfangs, der gewonnenen Ergebnisse und der Kosten verglichen werden. Anhand der Ergebnisse sollen die Vorzüge, Möglichkeiten und Grenzen der Vor-Ort-Messtechniken aufgezeigt werden. Während nachfolgend die durchgeführten Arbeiten und die Ergebnisse der beiden Vorgehensweisen in Bezug auf die Bewertung der Schadstoffsituation auf diesem Standort beschrieben werden, wird die Abschätzung des Arbeitsaufwands und der Kostenvergleich der beiden Methoden für die Erkundung in Kapitel 11 dargestellt.

10.1.6.2 Standortbeschreibung

Der Standort des ehemaligen Heeresverpflegungsamtes ist mit Lösemitteln kontaminiert. Dabei handelt es sich überwiegend um Perchloroethylen (PER), welches auf dem Gelände versickert worden ist und sich gemäß des Eintragspfades in der ungesättigten Bodenzone, vor allem in der Schluffschicht, welche durch eine Auffüllung überlagert und durch darunter liegende Flußschotter umgeben wird. Das Grundwasser befindet sich in einer Tiefe von 4,5 m unter Geländeoberkante. Die erhobenen Daten über Geologie, Bodenschichten und Schadstoffsituation können der Anlage 6.1 sowie den Geländeschnitten (A 6.3) entnommen werden.

10.1.6.3 Durchgeführte Arbeiten

Konventionelle Erkundung

Anwendung der Prototypen im Feldmaßstab

Zur Erkundung des Standortes wurden von dem Ingenieurbüro an den Messpunkten KS1 bis KS8 und KS10 und KS11 Bodenproben durch Rammkernsondierungen gewonnen sowie Bodenluftmessungen durchgeführt (Abbildung 83). Die Rammkernsondierungen wurden bis zu einer Tiefe von 3,5 m abgeteuft und jeweils drei Mischproben für die Tiefenhorizonte 0,5-1,0 m, 1,0-2,0 m und 2,0-3,0 m entnommen und im Labor auf deren Schadstoffgehalt analysiert. Die Bodenluftmessungen wurden an den gleichen Messpunkten nach der Hausmethode der Berghof-PBU, angelehnt an die Variante 3 der VDI 3865, integrierend über einen Tiefenbereich von ca. 2,0 m, ausgeführt. Bei jeder Messung wurde eine Luftmenge von 10 l über ein Absorberröhrchen gesaugt, welche später im Labor auf die Schadstoffgehalte analysiert worden sind. Die Lage der Messpunkte sowie die Laborergebnisse der Bodenluft- und Bodenproben kann aus der Datenerhebung entnommen werden (A 6.1).

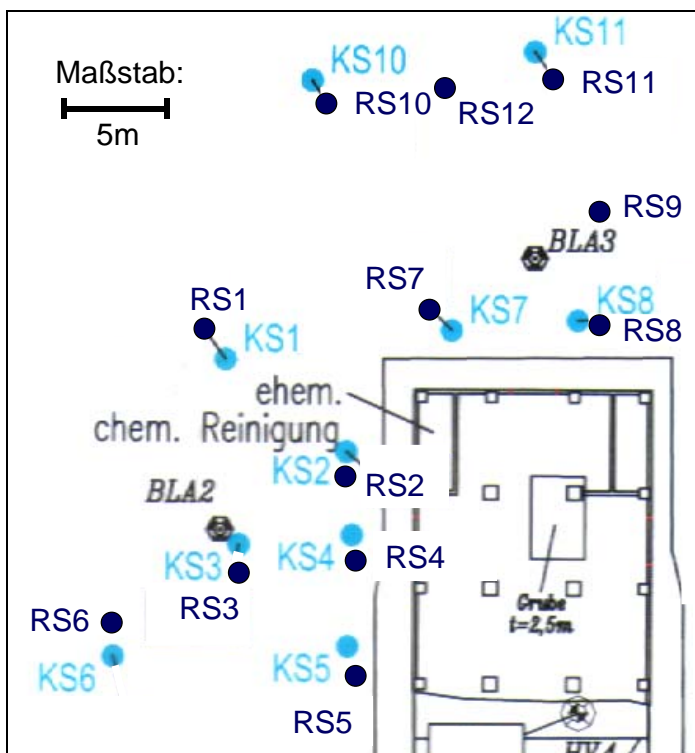


Abbildung 83: Lageplan des Standortes ehemalige Heeresverpflegung

Erkundung mit dem Vor-Ort-Bodenluftmesssystem

An diesem Standort wurden zwölf Rammsondierungen (RS1 bis RS12) mit dem Vor-Ort-Messsystem durchgeführt. Bei den Rammsondierungen RS1 bis RS5, am ersten Messtag, wurden jeweils Bodenluftmessungen in den Tiefen 1,0 m, 2,0 m, 3,0 m und 4,0 m unter GOK durchgeführt. Bei den Rammsondierungen RS8 bis RS12 wurden auf-

grund der Informationen des ersten Messtages Bodenluftmessungen in den Tiefen 1,0 m, 2,0 m und 3,0 m unter GOK durchgeführt. Der Messablauf war analog der in Kap. 6.1.4 beschriebenen Vorgehensweise. Die durchgeführten Arbeiten sind im Feldprotokoll (A 6.2) zusammengestellt.

Die Lage der Messpunkte wurde an das zur gleichen Zeit erkundete Messraster des Ingenieurbüros, KS1 bis KS11, angelehnt, um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten (Abbildung 83). Die Lage der Rammsondierungen kann dem Geländeplan (A 6.4) entnommen werden.

10.1.6.4 Ergebnisse der konventionellen Erkundung

Die Ergebnisse der konventionellen Erkundung zeigen bei allen Boden- und Bodenluftanalysen das Vorhandensein von CKW, insbesondere PER. Die Ergebnisse der Analysen zeigen für die heterogene flächenhafte Ausbreitung der Schadstoffe im Gelände. Anhand der tiefenorientiert entnommenen Bodenproben kann die Vertikale Schadstoffverteilung abgeschätzt werden. Diese Verteilung zeigt, dass in der Auffüllung bis ca. 1 m unter GOK keine nennenswerten Schadstoffgehalte gemessen werden, in der darunter anstehenden Schluffschicht, 1-2 m unter GOK der Hauptanteil der Schadstoffe zu finden ist und in den Sanden, 2-3 m unter GOK, die Schadstoffkonzentrationen sehr gering sind. Die Ergebnisse sind in dem Protokoll zur Datenerhebung aufgenommen worden und können der Anlage 6.1 entnommen werden.

10.1.6.5 Ergebnisse der Vor-Ort-Messungen

Qualitative Datenanalyse

Im ersten Schritt der Datenanalyse wurden die Stoffmuster der MOX-Signale aufgestellt, um die gemessenen Schadstoffgruppen zu bestimmen. Mit dem qualitativen Nachweis der vorhandenen Schadstoffgruppen können die zur Datenauswertung herangezogenen Messdaten der Metalloxidsensoren eingeschränkt werden, da jeweils zwei der Sensoren besonders sensitiv gegenüber CKW bzw. MKW reagieren (vgl. Kap. 5).

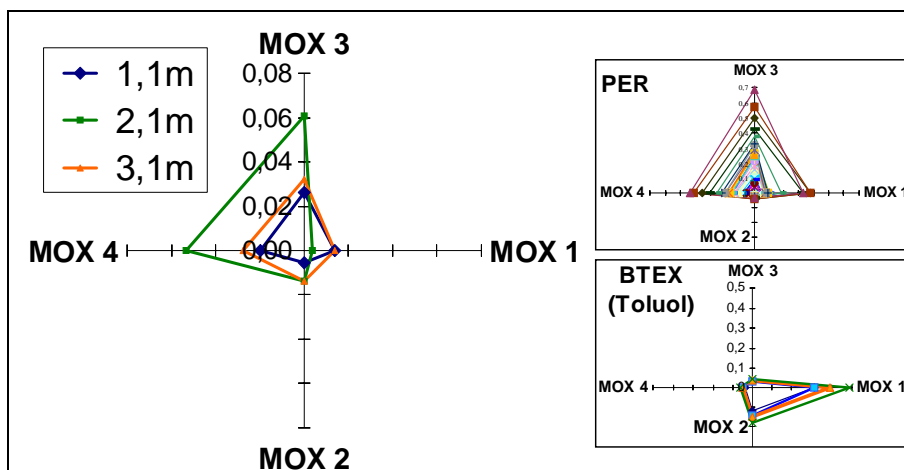


Abbildung 84: Schadstoffmuster der MOX anhand der Rammsondierung RS6

Das Muster der MOX ist beispielhaft anhand einer der durchgeführten Rammsondierungen, RS6, für die drei vermessenen Tiefenhorizonte dargestellt (Abbildung 84). Das dargestellte Schadstoffmuster zeigt ein besonders empfindliches Ansprechen der Sensoren MOX3 und MOX4, welche besonders empfindlich gegenüber CKW ansprechen. Die Muster zeigen, dass es sich auf diesem Standort um einen CKW-Schaden handelt. Deshalb wird die Datenauswertung anhand der Sensoren MOX3 und MOX4 durchgeführt.

Die Auswertung der Messsignale der QMB muss für alle Sensoren durchgeführt werden, da diese Sensoren kein schadstoffspezifisches Ansprechverhalten in Bezug auf die Gruppe der CKW und der BTEX zeigen (vgl. Kap. 5).

Quantitative Datenanalyse

Die Messsignale der Sensoren MOX3 und MOX4 sind für den Sensor MOX3 in Abbildung 85 und für den Sensor MOX4 in Abbildung 86 dargestellt.

