## Warum mobile Vor-Ort-Analytik

Johannes Flachowsky
Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH
Sektion Analytik, Abteilung Mobile Analytik
Postfach 2, 0431 Leipzig

## 1. Einleitung

Analytische Methoden dienen dazu, an repräsentativen Proben zuverlässige Informationen über stoffliche Belastungen zu liefern. Eigentliches Ziel der Untersuchungen, insbesondere bei Altlasten ist die Erfassung möglicher Gefährdungen für ausgewählte Schutzgüter und festgelegte Nutzungsarten, die Bestimmung der Effektivität von Sanierungsmaßnahmen, die Festlegung der Entsorgungs- oder Verwertungsstrategie und die Kontrolle der Maßnahmen. Dafür gibt es eingeführte und genormte Laboranalysenmethoden.

Wozu sind dann analytische Vorort-Methoden notwendig? Dafür gibt es eine Reihe nachfolgend aufgeführter Gründe:

- Kosten für eine vom Standort abgekoppelte Listenanalytik
- Zeitbedarf zwischen Probenahme und Bereitstellung der analytischen Information
- Probleme der repräsentativen Probenahme
  - Heterogenität der Boden (Feststoff) -Matrix
  - Heterogenität der Schadstoffzusammensetzung
  - Heterogenität der Schadstoffverteilung
  - Probenahmefehler bei leichtflüchtigen Organika
  - Kontaminationsprobleme bei der Probenahme
- Probleme bei der Festlegung des Probenahmerasters
- Probleme bei der tiefenorientierten Probenahme

Neben der Vielzahl möglicher Schadstoffe mit umweltrelevanter Wirkung bspw. mehr als 100000 Altstoffe im "European Inventory of Existing Chemical Substances", davon ca. 4600 Altstoffe mit wirtschaftlicher Bedeutung /1/ und der daraus abgeleitete Umfang der Schadstoffanalytik (Stoffspektrum und Konzentrationsbereich) in den Kompartimenten "Boden-Wasser-Luft" ist im Grundsatz die Richtigkeit der Probenahme die Voraussetzung für eine richtige Analytik und damit für eine korrekte Bewertung des Standortes.

Fehler bei der Probenahme sind für das analytische Labor nicht erkennbar und auch nicht im nachhinein korrigierbar.

Grundsätzlich gilt nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz:

$$S_{\text{Summe}}^2 = S_{\text{Probenahme}}^2 + S_{\text{Probeaufbereitung}}^2 + S_{\text{Analytik}}^2$$
  $S_{\text{analytik}}^2 = Varianz des Verfahrens.$ 

Die Analytik ist durch ISO-/CEN-/DIN-Vorschriften /2/ streng reglementiert. Handlungsspielräume sind nahezu ausgeschlossen. Bei den Gefährdungsabschätzungen unter Verwendung der teilweise sehr stoffspezifischen Listen, einer begrifflichen Vielzahl von Werten (bspw. Grenz- Richt-, Orientierungs-, Ziel-, Eingreif-, Hintergrund-, Prüfwert) bei sich unterscheidenden zugelassenen Schadstoffgehalten in den Listen ist ein gewisser Spielraum gegeben bei außerordentlich lückenhafter Kenntnis über Wechselwirkung und Toxizität der

Schadstoffe. Dadurch sind nur höchst unvollkommene Informationen, insbesondere zur potentiellen Gefährdung durch Altablagerungen möglich /3, 4/.

Die Probenahme und der Umfang derselben ist in nicht vergleichbarer Form festgelegt. Das gilt sowohl für das Rastermaß als auch für die Probenmengen.

Im Abfallwirtschaftsbereich (Identifikationsanalytik) ist die Forderung nach Methoden der Schnellanalytik besonders zwingend.

