

**Vergleichende Prüfung von
Vor-Ort-Analytik-Geräten
in der Neckartalaue
in Stuttgart - Bad Cannstatt**



Herausgegeben von der
Landesanstalt für
Umweltschutz
Baden-Württemberg
1. Auflage
Karlsruhe 1999

Impressum

Herausgeber	Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg 76157 Karlsruhe, Postfach 210752 http://www.uvm.baden-wuerttemberg.de/lfu
ISSN	1437-0158 (Bd. 30, 1999)
Bearbeitung	MOBILAB – Hamburg MM1 Umweltanalytik GmbH Zum Fürstenmoor 11, 21079 Hamburg Jürgen Kübler, MOBILAB Hamburg Dr. Johannes Flachowsky, UFZ Leipzig Dr. Ursula Bilitewski, GBF Braunschweig Dr. Arno Maurer, LfU
Redaktion	Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg Abteilung 4 - Wasser und Altlasten Frieder Kern
Umschlaglayout	Stephan May - Grafik-Design, 76227 Karlsruhe
Titelbild	Jutta Ruloff - Diplom-Designerin, 76275 Ettlingen
Umwelthinweis	gedruckt auf Recyclingpapier aus 100% Altpapier, Umschlagkarton aus 100% Altpapier
Bezug über	Verlagsauslieferung der LfU bei JVA Mannheim - Druckerei Herzogenriedstr. 111, 68169 Mannheim Telefax 0621/398-370
Preis	15.- DM (7,67 Euro)

Nachdruck - auch auszugsweise - nur mit Zustimmung des Herausgebers unter Quellenangabe und Überlassung von Belegexemplaren gestattet.

Zusammenfassung

Ziel dieses Feldtestes war es, mit ausgewählten Verfahren der Vor-Ort-Analytik unter Feldbedingungen eine Altablagerung mit unbekanntem Stoffspektrum in kurzer Zeit hinsichtlich der Parameter Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW), polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), leichtflüchtige organische Verbindungen (VOC) und Schwermetalle zu charakterisieren. Die dabei eingesetzten Methoden waren Gaschromatographie (GC), Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie (GC/MS), Infrarotspektrometrie (IR), fouriertransformierte Infrarotspektrometrie (FT-IR), Dünnschichtchromatographie (DC), Immunoassay, Photoionisationsdetektor (PID), Photometrie, UV-Absorption und Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA).

Die Belastung des Standorts konnte innerhalb kurzer Zeit mit den ausgewählten Vor-Ort-Analysen-Methoden charakterisiert werden. Im Allgemeinen erhielt man mit verschiedenen Methoden übereinstimmende Schadstoffverteilungen. Die Ergebnisse der Feldmethoden wurden durch eine beschränkte Anzahl von Laboranalysen im Wesentlichen bestätigt.

Die Messtechnik ist unter Feldbedingungen einsetzbar. Es ist jedoch darauf hinzuweisen, dass nur wenige Geräte wirklich in der Hand gehalten und unmittelbar am Probennahmepunkt benutzt werden können. Für die meisten Geräte war ein Arbeitstisch, für manche sogar ein Laborwagen bzw. -container erforderlich.

Optimal geeignet für eine stofflich breite Information über Art und Umfang der Verteilung von Schadstoffbelastungen sind die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) und die mit Gaschromatographie gekoppelte Massenspektrometrie (GC/MS). Gasanalysen, photometrische Verfahren und Immunoassays erlauben dagegen ein Screening auf definierte Stoffgruppen ohne hohen investiven Aufwand.

Die Schwankungsbreite der erhaltenen Ergebnisse ist zum Teil erheblich. Dies konnte in der Regel auf die Art und Weise der Probennahme und -aufbereitung, manchmal auch auf Eigen-

heiten der Messmethoden zurückgeführt werden. Für eine statistisch gesicherte Bewertung war die Probenzahl zu gering. Dies war auch nicht Ziel der Untersuchungen. Trotz dieser Einschränkungen bei der Wertung der Analyseergebnisse kann festgestellt werden, dass die Verfahren geeignet sind, kurzfristig brauchbare Informationen über die Schadstoffverteilung an einer komplexen Altlast zu liefern.

Für die beabsichtigte ergebnisgesteuerte Standorterkundung und die Anpassung des Probenahmerasters an die Ergebnisse der chemisch-physikalischen Erkundung waren die Messergebnisse der Vor-Ort-Analytik nicht immer ausreichend schnell verfügbar. Bei künftigen Einsätzen sollte die Kopplung zwischen Probenahme, Durchführung und Auswertung der chemisch-physikalischen Analytik noch enger geknüpft werden. Das Ziel künftiger Überlegungen sollte sein, Probenmanagement und Probennahmestrategie weiter zu optimieren.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung.....	3
Inhaltsverzeichnis.....	5
Abkürzungen	6
1 Anlass	7
2 Zielsetzung.....	9
3 Durchführung	10
3.1 Beschreibung des Standortes	10
3.2 Teilnehmer und eingesetzte Verfahren	11
3.3 Sondierungen und Probennahme	11
3.3.1 Bodenproben	12
3.3.2 Bodenluftproben.....	12
3.4 Erkundungsstrategie.....	13
4 Eingesetzte Geräte mit den verwendeten Verfahren.....	14
4.1 Geräte und Verfahren zur Bestimmung organischer Schadstoffe	14
4.1.1 Leichtflüchtige Verbindungen	14
4.1.1.1 Handgeräte und tragbare Geräte	14
4.1.1.2 Nicht tragbare Geräte.....	16
4.1.2 Schwerflüchtige Verbindungen.....	18
4.1.2.1 Handgeräte und tragbare Geräte	18
4.1.2.2 Nicht tragbare Geräte.....	22
4.2 Röntgenfluoreszenz-Analysen-Geräte zur Bestimmung von Schwermetallen	23
4.2.1 Handgeräte und tragbare Geräte.....	24
4.2.2 Nicht tragbare Geräte	26
5 Ergebnisse und Bewertung.....	28
5.1 Allgemeine Aspekte.....	28
5.2 Bewertung der eingesetzten Gerätetechnik	30
5.3 Bewertung der erzielten Ergebnisse	34
6 Literatur	42
Anhang	43
1 Anschrift der Geräteanbieter und Teilnehmer	44
2 Charakteristische Daten und Merkmale der eingesetzten Verfahren und Geräte im Überblick	45

Abkürzungen

BTEX	Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol
DC	Dünnschichtchromatographie
ECD	Electron-Capture-Detector
EDRFA	Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse
EPA	Environmental Protection Agency
FCKW	Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe
FID	Flammenionisationsdetektor
FT-IR	fouriertransformierte Infrarotspektrometrie
GC	Gaschromatographie
GC/MS	Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie
IR	Infrarotspektrometrie
MAID	Mikro-Argon-Ionisationsdetektor
MKW	Mineralöl-Kohlenwasserstoffe
PAK	polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
PID	Photoionisationsdetektor
RFA	Röntgenfluoreszenz
RKS	Rammkernsondierung
VOC	volatile organic chemicals (carbon) — leichtflüchtige organische Stoffe
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor

1 Anlass

Die Untersuchung von Altablagerungen und Altstandorten mit konventioneller Laboranalytik birgt Probleme. So wird üblicherweise der Untersuchungsumfang für eine ganze Probenserie einheitlich festgelegt. Damit werden nicht oder gering kontaminierte Proben ähnlich aufwendig untersucht wie hochbelastete Proben. Die manchmal vorgeschlagene stufenweise Vorgehensweise, bei welcher anfangs nur wenige Proben analysiert und abhängig vom Untersuchungsergebnis stufenweise weitere Proben analysiert werden, ist zeitaufwendig und stößt in der Praxis auf wenig Akzeptanz. Deshalb ist es nicht selten, dass Analysenkosten eher nach dem Gießkannenprinzip verteilt, als zielgerichtet und effektiv eingesetzt werden. Über- oder Untererkundungen sind die Folge. Vor-Ort-Analytik könnte hier Abhilfe schaffen, denn sie ermöglicht richtig eingesetzt eine stufenweise, auf Analysergebnisse gestützte und zeitnahe Steuerung der Erkundungsrichtung. Dies erlaubt einen gezielten Mitteleinsatz und beugt einer Über- oder Untererkundung des Standorts vor.

In bestimmten Fällen kann durch schnelle Vor-Ort-Analytik die Probennahme für Laboranalysen und die Sanierung gesteuert werden (Kübler u. Zarth, 1998). Auch ermöglicht Vor-Ort-Analytik die Steuerung von Stoffströmen bei Auskofferungen oder Entscheidungen über Art, Umfang und Wirksamkeit von Arbeitsschutzmaßnahmen. Die Gefahrstoffverordnung sowie die Richtlinien der Berufsgenossenschaften tragen dem Rechnung und fordern in bestimmten Fällen eine messtechnische Arbeitsplatzüberwachung.

Ein weiterer Vorteil von Vor-Ort-Analytik ist, dass Veränderungen der Proben, wie sie vor allem bei leichtflüchtigen Stoffen während des Transports und der Lagerung vorkommen können, minimiert werden.

Bei der instrumentellen "non target" (nicht zielgerichteten) Vor-Ort-Analytik können Schadstoffe erkannt werden, die bei der auf festgelegte Parameter fixierten Laboranalytik mitunter unerkannt bleiben.

DIN- und LAGA-Richtlinien regeln die Verfahren der Laboranalytik. Für mobile Vor-Ort-Analytik an festen Proben existieren bisher keine Richtlinien. Ihre Ergebnisse können oftmals nicht bewertet und deshalb vom Auftraggeber bzw. der prüfenden Behörde auch nicht akzeptiert werden. Auch erhält sie selten die Möglichkeit, ihre Vorteile zu demonstrieren.

Um diesen wenig befriedigenden Zustand zu beseitigen hat die Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg 1990 eine systematische internationale Literaturstudie (LfU, 1996a) durch die Arbeitsgemeinschaft Röver+Partner/TAUW durchführen lassen, die durch folgende Institutionen bearbeitet wurde:

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

In dieser Studie werden die für den Vor-Ort-Einsatz tauglichen Analysengeräte aufgezeigt. Daraus wurde eine "Geräteliste" zusammengestellt (LfU, 1996b).

Es ist selbstverständlich möglich, mit erheblichem Kosteneinsatz ein feldfähiges Labor zu realisieren, welches die Durchführung von DIN-Verfahren an Ort und Stelle erlaubt. Dies war jedoch nicht Thema der Studie.

Im Oktober 1994 wurde unter der Leitung des Ing.-Büros Röver+Partner der erste Feldtest mit elf ausgewählten Geräten am Standort Sinsheim auf dem Gelände eines ehemaligen Sägewerks durchgeführt (LfU, 1996b). Die Schadstoffverteilung am Standort war zuvor im Rahmen einer modellmäßigen Bearbeitung mit über 1.000 herkömmlichen Laboranalysen analytisch gut untersucht. Das Schwergewicht dieses Feldtests lag auf der Erprobung der Feldtauglichkeit von ausgewählten Geräten und Verfahren zur Erzeu-

gung verwertbarer chemisch-physikalischer Messdaten. Darüber hinaus sollten mit den ausgewählten mobilen Systemen die aus früheren Untersuchungen bekannten "hot spots" bestätigt werden.

Der Feldtest in Sinsheim verlief vielversprechend, so dass im Mai 1995 unter gleicher Leitung bei der Mittelbadischen Sonderabfall-Entsorgungs- und Verwertungs GmbH+Co.KG (MVG) in Rastatt der zweite Feldtest durchgeführt wurde. Hierbei sollten die mobilen Vor-Ort-Analysen-Systeme ihre Tauglichkeit bei der Ein-

gangskontrolle von festen, flüssigen und schlammförmigen Abfallproben mit z.T. sehr inhomogener Zusammensetzung unter Beweis stellen. Hierbei war neu, dass auch leichtflüchtige Verbindungen untersucht wurden (LfU, 1996c).

Im November 1996 wurde unter der Leitung des Ing.- Büros UW Umweltwirtschaft GmbH in der Neckartalaue bei Stuttgart-Bad Cannstatt der dritte Feldtest durchgeführt. Über diesen Feldtest wird im Folgenden berichtet.

2 Zielsetzung

Bei dem dritten Feldtest an einer Altablagerung mit hohem Industriemüllanteil in der Neckartal-
aue Stuttgart-Bad Cannstatt sollten weitere Er-
fahrungen mit dem Einsatz von Vor-Ort-Analytik
bei nachfolgenden Bearbeitungsschritten im
Rahmen der Altlastenbearbeitung gewonnen
werden. Folgende Fragen standen im Vorder-
grund :

- Wie kann mit den Ergebnisse der schnellen Vor-Ort-Analytik die Erkundungsrichtung
 - und die Festlegung der Probennahmestellen optimal beeinflusst bzw. gesteuert werden?
 - Wie eignet sich Vor-Ort-Analytik zum raschen Erkennen von Kontaminationsbereichen mit weitgefasstem Schadstoffspektrum?
 - Wie praxistauglich sind die Geräte bzw. Methoden im realen Einsatz?
-

3 Durchführung

Aufgrund der Vielzahl der zu testenden Systeme und Parameter wurde die Durchführung der Tests auf vier Blöcke zu je zwei Messtagen verteilt. In jedem Block wurde jeweils nur eine Substanz oder Substanzgruppe untersucht. Folgende Einteilung wurde gewählt:

Block 1: Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW)

Block 2: Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Block 3: leichtflüchtige organische Stoffe (VOC)

Block 4: Schwermetalle

Zur Probennahme wurden 27 Sondierungen bis max. 8 m Tiefe erstellt. Das Wetter war während der Dauer der Felduntersuchungen kühl und regnerisch. Für die Teilnehmer an den Tests und ihre Geräte waren in unmittelbarer Nähe der Sondierpunkte Unterstellmöglichkeiten zur Verfügung gestellt.

3.1 Beschreibung des Standortes

In der Neckartalaue im Bereich der Stadtteile Bad Cannstatt, Gaisburg, Wangen, Hedelfingen, Ober- und Untertürkheim liegt eine sehr heterogene Schadstoffsituation vor. Die ehemalige Talaue wurde großflächig mit Erdaushub, Bauschutt und Abfällen aufgefüllt. Das Areal wurde mit Industrie überbaut und erfuhr mehrere Nutzungsänderungen, so dass die heute ansässigen Betriebe teilweise anderen Branchen angehören, als die früheren Betriebe. Daraus ergibt sich, dass auf manchen Ablagerungen heute aktive Industrie- und Gewerbebetriebe angesiedelt sind. Aufgrund dieser komplexen Ausgangssituation sind die Ursachen für viele der mittlerweile bekannten Grundwasserschadensfälle schwer ermittel- und zuordenbar.

Das für den Feldtest ausgesuchte Gelände wird heute als Lagerfläche genutzt. In der Vergangenheit wurden dort in ehemaligen Kiesgruben Bauschutt, Gaswerksabfälle und Müll abgelagert. Die zu erwartende Schadstoffpalette umfasst die Parameter polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW), leichtflüchtige organische Substanzen (VOC), Aromaten, Cyanide und Schwermetalle. Die Verunreinigungen liegen innerhalb der max. 10 m mächtigen Neckarkiese, in die z. T. Schluffschichten eingelagert sind. Darunter steht Gipskeuper an. Dieser bildet die Basis des Aquifers. Lokal steigen aus dem Gipskeuper hochmineralisierte gespannte Grundwässer in den Talgrundwasserleiter auf.

Der Grundwasserflurabstand beträgt ca. 3 m. Deshalb liegt ein Großteil der Kontamination im Grundwasser. In Abbildung 1 ist eine schematische Skizze zur geologischen Situation dargestellt.

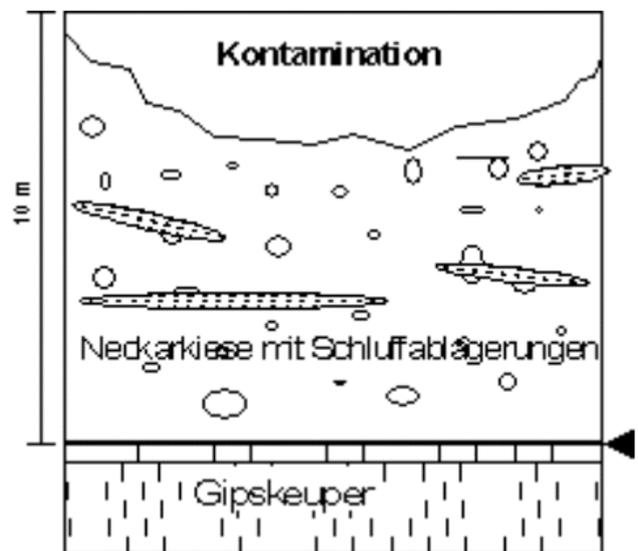


Abbildung 1: Geologische Situation im Bereich des Testfeldes.

3.2 Teilnehmer und eingesetzte Verfahren

In Tabelle 1 sind die Firmen bzw. Institutionen und die von ihnen eingesetzten Verfahren entsprechend der vorgenannten Einteilung in die vier Gruppen Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW), polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), leichtflüchtige organische Kohlenwasserstoffe (VOC) und Schwermetalle dargestellt.

Anhang 2 gibt einen Überblick über die charakteristischen Daten und Merkmale der eingesetzten Verfahren und Geräte. Ebenfalls ist dort angegeben, welches Verfahren bzw. Gerät von welcher Firma beim Feldtest angewendet wurde.

Parameter	Meßverfahren	Gerät bzw. System	Anwender
MKW Block 1 05.-06.11.1996	IR-Spektrometrie	Infracal SCVH/TPH	Wolters
	IR-Spektrometrie	OCMA 310	Horiba
	Trübungsmessung	Petroflag	LfU BW
	Immunoassay	PAH Risc	Umweltwirtschaft
	GC/MS	GC/MS MM1	Mobilab
PAK Block 2 07.-08.11.1996	Immunoassay	PAH Risc	Umweltwirtschaft
	Dünnschichtchromatographie	siehe Text	Vedewa
	GC/MS	GC/MS MM1	Mobilab
	UV-Absorption	siehe Text	Engler-Bunte Inst.
VOC Block 3 12.-13.11.1996	Immunoassay	D-Tech	Umweltwirtschaft
	FT-IR Spektrometer	GASMET	Ansyco
	PID	TVA 1000	Ansyco
	PID	MiniRAE	Umweltwirtschaft
	GC	AirmoVOC	Airmotec
	GC	HP 5890	LfU BW
	GC	SCENTOGRAPH	Ansyco
Schwermetalle Block 4 14.-15.11.1996	RFA	X-Met 920	Metorex
	RFA	Spectrace 9000	Noran
	RFA	Spectrace 6000	Mobilab

Tabelle 1: Untersuchungsblöcke, eingesetzte Vor-Ort-Analysengeräte und Anwender beim Feldtest.

3.3 Sondierungen und Probennahme

Im Verlaufe des Feldtestes wurden insgesamt 27 Sondierungen mit einem Bohrhämmer (Cobra; Kleinbohrungen nach DIN 4020) durchgeführt. Der Sondierdurchmesser betrug 36 mm bzw. 50 mm.

Zur Ansprache des Bohrkerns wurde die Oberfläche mit einem Spachtel abgezogen. In einigen Fällen traten Kernverluste auf. Generell wurden keine Liner verwendet, daher waren Verluste an

flüchtigen Kontaminanten möglich. Aus den Bohrkernen wurden etwa 130 Einzelproben entnommen.

Im Block 1 (MKW) wurden insgesamt 15 Sondierungen durchgeführt, wobei zunächst über ein nicht gleichmäßig angelegtes 6-Punktraster der Versuch unternommen wurde, mittels der erhaltenen Analyseergebnisse weitere Rasterpunkte (insgesamt 5 Sondierungen) festzulegen. Wäh-

rend aus den Rammkernen des ersten Tages pro Bohrmeter eine Mischprobe entnommen wurde, erfolgte am zweiten Tag eine visuelle Auswahl von 2 bis 3 Proben pro Sondierung.

Durch die gleichzeitige Bestimmung von MKW und PAK in den Proben des MKW-Blockes durch MOBILAB lagen Vorabinformationen über die PAK-Belastung vor. Die Zahl der Rasterpunkte wurde bei der PAK-Bestimmung auf 19 erweitert. Primär für die Erkundung der PAK-Verteilung wurden am ersten Tag fünf Sondierungen und am zweiten Tag drei zusätzliche Sondierungen bei sehr großem Rasterabstand durchgeführt.