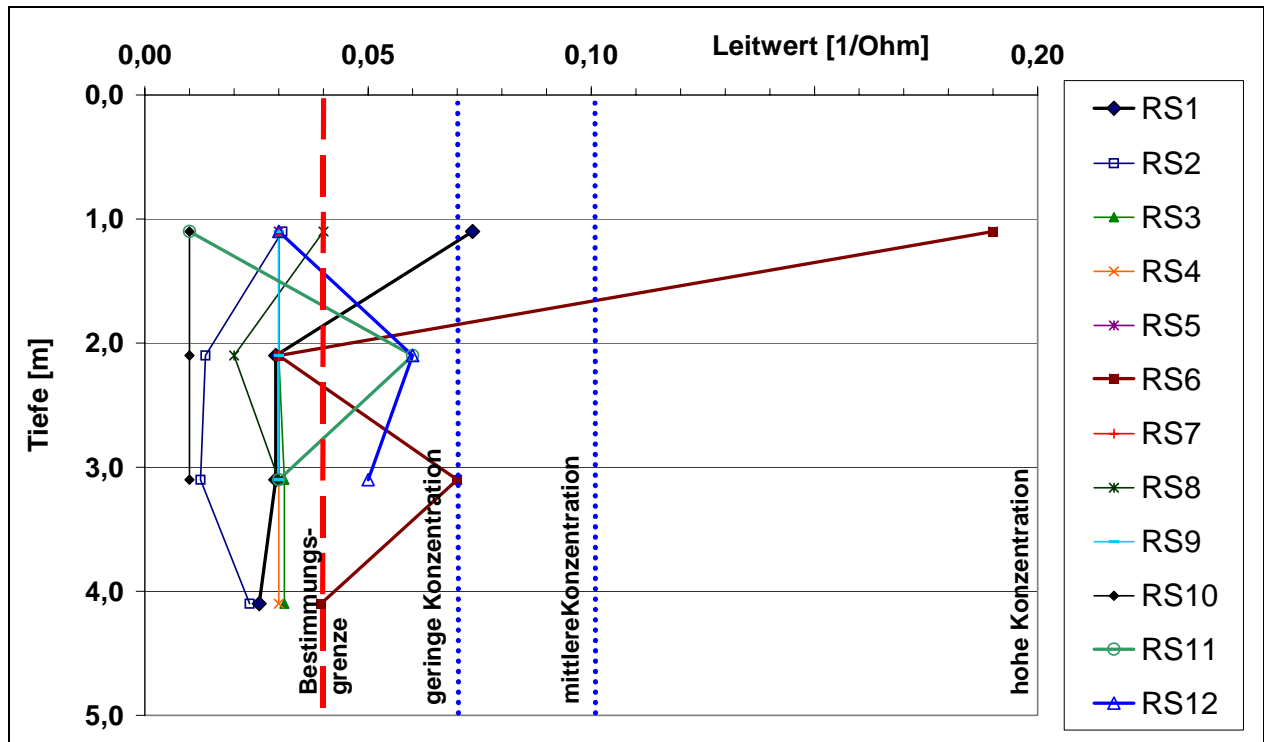


Abbildung 85: Messwerte des Sensors MOX 3 für alle Messungen (RS1 bis RS12),
(Darstellung der Sensorsignale in Leitwerten)

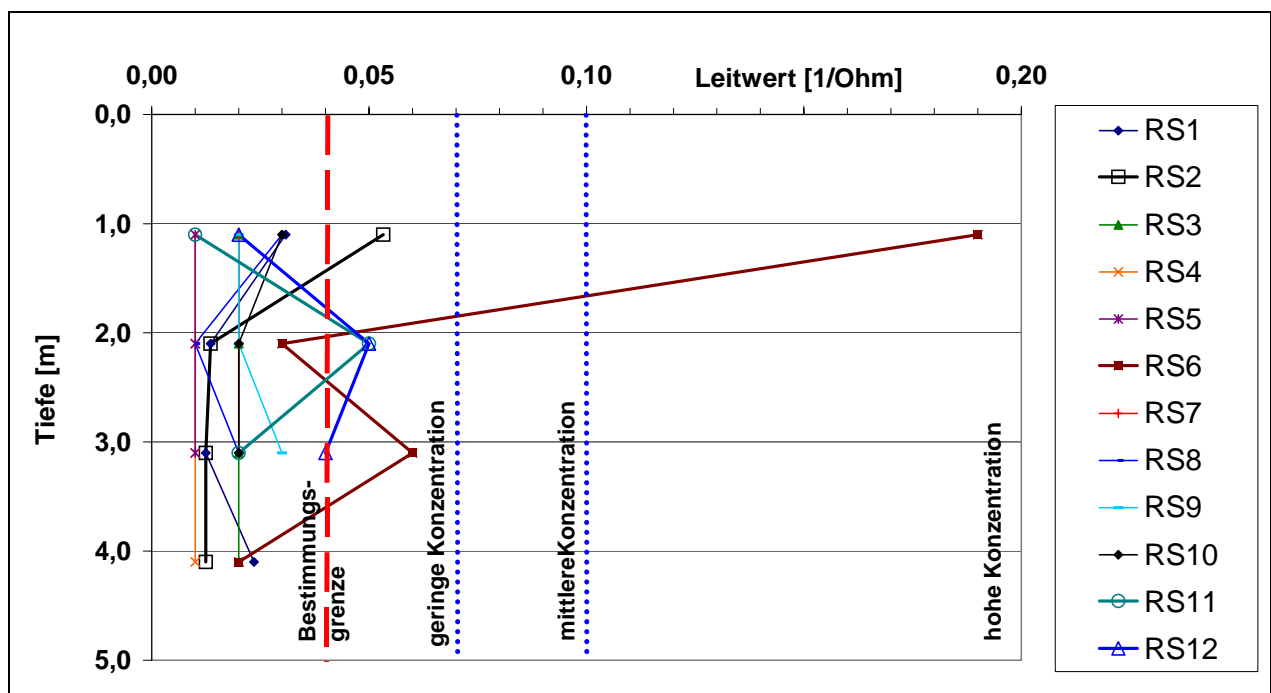


Abbildung 86: Messwerte des Sensors MOX 4 für alle Messungen (RS1 bis RS12),
(Darstellung der Sensorsignale in Leitwerten)

Die Abbildung 85 und Abbildung 86 zeigen alle bei der Vor-Ort-Bodenluftmessung aufgenommenen Sensorsignale über die entsprechende Tiefenlage. Diese sind Kon-

Anwendung der Prototypen im Feldmaßstab

zentrationenbereichen, entsprechend der PER-Äquivalente, zugeordnet worden. Die Bestimmungsgrenze liegt dabei bei einem Sensorsignal der einem Leitwert von $0,4 \text{ Ohm}^{-1}$ entspricht und resultiert aus den Erfahrungen bei der Kalibrierung der Sensoren (vgl. Kap. 5). Die Messwerte, die oberhalb der Bestimmungsgrenze liegen, wurden hinsichtlich des gemessenen Konzentrationsbereiches anhand einer 4-stufigen Bewertungsskala bewertet (Tabelle 17).

Tabelle 17: Bewertungsskala für die Konzentrationen der Sensoren

Konzentrationsbereich	Zeichen	Bereich des Sensorsignals in Leitwerten [Ohm^{-1}]
Keine Schadstoffe	0	0 – 0,4
Bestimmungsgrenze	~	0,4
Geringe Konzentration	+	0,4 – 0,7
Mittlere Konzentration	++	0,7 – 1,0
Hohe Konzentration	+++	>1,0

Anhand der Bewertungsskala ergeben sich für die Messungen folgende Messergebnisse:

- kein Schadstoff bei RS3-RS5, RS7, RS9, RS10,
- Schadstoff im Bereich der Messgrenze bei RS8,
- Geringe Schadstoffkonzentration bei RS1, RS11, RS12
- Mittlere Schadstoffkonzentration bei RS2
- Hohe Schadstoffkonzentration bei RS6.

Bei der Rammsondierung wurden meist im oberen Bereich, bei 1,1 m bzw. 2,1 m unter GOK, höhere Signale gemessen als bei den darunter liegenden Messpunkten. An diesen Tiefenprofilen kann wie auch schon anhand der Ergebnisse der Feldmessungen auf dem ehemaligen Schrottplatz (Kap. 10.1.4) gezeigt werden, dass bei dem angewendeten Messaufbau keine nennenswerte Verschleppung der Schadstoffe nachzuweisen ist.

10.1.6.6 Vergleich und Interpretation der Ergebnisse aus konventioneller und Vor-Ort-Erkundung

Auf dem Standort der ehemaligen Heeresverpflegung wurde mit dem Vor-Ort-Bodenluftmesssystem sowie mit konventioneller Erkundung von Boden und Bodenluft eine heterogene Schadstoffverteilung und ihre räumliche Ausbreitung in der ungesättigten Bodenzone gemessen. Das bei den Messungen erhaltene Muster der Sensorsignale zeigt die Kontamination mit CKW und bestätigt damit die Ergebnisse des Ingenieurbüros. Anhand dieses Ergebnisses kann die auszuwertende Datenmenge für die quantitative Auswertung deutlich reduziert werden. In Abbildung 87 sind die Messwerte der Vor-Ort-Messung zusammen mit denen der Laboranalytik für die gemeinsamen Messpunkte RS1=KS1 bis RS11=KS11 aufgetragen. Die Leitwerte der Sensoren sowie die Messwerte der Laboranalysen des Ingenieurbüros für Boden- und Bodenluftproben zeigen eine gute Übereinstimmung beim Ansprechen an den verschiedenen Messpunkten. An den verschiedenen Messpunkten werden entweder mit allen Methoden Schadstoffe gefunden oder nicht gefunden, d.h. die Bestimmungsgrenze des Vor-Ort-Messsystems wird immer dann überschritten, wenn auch deutliche Schadstoffgehalte bei der Laboranalyse von Boden bzw. Luft gemessen worden sind.