## 2. Probleme der richtigen Probenahme

Bei Altablagerungen und Altstandorten sind Schadstoffverteilungen sowohl flächenhaft als auch in der Tiefe außerordentlich heterogen. Dazu kommt die Heterogenität der Altablagerung. Dadurch werden durch unsachgemäße und nicht unmittelbar kontrollfähige Probenahme Fehler von vielen hundert Prozent verursacht, die in einem eklatanten Mißverhältnis zum Aufwand bei der Analyse des Probematerials steht /5, 6/.

Probenahmemengen und Raster sind nicht einheitlich geregelt. Es gibt keine allgemein anerkannten oder verbindlichen Vorschriften für die Entnahme von Bodenproben, für deren Untersuchung oder für die Bewertung der Ergebnisse. Modellhafte Ansätze für Rasteranordnungen sind bei Nothbaum /7/ zu finden.

Unter Verwendung Thiessenscher Polygone (Bedeckung der Fläche mit identischen Elementarzellen) versucht Bunge /8/ die Trefferwahrscheinlichkeit zur Entdeckung eines kreisförmigen Schadstoffherdes in einem Rasternetz zu fassen. Bei einer Altlastfläche von 500 m² und einem Schadstoffherd von 25 m² sind bei einer 100%igen Treffsicherheit im Quadratraster 31 Probenahmestellen einzurichten. Schadstoffverteilungen im Boden sind aber weder kreisförmig noch in der Tiefe homogen.

Das Ganze wird durch die praktisch nicht lösbare Problematik einer repräsentativen Probenahme bei ruhendem Haufwerk verschärft /9, 10/.

Der Mangel an zertifizierten Methoden und Qualtitätskriterien für die Probenahme im Umwelt- und Altlastenbereich /11/ hat, basierend auf einer Ausschreibung der EU im Rahmen des Programms "Normen, Meß- und Prüfverfahren" vom 15. Juni 1995 zu einem von der Universität Saarland /12/ koordinierten Verbundprojekt geführt, bei dem auf einer in der Schweiz befindlichen Testfläche (ca. 10000 m² Immisionsbelastung durch Metallrecycling) zeitlich aufeinander abgestimmte vergleichende Beprobungen auf festgelegten Flächen durchgeführt werden.

Selbst bei der Probenvorbehandlung kommt es trotz vorhandener Normung (DIN ISO 1164 E 04/94) zu erheblichen Fehlern bei der Durchführung von Homogenisierungs-, Trocknungs-, Klassierungs-, Zerkleinerungs- und Teilungsschritten des Probematerials. Die Vorschriften sind im allgemeinen für organische Kontaminantionen nicht anwendbar.

3. Einsatzmöglichkeiten, Planung und Strategien der Vor-Ort-Analytik
Durch den Rechtsraum der Bewertung von Umweltgefährdungen können derzeitig
Methoden der Vor-Ort-Analytik nur als Screening-Methoden eingesetzt werden mit
notwendiger Validierung der Ergebnisse durch justiziable Analytik.

Der Einsatz von Vorort-Analytik ist zwingend notwendig im Bereich

- 1. der Havarieanalytik (Feuerwehr, Schadstoffunfall-Bekämpfungsschiffe),
- 2. der abfallwirtschaftlichen Schnellanalytik,
- 3. der Anlagenüberwachung,
- 4. des Arbeitsschutzes bei Altlastenerkundung und Sanierung gefahrdrohender Standorte (treaty verification),
- 5. der Sanierungsbegleitung,
- 6. der Umweltkriminalität.

Die Anwendung von Methoden der Vorort-Analytik bei Bodenuntersuchungen ist abhängig:

- vom Kostenvergleich zwischen Feld- und Laboranalytik,
- von Anforderungen zur Beprobungsoptimierung und Richtigkeit der Probenahme,
- von den Forderungen der schnellen Bereitstellung von Daten.