An 23 Bohrpunkten bzw. an den Sonden oder Rückstellproben vorhergehender Sondierungen

3.3.1 Bodenproben

Nach Aufnahme des Schichtenprofils wurde das Probenmaterial aus der geschlitzten Rammkernsonde mit dem Spachtel entnommen. Das Sondierprofil wurde lückenlos beprobt. Dazu wurde das Probenmaterial von 0,5 bis 1,0 m Länge jeweils in einen Edelstahlimer gefüllt, von Hand intensiv gemischt und anschließend in 1-Liter-Weithalsgläser überführt. Die Sonden, die Edel-

3.3.2 Bodenluftproben

Zur Entnahme der Bodenluft wurden die erstellten Sondierlöcher ohne Einhaltung einer Wartezeit benutzt.

- Probennahme der LfU nach der Neumayr-Methode:
Mit Hilfe eines Gestänges wird eine Einwegspritze in das offene Sondierloch eingeführt und dort mit Probengas gefüllt.
- Probennahme für das FT-IR:
Eine Aluminiumlanze wurde in das Sondierloch gesteckt und gegen Außenluft abgedichtet. Die Probennahme des Messgases erfolgt durch eine Vakuumpumpe im IR-System.

wurde der Gehalt an leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen in unterschiedlichem Umfang und bei unterschiedlicher Beteiligung der Teilnehmer des Feldtests gemessen. Am zweiten Tag wurden neue Sondierungen zur Abgrenzung der am ersten Tag gefundenen Kontamination niedergebracht.

Schwermetalle wurden im Wesentlichen an den Rückstellproben von 17 Bohrstellen bestimmt. Am zweiten Tag der Schwermetalluntersuchungen wurde lediglich eine weitere Kontrollbohrung abgeteuft. Im geplanten Sinne einer Anpassung des Rasters an vorhandene Analyseergebnisse waren nur die Ergebnisse der MKW-Untersuchungen nutzbar.

stahleimer sowie alle Geräte, die mit dem Probenmaterial in Berührung kamen, wurden mit einem mobilen Hochdruckreiniger gesäubert. Die Probengläser wurden auf einem Tisch den einzelnen Teilnehmern des Feldtests bereitgestellt. Daraus entnahmen die Teilnehmer selbst ihre Messproben.

- Probennahme für das chemische Labor der Stadt Stuttgart:
Die gegen Außenluft abgedichtete Aluminiumlanze wurde mit einem Adsorptionsröhrchen bestückt. 5 l Bodenluft wurden mit einem kontinuierlichen Strom auf dem Aktivkohleröhrchen der Fa. Dräger angereichert. Die entnommene Gasmenge wurde mit einer Gasuhr überwacht.
- Probennahme für den PID:
Die PID-Messungen wurden bei vier Sondierungen entlang des Schlitzes der Sonde durchgeführt. Einige Messungen werden in der Gasphase der Probengläser durchgeführt. Wegen der geringen Repräsentanz und Vergleichbarkeit dieser Messungen sind nur qualitative Aussagen möglich.

3.4 Erkundungsstrategie

Mobile Vor-Ort-Analytik kann vorteilhaft sein, wenn die Lage von Folgesondierungen aufgrund der sofort vorliegenden Untersuchungsergebnisse der Schadstoffsituation und dem Erkundungsziel angepasst werden kann.

In einem einzigen Untersuchungsschritt können Kontaminationsherde erkannt und horizontal bzw. vertikal eingegrenzt werden. Die Mitwirkung eines Analytikers am Untersuchungsstandort erlaubt die beschleunigte Anpassung oder Änderung des Untersuchungsprogramms

bzw. der -strategie auf der Basis von Analyseergebnissen.

Die Erkundungsstrategie konnte nur beim Block MKW eingehalten werden. Dabei wurde ein grobes Raster über die Verdachtsfläche gelegt. Zunächst wurden die Sondierungen und Beprobungen des Grobrasters durchgeführt. Nach Vorliegen der Analyseergebnisse wurden die weiteren Sondierpunkte auf der Basis der ermittelten Messwerte festgelegt, um den erkannten Schadensherd einzugrenzen.

4 Eingesetzte Geräte mit den verwendeten Verfahren

4.1 Geräte und Verfahren zur Bestimmung organischer Schadstoffe

4.1.1 Leichtflüchtige Verbindungen

Unter leichtflüchtigen Verbindungen werden hier im Sinne der DIN 38 407, T 4 organische Verbindungen im Siedebereich zwischen 20°C und 180 °C verstanden. Die standortspezifischen wesentlichen leichtflüchtigen Verbindungen wa-

ren im Untersuchungsfall die monocyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe, wobei unter dem Sammelbegriff BTEX auch die höher alkylierten Monoaromaten eingeschlossen sind.

4.1.1.1 Handgeräte und tragbare Geräte

Unter den Handgeräten werden die Geräte verstanden, die direkt im Handbetrieb genutzt werden können und eine uneingeschränkte Bewegungsfreiheit ermöglichen.

Die tragbaren Geräte können transportiert werden, schränken den Benutzer jedoch in seiner Bewegungsfreiheit ein. Im Allgemeinen wird das Gerät zur Probe gebracht.

PID MiniRAE (RAE Systems)

Der Photoionisationsdetektor MiniRAE (Hersteller: Fa. RAE Systems (USA), Vertreiber: Fa. Ansyco) ist ein 0,5 kg schweres und bedienerfreundliches Handgerät.

Die organischen Moleküle werden in einer Messzelle von einer UV-Lampe (10,6 eV) bestrahlt. Die Verbindungen mit einem Ionisierungspotential größer als 10,6 eV werden ionisiert und erzeugen ein Summensignal. Der Messwert (ppm oder mg/m³) wird in Bezug auf die kalibrierte Einzelsubstanz angegeben.

Ein eingebauter Bleiakku ermöglicht einen 10-stündigen netzunabhängigen Betrieb. Das Gerät ist mit einer internen Pumpe (400 ml/min) ausgestattet und somit selbstansaugend. Die Ansprechzeit liegt unter 3 s für 100 ppm Isobuten. Der Anwendungsbereich erstreckt sich von der Lecksuche, Altlastenerfassung und -erkundung bis zur Überprüfung der Arbeitssicherheit. Als Hilfsmittel zur Einhaltung der Arbeitssicherheit können Schwellenwerte eingegeben werden. Blinklicht und Alarmton weisen auf Überschreitung hin. In Abbildung 2 ist der MiniRAE dargestellt.



Abbildung 2: MiniRAE, Hersteller: Fa. RAE Systems (USA), Vertreiber: Fa. Ansyco

Toxic Vapor Analyser TVA 1000 (Foxboro)

Der Toxic Vapor Analyser TVA 1000 (Hersteller: Foxboro (USA), Vertreiber: Fa. Ansyco) ist ein 5,8 kg schweres und bedienerfreundliches Handgerät. Der Analysator ist mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) oder einer Kombination aus FID und Photoionisationsdetektor (PID) ausgerüstet, die parallel betrieben werden. Beide Detektoren erzeugen entsprechend dem Ansprechverhalten und der Konzentration der vorliegenden Komponente ein Summensignal. Der Vorteil zweier verschiedener Detektoren liegt darin, dass der PID besonders gut auf ungesättigte Moleküle (entsprechend der Ionisierungsenergie der eingesetzten UV-Lampe) und

der FID auf gesättigte Kohlenwasserstoffe einschließlich Methan anspricht.

Der FID benötigt Wasserstoff als Brenngas. In dem Gerät ist ein nachfüllbarer Tank integriert. In Abbildung 3 ist der Toxic Vapor Analyser TVA 1000 dargestellt. Es handelt sich hierbei um ein selbstsaugendes System, das im Akkubetrieb die Messwerte digital darstellt.



Abbildung 3: Toxic Vapor Analyser, Hersteller: Foxboro (USA), Vertreiber: Fa. ANSYCO

Gaschromatograph Scentograph (Sentex Inc.)

Der Gaschromatograph Scentograph (Hersteller: Sentex Inc. (US), Vertreiber: Fa. Ansyco) ist ein tragbares Einsäulen-GC-Koffergerät mit interner Trägergasversorgung (Ar bzw. He). Falls das Gerät nicht bei Säulentemperaturen über 100 °C betrieben wird, ist ein mehrstündiger Batteriebetrieb möglich. Vier Detektortypen stehen für vielseitige Anwendungen zur Verfügung (MAID, ECD, PID und WLD). Beim Feldtest wurde der MAID (Mikro-Argon-Ionisationsdetektor) eingesetzt.

Luftproben können über eine Probenschleife angesaugt oder auf einer Anreicherungseinheit fokussiert werden. Auch ein Injektorblock für die direkte Eingabe von gasförmigen Proben wird angeboten. Da das Gerät bis 180 °C betrieben werden kann, ist es zur Bestimmung von leicht- und mittelflüchtigen Verbindungen geeignet. Zur Bestimmung schwerflüchtiger Stoffe kann es nur bedingt eingesetzt werden. Um lange Standzeiten und über einen langen Zeitraum hohe Säulen-

temperaturen zu erreichen, ist auch ein Netzbetrieb möglich.

Die Identifikation der detektierbaren organischen Verbindungen erfolgt über die Retentionszeiten, die Quantifizierung über die Peakfläche. Die Chromatogramme werden auf dem Bildschirm angezeigt und können vielseitig editiert werden. Das Gerät ist mit einer Anreicherungseinheit für Messungen im ppb-Bereich ausgelegt. In Abbildung 4 ist der Scentograph dargestellt.



Abbildung 4: Scentograph, Hersteller: Sentex Inc. (USA), Vertreiber: Fa. ANSYCO

airmoVOC HC 1000 (Airmotec)

Dieses GC-System im 19-Zoll-Rack wurde vornehmlich für die Prozessanalysetechnik, Emissionsüberwachung und Immissionsmonitoring entwickelt. Von der Konzeption her ist es ein vollautomatischer Analysator mit Anreicherungseinheit. Die gleichzeitige Durchführung von Probenahme, Probenaufbereitung, gaschromatographische Trennung und Messung flüchtiger Kohlenwasserstoffe mittels FID ist möglich.

Durch die Anreicherung wird eine hohe Nachweisempfindlichkeit erreicht. Bestimmungen ausgewählter leichtflüchtiger organischer Verbindungen (falls auftrennbar) mit einigen 100 ml Probenluft und Zykluszeiten von weniger als 30 min sind im ppb-Bereich möglich. Auf hochkontaminierten Standorten bringt die hohe Nachweisempfindlichkeit aber erhebliche analytische Probleme durch Verschmutzung mit sich. Deswegen konnte das airmoVOC HC 1000 im Feldtest keine Messergebnisse liefern. Die er-

forderlichen Temperaturläufe und die technische Lösung des Gerätes erfordern zusätzliche Energieversorgung und Betrieb in einem Messfahrzeug oder Container. In Abbildung 5 ist der airmoVOC HC 1000 dargestellt.

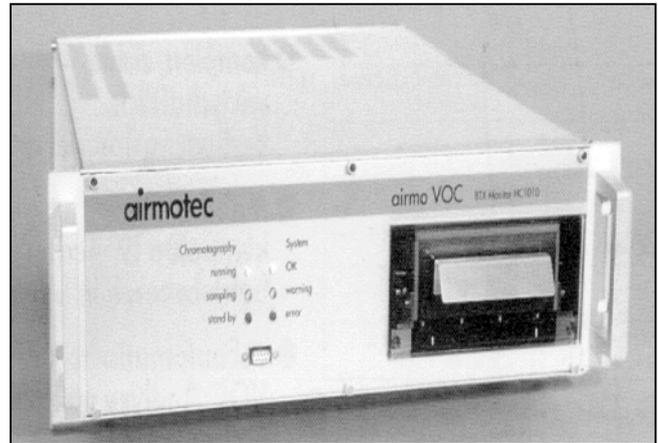


Abbildung 5: AirmoVOC HC 1000, Hersteller: Airmotec

4.1.1.2 Nicht tragbare Geräte

Die nicht tragbaren Geräte benötigen aufgrund ihres Gewichtes bzw. wegen der komplexen Aufarbeitungsschritte der Probe ein Transportmedium, wie z. B. einen Messwagen oder einen Platz, an dem die Proben aufbereitet werden. Im Gegensatz zu den Handgeräten bzw. tragbaren Geräten wird die Probe zum Gerät gebracht.

Immunoassay BTEX (Merck)

Die Fa. Merck hat einen Immunoassay zur BTEX-Bestimmung entwickelt (D-Tech BTEX-Test). Dieser Test beruht auf der Erkennung der Analyten durch spezifische Antikörper (Weller, 1997). Diese werden in gelöster Form der Probe (Wasser oder Bodenextrakt) zugesetzt. Zur späteren Signalentwicklung sind sie mit einem Enzym markiert (Enzym-Immunoassay). Um die freien Antikörper, die nicht mit Analyten aus der Probe reagieren konnten, von der Probe abzutrennen, werden Latexpartikel zugesetzt, die so modifiziert sind, dass sie die Antikörper binden können. Die Partikel werden abfiltriert und mit einer weiteren Lösung versetzt, die zum Nachweis des jetzt über die Antikörper an den Latexpartikeln gebundenen Enzyms in einer Farbreaktion führt. Je mehr Analyt in der Probe war, je höher sie also mit BTEX kontaminiert war, desto weniger Antikörper sind an den Partikeln gebunden und desto geringer ist die resultierende Färbung. Die Auswertung erfolgt entweder visuell über einen Farbkartenvergleich oder mit dem Reflektometer DTECHTOR. Sie liefert keine exakten Konzentrationen von Ein-

zelstoffen, sondern einen Summenparameter für die vier Verbindungen Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylol (BTEX). Außerdem wird kein Zahlenwert angegeben, sondern das Ergebnis einem der folgenden Konzentrationsbereiche zugeordnet: unter 2.5 / 2.5 bis 5 / 5 bis 10 / 10 bis 20 / 20 bis 35 / über 35 mg/kg. Höher kontaminierte Proben können durch zusätzliche Verdünnung genauer analysiert werden.

Für die Analyse fester Proben (Bodenproben) ist eine Vorbehandlung erforderlich, da die Reaktion mit den Antikörpern in Lösung stattfinden muss. Daher werden definierte Mengen der Probe mit Methanol extrahiert und der Extrakt mit Puffer verdünnt.

Der Test erfordert nur einen geringen apparativen Aufwand. Alle Reagenzien und Hilfsmaterialien werden in leicht benutzbarer Form geliefert. Da der Assay nicht an unbehandelten Bodenproben durchgeführt werden kann und einige Lösungen dem Extrakt zugesetzt werden müssen, ist die Einrichtung eines festen Messplatzes, zu dem die Proben gebracht werden, sinnvoll.

Der Test ist nur innerhalb des Temperaturbereichs zwischen 7 und 38 °C einsetzbar, da die Enzymreaktion temperaturabhängig ist. Durch die einzelnen Schritte des Gesamtnachweises (Antikörperreaktion, Enzymreaktion, Filtration, Probenextraktion) entsteht ein Zeitbedarf von etwa 25 min. bis ein Analyseergebnis vorliegt.

Das batteriebetriebene Handreflektormeter hat ein Gewicht von 170 g und ist mit seinen Abmessungen von 17 x 5 x 2,5 cm sehr handlich.

FT-IR-Spektrometer (Ansyco)

Der FT-IR-Spektrometer GASMET (Hersteller: Fa. TEMET (Finnland), Vertreiber: Fa. ANSYCO) ist speziell zur Messung toxischer Gase, zur Arbeitsplatzüberwachung und zur Abluftkontrolle ausgelegt.

Dabei wird ein vollständiges Infrarot-(IR-) Spektrum einer Gasprobe aufgenommen. Eine Stoffidentifizierung ist durch Vergleich des gemessenen Spektrums mit einer Spektrenbibliothek möglich, falls die Probe nicht zu kompliziert zusammengesetzt ist.

Nach Angaben des Herstellers ist das Gerät für ca. 160 Gase und Dämpfe vorkalibriert und kann gleichzeitig bis 30 Komponenten messen. Die Messung ist für den Anwender denkbar einfach. Der Analysator verwendet die gesamte spektrale Information im Wellenbereich zwischen 900 cm^{-1} und 4000 cm^{-1} für die Messung. Der Messbereich reicht von 1 ppmV bis 1000 ppmV. Die Nachweisgrenze ist von der Eigenabsorption der zu bestimmenden Komponente und möglichen Überlagerungen abhängig und liegt in günstigen Fällen bei 0.5 ppmV. Es wird kontinuierlich gemessen, wobei ein Messzyklus etwa 1 min dauert. Das Gerät benötigt einen Stromanschluss und Regenschutz. Als Nullgas dient Stickstoff, der als Flaschengas mitgeführt werden muss. Bei einer Pumpleistung des Messgases von 5 l/min werden pro Messung etwa 20 l Probenluft benötigt. Das Gerät ist bei einem Gewicht von 38 kg nur mit einem Transporthilfsmittel (Sackkarre) an den Messort zu bringen. In Abbildung 6 ist der GASMET dargestellt.

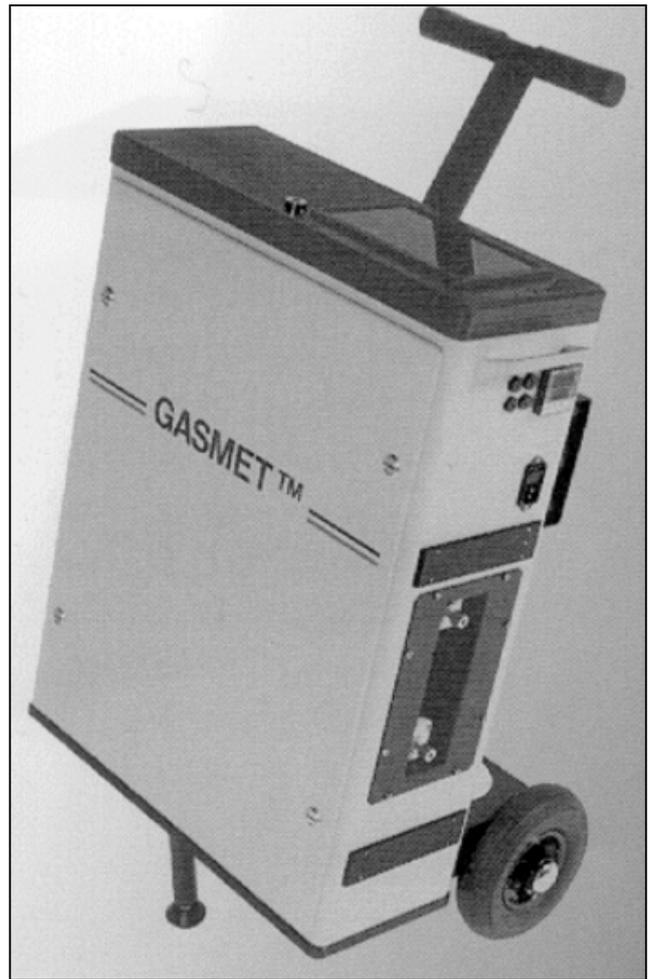


Abbildung 6: FT-IR-Multigas-Analysator GASMET, Hersteller: Fa. TEMET (Finnland), Vertreiber: Fa. ANSYCO

Gaschromatograph HP 5890 (Hewlett Packard)

Der GC-ECD/FID HP 5890 von Hewlett Packard ist im Messwagen der LfU installiert und wird dort unter laborähnlichen Bedingungen betrieben. Aufgrund der konstruktiven Lösung ist der GC leicht ausbaubar und kann auch im Labor genutzt werden. Das System ist vornehmlich auf die Bestimmung gasförmiger (Vinylchlorid) und leichtflüchtiger organischer Verbindungen in Bodenluft und in Wasser (quasi headspace) eingerichtet. Die Injektionen erfolgen mit gasdichten Spritzen. Der ECD dient dabei zur Detektion der halogenierten Verbindungen und der FID zum Kohlenwasserstoff- und Vinylchlorid-Nachweis. Über die Kalibrierung mit Eichgasen, die Festlegung des GC-Laufes und Bestimmung der Retentionszeiten ist in nicht zu komplizierten

Gemischen eine Einzelstoffbestimmung möglich. Die Betriebsbereitschaft ist etwa zwei Stunden nach Inbetriebnahme gegeben. Danach sind Analysen im 20 min-Takt möglich. Für den Betrieb ist Netzstrom (ggf. Generator) erforderlich. In Abbildung 7 ist der Gaschromatograph HP 5890 dargestellt.