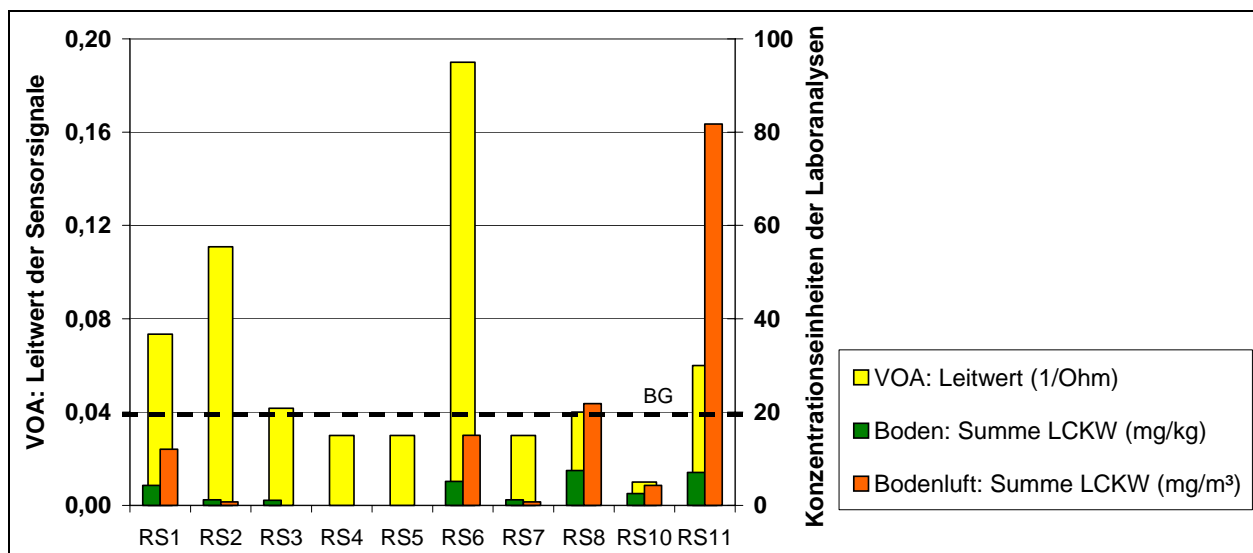


Abbildung 87: Vergleich der Messwerte der Laboranalysen aus Boden- und Bodengasanalytik mit den Vor-Ort-Bodenluftmessungen (Ergebnisse der Vor-Ort-Messungen mit dem Bodenluftmesssystem, Analysenwerte der Boden- und Bodenluftproben des Ingenieurbüros)

Anwendung der Prototypen im Feldmaßstab

Werden die gemessenen Konzentrationsbereiche der Vor-Ort-Bodenluftmessungen mit den bei der klassischen Bodenluftprobennahme gemessenen Konzentrationsbereichen verglichen, zeigt sich eine gute Korrelation der Messwerte wie folgt:

- RS1/RS2 und KS1: mittlere bis hohe Schadstoffgehalte liegen vor,
- RS3-RS5 und KS3-KS5: Schadstoffgehalte liegen unterhalb der Bestimmungsgrenze,
- RS6 und KS6: hohe bis sehr hohe Schadstoffgehalte liegen vor,
- RS7 und KS7: Schadstoffgehalte liegen unterhalb der Bestimmungsgrenze bzw. sind sehr gering
- RS8 und KS8: mittlere bis hohe Schadstoffgehalte liegen vor
- RS10 und KS10: Schadstoffgehalte liegen unterhalb der Bestimmungsgrenze bzw. sind sehr gering
- RS11 und KS11: mittlere bis hohe Schadstoffgehalte liegen vor.

Diese Korrelation ist in Abbildung 88 schematisch dargestellt.

Klassische Erkundung [Konzentrationsbereich]	hoch			KS8/RS8 KS11/RS11	KS6/RS6
	mittel			KS1/RS1	KS2/RS2
	gering	KS7/RS7 KS10/RS10			
	<BG	KS3/RS3 KS4/RS4 KS5/RS5			
		<BG	gering	mittel	hoch
		VOA [Konzentrationsbereich]			

Abbildung 88: Korrelation der Messergebnisse für die Messpunkte KS1 bis KS11

Die räumliche Verteilung der Schadstoffe auf dem Standort der Heeresverpflegung ist anhand der Ergebnisse der konventionellen Bodengasmessung sowie der Vor-Ort-Bodenluftmessungen in Abbildung 89 dargestellt. Anhand dieser Messergebnisse können übereinstimmend vier kontaminierte Bereiche (Hot-Spots) abgegrenzt werden.

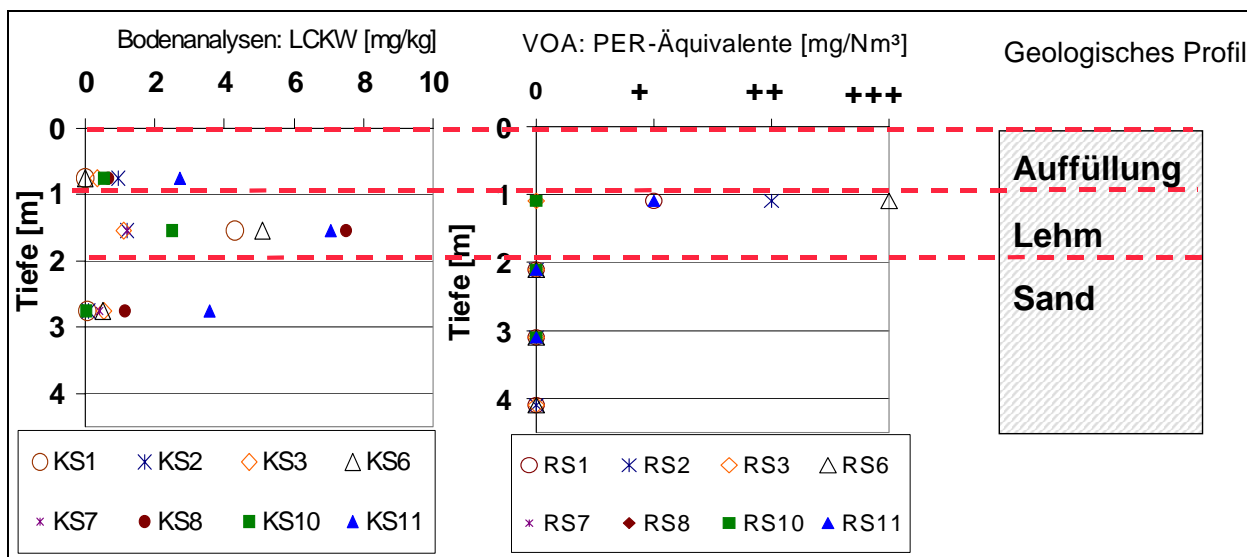


Abbildung 90: vertikale Schadstoffverteilung ermittelt durch Bodenanalysen bzw. Vor-Ort-Bodenluftmessungen an ausgewählten Sondierpunkten im direkten Vergleich zum geologischen Profil

Obwohl die Messungen in unterschiedlichen Tiefenhorizonten durchgeführt worden sind, die Bodenproben Mischproben über einen größeren Bereich sind und die Analyseergebnisse integrale Werte statt Punktmessungen darstellen, kann anhand der Abbildung 90 die gute Übereinstimmung der Schadstoffgehalte der Bodenproben mit den Messwerten der Vor-Ort-Bodenluftmessung gezeigt werden. Diese entsprechen den Vorkenntnissen über diesen Standort. Anhand des Aufschlussprofils und der Geologie an diesem Standort zeigt sich die Plausibilität der Ergebnisse.

Die Auswertung der QMB ergab noch keine befriedigenden Ergebnisse, da sich die Sensorsignale dieser Sensoren bei diesen Messungen nicht eindeutig in Schadstoffäquivalente umrechnen lassen. Um die Signale auszuwerten, sind weitere grundlegende Untersuchungen erforderlich. Deshalb werden die Signale an dieser Stelle nicht weiter betrachtet.

Mit den an diesem Standort durchgeführten Vor-Ort-Bodenluftmessungen wurde nachgewiesen, dass die Ergebnisse richtig und plausibel sind und mit den Erkundungsergebnissen bei der konventionellen Vorgehensweise gut übereinstimmen. Eine Betrachtung von Aufwand und Kosten wird in Kapitel 11 durchgeführt.

10.1.7 Zusammenfassung der Ergebnisse

Mit dem Vor-Ort-Bodenluftmesssystem wurden umfangreiche Feldanwendungen durchgeführt. Dabei konnte die Robustheit des Messaufbaus, die einfache Handhabung des Messgerätes und die Plausibilität der Messergebnisse gezeigt werden. Die Richtigkeit der Messergebnisse wurde anhand vorhandener standortspezifischer Daten aus vorangegangener historischer und/oder orientierender Erkundung überprüft. Für die Praxisanwendung des Vor-Ort-Bodenluftmesssystem können folgende Ergebnisse zusammengefasst werden:

1. Die Sensoren liefern deutliche Signale auf kontaminierten Standorten, deren Signalintensität die Lage und die Verteilung der Schadstoffe zuverlässig charakterisiert. Auf nicht kontaminierten Standorten werden keine Signale angezeigt.

Am Beispiel des Industriestandortes wurde dargestellt, dass die Sensoren deutliche Signale auf kontaminierten Standorten liefern und zusätzlich durch die Intensität der Sensorsignale zuverlässig Auskunft über hohe bzw. niedrige Schadstoffkonzentration im Untergrund geben. Am Standort Horkheimer Insel konnte gezeigt werden, dass die natürlichen Bestandteile der Bodenluft keine signifikanten Einfluss auf die Sensorsignale besitzen, was für eine durchschnittliche Zusammensetzung der Komponenten im Bodengas gilt.

2. Eine Verschleppung von Schadstoffen bei der Aufnahme von Tiefenprofilen kann vernachlässigt werden.

Am Standort des ehemaligen Schrottplatzes konnte gezeigt werden, dass die Einzelmessungen bei der Aufnahme von Tiefenprofilen während der Rammsondierung plausibel und unabhängig von der vorangegangenen Messung sind.

3. Die Auswertung der Signalmuster der MOX ermöglicht eine zuverlässige Bestimmung der dominanten Schadstoffgruppe anhand der Unterscheidung zwischen chlorierten und nicht chlorierten Kohlenwasserstoffen.

Die Bestimmung der gemessenen Stoffgruppe erfolgt anhand der stoffgruppenspezifischen MOX durch eine einfache Musterauswertung. An allen Standorten konnte gezeigt werden, dass eine zuverlässige Zuordnung der gemessenen Schadstoffmuster zu den tatsächlich auf dem Standort vorhandenen Schadstoffgruppen, den CKW bzw. den nicht chlorierten Kohlenwasserstoffen(BTEX), möglich ist. Dabei wurde am Industriestandort die Stoffgruppe der MKW und am Standort der ehemaligen Heeresverpflegung die Stoffgruppe CKW eindeutig

identifiziert. Am Standort der Stürmlinger Sandgrube wurde gezeigt, dass auch Mischungen der Stoffgruppen mit der Musterauswertung erkannt werden.