Auswahl und Umfang einzusetzender Vor-Ort-Analytik ist eine Funktion von:

- \* spezifischer Standortgegebenheit
- erwarteter Aussage (Beweisniveau, relative/absolute Gefährdungseinschätzung)
- übergeordnete Problemstellung (Erkundung, Sanierung, Überwachung)

Entscheidungsgrößen der Planung sind dabei:

- Verfügbarkeit der Analysentechnik,
- \* summarische Information (bspw. FID-Wert oder PID-Wert),
- \* Ermittlung des Schadstoffspektrums (Screening),
- Bestimmung ausgewählter Einzelstoffverteilungen (Mapping).

sind die analytischen Möglichkeiten der Vor-Ort-Analytik zusammengefaßt. Neben der Untersuchung der Anwendungsmöglichkeiten der Sensorik als analytische Schnellverfahren unter Einbindung chemometrischer schneller Entwicklung der bezüglich besteht Betrachtungen Forschungsbedarf. Eine erheblicher noch Probeaufbereitungsverfahren umfassendere Übersicht ist bei Schwedt /13/ zu finden.

Grundsatz der Anwendungsstrategie von Vorort-Meßtechnik ist die Auswahl nach Mobilität und Schnelligkeit.

Die Strategie bei Auswahl und Einsatz von Vor-Ort-Meßtechnik wird bestimmt durch die Größen:

- Zeitbedarf,
- Informationsbedarf mit dem Ziel
  - Belastungszustand
  - Optimierung der Probenahme
  - Ersatz der Laboranalytik.

Für den konkreten Untersuchungsfall ist deshalb bezüglich der zu bestimmenden Parameter eine branchen- und fallspezifische Vorgehensweise sinnvoll. Der prinzipielle Ansatz der Vor-Ort-Analytik bei der Einschätzung von Bodenbelastungen sollte darin bestehen, schnell viele halbquantitative Aussagen eingeschränkter analytischer Präzision zur erzeugen, um dadurch eine optimierte Probennahme ausgewählter Proben für eine validierende Laboranalytik zu sichern.

# Aufgabenstellung

- Screening auf Organika
- Element Screening (toxische SM)
- Meßeffekt Screening on site und in situ (Penetrometer)
- Summenparameter Screening
- selektives Mapping

# Auswahlkriterien

- 1. Zeitbedarf
- 2. kein clean up
- 3. großer Dynamikbereich
- 4. positiv falsche Ergebnisse
- 5. geringe Querempfindlichkeiten
- 6. Robustheit, Bedienkomfort
- 7. Minimum an Energiebedarf und Größe

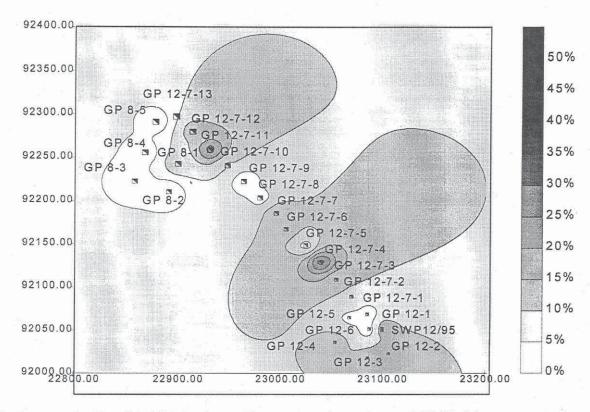
# **Hardware**

- ⇒ Feldparametermeßtechnik (T, pH, rH, LF, DO)
- ⇒ Monitoring Systeme (PID, FID, ECD, IMS, Prüfröhrchen)
- ⇒ Sensorik, ISE, IA
- ⇒ EDRFA, Photometrie (Küvettentests), Voltammetrie
- ⇒ transportable GC, GC/MS
- ⇒ FTIR, NDIR, NIR
- ⇒ HPLC, HPTLC, IC

# Probenaufbereitung

- Purge & Trap, Spray & Trap
- dynamische Head Space mit Adsorbertrap oder Impinger
  - (auch in situ ohne Probenahme)
- Schnellextraktionen (Lösungsmittel, Wasser)
- SPE, SPME, (SFE + ASE)