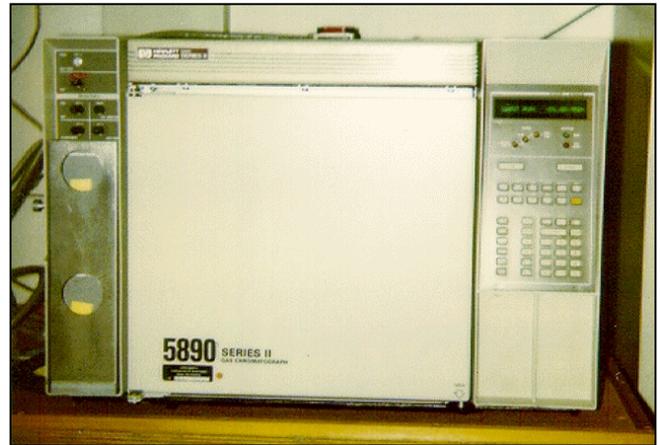


Abbildung 7: Gaschromatograph HP 5890, Hersteller: Hewlett Packard

4.1.2 Schwerflüchtige Verbindungen

Unter schwerflüchtigen Verbindungen werden organische Schadstoffe mit einem Siedebeginn größer 180 °C verstanden.

4.1.2.1 Handgeräte und tragbare Geräte

Beim Feldtest in Stuttgart wurden keine Handgeräte zur Bestimmung von schwerflüchtigen Verbindungen eingesetzt. Manche Geräte, wie z. B. die IR-Geräte der Firmen Horiba und Wolters sowie die Immunoassays, könnten aufgrund ihres Gewichtes als Handgerät eingestuft werden, erfordern jedoch ein Probenaufarbeitungs-equipment, das den Handbetrieb einschränkt. Deshalb werden diese Systeme als tragbare Geräte eingestuft.

Immunoassay (Coring)

Der Immunoassay Petro Risc Soil Test wurde in erster Linie für die Beurteilung von Kraftstoffschäden konzipiert. Er erkennt Mineralölprodukte vor allem anhand der leichter flüchtigen Bestandteile von Treibstoffen, insbesondere Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Styrol, Naphthalin, Hexan, Heptan und Octan.

Der Immunoassay PAH Risc Soil Test wurde für die Bestimmung der mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffe optimiert, und hier insbesondere für die Mischung der 16 von der EPA als besonders wichtig eingestuft Verbindungen. Dabei handelt es sich zum Beispiel um

Phenanthren, Anthracen, Fluoren, Benzo[a]anthracen, Fluoranthen oder Chrysen.

Beide Immunoassays werden als "Risc Soil Röhrchentests" von SDI-ENSY in den USA hergestellt und von der Firma Coring-System vertrieben. Da sie sich nicht in ihrer Durchführung, sondern nur in ihrer Spezifität unterscheiden, werden sie hier zusammen beschrieben.

Im Gegensatz zum Immunoassay BTEX von Merck sind bei den beiden Risc-Soil-Testkits von Coring die Antikörper in konstanter Zahl am Boden von Kunststoffröhrchen fixiert. In diese Röhrchen wird eine Mischung aus einem definierten Volumen an Probe (Bodenextrakt) und einer definierten Menge an Analyt-Enzym-Konjugat gegeben. Der Analyt aus der Probe und das Enzym-Konjugat konkurrieren um die Bindung an die Antikörper. Je mehr Analyt in der Probe vorliegt, desto weniger von dem Analyt-Enzym-Konjugat kann sich an die Antikörper binden. Nach einer Inkubationszeit wird die Lösung aus den Röhrchen entleert, so dass nur die Antikörper mit den gebundenen Molekülen zurückbleiben. Über eine Farbreaktion durch Zugabe weiterer Reagenzien wird dann die gebundene

Enzymmenge angezeigt. Je stärker die Probe belastet war, desto geringer ist die in einer bestimmten Zeit entstehende Färbung.

Die Auswertung erfolgt mit einem Photometer und könnte prinzipiell zu einer quantitativen Bestimmung genutzt werden. Dazu müssten jedoch Vergleichsmessungen mit mehreren Lösungen bekannter Konzentration durchgeführt werden. Um dies zu vermeiden, wird nur eine Standardlösung mit untersucht und die erhaltene Färbung auf diese Lösung bezogen. Ist die Probenlösung stärker gefärbt als die Standardlösung, ist die Analytkonzentration geringer, ist sie dagegen weniger stark gefärbt, ist die Analytkonzentration höher. Die Konzentration des mitgelieferten Standards liegt jeweils im Bereich der unteren Nachweisgrenze der Tests. Durch Verdünnungen der Probe lassen sich höher kontaminierte Proben differenzierter beurteilen. Verdünnungskits werden mitgeliefert.

Die Messung ist an unbehandelten Bodenproben nicht möglich, da die Analyten in Lösung vorliegen müssen. Ein entsprechender Extraktionskit wird ebenfalls mitgeliefert. Durch die Einwaage der Probe, die genaue Dosage der Reagenzien, das für die Auswertung benötigte Photometer und die Kontrolle bzw. Einhaltung von Inkubationszeiten ist ein gewisser apparativer Aufwand notwendig. Deshalb sollte auf dem zu untersuchenden Gelände ein Messstand aufgebaut werden, zu dem die Proben gebracht werden. Bei den benötigten Geräten handelt es sich im Wesentlichen um gängige Laborgeräte, wie Pipetten und Pipettenspitzen, nicht um ausgesprochene Spezialgeräte.

Der Test ist nur innerhalb des Temperaturbereichs zwischen 15 und 39 °C einsetzbar, da die Enzymreaktion temperaturabhängig ist. Ein zu hoher Wassergehalt der Probe beeinträchtigt die Extraktion der Analyten aus dem Boden, stört den eigentlichen Test jedoch nicht.

Das Testkit mit Zubehörkoffer (ca 3 kg) ist tragbar und mit vollem Akku (Photometer) für ca. 500 Messungen messbereit. Die Nachweisgrenzen liegen für MKW bezogen auf Diesel bei 15 ppm, bei den EPA PAK bei 0,1 ppm.

IR-Photometer OCMA 310 (Horiba)

Das im Feldtest eingesetzte IR-Gerät OCMA 310 (Vorläufer OCMA 220) von Horiba gehört zur Kategorie der nichtdispersiven IR-Geräte. Damit lassen sich Mineralölkohlenwasserstoffe mobil in Wasser und Boden bestimmen. Das Gerät ist in Abbildung 8 dargestellt.

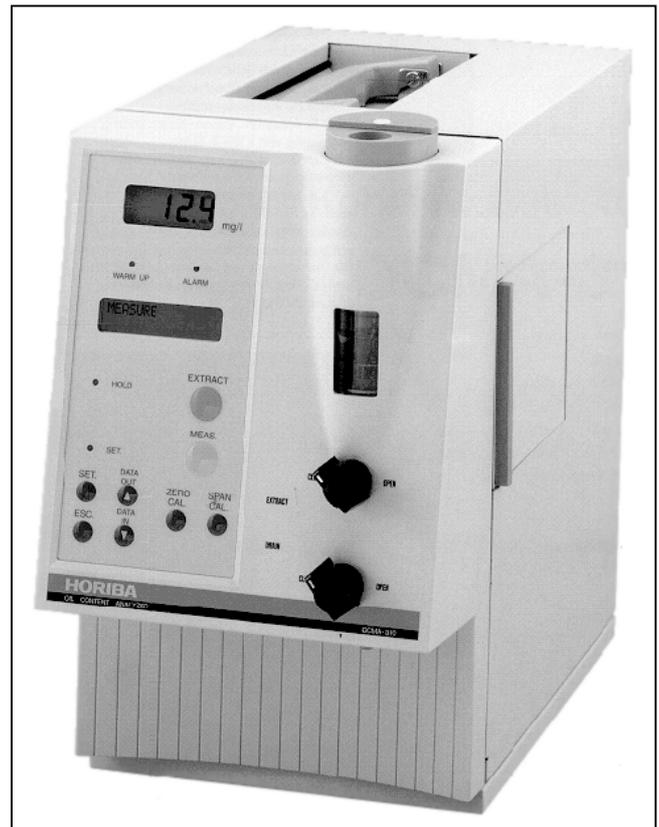


Abbildung 8: IR-Photometer OCMA 310, Hersteller: Fa. Horiba

Das System wiegt etwa 7 kg und kann sowohl im Netz- als auch im Batteriebetrieb verwendet werden. Es enthält neben dem Spektrometer einen integrierten Extraktor für die Extraktion wässriger Proben.

Der Messbereich liegt zwischen 0 und 200 mg/l bezogen auf den Extrakt. Über die Bodeneinwaage und Menge an Extraktionsmittel ist dieser Wert auf die Bodenbelastungen umrechenbar.

Horiba's patentiertes Lösungsmittel S-316 und die Lösungsmittelaufbereitungsstation SR-300 bieten dem Anwender eine umweltfreundliche Einsatzmöglichkeit. Der Analysator arbeitet im Wellenlängenbereich zwischen 3,3 und 3,5 µm, in dem die meisten Kohlenwasserstoffe ihre Ab-

sorptionsbande haben, und wertet gemäß DIN 38409 H18 die Kohlenwasserstoffkonzentration aus.

Je nach Anwendungsfall wird die Analysenprobe mit dem Extraktionsmittel über den Einfülltrichter in die Probenkammer gegeben, bei Bedarf kann eine fertigkonfektionierte Al_2O_3 -Säule auf das Gerät gesteckt werden. Der Extrakt wird nun über ein Ventilsystem mit vorgeschalteter hydrophober Filtereinheit in die Messküvette geleitet und dort mit einem Halbleiterdetektormodul analysiert. Der Messwert wird nach kurzer Stabilisierungsphase auf dem LCD-Display angezeigt und kann in einem Messdatenspeicher abgelegt werden. Durch Wahl der Probemenge und die Möglichkeit der Verdünnung mit Extraktionsmittel kann die tatsächliche MKW-Konzentration leicht an den Messbereich angepasst werden. Die Probenmenge beträgt im Regelfall etwa 10 g bei einem Extraktionsverhältnis von 1:1.

Der Zeitbedarf für Probeneinwaage und -behandlung bis zum fertigen Messergebnis liegt für eine Einzelprobe etwa zwischen 10 und 20 min. Durch Parallelextraktion können mehrere Proben gleichzeitig bearbeitet werden.

IR- Photometer Infracal Modell SCVH/TPH (Wilks Enterprise)

Der von den Firmen Wolters und Ansyco GmbH vertriebene und am Standort eingesetzte Kohlenwasserstoff-Analysator Modell Infracal SCVH/TPH des Herstellers Wilks Enterprise Inc. (USA) ist ein nichtdispersives IR-Interferenzfilterphotometer. Das Gerät nutzt zwei Wellenlängen. Die Wellenlänge $3,42 \mu\text{m}$ (2924 cm^{-1}) wird als analytische Wellenlänge benutzt. Die zweite Wellenlänge dient als Referenz zur messtechnischen Kompensation von Störeinflüssen.

Als Lichtquelle wird eine klassische IR-Strahlungsquelle, als Detektor ein schnell ansprechender Halbleiter benutzt. Hinter der Messküvette wird der IR-Lichtstrahl in 2 Teilstrahlen zerlegt, aus denen dann jeweils die Analysen- und die Referenzwellenlänge ausgefiltert und über getrennte Detektoren gemessen werden. Das verleiht dem Gerät eine hohe Messstabilität.

Die Probenaufbereitung erfolgt klassisch nach DIN 38409 H18 mit R-113-Extraktion und wenn erforderlich, mit nachgeschaltetem "clean up". Das komplette Zubehör für die Probenaufbereitung ist verfügbar und gut konfiguriert (Koffer). Das Gerät ist mit einem Gewicht von 2 kg gut handhabbar und kann mittels 12 V einer Autobatterie (Zigarrettenanzünder) betrieben werden. Der Messbereich umfasst 0 bis 3000 mg/l. Der Zeitbedarf für die Analyse einer Einzelprobe beträgt einschließlich Probenaufbereitung etwa 15 min. Neben der klassischen Bestimmung nach H18 bietet das Gerät die Möglichkeit, unter Verwendung einer Zirkonia-Zelle, Hexanextrakte der höhersiedenden Mineralölkohlenwasserstoffe herzustellen und nach Abdunsten des Hexans die Konzentration direkt zu messen. Damit kann auf den Einsatz von FCKW vollständig verzichtet werden. Von dieser Möglichkeit wurde beim Feldtest kein Gebrauch gemacht. In Abbildung 9 ist der Infracal CVH/TPH-Analyser der Fa. Wilks Enterprise dargestellt.

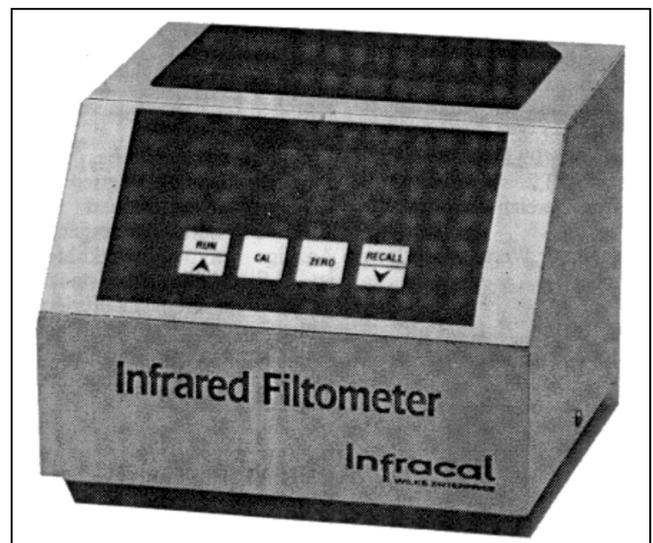


Abbildung 9: Infracal SCVH/TPH-Analyser, Hersteller: Fa. Wilks Enterprise

PetroFLAG (Dexsil)

Der PetroFLAG von Dexsil, Vertrieb über Petroflag-Vertrieb, ist ein kostengünstiges und einfach zu handhabendes Analysensystem, welches speziell zur Bestimmung von Mineralölen im Siedebereich der leichten Gasöle entwickelt wurde. Das Verfahren arbeitet zweistufig. In der ersten Stufe erfolgt eine Extraktion aus metha-

nolischer Lösung. Dazu werden 10 g Bodenmaterial in ein Polypropylen-Röhrchen eingewogen und mit der Extraktionslösung versetzt. Das Röhrchen wird mehrfach geschüttelt. Es werden damit auch alle anderen methanollöslichen Stoffe mitextrahiert.

Nach 5 min wird der Extrakt in der zweiten Stufe durch einen Membranfilter in 6 ml Entwicklerlösung gedrückt. Nach einer Reaktionszeit von 10 min wird die gebildete Trübung mittels eines einfachen Photometers gemessen. Nach entsprechender Eichung kann das Ergebnis direkt in mg/kg abgelesen werden.

Bei Messung einer einzelnen Probe liegt der Zeitbedarf für die Bereitstellung der Analysendaten bei etwa 20 min. Bei gleichzeitiger Bearbeitung mehrerer Proben ist der zeitliche Aufwand pro Probe bis auf 1 min reduzierbar. Der Messbereich des Verfahrens wird mit 10 mg/kg bis 1.000 mg/kg angegeben. Das System ist als tragbarer Testkit (280 g Gewicht) konzipiert. Alle Gerätschaften und Lösungen werden mitgeliefert. Für die Energieversorgung genügt eine einfache 9-Volt-Batterie. In der Abbildung 10 ist das PetroFLAG-System dargestellt.

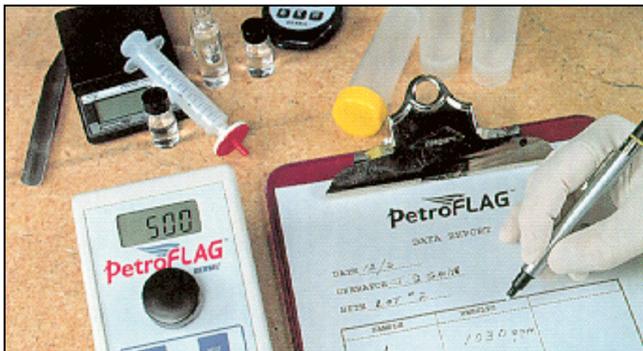


Abbildung 10: PetroFLAG -MKW-Analysensystem, Hersteller: DEXSIL

Dünnschichtchromatographie (Vedewa)

Das von Fa. Vedewa angewendete dünn-schichtchromatographische (DC) Verfahren zur Bestimmung der PAK basiert auf der DIN 38 409 H3-1 (qualitativer Nachweis in Trinkwasser). Die Abweichungen bestehen in der Erweiterung auf die 16 EPA-PAK, der Anwendung auf Boden und der Extraktion des Bodens mit Methanol. Die chromatographische Auftrennung und Auswertung, gekennzeichnet durch DC-

Plattenauswahl, Laufmittelzusammensetzung, kolorimetrischer Fluoreszenzvergleich durch mitlaufenden Standard, entsprechen der DIN-Vorschrift.

Bei der Durchführung werden 10 g Boden in ein PP-Extraktionsgefäß, welches 20 ml Methanol und 5 Stahlkugeln enthält, gegeben und 2 min unter Schütteln extrahiert. Nach etwa 10 min Absetzzeit werden mit einer 5-ml-Einwegpipette Aliquote der klaren Extrakte entnommen, in 10 ml Septengefäße mit Schraubkappe gegeben und jeweils je nach Färbung der Probe zwischen 1 und 5 µl (gleichzeitig 8 Proben und 3 bis 4 Vergleichstandards) auf die Dünnschichtplatte aufgetragen.

Nach dem Entwickeln der Platte (Fließmittelfront ca. 1 cm vom oberen Rand entfernt) wird die Platte getrocknet und unter einer UV-Lampe durch visuellen Vergleich der Fluoreszenz von Proben und Standards der Analysenwert ermittelt.

Der Messbereich wird mit 0,1 bis 10.000 mg/kg, bei entsprechender Verdünnung, angegeben.

UV-Absorption (Engler-Bunte- Institut)

Der SAK (Spektrale Absorptionskoeffizient) beschreibt die wellenlängenabhängige Lichtschwächung eines absorbierenden Mediums. Im ultravioletten Bereich absorbieren vor allem aromatische und ungesättigte Verbindungen. Der SAK erfasst prinzipiell die Summe aus PAK, BTEX, Phenolen und eine Reihe weiterer Verbindungsklassen und deren substituierte Verbindungen. Da die PAK einen besonders hohen spezifischen Absorptionskoeffizienten aufweisen, wird der SAK eines Gaswerkbodens vor allem durch die PAK-Belastung bestimmt.

Der SAK kann sehr einfach mit einem Photometer oder Spektrometer gemessen werden. Dazu werden 3 g ungetrockneter Boden in ein Schraubdeckelglas eingewogen, mit 30 ml Isopropanol sowie 3 g Calciumoxid versetzt und 5 Minuten geschüttelt. Nach der Sedimentation wird der Extrakt durch ein Faltenfilter mit nachgeschaltetem 0,45 µm Membranfilter geleitet. Bei deutlicher Gelbfärbung des Extraktes wird im Verhältnis 1:50 verdünnt. Die Messung erfolgte bei dieser Untersuchung nicht am Standort,

sondern nachträglich mit einem Spektrometer im Labor. Prinzipiell reichen ein batteriebetriebenes Photometer und eine saubere Arbeitsfläche aus, um die Messung auch im Feld durchzuführen.

Die Extrakte werden in einer 10 mm-Quarzküvette bei 254 und 340 nm vermessen. Aus dem SAK und einem wellenlängenabhängi-

gen Faktor wird der PAK-Gehalt berechnet. Der Messbereich erstreckt sich von 1 bis 50 mg/kg, kann jedoch durch einfache Verdünnungsschritte um jeweils einen Faktor 10 erhöht werden. Die Analysengeschwindigkeit wird nur von der Aufarbeitung der Proben limitiert.