4. Anhand der Sensorsignale der MOX können die gemessenen Konzentrationsbereiche und die räumliche Verteilung der Schadstoffe bestimmt werden.

Die Bestimmung der horizontalen und vertikalen Verteilung der Schadstoffe anhand der Sensorsignale, d.h. das Ansteigen der Signale bei steigender Stoffkonzentration und das Absinken der Signale bei fallender Konzentration, konnte anhand der vorhandenen Informationen über die Lage der Schadstoffe überprüft werden und zeigte bei allen Messungen gute Übereinstimmung. Dabei wurden die Messsignale halb-quantitativ, d.h. relativ zueinander, ausgewertet bzw. anhand einer Bewertungsskala in Konzentrationsstufen angegeben. Am Standort der Stürmlinger Sandgrube konnte die mit der Vor-Ort-Bodenluftmessung bestimmte horizontale und vertikale Schadstoffverteilung mit den Messdaten aus der vorangegangenen orientierenden Erkundungen bestätigt werden. Am Standort der ehemaligen Heeresverpflegung wurde die mittels Vor-Ort-Bodenluftmessungen ermittelte Schadstoffverteilung mit der gleichzeitig von einem Ingenieurbüro durchgeführten klassischen Erkundung des Standortes bestätigt und es wurden mit beiden Methoden übereinstimmend vier kontaminierte Bereiche abgegrenzt. Außerdem zeigte sich an diesem Fallbeispiel, dass der Informationsgehalt der Vor-Ort-Bodenluftmessungen mit klassischen Methoden nur bei der zusätzlichen Durchführung von Bodenanalysen zu den Bodenluftmessungen erreicht werden kann, was einen erheblich höheren Arbeitsaufwand als bei der Vor-Ort-Bodenluftmessung darstellt.

Die Umrechnung der Sensorsignale in Konzentrationen anhand der Kalibrierkurven liefert bei allen Feldmessungen erheblich höhere Konzentrationen als mit den herkömmlichen Methoden gemessen werden. Ob das aus der Probennahme resultiert oder durch andere Störeinflüsse verursacht wird, muss noch geprüft werden.

5. Die Auswertung der Sensorsignale der QMB liefert keine plausiblen Ergebnisse. Die Auswertung der QMB ergab noch keine befriedigenden Ergebnisse, da sich die Sensorsignale dieser Sensoren bei diesen Messungen nicht eindeutig in Schadstoffäquivalente umrechnen lassen. Um die Signale auszuwerten, sind weitere grundlegende Untersuchungen erforderlich.

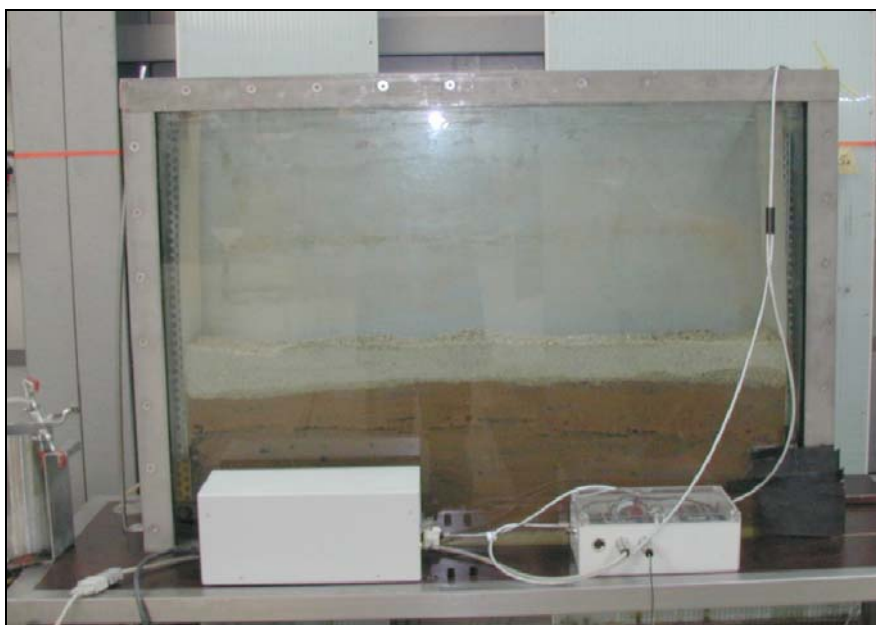
10.2 PAK-Fluorometer

Mit dem faseroptischen Fluorometer sind eine Vielzahl von Tracertests durchgeführt worden. Der Haupteinsatzzweck liegt aber in der Messung von gelösten PAK. Bei dieser Anwendung sind sowohl im Labor als auch im Feld Versuche durchgeführt worden, die die gute Eignung dieses Systems bestätigen.

So wurde das faseroptische Fluorometer erfolgreich bei Laborversuchen zur kontinuierlichen Erfassung der PAK-Kontamination eingesetzt. Beispielhaft ist in Abbildung 91 der Aufbau eines Experimentes zur Sanierung von PAK-Kontaminationen gezeigt. Im Verlauf dieses Versuches wurde eine Kontamination in den Versuchsbehälter eingebracht und nachfolgend mit einem Sanierungsverfahren wieder entfernt.

Abbildung 92 zeigt die Messwerte des mit der kurzen Glasfasersonde bei VEGAS durchgeführten Laborversuchs. In dem dargestellten Experiment wurde vier Tage nach Beginn der Messung die Kontamination eingebracht. Wie in Abbildung 92 gut zu sehen ist, stieg daraufhin die Konzentration auf einen Wert von maximal 40 $\mu\text{g/l}$. wurde dieser Schadstoff experimentell saniert. Der Erfolg der in den darauf folgenden 12 Tagen durchgeführten Sanierung kann im Zeitverlauf sehr gut verfolgt werden. Herauszuheben ist die Möglichkeit, mit der eingesetzten Fluoreszenzsonde die Konzentration kontinuierlich zu messen. Es muss keine Probennahme durchgeführt werden.

In dem dargestellten Beispiel ist auch sehr gut die hohe Auflösung des Gerätes bis hinunter zu 1 $\mu\text{g/l}$ zu erkennen.



Anwendung der Prototypen im Feldmaßstab

Abbildung 91: Faseroptisches Fluorometer zur Überwachung einer PAK Sanierung

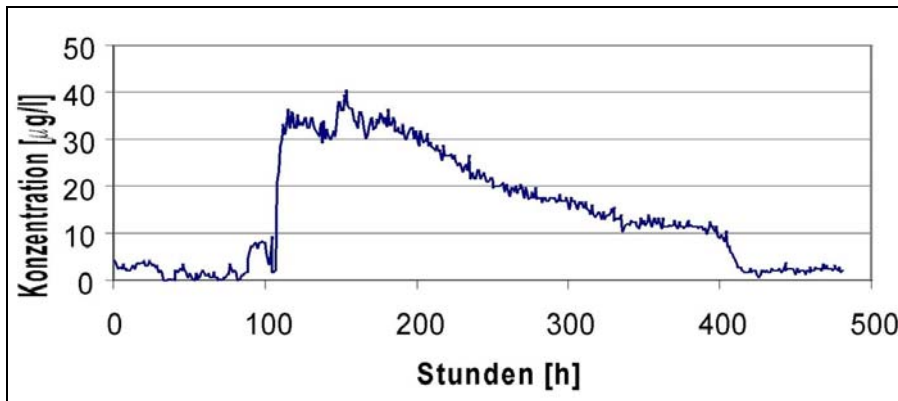


Abbildung 92: Sanierungsexperiment an einem PAK Versuchsstand

Feldmessungen an einem PAK-kontaminierten Standort zeigen, dass auch unter Feldbedingungen kontinuierliche Messungen möglich sind. Bei der in Abbildung 93 gezeigten Feldmessung wurde mit der 15 m langen Verlängerung ein Profil der Kontamination bis in 16 m Tiefe aufgenommen.

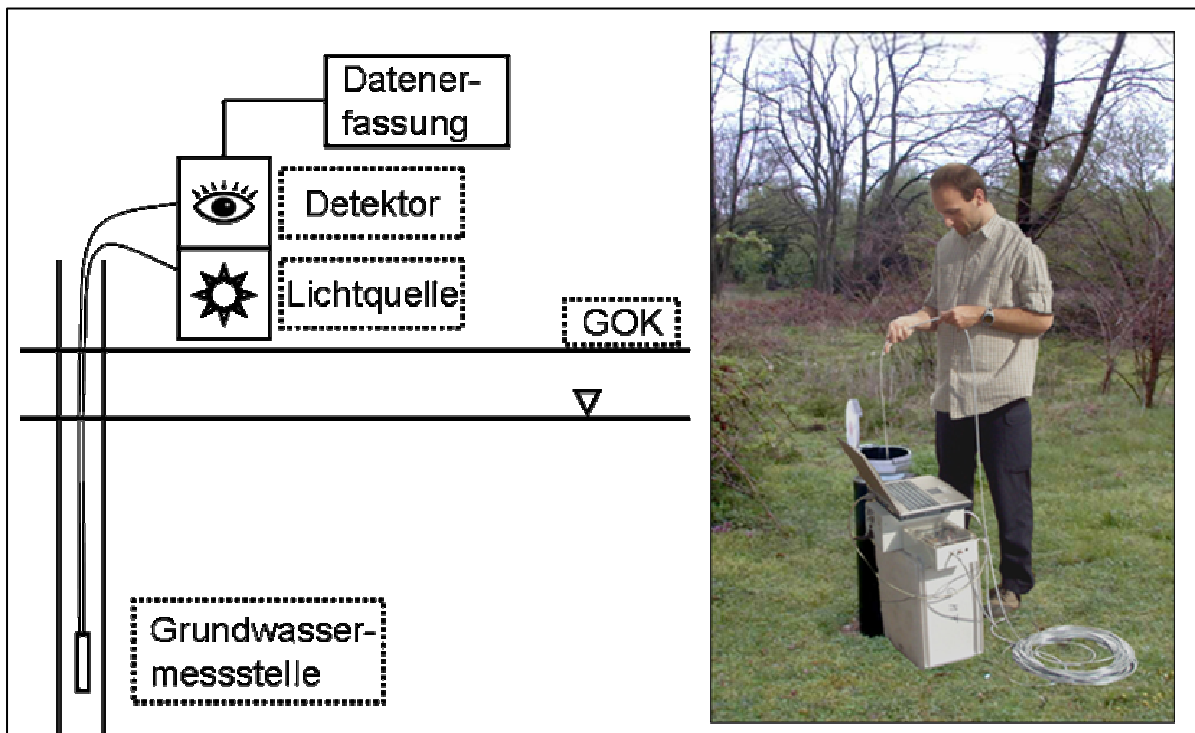


Abbildung 93: Feldmessungen mit dem faseroptischen Fluorometer

Dazu ist die faseroptische Sonde auf die maximale Tiefe gebracht und von dort mit konstanter Geschwindigkeit bis zum Grundwasserspiegel aufgeholt worden. Mit einer

automatischen Datenerfassung ist dabei jede Sekunde ein Messwert aufgezeichnet worden.

Diese Messung fand in einer voll verfilterten Messstelle statt, bei der eine klassische Messung mit Probenahme nur unter sehr großem Aufwand möglich ist. Mit der faser-optischen Fluoreszenzsonde konnte dagegen ohne zusätzlichen Aufwand in sehr kurzer Zeit ein kontinuierliches Tiefenprofil der Kontamination erstellt werden.

Sehr gut sichtbar ist in dem dargestellten Profil die relativ gleichmäßig verteilte Belastung mit PAK von ca. 100 mg/m³ mit einem Maximum bei ca. 13 m unter GOK, wobei die Konzentration zur Wasseroberfläche und zu größeren Tiefen hin abnimmt.

Als Vergleich sind die Laborwerte aus Grundwasserproben für die Summe der 16 EPA PAKs herangezogen worden, die in einer weiteren, 5 m entfernten Multilevel-Messstelle mit klassischer Probenahme gewonnen wurden. Die Laborwerte der Vergleichs-Messstelle zeigen zwar wesentlich größere Konzentrationen, bestätigen aber die Verteilung der Kontamination über die Tiefe.

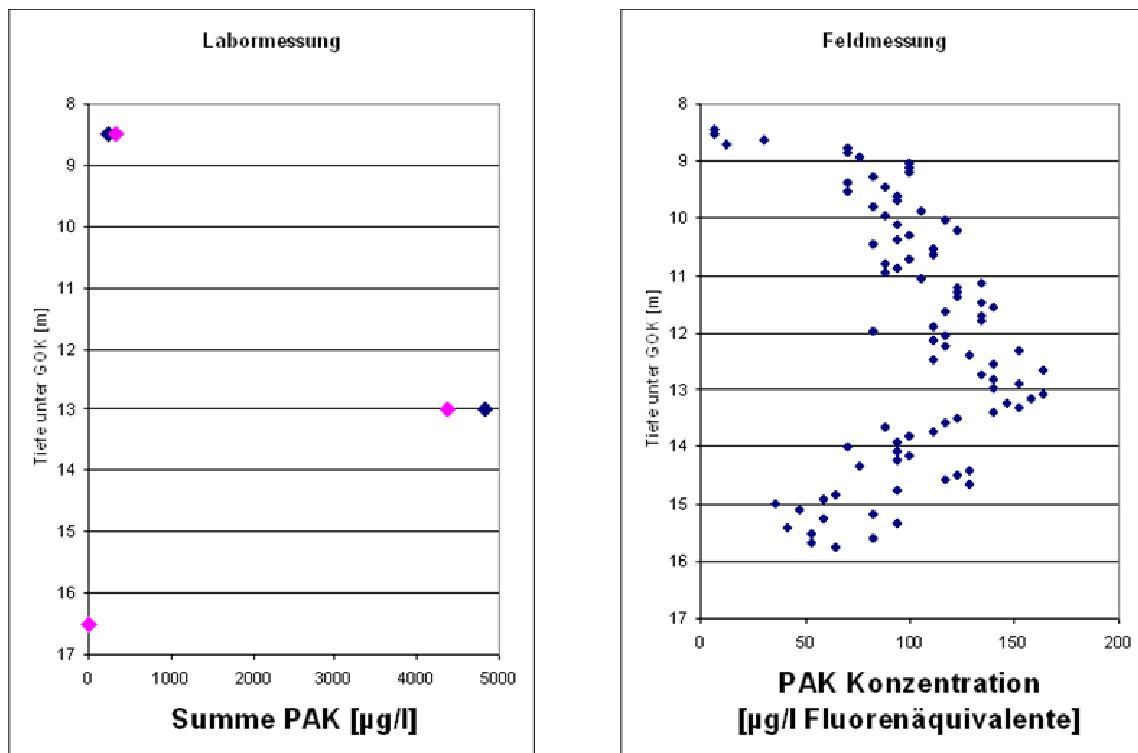


Abbildung 94: Gegenüberstellung – Laborwerte und Feldmessung mit der 15 m langen Sonde an einer PAK Kontamination

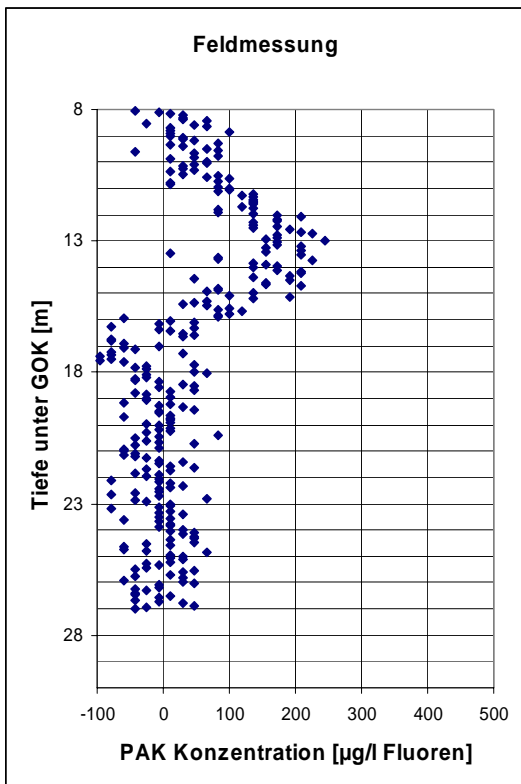


Abbildung 95: Feldmessung mit der 30 m langen Sonde

Die hohen Konzentrationen der Labormessungen erklären sich dabei durch das Überwiegen von Naphthalin, das in den höchsten Konzentrationen vorliegt, aber aufgrund der unterschiedlichen Fluoreszenzwellenlängen mit dem für Fluoren kalibrierten, faseroptischen Messsystem nicht gefunden werden konnte.

Auch die Messung mit der 30 m langen Glasfasersonde an derselben Messstelle bestätigt die Lage der Kontamination mit ihrem Maximum bei 13 m unter GOK (Abbildung 95).

An einer Multilevel-Messstelle am selben Standort wurden diskrete Messungen vorgenommen und damit der Konzentrationsverlauf in der obersten verfilterten Ebene bestimmt (Abbildung 96). Um das Rauschen zu verringern, ist jeweils über 10 Messwerte gemittelt worden. Auch hier zeigt sich eine Änderung der Konzentration über die Tiefe der Messstelle, die mit einer klassischen Probennahme nicht messbar wäre.

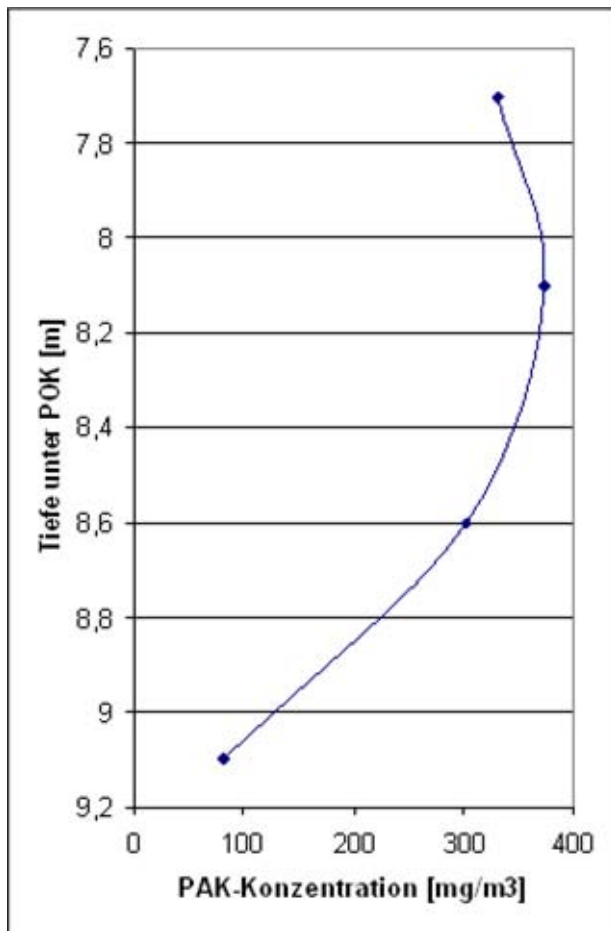


Abbildung 96: PAK-Messung in Multilevel-Messstelle

Mit dem verwendeten Messsystem steht eine Technik zur Verfügung, die die Möglichkeit zur tiefenorientierten und kontinuierlichen Erfassung von PAK-Kontaminationen bietet. Das System ist im Vergleich zu Verfahren auf Basis der laserinduzierten Fluoreszenz konkurrenzlos günstig, energiesparend und portabel.

10.3 NAPL-Sonde

An einem mit MKW kontaminierten Standort konnte die Funktionsfähigkeit des faser-optischen NAPL-Detektors nachgewiesen werden.

Im Rahmen einer klassischen Erkundung des Standortes wurde das Vorhandensein von Schadstoffphase überprüft und deren Verteilung gemessen. Dazu wurde die mit einem Lichtleiter bestückte Sonde mit einer Verlängerung versehen und mit den Wandungen der Sondier-Löcher in Kontakt gebracht (Abbildung 97). An der Wandung verschiedener Bohrlöcher konnten NAPL mit der 2 m langen Sonde detektiert werden. Die

Anwendung der Prototypen im Feldmaßstab

im Boden stehende Phase von MKW konnte die Faser partiell benetzen und so ein eindeutiges Signal erzeugen.