4.1.2.2 Nicht tragbare Geräte

GC/MS MM1 (Fa. Bruker-Franzen)

Die massenspektrometrischen Untersuchungen wurden von Fa. MOBILAB durchgeführt. Das MM1, Hersteller: Fa. Bruker-Franzen, ist ein mobiles Quadrupolgerät, das in einem hermetisch gedichteten Gehäuse mit 19"-Einschüben aufgebaut ist (Matz, Kübler, Schröder 1995). Das Massenspektrometer besteht aus Elektronenstoß-Ionenquelle mit zwei Kathoden, Ganzglas-Quadrupol (400 amu) mit hyperbolischen Oberflächen und einem 17-Dynoden Multiplier. Es arbeitet bei Temperaturen von -30°C bis

50°C und selbst bei extremen Umgebungseinflüssen wie hoher Luftfeuchtigkeit und Erschütterungen. Ein interner Rechner übernimmt die Steuerung des Massenspektrometers, des Gaschromatographen und sämtlicher Prozeduren mit aufwendiger interner Gerätekontrolle. GC-Lauf und Massenspektren werden kontinuierlich angezeigt. Für die Verarbeitung der Spektren ist ein PC angeschlossen. In Abbildung 11 ist der prinzipielle Aufbau des MM1 mit Sonden dargestellt.

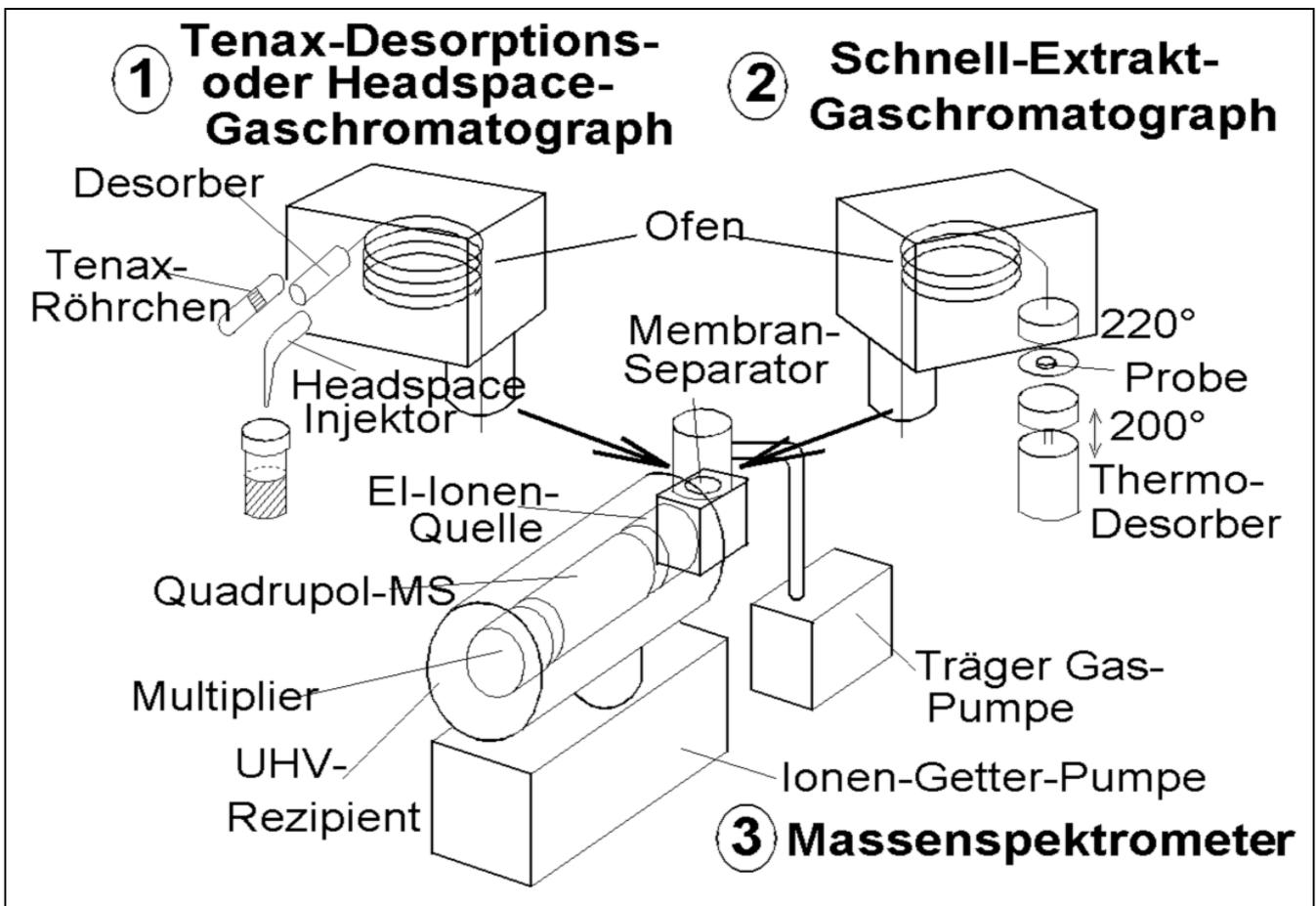


Abbildung 11: MM1 - Quadrupolgerät mit Sonden, Hersteller: Fa. Bruker-Franzen

Als Probeneinlass stehen Extrakt-Kurzsäulen-Gaschromatographen für Bodenextrakte und ein Gaschromatograph mit Thermodesorber zur Verfügung. In diesem können sowohl Adsorptionsröhrchen und ein Adapter für Headspace-Analysen, als auch Inlets für die Flüssigkeitsinjektion eingesetzt werden. Alle Komponenten können durch einfachen Steckverschluss ausgetauscht werden und sind schnell bis 250 °C heizbar. Die Analysenverfahren und Gaschromatographen laufen mit Luft als Trägergas und sind auf Schnelligkeit optimiert. Bei dem Bodenextrakt-Verfahren wird die Probe mittels einer Kunststoff-Einmalspritze mit abgeschnittenem Kanülenansatz aus der Bodenmatrix ausgestanzt, mit dem Spritzenstempel in ein 15 ml-Reagenzglas überführt und gewogen. Der Bodenprobe werden 3 deuterierte interne Standards d8-Naphthalin, d10-Anthracen und d12-Benz(a)pyren und 10ml Aceton zugegeben. Anschließend wird die Probe im Ultraschallbad 5 min extrahiert und zentrifugiert. 10 µl des Extraktes werden auf einen Teflonfolienträger appliziert und durch Kontakt mit dem 240 °C heißen Sondenkopf der Schnelleinlasssonde

injiziert. Die Substanzen gelangen auf einer GC-Quarz-Kapillarsäule mit einem GC-Temperaturprogramm (30 bis 240 °C, 1 °C/s) zum Massenspektrometer. Aufgezeichnet werden Massenspektren im Sekundentakt mit einem Massenbereich von 15 bis 400 amu, aus denen Chromatogramme mit frei wählbaren Fragmentmassen/Ionenspuren berechnet werden können.

Die Substanzen werden durch MS-Vergleich unter Berücksichtigung ihrer Retentionszeit identifiziert. Die Quantifizierung der kalibrierten Substanzen erfolgt in Relation zu den deuterierten internen Standards in Bezug zu dem über die Ionenspur 18 ermittelten Wassergehalt.

Die GC/MS-Analyse dauert ca. 5 min, die Auswertung ca. 10 min. Die Nachweisgrenzen liegen z.B. für PAK zwischen 0,5 und 1 mg/kg, für HCH und HCB bei 3 mg/kg. Bei Bedarf können die Nachweisgrenzen bis zu einem Faktor 20 gesenkt werden. Weitere Verfahren wie Headspace-Analytik, Luft- bzw. Bodenluft-Analysen, Mikroextraktion und Purge&Trap werden mit dem System kommerziell eingesetzt.

4.2 Röntgenfluoreszenz-Analysen-Geräte zur Bestimmung von Schwermetallen

Die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) ist eine der klassischen Methoden zur Elementbestimmung ohne nasschemische Probenaufbereitung (Flachowsky, 1998). Bei der Bestrahlung von Atomen einer Probenmatrix mit Elektronen oder Röntgenquanten werden Elektronen aus den kernnahen Bereichen herausgeschlagen. Beim Besetzen der Leerstellen erfolgt eine Emission von Röntgenstrahlung diskreter Energien. Das emittierte Muster (charakteristische Röntgenstrahlung) ist abhängig von der Ordnungszahl des angeregten Elements und ist damit zur Identifikation geeignet. Aus der Intensität der Strahlung lässt sich die Konzentration eines Elements berechnen.

Anregungsquelle ist entweder die Bremsstrahlung einer Röntgenröhre oder die charakteristische Gammastrahlung beim radioaktiven Zerfall sogenannter Radionuklidquellen.

Charakteristische Kennzeichen der Strahlungserzeugung durch eine Röntgenröhre sind: 1. es wird erhebliche elektrische Energie benötigt, 2. das Gerät ist abschaltbar, 3. es hat höhere Strahlleistungen.

Charakteristische Kennzeichen der Strahlungserzeugung durch Radionuklide sind: 1. man ist netzunabhängig, 2. man kann die Strahlung nicht abschalten, 3. die Strahlintensität ist geringer, 4. das Gerät ist handhaltbar einsatzfähig. Nutzer von Geräten mit Radionuklidquellen benötigen, ähnlich wie Anwender von ECD-Detektoren bei Gaschromatographen, einen Strahlenschutzbeauftragten.

Die Detektion der Strahlung erfolgt entweder wellenlängendispersiv oder energiedispersiv. Für den Feldeinsatz werden ausschließlich energiedispersive Geräte eingesetzt. Wegen der besseren Auflösung werden im Allgemeinen Halbleiterdetektoren benutzt. Im Regelfall sind

dies Si-(Li-) Halbleiter, die unter Messbedingungen ständig mit flüssigem Stickstoff oder thermoelektrisch gekühlt werden müssen.

Daneben gibt es erste Entwicklungen von Detektoren, die bei Zimmertemperatur betrieben werden (bspw. HgJ_2). Dieser Vorteil wird mit einem schlechteren Auflösungsvermögen (300 eV) erkauft, so dass im Allgemeinen Elemente mit benachbarten Emissionslinien nicht getrennt werden können.

Im Detektorraum werden durch die Röntgenstrahlung positive und negative Ladungsträger freigesetzt, die einen Spannungsimpuls erzeugen, dessen Höhe proportional zur Anzahl der freigesetzten Ladungsträger und damit zur Primärenergie ist. Über einen Vorverstärker und Diskriminator werden die Spannungsimpulse sortiert und über einen nachfolgenden Verstärker und Analog-Digital-Wandler als Energiespektrum registriert. In Abb. 12 ist schematisch der Aufbau einer energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) dargestellt.

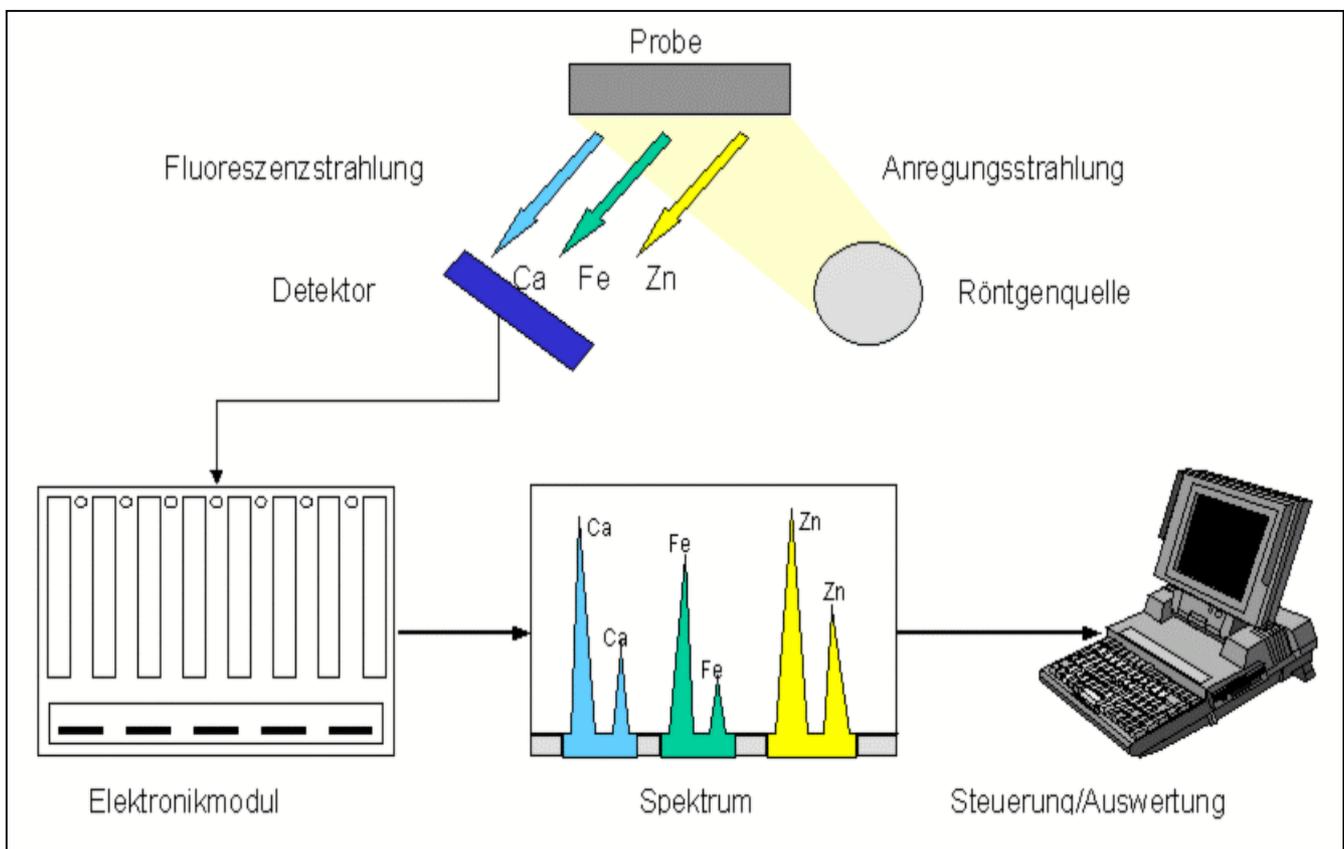


Abbildung 12: Prinzipieller Aufbau der energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

4.2.1 Handgeräte und tragbare Geräte

SPECTRACE 9000 (Vertreiber: Noran Instruments)

Das SPECTRACE 9000 (Hersteller: Spectrace enterprises inc., Vertreiber für Deutschland: Fa. Noran Instruments) ist ein tragbares Röntgenfluoreszenzanalysensystem mit HgJ_2 -Detektor. Der Detektor kann bei Zimmertemperatur betrieben werden und bedarf keiner Kühlung. Sein Auflösungsvermögen beträgt 300 eV. Die Anregung

der charakteristischen Röntgenstrahlung erfolgt mittels Gammastrahlung von Radionuklidquellen. Das Gerät ist ein Dreiquellengerät, um über den gesamten Analysenbereich optimale Empfindlichkeiten zu erreichen. In Abbildung 13 ist das SPECTRACE 9000 dargestellt.

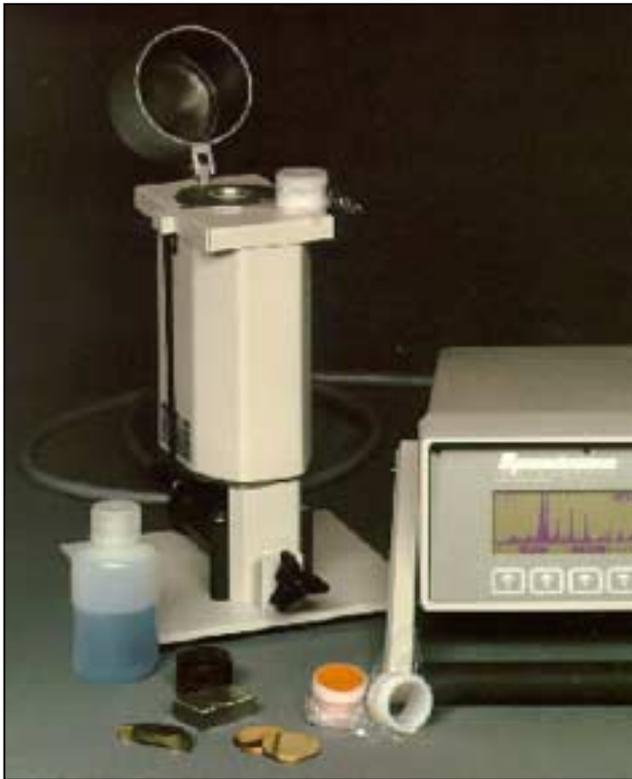


Abbildung 13: Aufbau des SPECTRACE 9000, Vertreter:
Noran Instruments

Als Quellen werden Fe-55, Cd-109 und Am-241 benutzt. Das Gerät besitzt einen integrierten Rechner, benötigt also für den Messvorgang keinen externen Rechner, ist batteriebetrieben und kann direkt am Messort ohne eine Probenaufbereitung durch Aufsetzen des Detektors auf die Bodenoberfläche zur Messung benutzt werden. Daneben besteht die übliche Möglichkeit der Probenaufbereitung und Messung der gemahlten Proben in Messküvetten. Das Gerät benutzt die komfortable Fundamentalparametermethode zur Matrixkorrektur. Entsprechend der geringeren Fluoreszenzausbeute von Radionuklidquellen (verglichen mit einer Röntgenröhre) sind die Nachweisgrenzen schlechter und liegen bei Messzeiten von 1 min, abhängig von der Ordnungszahl, im 50 bis 100 mg/kg-Bereich für die wichtigsten Schwermetalle. Bei Erhöhung der Messzeit auf 200 s bewegt sich die Nachweisgrenze für Arsen im Bereich des Prüfwerts.

Die Messzeiten sind frei vorwählbar und betragen in der Regel je nach analytischer Fragestellung und Analytgehalt in der Messprobe zwischen 1 und 10 min. Beim Feldtest in Stutt-

gart wurden die Proben ohne Aufbereitung direkt gemessen, wobei die Messzeit bei ca. 10 min lag.

Analysator und Messzelle haben ein Gesamtgewicht von 8,6 kg.

X-MET 920 MPC (Fa. Metorex)

Das von Fa. Metorex eingesetzte Analysensystem X-Met 920 ist modular aufgebaut. Es besteht aus dem eigentlichen 2048-Vielkanalanalysator und einem separat zu benutzenden Notebook, welches eine komfortable Steuer- und Auswertesoftware enthält. Es sind parallel 25 Elemente bestimmbar. Matrixeffekte werden über die Messung der Comptonstreuung korrigiert. Der Rechner begrenzt infolge seiner Batteriestandzeiten und der Wetterabhängigkeit den handgehaltenen Einsatz erheblich.

Es stehen folgende Anregungsquellen zur Verfügung: Fe-55, Cd-109, Am-241 und Cm-244. Für die Messung werden nur zwei Anregungsquellen gleichzeitig benutzt, die fallspezifisch je nach Messaufgabe, Matrix und Elementbereich ausgewählt werden. Die erreichbaren Nachweisgrenzen im Bereich der umweltrelevanten Schwermetalle liegen deutlich über 100 mg/kg. Je nach Anwendungszweck kann auf einen Autosampler und verschiedene Messsonden mit unterschiedlichen Detektoren zurückgegriffen werden. Die Si(Li)-Detektoren werden mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Dafür ist im Detektor ein 0,5 l-Dewargefäß mit einer angegebenen Kühlzeit von 8 h integriert. Ein Transport-Dewargefäß von 30 l Inhalt sichert die Versorgung während einer Messkampagne. Der benutzte Detektor hat ein Transportgewicht von 5,4 kg. Er kann bei den Feldmessungen direkt auf den Boden aufgesetzt werden. Das Gewicht des Analysator-teils ist abhängig von der Batterieausstattung und beträgt ca. 6 kg. Damit ist eine Betriebszeit von 7 h erreichbar. Beim Feldtest wurde mit Messzeiten von ca. 90 s analysiert.