Das Gerät ist als Einstichsonde zur Messung an gut zugänglichen Orten ausgereift. Es ist sehr leicht, handlich und preisgünstig. Der Prototyp wird mittlerweile bei der Sanierungsüberwachung einer Sondermülldeponie in der Schweiz routinemäßig angewendet.



Abbildung 97: NAPL-Sonde im Feldeinsatz

11 Kostenabschätzung

Ein Ziel bei der Entwicklung von Vor-Ort-Messtechnik ist die Entwicklung von Feldmessgeräten, die eine Altstandorterkundung unter gleichem Zeit- und Kostenaufwand wie unter Nutzung herkömmlicher Methoden ermöglichen und dabei detailliertere und statistisch sicherere Ergebnisse liefern. Nur wenn die Vor-Ort-Messgeräte diesen Anforderungen entsprechen, werden sie von Ingenieurbüros bei der täglichen Praxis der Altstandorterkundung eingesetzt. Die Kosten für die Nutzung von Vor-Ort-Messgeräten setzen sich dabei aus den Anschaffungskosten und den Kosten während der Feldmessungen, beim Einsatz der Geräte, zusammen. Um die Anschaffungskosten für die in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen sensorischen Vor-Ort-Messgeräte moderat zu gestalten, sollen die Sensorsysteme an herkömmliche und in jedem Ingenieurbüro verfügbare Rammsondiergeräte gekoppelt werden. Die Kosten, die beim Einsatz der Vor-Ort-Messsysteme anfallen, setzen sich aus vor allem aus dem Arbeitsaufwand zur Erzeugung der für den Standort nötigen Informationen zusammen. Diese Kosten sollen im Folgenden anhand eines theoretischen Beispiels und anhand der Erkundung des Standortes des ehemaligen Heeresverpflegungsamtes aufgeschlüsselt und den anfallenden Kosten einer herkömmlichen Erkundung mit gleicher Informationsdichte gegenübergestellt werden. Dabei basiert das theoretische Beispiel auf dem Leistungsspektrum eines Ingenieurbüros. Die Kostenkalkulation für die Erkundung des Standortes des ehemaligen Heeresverpflegungsamtes beruht auf einem Fallbeispiel, wobei die Erkundung gleichzeitig mit dem Vor-Ort-Bodenluftmeßsystem und mit herkömmlichen Methoden durch ein Ingenieurbüro durchgeführt worden ist. Diese Kostenkalkulation wurde zusammen mit dem Ingenieurbüro aufgestellt und für die klassische Erkundung die tatsächlich vom Ingenieurbüro kalkulierten Kosten angesetzt. Die Kosten für die Vor-Ort-Erkundung basiert auf der Einschätzung des Ingenieurbüros, welche Kosten sie für den angefallenen Arbeitsaufwand in Rechnung stellen würden. Mit dieser Kostenschätzung soll gezeigt werden, dass äquivalente Informationen zu einem günstigeren Preis gewonnen werden können als bei der herkömmlichen Erkundung, d.h. bei gleichem finanziellen Aufwand sind eine höhere Anzahl an Einzelmessungen durchführbar.

11.1 Theoretisches Beispiel

An einem Standort soll die ungesättigte Zone auf CKW und BTXE untersucht werden. Durch eine Erkundung soll geprüft werden, ob und in welchen Konzentrationen BTXE und CKW vorhanden sind. Nach klassischem Vorgehen ist eine Untersuchung von Bodenproben aus Rammkernsondierungen möglich. Bei der Aufstellung der dafür anfallenden Kosten werden folgende Arbeitsschritte berücksichtigt (Tabelle 18):

- 3 Rammkernsondierungen bis zu einer Tiefe von 5 m
- Probennahme von jeweils 1 Mischprobe pro Sondierung, welche auf beide Schadstoffgruppen im Labor untersucht werden.

Für die Bestimmung von CKW und BTXE wäre von herkömmlichen Erkundungsmethoden auch die Bodenluftprobennahme nach VDI 3865 [7] denkbar. In der Kostenrechnung wird von der Anwendung der Methode der Bodenluftprobennahme mittels Aktivkohleröhrchen gemäß VDI 3865/5 ausgegangen, und folgende Arbeitsschritte werden berücksichtigt:

- 3 Rammsondierungen bis zu einer Tiefe von 5 m (wobei im Preis der Probennahme eine Sondierung bis 2 m inklusive ist)
- Probennahme von jeweils 1 Probe pro Sondierung am tiefsten Punkt des Sondierloches, welche auf beide Schadstoffgruppen im Labor untersucht werden.

Im Fall der Nutzung von Vor-Ort-Messmethoden soll das Sensorarray zur Bodenluftmessung eingesetzt werden. Für die Nutzung von Vor-Ort-Methoden sind die Kosten für zwei Szenarien aufgestellt:

- (1) Die Kosten für die Ermittlung der gleichen Information, d.h. bei gleichem Erkundungsaufwand und gleicher Anzahl an Messpunkten
- (2) Die Anzahl der möglichen Einzelmessungen, die bei gleichen Kosten durchgeführt werden können.

Folgende Arbeiten müssen bei Vor-Ort-Messungen durchgeführt werden:

- Rammsondierungen bis zu einer Tiefe von 5 m
- On-Site-Messung der Bodenluft: (1) Anzahl der Messpunkte analog der klassischen Vorgehensweise, (2) Maximale Anzahl an Messungen mit je 1 Messpunkt pro sondiertem Meter (17 Einzelmessungen)

Die in Tabelle 18 zusammengefassten Daten zeigen, dass für die Gewinnung der gleichen Informationen wie bei der klassischen Erkundung nur die Hälfte der Kosten eingesetzt werden müssen und bei gleichen Kosten 17 Einzelmessungen anstelle von 3

durchgeführt werden können. Dabei ist zusätzlich zur Vor-Ort-Messung die Laboranalyse von zwei Proben vorgesehen, um die Messwerte zu verifizieren. Das Ergebnis der Modellrechnung zeigt, dass Vor-Ort-Methoden für die Erkundung von kontaminierten Flächen kostengünstig sind und gleichzeitig mehr und detailliertere Informationen liefern.

Tabelle 18: Kostenergleich der konventionellen Erkundung mittels Boden- und Bodenluftprobenahme mit Vor-Ort-Messungen anhand des Leistungsverzeichnisses eines Ingenieurbüros

		Konventionelle Erkundung				Erkundung mittels Vor-Ort-Analytik			
		Bodenprobenahme		Bodenluftprobenahme		(1) Konst.Anz. Messungen		(2) Konstante Kosten	
EK		Anz.	GK	Anz.	GK	Anz.	GK	Anz.	GK
Probennahme:									
Bohrsondierung mittels Rammkernsonde pro m	25,-	15	375						
Probenklassifikation pro Meter	7,-	15	105						
Sondierung mittels leichter Rammsonde pro m	20,-			9*	180	15	300	17	340
Entnahme einer Boden- oder Feststoffprobe, Abfüllen in geeignete Flaschen pro Probe	25,-	3	75						
Bodenluftprobenahme mittels Aktivkohleröhrchen gemäß VDI 3865/5 pro Probe	75,-			3	225	1	10**	1	10**
Analytik:									
Feststoffprobe									
Analyse (LHKW oder BTXE) pro Probe	45,-	6	270			2	90	2	90
Adsorptionsröhrchen									
Analyse LHKW oder BTEX pro Probe aus Sorptionsröhrchen inkl. Elution	80,-			6	480				
On-site-Messung									
On-site-Messung von Schadstoffen pro Messung	5,-					3	15	17	85
Auswertung der On-site-Messungen pro Messung	20,-					3	60	17	340
Anzahl der Messungen / Gesamtkosten		3	825	3	885	3	475	17	865

EK – Einzelkosten, GK – Gesamtkosten, alle Kosten in €

* - Messung in 2 m Tiefe in Probenahmekosten enthalten

** - Probe kann direkt aus dem Bodenluftmesssystem entnommen werden

11.2 Standort des ehemaligen Heeresverpflegungsamtes

An diesem Standort soll die ungesättigte Zone auf CKW untersucht werden. Durch eine Erkundung soll geprüft werden, in welchen Bereichen des Standortes und in wel-

Kostenabschätzung

chen Konzentrationen CKW vorhanden sind. Im Rahmen dieser Erkundung wurde an 13 Messpunkten die ungesättigte Bodenzone mittels konventionellen Methoden und Vor-Ort-Bodenluftmessungen untersucht (Abbildung 83).