Beim weiterentwickelten X-Met 940 ist der Rechner in den Analysator integriert.

4.2.2 Nicht tragbare Geräte

SPECTRACE 6000 (Vertreiber: Noran Instruments)

Das von Fa. MOBILAB eingesetzte Analysensystem SPECTRACE 6000 (Hersteller: Spectrace enterprises inc., Vertreiber für Deutschland: Fa. Noran Instruments) ist ein energiedispersives Röntgenfluoreszenzanalyse-system mit einem peltiergekühlten Si(Li)-Detektor. Das Gerät

ist infolge seines Gewichts (35 kg) an ein Messfahrzeug oder einen Container gebunden. Anregungsquelle für die Fluoreszenzstrahlung ist die Bremsstrahlung einer Rh-Röntgenröhre (max 50 kV). Zur Korrektur von Matrixeffekten wird die Fundamentalparametermethode benutzt. In Abbildung 14 ist der Aufbau des SPECTRACE 6000 wiedergegeben.

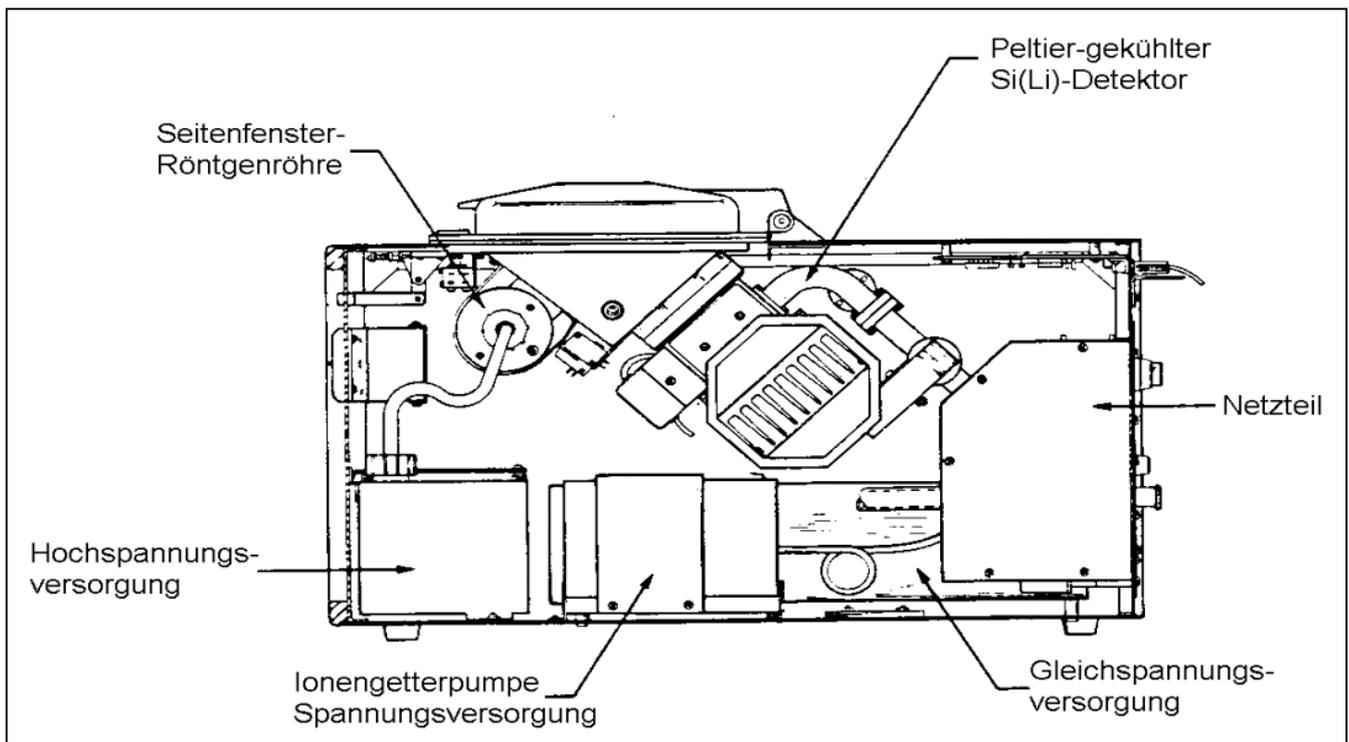


Abbildung 14: Aufbau des SPECTRACE 6000, Vertreiber: Fa. Noran Instruments

Die Probe wird mit einer Kunststoff-Einmalspritze, von welcher der Kanülenansatz abgeschnitten wurde, aus der Bodenmatrix ausgestanzt und zu Messungen mit Probenvorbereitung in einen Glastiegel abgefüllt. Bei Messungen ohne Probenvorbereitung kann sie direkt in den Messcup gegeben werden.

Die Bodenprobe wird in einem handelsüblichen Mikrowellenofen getrocknet und anschließend in einer Kugelschwingmühle gemahlen. Ca. 2 g Probenmaterial werden in ein PE-Messgefäß überführt und mit 4 µm dicker Polypropylenfolie verschlossen. Die Probe wird unter drei verschiedenen Anregungsbedingungen vermessen und die elementspezifische Röntgenfluoreszenzstrahlung energiedispersiv detektiert.

Die Fluoreszenzstrahlung wird in 1024 Energiekanäle diskriminiert, den Elementen, die in der Probe enthalten sind, zugeordnet und mit Hilfe von 30 zertifizierten Standardmaterialien kalibriert. Zur Auswertung werden Inter-elementstörungen und Matrixeffekte berechnet und kompensiert. In Abbildung 15 ist das RFA-Spektrum einer Bodenprobe beispielhaft dargestellt.

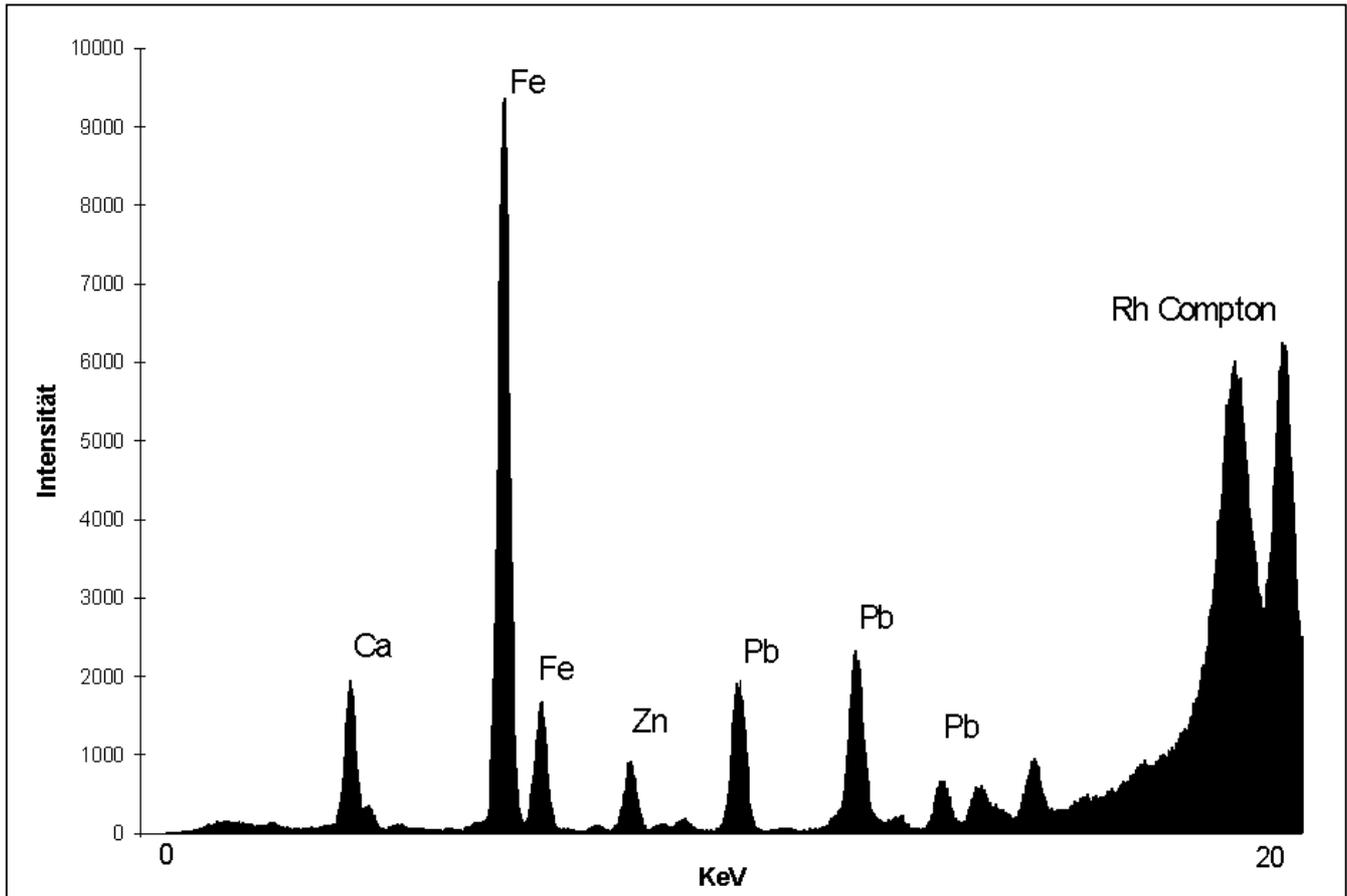


Abbildung 15: RFA-Spektrum einer Bodenprobe des SPECTRACE 6000, Vertreiber: Noran Instruments

Die Analysendauer richtet sich nach der Zielsetzung und kann zwischen 10 s und 10 min liegen. Beim Feldversuch wurde die Messzeit 100 s pro Messfenster ohne Probenvorbereitung gewählt.

Die Nachweisgrenzen sind matrix- und messzeitabhängig und liegen zwischen 1 und 15 mg/kg.

5 Ergebnisse und Bewertung

5.1 Allgemeine Aspekte

An dem Feldtest nahmen unterschiedliche Analysensysteme teil: Technisch anspruchsvolle Analysensysteme wie mobile Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie (GC/MS) oder Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) werden einfachen Verfahren wie Dünnschichtchromatographie oder Immunoassays gegenübergestellt. Verfahren ohne Probenaufarbeitung werden gegen Verfahren mit Probenaufarbeitung gestellt. Ziel war es, die Eignung der Systeme bei der Erkundung des Standorts und nicht die Vergleichbarkeit der Analyseergebnisse mit den nach DIN-Laborverfahren erhaltenen Ergebnissen zu beurteilen. Es wurde der Versuch unternommen, die charakteristischen Eigenschaften der Vor-Ort-Analytik dafür auszunützen, bei komplexen Schadstoffverteilungen und –gemischen zu schnelleren, billigeren und besseren Erkundungsergebnissen zu kommen.

Ein weiterer Vorteil der Vor-Ort-Analytik besteht darin, dass Veränderungen der Proben und Analytverluste, wie sie vor allem bei leichtflüchtigen Stoffen während des Transports und der Lagerung vorkommen können, minimiert werden.

Die Anwendung von nicht zielgerichteter ("non target") Vor-Ort-Analytik ermöglicht die Erkennung von Schadstoffen, die bei der auf festgelegte Parameter fixierten Laboranalytik unerkannt bleiben können.

In bestimmten Fällen können durch Vor-Ort-Analytik die Probennahme für Laboranalysen und die Stoffströme bei Sanierungen durch Abgrabung gesteuert werden (Kübler u. Zarth, 1998).

Feldfähigkeit

Jedes Messgerät, das vor Ort bei unterschiedlicher Witterung akzeptable Analysendaten erzeugt und nach dem Feldeinsatz unbeschadet wieder den Einsatzort verlässt, kann als feldfähig eingestuft werden. Neben der Gerätetechnik

muss auch das ganze analytische Verfahren feldfähig und damit auch wetterunabhängig sein.

Nur die handgehaltenen Photoionisationsdetektoren (PID) MiniRAE von RAE Systems und TVA 1000 von Foxboro sowie das RFA-Gerät SPECTRACE 9000 von Spectrace enterprises inc. können direkt am Probenahmeort unter ungünstigen Witterungsbedingungen eingesetzt werden (Messungen ohne Probenvorbereitung). Alle anderen am Feldtest eingesetzten Geräte benötigen wegen ihres Gewichtes, der Steuerung durch nicht wetterfeste Rechner oder wegen der notwendigen Probenmanipulationen Einhausungen. Das können Fahrzeuge, Bauwagen, Container oder sonstige Unterstände sein. Des weiteren ist eine zuverlässige Stromversorgung, mindestens aus der Autobatterie, besser durch ein Notstromaggregat oder durch Versorgung aus dem Netz, Voraussetzung für einen gesicherten Ablauf der meisten Feldmessungen.

Trotz ungünstiger Witterungsverhältnisse, wie Regen, Wind und Temperaturen um 5°C, konnten die geplanten Messungen mit allen am Feldtest eingesetzten Geräten und Verfahren durchgeführt werden.

Der tatsächliche Zeitbedarf für Probenvorbereitung und Analytik wurde nicht ermittelt. Es ist darauf hinzuweisen, dass zwischen den Angaben über theoretisch maximal durchführbare und den tatsächlich praktisch durchführbaren Analysenzahlen pro Tag oft erhebliche Differenzen bestehen.

Handhabung

Unter dem Begriff "Handhabung" wird die Bedienbarkeit der Gerätetechnik, die Übersichtlichkeit des Analysenverfahrens, die Verständlichkeit von Arbeitsvorschriften, die Automatisierung von Funktionsprüfungen und Qualitätssicherungsprogramme, sowie die Anforderungen an die Qualifikation und Einarbeitungszeit des Personals verstanden.

Die Handhabung ist einfach beim handgehaltenen PID MiniRAE von RAE Systems, den Immunoassays von Coring und Merck sowie beim PetroFLAG von DEXSIL. Eine Bedienung durch angelernte Kräfte, z. B. Techniker anderer Berufssparten, erscheint möglich.

Die Handhabung ist komplexer bei den Infrarotgeräten OCMA-310 von Horiba, dem Infracal SCVH/TPH von Wilks Enterprise und dem GASMET von TEMET, dem PID TVA 1000 von Foxboro, bei der spektralen Absorption (SAK) und bei der Dünnschichtchromatographie (DC). Für ihre Bedienung sollte das Personal ausreichende Qualifikation besitzen, z. B. chemisch-technischer Assistent (CTA).

Die Handhabung ist komplex bei den Röntgenfluoreszenzgeräten SPECTRACE 6000 und SPECTRACE 9000 von Spectrace enterprises inc. (Vertreiber: Noran Instruments) sowie dem X-MET 920 von Metorex, den Gaschromatographen Scenograph von Sentex Inc., airmoVOC HC 1000 von Airmotec und dem HP 5890 von Hewlett-Packard sowie beim GC/MS MM1 von Bruker-Franzen. Hier sollte das Personal die Qualifikation Chemisch Technische(r) Assistent(in) (CTA) bei Anleitung durch mindestens einen FH-Chemie-Ingenieur besitzen.

Zusammenfassend ist festzustellen:

- Kalibrierung, Wartung, Auswertung und Bewertung der Daten benötigen die Fachkraft. Das Personal sollte Fachkunde auf dem Gebiet der analytischen Chemie und der Probennahme haben. Selbst einfache Handgeräte, wie PID, haben zum Teil eine komplizierte Elektronik und sind somit nicht ohne weiteres zu warten.
- Die Probennahme auf Untersuchungs- und Sanierungsflächen darf nicht anonym und abgekoppelt von der Analytik durchgeführt werden.
- Eine beweissichere Dokumentation muss während der Messungen möglich sein und durchgeführt werden.

Umweltverträglichkeit

Umweltverträglich bzw. -schonend sind Verfahren, bei denen der Umgang mit gefährlichen

Chemikalien vermieden wird. Sofern gefährliche Chemikalien bei der Feldanalytik zum Einsatz kommen und als Abfall anfallen, muss für ihre vorschriftsmäßig Behandlung und Beseitigung Sorge getragen werden.

Chemikalienfrei arbeiteten beim Feldeinsatz die PID-Geräte MiniRAE von RAE Systems und TVA 1000 von Foxboro, das FT-IR-Gerät GASMET von TEMET und die RFA-Geräte SPECTRACE 6000 und SPECTRACE 9000 von Spectrace enterprises inc. sowie das X-Met 920 von Metorex.

Relativ unproblematische Lösemittel kommen beim GC/MS MM1 von Bruker-Franzen, beim Immunoassay D-Tech von Merck, beim SAK (Engler-Bunte Institut) und beim IR OCMA-310 Horiba zum Einsatz.

Methanol benutzen PetroFLAG von DEXSIL, Dünnschichtchromatographie (DC) (Vedewa) und die Immunoassays von Coring.

Ozonschädigendes R113 benutzt das IR-Gerät Infracal SCVH/TPH von Wilks Enterprise.

Kosten

Die Kosten bei der Vor-Ort-Analytik setzen sich aus Geräte-, Verbrauchs-, und Personalkosten zusammen. Im Allgemeinen übersteigen die Personalkosten die Geräte- und Verbrauchskosten.

Die vor Ort eingesetzten Analyseverfahren sind sehr unterschiedlich. Manche Verfahren können nur einen Parameter bestimmen, wie z.B. Immunoassays. Andere, wie z.B. die RFA, sind in der Lage simultane Multielementanalysen durchzuführen. Der Kostenvergleich ist deshalb stark abhängig von dem zu untersuchenden Schadstoffspektrum und von der gewünschten Zielsetzung. Beispielsweise lassen sich unter Verwendung des mobilen GC/MS-Systems aus einem Analysenlauf die Stoffgruppen PAK, MKW und schwerflüchtige chlorierte Verbindungen und gleichzeitig Einzelstoffe bestimmen. Bei einem Analysenpreis von 150 DM/Analyse entspricht dies somit 50 DM pro Gruppenparameter. Dabei sind die zusätzlich noch aus dem GC-Lauf entnehmbaren Informationen nicht eingerechnet.

Werden im Gegenzug Immunoassays mit Kosten von ca. 60 DM/Probe und Parameter auf einer komplexen Altlast eingesetzt, so entstehen deutlich höhere Analysekosten bei geringerem Informationsgehalt und deutlich reduzierter Menge an Analysen pro Zeiteinheit. Geht es darum, nur die Verteilung einer festgelegten Komponente im Boden zu bestimmen und steht dafür ein entsprechendes Immunoassay-Kit zur Verfügung, kann diese Technik ihre Vorzüge voll entfalten. Deshalb dürfen die Kosten nie isoliert, sondern müssen immer unter Berücksichtigung der analytischen Fragestellung betrachtet werden.

5.2 Bewertung der eingesetzten Gerätetechnik

Die Arbeitsbedingungen sind bei Vor-Ort-Analytik deutlich schwieriger als bei Laboranalytik. Systemabstürze und Stromausfälle sind keine Seltenheit. Schmutz und Staub machen dem Analytiker zu schaffen. Die Bruchgefahr von Zubehör ist deutlich erhöht. Der Aufwand für Verpackung und Transportsicherung ist erheblich. Deshalb macht Vor-Ort-Analytik erst dann einen Sinn, wenn die Analyseergebnisse deutlich schneller als die aus dem Labor vorliegen und der Zeitvorteil genutzt werden kann. Die Möglichkeiten der Anpassung von Analysegeräten und -verfahren auf die spezielle Aufgabenstellung an Ort und Stelle sind ein weiteres wichtiges Auswahlkriterium.

Im folgenden werden die eingesetzten Systeme auf ihre Vor-Ort-Tauglichkeit, ihren Probenumsatz und ihren Nutzen zur Eingrenzung des Schadstoffspektrums auf dem Standort bewertet.

PID/FID (RAE Systems, Foxboro)

Die eingesetzten PID MiniRAE von RAE Systems und TVA 1000 von Foxboro sind relativ robuste preiswerte Handgeräte, die primär zur Überwachung der Arbeitssicherheit entwickelt wurden. Die Geräte werden teilweise unter schwierigen Verhältnissen eingesetzt. Bei routinemäßiger Wartung der Geräte hat man ein taugliches Vor-Ort-Messgerät, mit dem man schnell einen Überblick über mögliche Verunrei-

Eine deutliche Kosteneinsparung kann dadurch erreicht werden, dass Planung, Koordinierung, Durchführung und Bewertung von Untersuchungs- und Sanierungsmaßnahmen durch analytisch gebildetes Personal mit ausreichender Qualifikation und Erfahrung auf dem Gebiet der Vor-Ort-Analytik vorgenommen wird. Weitere Kostenersparnisse gegenüber der Laboranalytik sind ggf. möglich durch Einsparungen bei Bohrungen und Probennahmen, ausbleibende Nachbesserungen, Minimierung von zu entsorgendem Material, Vermeidung von Verzögerungen bzw. Stillstandszeiten auf Baustellen.

nigungen mit leichtflüchtigen Verbindungen gewinnen sowie die Probenauswahl und den Arbeitsschutz steuern kann.

Die Geräte werden mit Einzelstoffen kalibriert. Detektiert werden meistens Mischungen aus flüchtigen organischen und anorganischen Verbindungen mit erheblichen Unterschieden der Ansprechwahrscheinlichkeit. Veränderungen in der Zusammensetzung des Gasgemisches stehen deshalb in keinem linearen Zusammenhang mit dem Messergebnis, das in Relation zu dem kalibrierten Einzelstoff als Summenergebnis in weniger als einer Minute ausgegeben wird.

Der Anwendungsbereich ist auf leichtflüchtige Verbindungen limitiert. Einzelstoffe können im Gemisch nicht nachgewiesen werden. Die Konzentrationsangaben erfolgen in ppmV.

Gaschromatographie (Sentex, Airmotec und Hewlett-Packard)

Aus der Vielzahl der mobilen Gaschromatographen zur Messungen von leichtflüchtigen organischen Verbindungen (VOC) wurden die Gaschromatographen Scentograph von Sentex, airmoVOC HC 1000 von Airmotec und HP 5890 mit ECD/FID von Hewlett-Packard für den Feldtest ausgewählt.

Die beiden Gaschromatographen Scentograph und airmoVOC sind für den mobilen Einsatz gebaut und bereits vielfach eingesetzt worden.

Seitens des Airmotec-Vertreters wurden zwar Messungen mit dem airmoVOC durchgeführt, aber keine Messergebnisse zur Verfügung gestellt. Deshalb kann die Einsatzfähigkeit dieses Gerätes an diesem höher kontaminierten Altstandort nicht bewertet werden.

Die beiden Geräte sind nur bedingt als tragbar einzustufen, lassen sich jedoch jederzeit im PKW transportieren und darin betreiben (Hersteller: Spectrace enterprises inc., Vertreter für Deutschland: Fa. NORAN Instruments). Mit den eingebauten Thermodesorbern können die zu bestimmenden Analyten angereichert werden. Damit sind Messungen im ppb-Bereich möglich. Der Säulenofen ist programmierbar und für eine Maximaltemperatur von ca. 200 °C ausgelegt. Deshalb sind die Geräte prinzipiell zur Bestimmung von leicht- und mittelflüchtigen Verbindungen geeignet. Analysen können von beiden Systemen automatisch im 10-Minutentakt durchgeführt werden. Im Allgemeinen werden ca. 50 Analysen pro Arbeitstag erreicht. Da die Identifikation nur über die Retentionszeit möglich ist, ergeben sich Probleme bei der Multikomponentenanalyse. Ohne externe Stromversorgung (Generator) ist der Einsatz nicht sehr effektiv.

Der HP 5890 ist ein typisches Gerät für den Laborbetrieb. Das Gerät kann nur in einem Messwagen installiert betrieben werden. Damit ist klassische Kapillargaschromatographie unter Feldbedingungen möglich. Der Zeitbedarf für einen typischen GC-Lauf unter den Feldtestbedingungen beträgt 20 min. Damit können pro Tag etwa 15 Proben auf BTEX und LCKW untersucht werden.

Immunoassays (Coring und Merck)

Die von den Firmen Merck und Coring vertriebenen Immunoassays stellen im Prinzip eine Übertragung von Labor-Mikrotiterplattenassays auf feldfähige Formate dar. Aus dieser Übertragung resultieren einige der Eigenarten der hier benutzten Assays: In allen Fällen müssen manuell mehrere Lösungen dosiert und inkubiert werden, wobei die verwendeten Volumina und Inkubationszeiten durchaus einen Einfluss auf das Testergebnis haben und deshalb konstant gehalten werden müssen. Daraus resultiert zum

Beispiel bei den von Coring-System vertriebenen Assays der relativ hohe investive Aufwand. Zum anderen erfordert die Durchführung der Tests ein praktisches Training, was jedoch auch mit angelerntem Personal erfolgen kann. Die Auswertung der Daten ist einfach und ohne weitere Fachkenntnisse durchzuführen.

Da bei den Tests mit mehreren Lösungen in verschiedenen Fläschchen oder Röhrchen gearbeitet werden muss, empfiehlt sich der Aufbau eines festen Messplatzes auf dem zu untersuchenden Gelände, der auch Schutz vor Regen und Wind bietet. Niedrige Temperaturen können zu einer Verlangsamung aller Reaktionen führen. Da die Tests manuell durchgeführt werden, verbunden mit der Dosage und Inkubation von Reagenzien im Abstand von einigen Minuten, können nur eine begrenzte Zahl (ca. 4 bis 6) von Tests parallel bearbeitet werden. Pro Einzelbestimmung werden ca. 25 bis 30 min. inklusive Probenvorbehandlung benötigt, was sich bei 4 bis 6 Tests nur unwesentlich verlängert. Die Zahl der Proben, die pro Tag bestimmt werden können, hängt in hohem Maße von der Übung des Durchführenden ab, da sie vom Ausmaß der Parallelbearbeitung und Verschachtelung der Arbeitsgänge bestimmt wird. Möglich sind etwa 50 bis 80 Proben pro Person und Tag.

Als Kosten sind zwischen DM 50,- und DM 65,- je Probe als Materialkosten zu kalkulieren, die um die Personalkosten, sowie um die einmaligen Gerätekosten zu ergänzen sind. In diesem letzten Punkt unterscheiden sich die beiden Immunoassaylieferanten erheblich: Bei Coring-System müssen DM 4.200,- für einen Geräte-koffer ausgegeben werden, da auch Zubehör, wie Photometer, Waage und Pipetten, benötigt wird. Der Geräte-koffer ist bei Coring auch zu mieten. Bei Merck wird nur der eigentliche Detektor noch benötigt (DM 677,-), alle anderen Schritte wurden so weit in ihrer Handhabung vereinfacht, dass keine weiteren Geräte nötig sind.

Die Ergebnisse der Immunoassays sind in vielen Fällen mit denen anderer Methoden vergleichbar. Sinnvoll wäre jedoch eine weitere Vereinfachung der Testdurchführung, z. B. in Anlehnung

an die in der Medizin üblichen Immunoassay-Teststreifen (Wittmann et al., 1996).

IR-Geräte (Horiba, Wilks Enterprise, TEMET)

Während die beiden nichtdispersiven IR-Geräte OCMA-310 von Horiba und Infracal SCVH/TPH von Wilks Enterprise speziell auf die Bestimmung von Mineralölkohlenwasserstoffen in Wasser und Boden und die Feldanalytik ausgerichtet sind, ist das GASMET von TEMET als FT-IR-Spektrometer für die Identifikation und Quantifizierung gasförmiger Stoffe entwickelt worden, wobei hier das bevorzugte Einsatzgebiet nicht die Vor-Ort-Analytik auf Altlaststandorten ist. Dafür ist das Gerät zu schwer. Infolge der aufgetretenen Störungen durch ungewöhnlich hohe Methan-Konzentrationen von mehr als 10 Vol.% der Bodenluft wurden nur wenige Messungen durchgeführt. Eine Bewertung der Ergebnisse ist darüber hinaus wegen der Probleme der vergleichbaren Probenahme von Bodenluft bei diesem Feldtest nicht möglich.

Das OCMA-310 von Horiba und das Infracal SCVH/TPH von Wilks Enterprise zeigen eine vergleichbare Arbeitsgeschwindigkeit. Von den 89 MKW-Proben wurden mit dem Infracal SCVH/TPH 50 Proben und mit dem OCMA-310 47 Proben bestimmt. Die Werte des OCMA-310 lagen deutlich über den Werten des Infracal SCVH/TPH. Beide Verfahren zeigen eine übereinstimmende Tiefen- und Rasterverteilung der MKW-Belastung.

Beide Geräte sind gut im PKW transportierbar und tragbar. Bedingt ist der Kofferraum als Arbeitsfläche geeignet. Bei ungünstigen Witterungsverhältnissen ist ein Unterstand erforderlich.

Beim Infracal SCVH/TPH von Wilks Enterprise wurde R 113 als Extraktionsmittel benutzt. Das Gerät kann aber auch völlig FCKW-frei mit Hexan als Extraktionsmittel arbeiten, wobei aber nur schwerflüchtige Kraftstoffbestandteile erfasst werden.

MKW-Bestimmung durch Trübungsmessung (DEXSIL)

Das PetroFLAG-System stellt die simpelste und preiswerteste der in der Neckartalaue einge-

setzten MKW-Methoden dar. Transport, Handhabung und Messung sind einfach und bequem. Leider waren die erzielten Analysenergebnisse bei der am Standort vorhandenen spezifischen Schadstoffbelastung nicht zufriedenstellend. Die Abweichungen der Ergebnisse von den Analysenergebnissen der anderen konnten nicht erklärt werden. Ausgehend von den gesammelten Erfahrungen an einem hochbelasteten Standort kann das Gerät in diesem Fall nur eingeschränkt empfohlen werden.

Dünnschichtchromatographie (Vedewa)

Die Dünnschichtchromatographie ist eine klassisch-chemische Trenn- und Bestimmungsmethode und mit einfachen Mitteln durchführbar. Wegen des kolorimetrischen Vergleichs können Schätzbereiche als Konzentrationen angegeben werden. Die Übereinstimmung mit den GC-MS- und Immunoassay-Werten ist recht gut. Die Zahl der untersuchten Proben liegt deutlich unter der angegebenen Zahl möglicher Analysen pro Tag. Es können jedoch mehrere Proben pro Analysenlauf entwickelt werden. Das Verfahren ist im freien Feld nicht anwendbar. Eine geschlossene Einhausung und eine Energieversorgung mit 220 V (UV-Lampe) sind notwendig.

UV-Absorption (Engler-Bunte-Institut)

Die Messung des Spektralen Absorptionskoeffizienten (SAK) mit einem UV/Vis-Spektrometer oder Photometer ist ein experimentell wenig aufwendiges Verfahren, dessen Anwendung auf die Bestimmung von PAK in Böden sich jedoch noch in der Entwicklung befindet. Im Vergleich mit chromatographischen oder immunanalytischen Verfahren ist die UV-Absorption nicht streng für PAK spezifisch, d.h. sie ermöglicht keine absolute Stoffidentifizierung.

Störeinflüsse durch andere aromatische Verbindungen, v. a. im Bereich unterhalb 10 mg/kg PAK durch bodenorganische Bestandteile, können daher auftreten. Die bisherigen Erfahrungen zeigen, dass zumindest bei höheren Gehalten ein guter und zuverlässiger Zusammenhang zwischen SAK und instrumentell bestimmter PAK-Summe besteht.

Im Vergleich mit den anderen erprobten Verfahren zur Bestimmung von PAK ist die SAK-

Messung am einfachsten durchzuführen, da nach der Probenextraktion kein weiterer Trennungs- oder Inkubationsschritt notwendig ist. Handelsübliche UV/Vis-Spektrometer sind unterschiedlich schwer und benötigen einen Netzanschluss. Führt man die Messungen im längerwelligen UV-Bereich (340 nm) aus, kann man mit Normalglasküvetten und einem einfachen, batteriebetriebenen Photometer arbeiten.

GC/MS (Bruker-Franzen)

Das GC/MS MM1 von Bruker-Franzen ist ein im militärischen und zivilen Bereich sehr bewährtes Massenspektrometer und praktisch unempfindlich gegen Stöße, Temperatur und Feuchtigkeit. Das Gerät wurde speziell für den mobilen Vor-Ort-Betrieb entwickelt. Verschiedene Sonden können dem Massenspektrometer vorgeschaltet werden, so dass beinahe jeder analytischen Fragestellung nachgegangen werden kann. Das Gerät arbeitet mit Luft als Trägergas. Schnelle Auswertemethoden sind entwickelt und durch unzählige Analysen überprüft. Es werden Analysen auf schwer- und leichtflüchtige Verbindungen im Boden, Bodenluft und Stauwasser angeboten.

Die Analysen werden im "full scan"-Verfahren erstellt und können als "non target-Analytik" (nicht zielgerichtete Analysen) eingestuft werden. Dadurch ist das System prädestiniert, auf unbekanntes Altlasten Übersichtsanalysen durchzuführen. Mit den eingesetzten Verfahren können Summenparameter wie auch Einzelstoffe bestimmt werden.

Beim Feldtest in der Neckartalaue wurden die Proben auf schwerflüchtige Verbindungen untersucht. Aus einem Analysenlauf können PAK, MKW und mittel- bis schwerflüchtige chlorierte Verbindungen (Dichlorbenzol bis Nonachlorbiphenyl) untersucht werden. Deshalb ist das Massenspektrometersystem bei komplexen Altlasten das Gerät der Wahl. Darüber hinaus ist es möglich, unterschiedliche Mineralölfractionen zu unterscheiden.

Mit jedem Verfahren können 30 Analysen pro Arbeitstag durchgeführt werden. Im Extremfall (bei günstiger Analytverteilung kann) der Analy-

sendurchsatz auf über 100 Analysen pro Arbeitstag gesteigert werden. Es macht keinen Sinn, die Verfahren zu automatisieren. Deshalb ist zur Bedienung des mobilen Massenspektrometers ein Fachmann erforderlich.

Röntgenfluoreszenz (RFA) (Noran, Metorex)

Die Röntgenfluoreszenzgeräte SPECTRACE 9000 von Spectrace enterprises inc. und das X-MET 920 von Metorex sind für den handgetragenen Feldeinsatz entwickelt und aus Energiepargründen mit Radionuklidquellen ausgerüstet. Das im Messvergleich mitbenutzte SPECTRACE 6000 von Spectrace enterprises inc. (Vertreiber: Noran) ist vom Ansatz her ein kleines mobiles Laborgerät, das für den Feldeinsatz in einem Messfahrzeug angepasst wurde.

Die Geräte sind erprobt, feldtauglich und werden von mehreren Nutzern eingesetzt.

Wegen der geringeren Fluoreszenzausbeute liegt die Nachweisgrenze bei den Radionuklidquellenegeräten SPECTRACE 9000 und X-Met 920 im Mittel um eine Größenordnung über der des SPECTRACE 6000.

Unter Einbuße an Empfindlichkeit und Reproduzierbarkeit lassen sich Bodenproben auch ohne jede Probenvorbereitung messen.

Da das SPECTRACE 9000 keinen separaten Auswerterechner benötigt, ist es bei der direkten Vor-Ort-Messung witterungsunabhängiger. Die Messzeit und damit der Probendurchsatz hängt von der Zielsetzung, der Matrix und der zu bestimmenden Elementkonzentrationen ab. Messzeiten von 1 bis 15 Minuten sind üblich. Quecksilber ist bei Probenaufbereitung (Trocknung, Mahlen) wegen der Flüchtigkeit der Verbindungen nicht quantifizierbar.

Die erhaltenen Ergebnisse sind vom Trend vergleichbar, wenngleich es Abweichungen gibt. Die Übereinstimmung der Messwerte des SPECTRACE 6000 mit den Laboranalysen ist gut. Die Messungen mit den mobilen Geräten erfolgten ohne Probenaufbereitung (unterschiedliche Wassergehalte, unterschiedliche Körnung). Die Elemente Cr, Ni, Cd wurden vom X-MET 920 nicht bestimmt.

5.3 Bewertung der erzielten Ergebnisse

Die Bewertung der einzelnen Systeme und der erhaltenen Analyseergebnisse beziehen sich nur auf den konkreten Standort und können nicht generalisiert werden. An anderen Standorten mit anderen Kontaminationsprofilen sind durchaus andere Einschätzungen zu den Einsatzmöglichkeiten denkbar. Im vorliegenden Fall handelte es sich um einen Altlast-Standort mit hohen PAK- und MKW-Gehalten.

Generell ist festzustellen, dass — wie bei den vorangegangenen Feldtests in Sinsheim und Rastatt — das Probenmanagement, d. h. die Homogenisierung und Teilung der Proben, die wichtigste Fehlerquelle insbesondere bei der Bestimmung flüchtiger organischen Verbindungen ist. Ein Vergleich unterschiedlicher Messmethoden ist aber exakt nur mit vergleichbaren Proben möglich.

Die Analyseergebnisse lassen darauf schließen, dass Ungenauigkeiten der Probennahme

nur eine der möglichen Ursachen für die ermittelten Streuungen sind. Die Datenqualität ist deutlich von der verwendeten Methode abhängig. Während die PAK-Analysen i.A. gut übereinstimmen, wiesen z. B. die MKW-Bestimmungsmethoden sehr unterschiedliche Streubreiten auf.

MKW-Analytik

Im Block MKW werden die Analyseergebnisse des Infracal SCVH/TPH von Wilks Enterprise, des OCMA-310 von Horiba, des PetroFLAG von DEXSIL, des GC/MS MM1 von Bruker-Franzen und Laboranalysen einander gegenübergestellt. Die Ergebnisse des Immunoassays werden im Abschnitt "semiquantitative Methoden" betrachtet. In Abbildung 16 sind beispielhaft die Analyseergebnisse einiger MKW-Bestimmungen dargestellt.

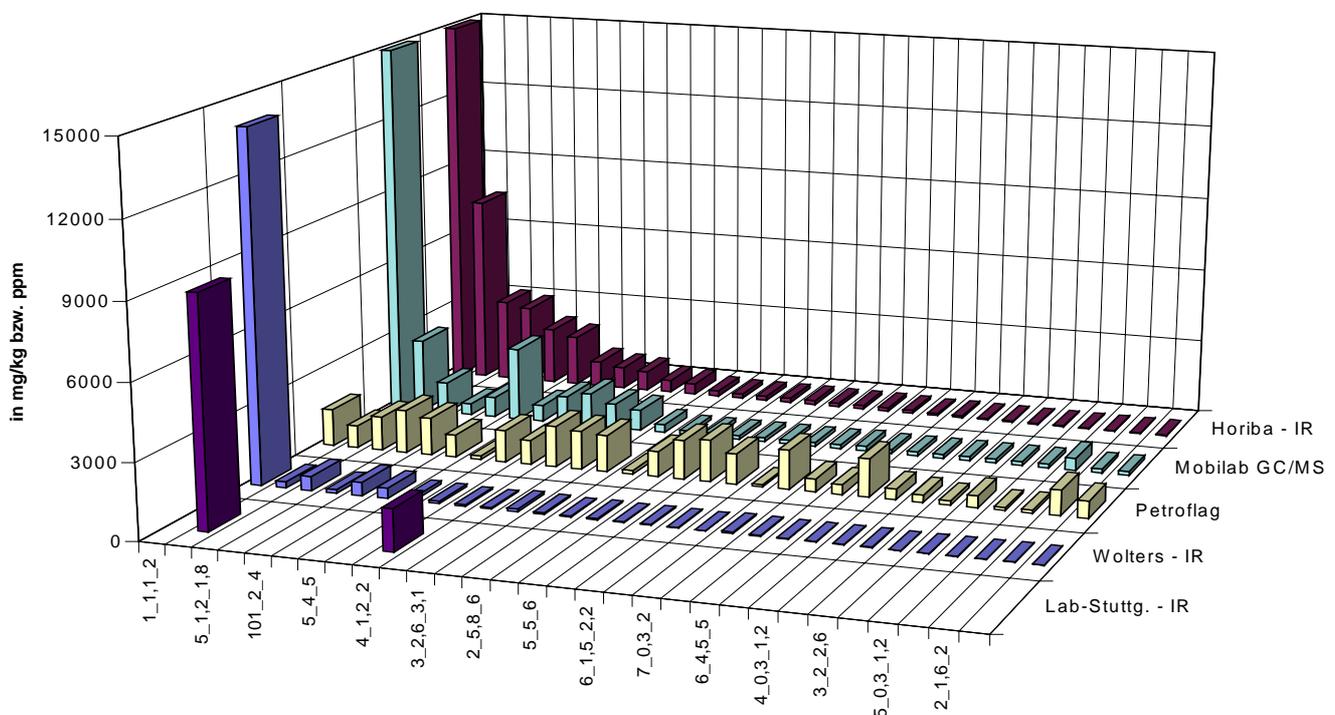


Abbildung 16: Vergleich der Analyseergebnisse auf MKW

Die Abbildung zeigt die MKW-Analysenergebnisse absteigend sortiert, bezogen auf das OCMA-310 von Horiba. Jeder Balken entspricht einem Messwert.