Bei der klassischen Vorgehensweise wurde anhand von Bodenproben die vertikale Verteilung der Schadstoffe bestimmt und anhand Bodenluftmessungen die horizontale Verteilung. Dafür wurden an allen Messpunkten Rammkernsondierungen mit einer Endteufe von 3,0 m unter GOK durchgeführt und aus jeweils 3 Tiefenhorizonten, für die Bereiche 0,5-1,0 m, 1,0-2,0 m, 2,0-3,0 m, Mischproben des Bodens gewonnen. Diese 13 * 3 Bodenproben wurden im Labor auf CKW analysiert. Außerdem wurden an allen 13 Messpunkten Bodenluftmessungen nach der Hausmethode der Berghof-PBU, angelehnt an die Variante 3 der VDI 3865, integrierend über einen Tiefenbereich von ca. 2,0 m, ausgeführt. Dazu wurde die Bodengassonde bis 2,0 m unter GOK abgeteuft und die Bodenluft auf einem Adsorptionsröhrchen angereichert. Diese 13 Bodengasproben wurden im Labor auf LCKW analysiert. Die Aufstellung der dafür anfallenden Kosten ist in der Tabelle 19 enthalten und es wurden folgende Arbeitsschritte berücksichtigt:

- 13 Rammkernsondierungen bis zu einer Endtiefe von 3,0 m
- 13 mal Umsetzten der Geräte
- 13 * 3 Analysen der Bodenproben auf LCKW
- 13 mal Einbringen der Gasentnahmesonden und Bodenluftbeprobung
- 13 Laboranalysen von Bodenluftproben auf LCKW

Bei der Erkundung mittels Vor-Ort-Bodenluftmessungen wurden mit dem Vor-Ort-Messsystem analog des Messrasters des Ingenieurbüros an den gleichen 13 Messpunkten Rammsondierungen bis zu einer Endteufe von 4,0 m bzw. 3,0 m unter GOK niedergebracht. Dabei wurde nach jedem Sondiermeter eine Bodenluftmessung ausgeführt. Die für die Nutzung von Vor-Ort-Methoden kalkulierten Kosten sind in Tabelle 19 enthalten und berücksichtigen folgende Arbeitsschritte:

- 13 Rammkernsondierungen inkl. Vor-Ort-Bodenluftmessung nach jedem Sondiermeter :
 - 6 * 4 m: Aufwand 1 Tag, 2 Personen
 - 7 * 3 m: Aufwand 1 Tag, 2 Personen
- 2 mal Entnahme von Bodenluft auf Adsorptionsröhrchen mit dem Vor-Ort-Bodenluftmesssystem (Referenzanalytik)
- 2 Laboranalysen von Bodenluftproben auf LCKW
- Auswertung der Felddaten: Aufwand 1 Tag, 1 Ingenieur

Bei dieser Vorgehensweise werden mit den klassischen Methoden 52 Messwerte und mit dem Vor-Ort-Bodenluftmesssystem 47 Messwerte erzeugt, d.h. beide Vorgehensweisen führen zur gleichen Informationsdichte. Dass beide Vorgehensweisen zusätzlich zur gleichen Aussage über den Standort und die horizontale und vertikale Verteilung der Schadstoffe führen, ist in (Kap. 10.1.6) Standort des ehemaligen Heeresverpflegungsamtes beschrieben. Die Ergebnisse der Kostenkalkulation sind in Tabelle 19 zusammengestellt. Die Daten zeigen, dass die Erkundung mit herkömmlichen Methoden € 4511,- und die Erkundung mittels Vor-Ort-Bodenluftmessungen € 2400,- kostet. Das zeigt, dass für die Gewinnung der gleichen Informationen bei der Erkundung mit dem Vor-Ort-Messsystem knapp die Hälfte der Kosten als bei der Erkundung mit herkömmlichen Methoden entsteht. Das Ergebnis der Modellrechnung zeigt, dass Vor-Ort-Methoden für die Erkundung von kontaminierten Flächen bei gleicher Informationsdichte kostengünstiger als die herkömmlichen Methoden sind. Zusätzlich ist zu berücksichtigen, dass bei der Vor-Ort-Messung eine deutliche Verdichtung der Informationen nur geringfügig höhere Kosten verursacht, während eine Verdopplung der Informationen mit herkömmlichen Methoden auch eine Verdopplung der Kosten bedeutet.

Kostenabschätzung

Tabelle 19: Kostenvergleich der konventionellen Erkundung mittels Boden- und Bodenluftprobenahme mit Vor-Ort-Messungen am Standort des ehemaligen Heeresverpflegungsamtes

	Konventionelle Erkundung				Erkundung mittels Vor-Ort-Analytik	
	Bodenprobenahme		Bodenluftprobenahme		Bodenluftmessung	
	Anz.	GK	Anz.	GK	Anz.	GK
Probennahme:						
Bohrsondierung mittels Rammkernsonde/Rammsonde	13 * 3m	1196			2 Tage* (2Pers.)	1800
Umsetzen der Geräte	13 mal	325				
Einbringung Gasentnahmesonde und Bodenluftbeprobung			13 *	455		
Bodenluftprobenahme mit dem Vor-Ort-Messsystem					2	10**
Analytik:						
Feststoffprobe						
Analyse (LHKW oder BTXE) pro Probe	13 * 3	1950				
Adsorptionsröhrchen						
Analyse LHKW oder BTEX pro Probe aus Sorptionsröhrchen inkl. Elution			13	585	2	90
On-site-Messung						
Auswertung					ca. 1 Tag	500
Anzahl der Messungen / Gesamtkosten	39	3471	13	1040	47	2400

GK – Gesamtkosten, alle Kosten in €

* - 1.Tag: 6 * 4m, 2.Tag: 7 * 3m, Vor-Ort-Bodenluftmessung nach jedem Sondiermeter

** - Probe kann direkt aus dem Bodenluftmesssystem entnommen werden

11.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Kostenkalkulation für die Erkundung kontaminierter Flächen mittels Vor-Ort-Erkundungsgeräten und mit herkömmlichen Methoden wurde auf der Grundlage des Arbeitsaufwandes bei Erzeugung gleicher Informationsdichte durchgeführt. Die Kostenaufstellung wurde an einem theoretischen Beispiel und an einem Fallbeispiel durchgeführt, wobei leichtflüchtige Schadstoffe in der ungesättigten Bodenzone erkundet werden sollten. Beide Beispiele der Kostenabschätzung zeigen, dass dabei die Nutzung von Vor-Ort-Messtechnik fast um einen Faktor 2 günstiger ist als die herkömmliche Vorgehensweise. Diese Kostenreduktion bei der Nutzung von Vor-Ort-Messmethoden beruht darauf, dass die herkömmlichen zwei Schritte bei der Erkundung, bestehend aus der Probennahme und der Laboranalytik, bei der Nutzung von

Vor-Ort-Messgeräten in einem Arbeitsschritt zusammengefasst werden können. Ein zusätzlicher Vorteil bei der Nutzung von Vor-Ort-Messmethoden ist die direkte Erzeugung des Messsignals im Feld, woraus eine flexible Vorgehensweise bei der Festlegung der Messpunkte resultiert, die eine ergebnisgesteuerte Erkundung ermöglicht. Da die sensorischen Vor-Ort-Messmethoden derzeit jedoch noch keine quantitativen und damit gerichtlich belastbaren Ergebnisse liefern, müssen zusätzlich eine geringe Anzahl an Proben für die Laboranalytik als Referenzmessung zur Quantifizierung der Schadstoffkonzentration gewonnen werden.

12 Literaturverzeichnis

- Auge, J. (1995): Quarzmikrobalancesensoren für die Gas- und Flüssigkeitsanalytik. Universität Magdeburg, Fakultät Elektrotechnik, Dissertation
- Barczewski, B., Marschall, P. (1992): Development and Application of a Light Fibre Fluorometer for Tracer Tests. Proceedings of the International Symposium on Water Tracing, Karlsruhe, 21.-26. Sept. 1992, Balkema Verlag, Rotterdam S. 33-39
- Barczewski, B., Klaas, N., Schmid, G., Batereau, K. (2000): Boden- und Flächenressourcen-Management in Ballungsräumen: Innovative Erkundungsmethoden von Schadstoffbelastungen (Vor-Ort-Analytik: Werkzeuge zur Minimierung von Probenahme- und Analytikaufwand). Statusseminar 2000, <http://bwplus.fzk.de>
- Batereau, K., Klaas, N., Barczewski, B. (2001): On-site assessment of contaminated sites: application of sensors for on-site instrumentation. – In: Breh, W., Gottlieb, J., Hötzl, H., Kern, F., Liesch, T., Niessner, R. (Hrsg.): Field Screening Europe 2001. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht
- Becker, R.S. (1968): Theory and Interpretation of Fluorescence and Phosphorescence. Wiley Interscience, New York
- Bein, T., Brown, K., Frye, G.C., Brinker, C.J.. (1989): Molecular sieve sensors for selective detection at the nanogram level. J. Am. Chem. Soc., 111 (1989), 7640-7641
- Birks, J.B. (1970): Photophysics of Aromatic Molecules. Wiley Interscience, London
- Borngräber, R. (2001): Quarzresonanzsensoren für flüssige Medien – Systemdesign und Anwendung, Universität Magdeburg, Fakultät Elektrotechnik und Informationstechnik. Dissertation
- BBodSchG (i.d.F.v. 17.3.1998) in: Umweltrecht – Wichtige Gesetze und Verordnungen zum Schutz der Umwelt, Beck-Texte, dtv, 13. Auflage, 2001.
- Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (1999): Bundes-Bodenschutz und Altlastenverordnung (BBodSchV). Bundesgesetzblatt 36, Bonn, 12.07.1999
- Dalcanale, E., Hartmann, J. (1995): Selective detection of organic compounds by means of cavitand coated QCM-transducers. Sensors and Actuators B, 24 (1995), 39-42
- Danzer, J., Teutsch, G. (1999): Vorhaben mit Modellcharakter: Demonstration der Eignung von Tensiden bei der Sanierung eines PAK-Schadensfalles am Standort Teerölproduktfabrik/ ehemaliges Gaswerk Kehl, Teil B: Verteilungs- und Grenzflächentracer zur Bestimmung von Teerölsättigung und Grenzfläche zwischen Teeröl und Grundwasser. Abschlussbericht 1999.