Anhand der Verteilungen der Analysenwerte lässt sich beim PetroFLAG erkennen, dass die Messwerte meist erhöht sind und willkürlich streuen. Dieses könnte von Störungen durch PAK herrühren. Das bedeutet, dass dieses System zur Beurteilung von MKW auf Standorten mit hoher PAK-Belastung nicht geeignet ist.

Das MM1 von Bruker-Franzen und das OCMA-310 von Horiba liefern zwar unterschiedliche, aber im Trend vergleichbare Ergebnisse.

Die im Vergleich zum MM1 und zum OCMA-310 zu niedrigen MKW-Werte des Infracal SCVH/TPH von Wilks Enterprise sind mög-

licherweise auf die nicht in allen Fällen durchgeführte Probentrocknung zurückzuführen.

PAK-Analytik

Im Block PAK werden die Ergebnisse des MM1 mit den Ergebnissen der UV-Absorption (SAK) und den Laborergebnissen verglichen. Die Ergebnisse des Immunoassays und der Dünnschichtchromatographie werden im Abschnitt "semiquantitative Methoden" betrachtet. Abbildung 17 zeigt die PAK-Analysenergebnisse absteigend sortiert, bezogen auf das MM1, weil von diesem Gerät die meisten Messwerte vorliegen. Jeder Balken entspricht einem Messwert der Summe PAK. Das SAK-Verfahren wurde mit den Wellenlängen 254 nm und 340 nm durchgeführt. Die ermittelten Werte sind beinahe identisch.

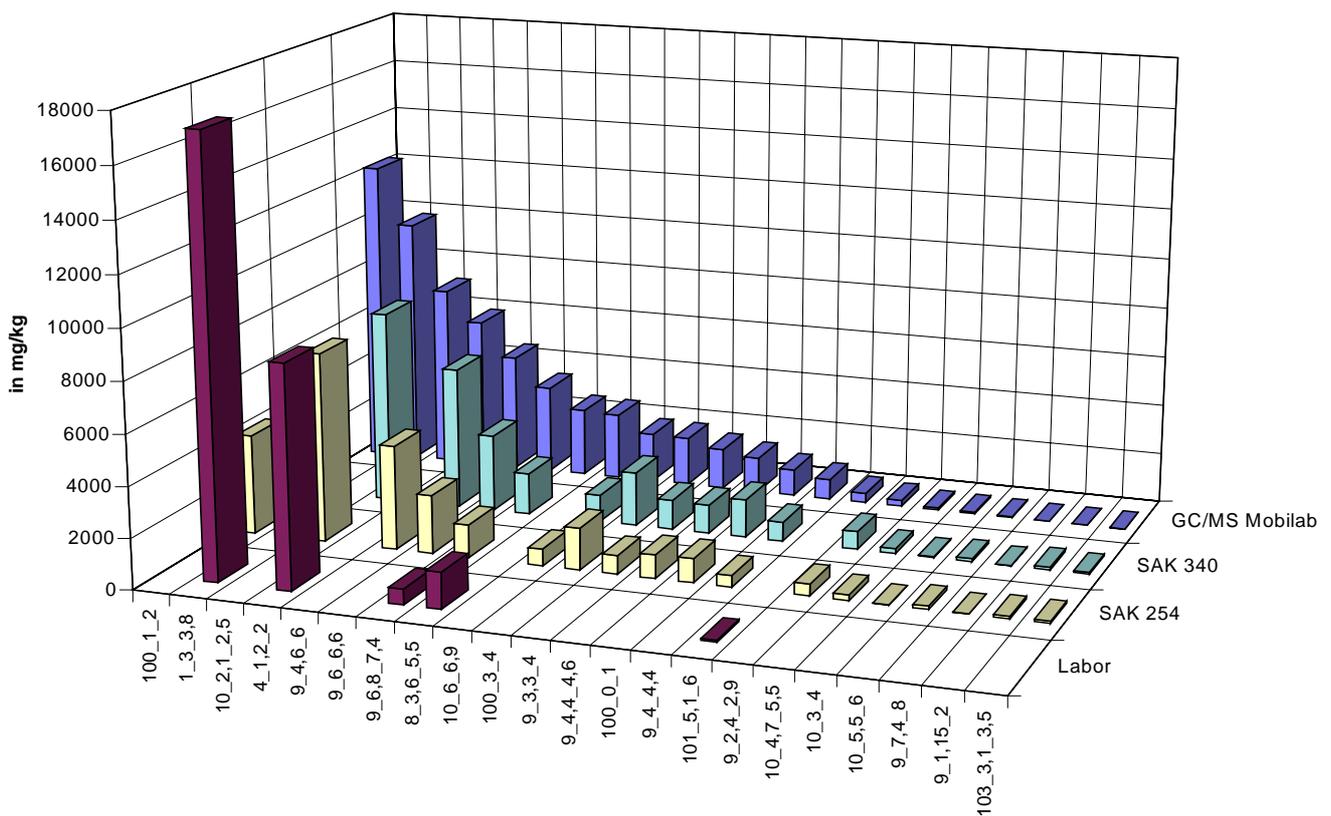


Abbildung 17: Vergleich der Analyseergebnisse auf PAK

Die Daten des MM1, des SAK und der Laboranalytik passen alle plausibel zusammen. Der Vorteil bei MM1 und dem Laborverfahren liegt darin, dass einzelne PAK bestimmt werden kön-

nen und somit Aussagen über Einzelstoffe möglich sind. Ist dieses nicht erforderlich, kann alternativ das SAK-Verfahren benutzt werden.

Schwermetall-Analytik

Im Block "Schwermetalle" wurden von den einzelnen Teilnehmern mit unterschiedlicher Elementauswahl Messungen durchgeführt. Exemplarisch für den Vergleich der eingesetzten Geräte sind die Elemente Blei, Kupfer und Cad-

mium benutzt worden. In Abb. 18 sind die Analysenwerte für Blei an ausgewählten Proben dargestellt. Vom Trend her befinden sich die Werte im Rahmen der von inhomogenen Proben zu erwartenden Schwankungsbreite.

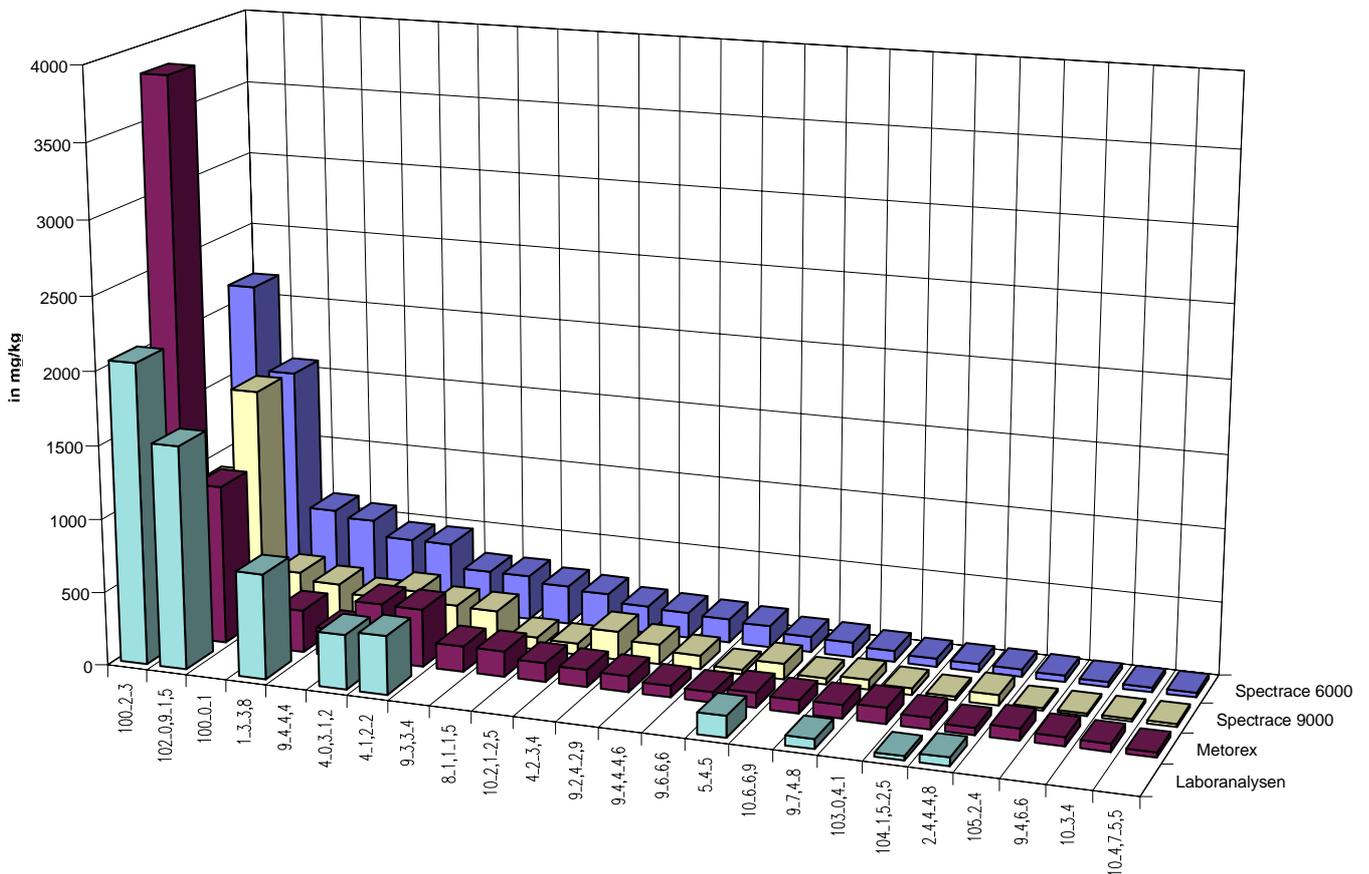


Abbildung 18: Vergleich der Analysenwerte für Blei

In Abbildung 19 sind die Analysenwerte für Kupfer dargestellt. Hier treten bei den Analyseergebnissen der unterschiedlichen Systemen leichte Schwankungen auf. Das liegt darin begründet, dass sich zum einen der Messbereich geändert hat — die meisten Analysenwerte liegen zwischen 10 und 100 mg/kg — und Kupfer nicht so gut wie Blei angeregt werden kann. Die Geräte mit einer Radionuklidquelle liegen auf-

grund der schlechteren Auflösung oft im Bereich der Bestimmungsgrenze.

Deutlicher ist dieses beim Element Cadmium zu sehen, bei dem leider nur 6 Laboranalysen mit den Analysendaten des SPECTRACE 6000 und SPECTRACE 9000 verglichen werden können (vgl. Abb. 20). Das energiedispersive Gerät SPECTRACE 9000 analysiert im Bereich der Nachweisgrenze. Damit werden Analysenwerte produziert, die zu hoch liegen.

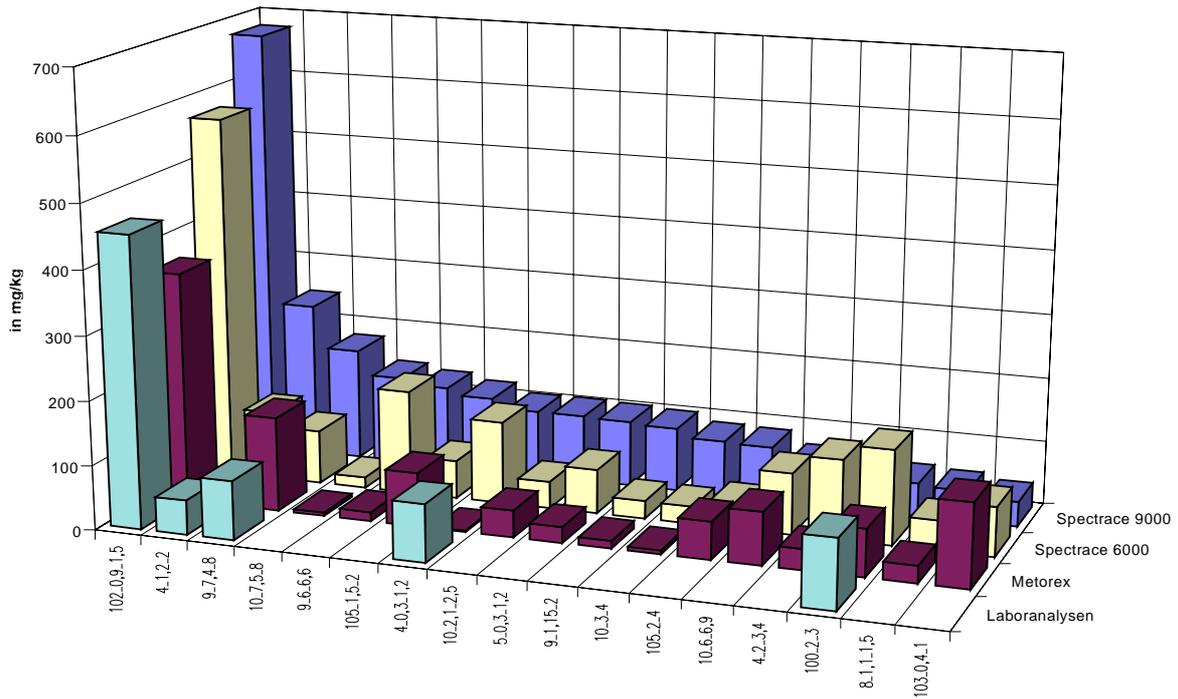


Abbildung 19: Vergleich der Analysenwerte für Kupfer

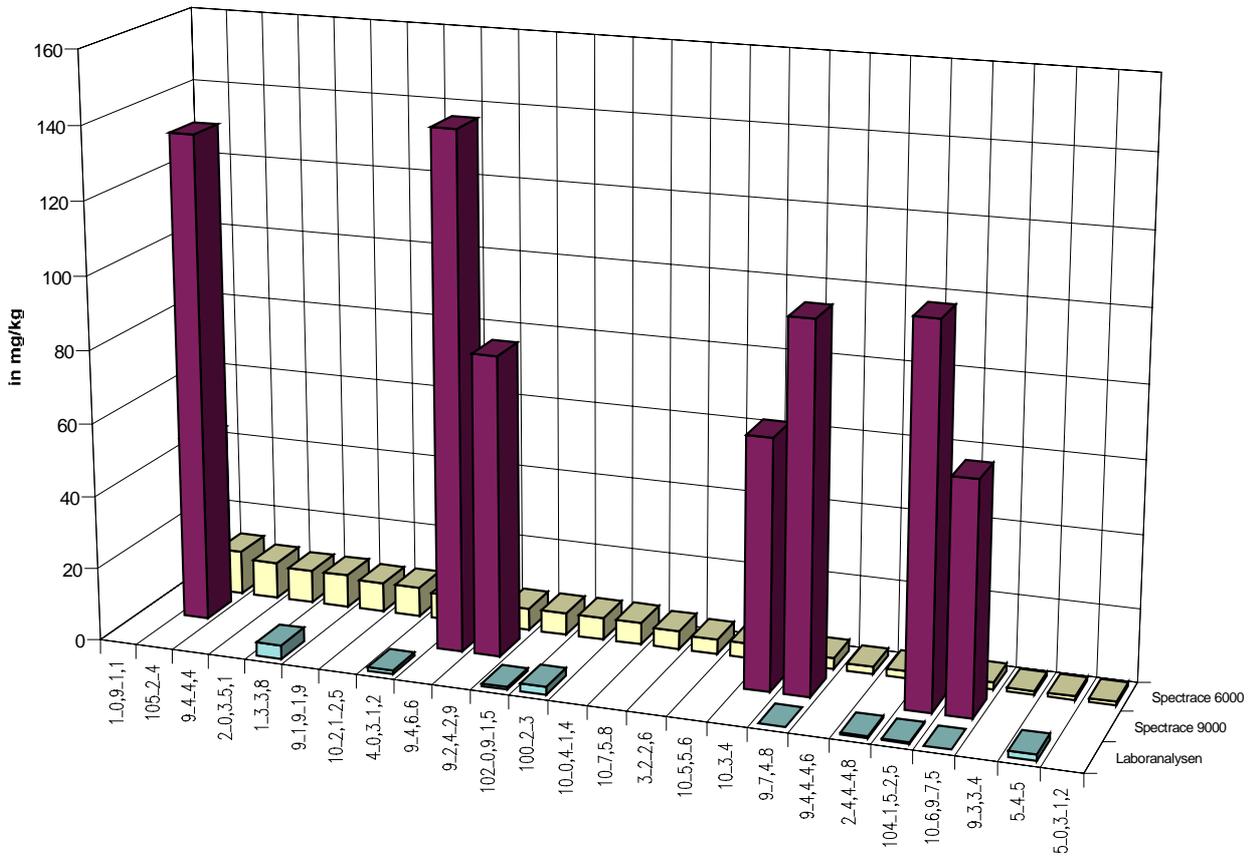


Abbildung 20: Vergleich der Analysenwerte für Cadmium

Analytik auf leichtflüchtige organische Verbindungen (VOC)

Die Untersuchung von flüchtigen organischen Verbindungen wurde beim Feldtest nach sehr unterschiedlichen Methoden durchgeführt: direkte Bodenluftbeprobung ohne Anreicherung (FT-IR, Vor-Ort-Analytik mit GC durch LfU, Labor-Analytik mit GC der LfU), mit Anreicherung auf Aktivkohle (Labor Stadt Stuttgart), Beprobung des Gasraums im Probenglas (PID, GC

durch Ansyco) und Extraktion der Bodenproben (Merck BTEX-Immunoassay).

Untereinander vergleichbar sind nur Ergebnisse, die mit gleichen Probennahmemethoden gewonnen wurden. Vergleichbar sind die von der LfU ermittelten Ergebnisse der Vor-Ort-Analytik und die der Laboranalytik. Die Untersuchungen erfolgten an vor Ort geteilten Proben. Die Untersuchungsergebnisse sind in Abb. 21 dargestellt.

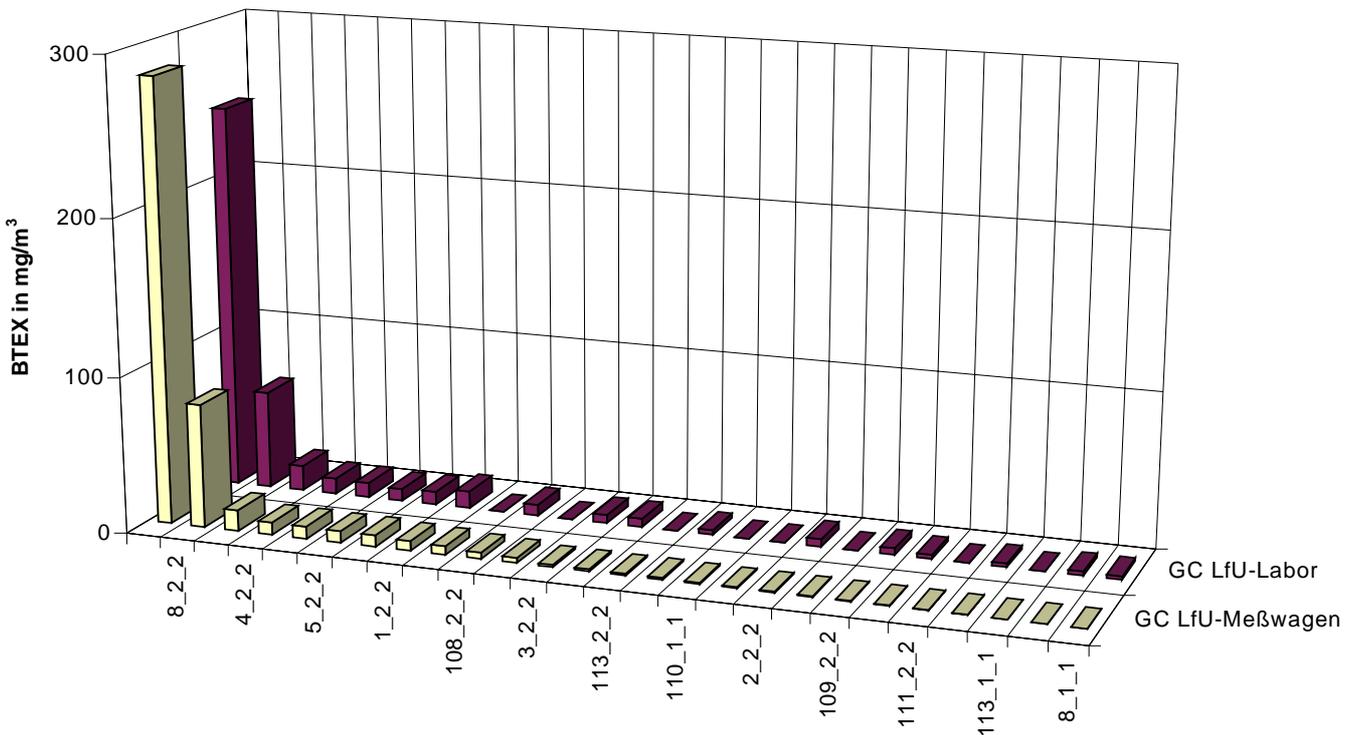


Abbildung 21: Analysenwerte für BTEX in Bodenluft

Vergleichbar sind auch die Messwerte der beiden eingesetzten PIDs MiniRAE und TVA 1000, sowie des GC Scentograph. Die Ergebnisse sind in Abb. 22 dargestellt. Obwohl die Probengläser zu unterschiedlichen Zeiten und mit unterschiedlichen Ansaugraten beprobt wurden, ist eine

signifikante Übereinstimmung der gefundenen Gehalte feststellbar. Bei einem quantitativen Vergleich ist zu beachten, dass die PIDs nicht auf BTEX, sondern auf einen Einzelstoff kalibriert wurden.

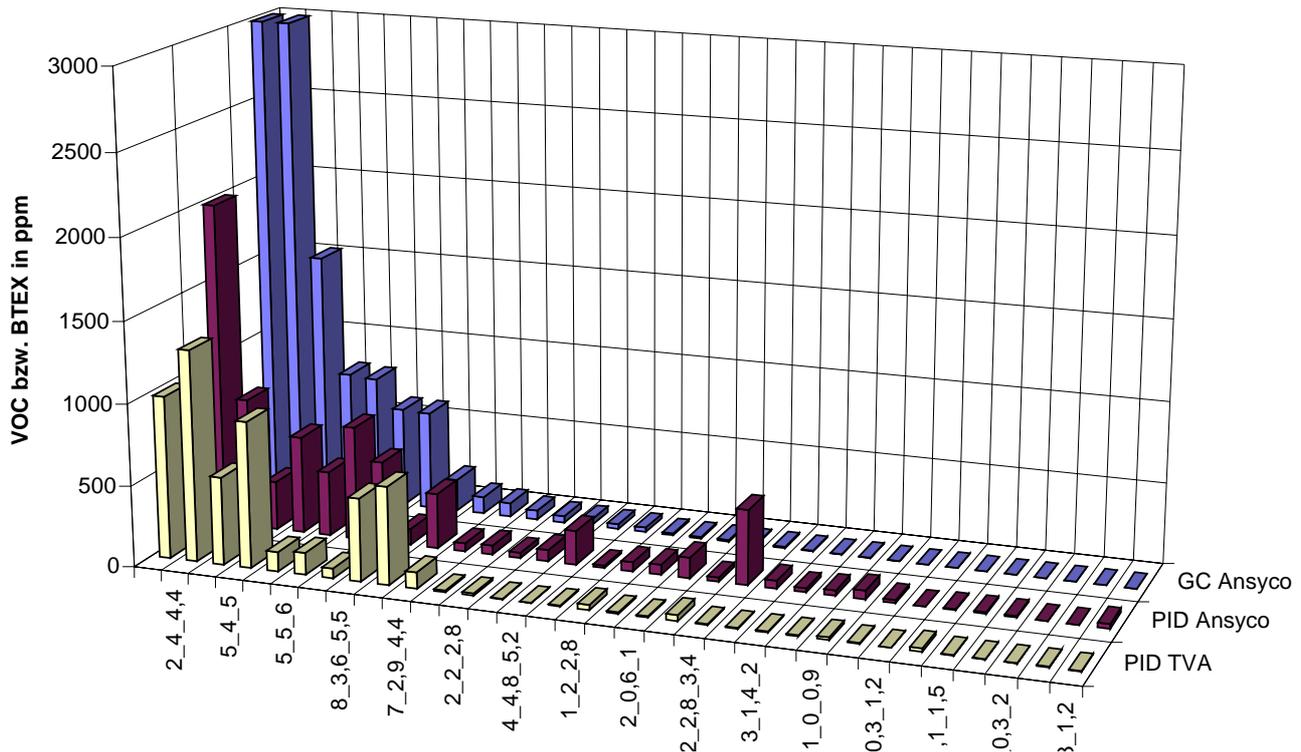


Abbildung 22: Analysenwerte für leichtflüchtige organische Verbindungen (VOC) im Probenglas

Der D-Tech-Immunoassay war die einzige im Feldtest angewendete Methode zur direkten Bestimmung von BTEX in Feststoffen. Ein Vergleich mit einer Standardmethode konnte daher nicht vorgenommen werden. Zu den Ergebnissen des GC Scentograph besteht nur eine geringe Konformität. Dagegen trat eine deutliche Übereinstimmung mit den Ergebnissen des MKW-Immunoassay auf (s.u.).

Semiquantitative Methoden

Ein Teil der beim Feldtest eingesetzten Verfahren (Immunoassays und Dünnschichtchromatographie) ergibt nur semiquantitative Messwerte oder in Klassen einteilbare Messwertbereiche, wobei die Klasseneinteilung durch die vorgege-

benen Ablesebereiche festgelegt ist. Klassierte Daten lassen sich mit Hilfe einer zweidimensionalen Häufigkeitsverteilung den Ergebnissen der Referenzmethode gegenüberstellen.

In Abb. 23 sind die Ergebnisse des Coring-Immunoassays und der Dünnschichtchromatographie gegen die entsprechend klassierten GC/MS-Werte aufgetragen. Jedes Wertepaar repräsentiert einen "Treffer" in dem Häufigkeitsdiagramm. Die Summe der Einträge auf der Diagonalen gibt die Anzahl der "richtigen" (in der Klasse übereinstimmenden) Werte an. Alle anderen Felder stehen für "falsche" (abweichende) Messwerte.

PAH Risc Immunoassay (Coring)					Dünnschichtchromatographie				
>500				8	>640				2
>100-500	1	1	2		>240-640			0	2
>10-100	1	2		1	>20- 240		1	1	
0 - 10	8				0 - 20	7	2		
mg/kg	0 - 10	>10-100	>100-500	>500	mg/kg	0 - 20	>20 - 240	>240-640	>640

Abb. 23: Analysenwerte für PAK (semiquantitative Methoden)

Man erkennt, dass beim Immunoassay 83 % (20 von 24) der Messwerte im richtigen Bereich liegen. Das DC-Verfahren liefert trotz der rein visuellen Auswertung 67 % (10 von 15) richtige Werte. Es ist ein Trend zu niedrigen Werten sichtbar, der durch eine entsprechende Kalibrierung ausgeglichen werden kann. Das UV-Absorptions-Verfahren (SAK — Spektraler Absorptionskoeffizient) als weitere Schnellmethode weist 71 % richtige Werte auf.

Bei der MKW-Analytik mittels Immunoassay ergeben sich größere Streuungen. In Abb. 24 (links) sind die Ergebnisse des Coring-Immunoassays gegen die entsprechend klassierten Horiba-H18-Werte aufgetragen.

Hier treten sehr viele überhöhte Messwerte auf, so dass nur 19 % (5 von 27) der Ergebnisse genau übereinstimmen. Die meisten der anderen Werte liegen jedoch in angrenzenden Konzentrationsbereichen. Im Vergleich dazu beträgt der Anteil richtiger Werte beim GC/MS 60 % und beim PetroFLAG ebenfalls 19 %, wobei die Werte hier sehr viel stärker streuen.

Der in Abb. 24 (rechts) dargestellte gute Zusammenhang zwischen MKW- und BTEX-Immunoassay (57 % Übereinstimmungen) ist darauf zurückzuführen, dass der MKW-Immunoassay im Wesentlichen auf aromatische Kraftstoffbestandteile (also BTEX) reagiert. Durch die sehr komplexe Schadstoffzusammensetzung am Standort ist ein eindeutiger Zusammenhang zum MKW-Summenparameter nicht möglich.

Man erkennt auch in diesem Fall, dass nicht der Einfluss der Probeninhomogenität, sondern die Qualität und standortspezifische Eignung des Messverfahrens der bestimmende Faktor für die Messgenauigkeiten ist. Für den Einsatz von Immunoassays und Schnelltests gilt daher, dass die Eignung des Verfahrens im Vorfeld durch eine Untersuchung standorttypischer Proben im Vergleich mit Laboranalytik nachzuweisen ist. Alle semiquantitativen Verfahren geben nur die summarische Belastung der Proben an und erlauben keine Einzelstoffbestimmung. Für eine Bewertung von Proben hinsichtlich summarischer Prüfwerte bedeutet dies jedoch keine Einschränkung.

Petro Risc Immunoassay (Coring) gegen Horiba-H18					Petro Risc Immunoassay (Coring) gegen D-Tech BTEX Immunoassay				
>1000	1	3	2	3	>1000			2	6
> 500 - 1000	1	5	0	1	> 500 - 1000			1	
>100 - 500	7	2	1		>100 - 500	2	1	1	
0 - 100	0	1			0 - 100	0	1		
mg/kg	0 - 100	>100 - 500	> 500 - 1000	>1000	mg/kg	0 - 2,5	>2,5 - 5	> 5 - 35	> 35

Abb. 24: Analysenwerte für MKW (semiquantitative Methoden)

6 Literatur

Ertel, T. und Kern, F. (1997): Vor-Ort-Analytik in der Altlastenbearbeitung - Einsatzbereiche und -strategien für am Markt verfügbare Geräte. TerraTech 2, 24-26.

Ertel, T., Bessey, B., Kern, F. und Maurer, A. (1997): Vor-Ort-Analytik in der Altlastenbearbeitung – Ergebnisse eines Feldtests. TerraTech 3, 19-22.

Flachowsky, J. (1998): Mobile Umweltanalytik. In: Analytiker Taschenbuch, Bd. 18, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 143-178.

Kern, F. und Maurer, A. (1997): Einsatzmöglichkeiten der Feldanalytik. In: Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (Hrsg.): Statusbericht Altlasten — 10 Jahre Altlastenbearbeitung in Baden-Württemberg. Handbuch Altlasten und Grundwasserschadensfälle Bd. 27, Karlsruhe, 167-172.

LfU (1996a): Literaturstudie Vor-Ort-Analytik. Reihe Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung Heft 28/96, Karlsruhe.

LfU (1996b): Vergleichende Prüfung von Vor-Ort-Analytik-Geräten in Sinsheim am Modellvorhaben ehemalige Fa. Reinig. Reihe Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung Heft 23/96, Karlsruhe.

LfU (1996c): Vergleichende Prüfung von Vor-Ort-Analytik-Geräten in Rastatt bei der MVG. Reihe Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung Heft 27/96, Karlsruhe.

LfU (1998): Methodensammlung, Teil 3: Methoden der Feldanalytik kontaminierter Böden, Reihe Materialien zur Altlastenbearbeitung, Band 20, Karlsruhe.

Kübler, J. und Zarth, M. (1998): Auskofferungsbegleitende Vor-Ort-Analytik - Sanierungsfall Veringstraße 2 in Hamburg. Altlasten Spektrum 3, 135-141.

Matz, G., Kübler, J. und Schröder, W. (1995): Multisampling, fast Field GC-MS-Analysis and Statistics for Site Investigation and Remediation of inhomogeneous Soil Contaminations. In: Contaminated Soil 95, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.

Struppe, H.G. (1995): Gaschromatographie. Nachr. Chem. Tech. Lab. 43, 23-36. (dieser Artikel enthält auch eine Marktübersicht über mobile Gaschromatographen).

Weller, M.G. (1997): Immunoassays für die Umweltanalytik. Nachr. Chem. Tech. Lab. 45, 1090-1094.

Wittman, Ch., Bilitewski, U., Giersch, T., Kettling, U. und Schmid, R. D. (1996): Development and Evaluation of a Dipstick Immunoassay Format for the Determination of Atrazine Residues On-Site. Analyst 121, 863-869.

Anhang

1 Anschrift der Geräteanbieter und Teilnehmer

Airmotec GmbH
Kurfürstenstr.19
45138 Essen
Tel. (0201)280 28.0

Ansyco
analytische Systeme und
Komponenten GmbH
Ostring 4
76131 Karlsruhe
Tel.: (0721) 61 70 21
<http://www.ansyco.de>

Bruker Franzen Analytik GmbH
Fahrenheitstr.4
28359 Bremen
Tel.: (0412) 2 20 50
<http://bruker.de/analytik>
E-Mail: ur@bfa.de

Wolters
Mess-und Analysentechnik
Helmstr. 3
40472 Düsseldorf
Tel.: (0211)65 30 98

Horiba Europe GmbH
Hauptstr.108
65843 Sulzbach/Ts
Tel.: (06196)671 80
<http://www.horiba.com>

vedewa r.V.
Kommunale Vereinigung
für Abwasser, Abfall und
Energiewirtschaft
Labor, Hausmannstr.103b
70188 Stuttgart
Tel.: (0711)925 56.12

Landesanstalt für Umweltschutz
Baden-Württemberg
Griesbachstr. 1
76185 Karlsruhe
Tel.: (0721)983.1245
<http://www.uvm.baden-wuerttemberg.de/lfu>

Merck KGaA
Frankfurter Str. 250
64271 Darmstadt
Tel. (06151)72 62 52
<http://www.merck.de>
service@merck.de

NORAN Instruments GmbH
Lusshardtstr. 6
76646 Bruchsal
Tel.: (07251)97 91.0
<http://www.noran.com>
noraninstruments-germany@noran.com

Metorex GmbH
Wiesenweg 18
65824 Schwalbach
Tel.: (06196)88 95 50
<http://www.metorex.com>

Ensys Inc. USA
Coring- System Diagnostix GmbH
Dr. R. Lichtel
Robert-Bunsen Str. 4
64579 Gernsheim/Rh.
Tel.: (06258)93 17.0
<http://home.t-online.de/home/gs.coring>
GS.Coring@T-Online.de

Petroflag Fa. DEXSIL Vertrieb
Kalchbühlstr. 18
CH-7007 Chur
Tel. 0041-81-253-54 54
<http://www.dexsil.com>

UW-Umweltwirtschaft GmbH
Friolzheimer Straße 3
70499 Stuttgart-Weilimdorf
Tel.: (0711)989 78.0

MOBILAB Hamburg GmbH
Zum Fürstenmoor 11
21079 Hamburg
Tel.: (040)79 01 00 50
E-Mail: mobilab@ihr.net

Engler-Bunte-Institut
Bereich Wasserchemie
Universität Karlsruhe (TH)
Richard-Willstätter-Allee 5
76131 Karlsruhe

2. Charakteristische Daten und Merkmale der eingesetzten Verfahren und Geräte im Überblick

Verfahren zur PAK-und MKW-Analytik

Verfahren	GC/MS	IR-Photometrie	IR-Photometrie	PetroFLAG Testkit	Immunoassay		Dünnschicht-chromatographie	UV-Ab-sorption
Hersteller/ Vertreiber	Bruker- Franzen	Horiba	Wilks/ Ansyco, Wolters	DEXSIL/ DEXSIL	Coring	Coring	-	-
Gerät	MM1	OCMA-310	Infracal SCVH/TPH	PetroFLAG Testkit	PAH Risc	Petro Risc	-	UV-Spektrometer Photometer
Teilnehmer	MOBILAB	Horiba	Wolters	LfU BW	UW	UW	Vedewa	Engler-Bunte- Institut
Mobilität	mobil/150 kg	tragbar/7 kg	tragb. /2 kg	Testkit	Testkit	Testkit	Testkit	Mobil / tragbar
Netzstrom	ja	ja	nein	nein	nein	nein	nein	Ja / nein
Personalqualifikation	hoch	mittel	mittel	gering	gering	gering	mittel	mittel
Personalbedarf	2	1	1	1	1	1	1	1
Probenvorbereitung	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja
Proben pro Stunde	4-5	6	6-10	ca. 5	ca. 10	ca. 10	ca. 10	ca 10
Ergebnisse	quantitativ	quantitativ	quantitativ	quantitativ	Semiquantitativ	Semiquantitativ	Semiquantitativ	quantitativ
MKW	ja	Summe	Summe	Summe	nein	Summe	ja (Summe)	nein
PAK	ja	nein	nein	nein	Summe	nein	ja	ja (Summe)
Messbereich (mg/kg)	ab ca. 1 (PAK) ab 160 (MKW)	0 - 200 mg/l	1 - mehrere 1000 (MKW)	10 - 2000	0.1 - 500	10 - 1000	0,1 - 10000	10 - 10000
Investitionskosten ca.	400.000.-	15.000.-	20.000.-	1800,-	4.200,-	4.200,-	k.A.	3000 - 20000,-
Kosten ca. DM/Analyse	140.- (PAK+MKW)	4,-	30.-	30,-	ca 60,-	ca 60,-	10,-	ca 10,-

Verfahren zur Analytik von leichtflüchtigen organischen Verbindungen (VOC) und Metallen

Verfahren	GC	GC	GC	PID	PID	FT-IR	Immunoassay	Röntgenfluoreszenz		
Hersteller/ Vertreiber	Sentex Inc./ Ansyco	Airmotec	Hewlett- Packard	RAE Systems/ Ansyco	Foxboro/ Ansyco	TEMET (Finnland)/ Ansyco	Merck	NORAN Instruments	NORAN Instruments	Metorex
Gerät	Scentograph	airmoVOC HC 1000	HP 5890	MiniRAE	TVA 1000	GASMET	D-Tech	SPECTRACE 6000	SPECTRACE 9000	X-MET 920
Teilnehmer	Ansyco	Airmotec	LfU BW	Ansyco	UW	Ansyco	UW	MOBILAB	NORAN	Metorex
Mobilität	Koffergerät 18kg	mobil	mobil 40 kg	Handgerät	Handgerät 5,8 kg	mobil 38 kg	Testkit	mobil /35 kg	tragbar	Tragbar 5,6 kg
Netzstrom	nein	ja	ja	nein	nein	ja	nein	ja	nein	nein
Personalqualifikation	mittel	mittel	mittel	gering	gering	mittel	gering	hoch	mittel (hoch falls mit Proben- vorbereitung)	gering
Personalbedarf	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Probenvorbereitung	für Headspace ja	für Headspace ja	-	-	-	-	ja	ja	nein (ja*)	nein
Proben pro Stunde	2 - 4	3	ca. 2 - 3	ca 60	ca 60	ca. 60	3 -4	4	5-10 (4-5*)	30-40
Ergebnisse	quantitativ	quantitativ	quantitativ	quantitativ	quantitativ	quantitativ	Semi- quantitativ	quantitativ	(semi)- quantitativ	quantitativ
VOC	ja	ja	ja	ja	ja	ja	ja	nein	nein	nein
Metalle	nein	nein	nein	nein	nein	nein	nein	ja	ja	ja
Messbereich (ppm)	1 ppb - 100 ppmV	k.A.	0.01 - 3 mg/m ³	0.3 - 2000 ppmV	0,1 - 2000 ppmV	0,5 - 1000 ppmV	< 2,5 - 35 mg/kg	ca. 10-10000 mg/kg	ca 50-10000 mg/kg	> 30 mg/kg
Investitionskosten ca.	60.000,-	k.A.	k.A.	8.500,-	23.000,-	98.000,-	ca. 700,-	170.000.-	100.000.-	100.000,-
Kosten ca.DM/Analyse	k.A.	k.A.	k.A.	10,- pro Tag	k.A.	k.A.	45 - 56,-	<60.-	<45.-	k.A.