- Delpero, D. (2000): On the Use of Partitioning Tracers for Characterization of Contaminated Sites: Experimental Results. Diplomarbeit an der Universität Stuttgart und Università degli Studi di Trento
- Dessler, M. (1986): Selective Gas Chromatic Detectors. *Journal of Chromatography Library*, Vol. 36
- DFG - Deutsche Forschungsgemeinschaft (2001): MAK- und BAT-Werte-Liste 2001. Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Mitteilung 37, Wiley-VCH
- Dickert, F.L., Lieberzeit, P., Tortschanoff, M. (2000a): Molecular imprints as artificial antibodies – a new generation of chemical sensors. *Sensors and Actuators B*, 65 (2000), 186-189
- Dickert, F.L., Forth, P., Lieberzeit, P.A., Voigt, G. (2000b): Quality control of automotive engine oils with mass-sensitive chemical sensors – QCMs and molecularly imprinted polymers. *Fresenius J. Anal. Chem.* (2000), 366: 802-806
- Dickert, F.L., Forth, P., Tortschanoff, M., Bulst, W.-E., Fischerauer, G., Knauer, U. (1997a): SAW and QMB for chemical sensing. – In: *IEEE International Frequency Control Symposium 1997*, 120-123
- Dickert, F.L., Zenkel, M.E., Bulst, W.-E., Fischerauer, G., Knauer, U. (1997b): Fullerene/liquid crystal mixtures as QMB- and SAW-coatings – detection of diesel- and solvent-vapours. *Fresenius J. Anal. Chem.* (1997), 357: 27-31
- Dickert, F.L., Bruckdorfer, Th., Feigl, H., Haunschild, A., Kuschow, V., Obermeier, E., Bulst, W.-E., Knauer, U., Mages, G. (1993): Supramolekular detection of solvent vapours with QMB and SAW devices. *Sensors and Actuators B*, 13-14 (1993), 297-301
- DIN 38 407 Teil 5 (F5) (2002): Bestimmung von leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen LHKW durch gaschromatographische Dampfstrahlanalyse. – In: *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser-, und Schlammuntersuchung, Band IV*, Wiley-VCH und Beuth Verlag.
- Ertel, T., Kern, F. (1997): Vor-Ort-Analytik in der Altlastenbearbeitung. *TerraTech 2/1997*, S. 24 – 26
- Fischerauer, G., Mauder, A., Müller, R. (1995): Acoustic Wave Devices (SAW and BAW). – In: Göpel, W., Hesse, J. und Zemel, J. (Hrsgb.): *Sensors*, Vol. 8, VCH Weinheim
- Fluck, E., Brasted, R. C. (1987): *Allgemeine und Anorganische Chemie*. UTB für Wissenschaft, Quelle & Meyer Heidelberg, 5. Auflage
- Förster, T. (1982): *Fluoreszenz Organischer Verbindungen*. Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen

Literaturverzeichnis

- Hierlemann, A. (1996): Massensensitive Detektion flüchtiger organischer Substanzen mit modifizierten Polysiloxanen. Universität Tübingen, Fakultät für Chemie und Pharmazie, Dissertation
- HlfU - Hessisches Landesamt für Umwelt (1999): Fachliche Grundlagen zur Beurteilung von flüchtigen organischen Substanzen in der Bodenluft bei Altlasten, Umweltplanung, Arbeits- und Umweltschutz. Heft 263, Wiesbaden
- Honeywell Burdick & Jackson:
<http://www.bandj.com/BJSolvents/BJProperties.html>
- Jin, M., Delshad, M., Dwarakanath, V., McKinney, D.C., Pope, G.A., Sepehrnoori, K., Tilburg, C.E. (1995): Partitioning Tracer Test for the Detection, Estimation, and Remediation Performance Assessment of Subsurface Nonaqueous Phase Liquids. *Water Resour. Res.* 31, 1202-1211
- Josef, R. (2001): Extraktion von schlecht wasserlöslichen Schadstoffen mit hydraulischen Sanierungsverfahren unter Anwendung von grenzflächenaktiven Stoffen. Universität Stuttgart, Institut für Wasserbau, Dissertation, unveröffentlicht
- Kiesewetter, O. (2001): Halbleiter-Gassensoren. – In: Wiegand, G.: Industrielle Gassensorik, Messverfahren – Signalverarbeitung – Anwendungstechnik – Prüfkriterien, Band 11, expert verlag, Renningen
- Kim, H., Rao, P.S.C., Annable, M.D. (1999): Consistency of the Interfacial Tracer Technique: Experimental Evaluation. *J. Contam. Hydrol.* 40, 79-94
- Koll, A. (1999): CMOS Capacitive chemical microsystems for volatile organic compounds. ETH Zurich, Physical Electronics Laboratory, Diss. ETH No. 13460
- LABO-ALA (2002): Arbeitshilfe Vor-Ort-Analytik, Bund-/Länderarbeitsgemeinschaft Bodenschutz – Altlastenausschuss, Unterausschuss Arbeitshilfe für Qualitätsfragen bei der Altlastenbearbeitung.
- Lewis, G.N., Kasha, M. (1944): Phosphorescence and the triplet state. *J. Am. Chem. Soc.*
- LfU - Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (2001): Handlungsempfehlung zum Einsatz von Vor-Ort-Analytik, Altlasten und Grundwasserschadensfälle Band 34, 112 S.
- LfU - Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (1998): Methodensammlung Teil 3: Methoden der Feldanalytik kontaminierter Böden. Handbuch Altlasten und Grundwasserschadensfälle, Band 20
- LfU - Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (1997a): Möglichkeiten und Grenzen von Vor-Ort-Meßverfahren bei der fachtechnischen Kontrolle. Handbuch Altlasten und Grundwasserschadensfälle, Berichtsnummer 31/97.
- LfU - Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (1997b): Teil 2: Methoden zur fachtechnischen Kontrolle. Materialien zur Altlastenbearbeitung Band 20.

- LfU - Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (1995): Verfahrensempfehlungen für die Probennahme bei Altlasten (Boden, Abfall, Grund-, Sickerwasser, Bodenluft). Schriftenreihe, Heft 6/93.
- Meixner, H. (1995): Sensors in micro- and nanotechnology. – In: Göpel, W., Hesse, J. und Zemel, J. (Hrsg.): Sensors, Vol. 8, VCH Weinheim.
- Merk (1999): Sicherheitsdatenblatt, Merk Suchardt, Merk & Co., Dr. Theodor Suchardt & Co., CD-ROM Version 1999/2 D
- Nanto, H., Dougami, N., Mukai, T., Ogawa, T., Kusano, E., Kinbara, A. (1998): Smart chemical sensor using polymer-film-coated quartz resonator for hydrocarbon and organic solvent gases. – In: SPIE Conference on Advanced Sensors and Monitors for Process Industries and the Environment, Boston, Massachusetts, November 1998, SPIE Vol. 3535, 260-265
- Nelson, N.T., Brusseau, M.L. (1996): Field Study of the Partitioning Tracer method for Detection of Dense Nonaqueous Phase Liquid in a Trichloroethene Contaminated Aquifer. *Environ. Sci. Technol.* 30, 2859-2863
- Neubig, B., Briese, W. (1997): Das Quarzkochbuch. Franzis-Verlag, Feldkirchen
- Recknagel, A. (1961): Physik, Schwingungen und Wellen, Wärmelehre, 4. Auflage, VEB Verlag Technik, Berlin
- Sauerbrey, G. (1959): Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung. *Z. Phys.*, 155 (1959), 206-222
- Schauf, E., Batereau, K., Barczewski, B., Klaas, N. (2001): Anwendung von Schwingquarzsensoren zur Messung von leichtflüchtigen Verbindungen bei der Erkundung von Altlasten. Wissenschaftlicher Bericht Nr. WB 2001/01 (HG 278) der Universität Stuttgart, Institut für Wasserbau
- Schaumburg (1992): Sensoren, Werkstoffe und Bauelemente der Elektrotechnik, Band 3, Verlag B. G. Teubner, Stuttgart
- Schmid, G.; Barczewski, B. (1994): Entwicklung eines Lichtleiterfluorometers zur Untersuchung von Sanierungstechnologien für schwer wasserlösliche Flüssigkeiten in Grundwasser und Boden. OPTO 94, Kongreß und Fachausstellung Optische Sensorik, Meßtechnik & Elektronik, Leipzig, 17.-19. Mai 1994, S. 147-154
- Schuster, O. (1994): Calixarene in der Chemosensoren. Universität Erlangen-Nürnberg, Dissertation
- Seeger, K.-J. (1999): Fachliche Grundlagen zur Beurteilung von flüchtigen organischen Substanzen in der Bodenluft bei Altlasten, Umweltplanung, Arbeits- und Umweltschutz. Schriftenreihe der Hessischen Landesanstalt für Umwelt, Heft 263
- SLUG - Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie (1999): Vor-Ort-Analytik, Materialien zur Altlastenbehandlung. Lößnitz-Druck GmbH, Radebeul

Literaturverzeichnis

Ulmer, H. E. (1999): Hybride modulare Sensorsysteme für die Gasanalytik und Olfaktometrie. Eberhard-Karls-Universität Tübingen, Fakultät für Chemie und Pharmazie, Dissertation

Zimmermann, S., Riepenhusen, B., Müller, J. (1999): Micromachined Flame Analyzers: Flame Ionization Detector (FID) and Atomic Emission Flame Spectrometer (AES). SENSOR '99 Proceedings, Nürnberg, Vol. 1, pp. 409-413

Quellen im Internet:

Rapp, M. (2003a): <http://www-iffia.fzk.de/Rapp/Index.html>, 28.03.2003.

Rapp, M. (2003b): SAGAS_PC, http://www-iffia.fzk.de/IFIA_Webseiten/Webseiten_Rapp/texts/sagaspc.htm, 3.03.2003.

13 Anlagen

Anlagenverzeichnis

- A1 Protokolle
 - A 1.1 Datenerhebungsprotokoll
 - A 1.2 Feldprotokoll
- A2 Standort Horkheimer Insel
 - A 2.1 Datenerhebungsprotokoll
 - A 2.2 Feldprotokoll
 - A 2.3 Geologie und Bodenschichten/Schichteigenschaften
 - A 2.4 Geländeplan, Lage der Sondier- und Messpunkte
- A 3 Industriestandort
 - A 3.1 Datenerhebungsprotokoll
 - A 3.2 Feldprotokoll
 - A 3.3 Geologie und Bodenschichten/Schichteigenschaften
- A 4 Standort eines ehemaligen Schrottplatzes
 - A 4.1 Datenerhebungsprotokoll
 - A 4.2 Feldprotokoll
 - A 4.3 Geologie und Bodenschichten/Schichteigenschaften (2 Blatt)
 - A 4.4 Geländeplan, Lage der Sondier- und Messpunkte
- A 5 Standort Stürmlinger Sandgrube
 - A 5.1 Datenerhebungsprotokoll
 - A 5.2 Feldprotokoll
 - A 5.3 Geologie und Bodenschichten/Schichteigenschaften (3 Blatt)
 - A 5.4 Geländeplan, Lage der Sondier- und Messpunkte
- A 6 Standort ehemalige Heeresverpflegung
 - A 6.1 Datenerhebungsprotokoll (2 Blatt)
 - A 6.2 Feldprotokoll
 - A 6.3 Geologie und Bodenschichten/Schichteigenschaften (2 Blatt)
 - A 6.4 Geländeplan, Lage der Sondier- und Messpunkte