Tab. 1: Analytische Möglichkeiten der Vor-Ort - Analytik



Methangehalte (Vol.%) eines Deponietransektes (NDIR-Messungen)

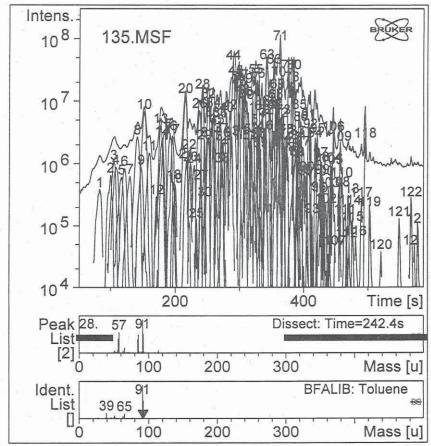


Abb. 1: Vor-Ort-Deponiegasanalyse (124 Komponenten, 28=Toluol) mit GC/MS (TENAX-Trap in 2m Tiefe, Bruker EM 640, 12m DB5, Analysenzeit=10min)

Ein häufig zu findender Ansatz ist die Messung der Bodenluft mit globalen Sensoren. Probleme ergeben sich aus dem Ausbreitungsverhalten, der Flüchtigkeit der Kontaminanten, der stofflichen Zusammensetzung und den Bodentemperaturen. In Abb.1 ist die laterale Methangasverteilung über einen Deponietransekt und die mittels GC/MS ermittelte stoffliche Vielfalt einer Deponiegasprobe gegenübergestellt, wobei keine Zusammenhänge zwischen Methangehalt und organischen Spurenstoffen bei erheblich und kleinräumig (Meterbereich) schwankender Zusammensetzung ableitbar sind.

Ein weitergehender methodischer Ansatz zur Überbrückung des Widerspruchs zwischen präziser, aber kostenintensiver Einzelprobenanalytik und mangelnder Richtigkeit der Probe, besteht in der Anwendung hochqualifizierter Vor-Ort Meßtechnik in Meßfahrzeugen /14/ bei eingeschränkter Präzision der Analytik, aber hoher Standortinformationsdichte, durch Kombination von Probenahme, Probeaufbereitung - sofern erforderlich, und Analytik unmittelbar am Standort.

## 4. Anwendungsbeispiele der Vor-Ort-Analytik\*

Vor-Ort-Analytik ist in aller Regel an einen Fahrzeugträger gebunden. Im allgemeinen ist moderne Laboranalytik so transportfest, daß sie in Fahrzeugen transportgesichert mitgeführt und am Einsatzort installiert werden kann. In nur bescheidenem Umfang ist verfügbare Analysentechnik von vornherein für den Vor-Ort - Einsatz konzipiert. Vielfach fehlt aber noch eine ausreichende Felderprobung der Systeme.

Wesentliche Gesichtspunkte der seit 1991 betriebenen mobilen Analytik im UFZ /15/ ist die Kombination hochqualifizierter Analytik (Gaschromatographie/Massenspektrometrie und energidispersive Röntgenfluoreszenzanalyse) mit eigenständiger Probenahme und Probeaufbereitung am Untersuchungsstandort und die interdisziplinäre Forschungsarbeit in großräumigen Landschaftsausschnitten. Auswahlkriterium für die Gerätetechnik ist hier die bivalente Nutzung im Feld und im Labor.

## 4.1 Elementanalytik mittels mobiler EDRFA

Die EDRFA (energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse) ist ein zerstörungsfreies Multielementanalysenverfahren, welches mit geringem Aufwand bei der Probenvorbereitung (Feinmahlen auf < 0.1 mm) auskommt und notfalls bei eingeschränkter Präzision auch ohne jedes Probenhandling eingesetzt werden kann. Im Feldeinsatz hat sich die Kombination Röntgenröhre - thermoelektrisch gekühlter Si(Li) - Halbleiterdetektor unter Verwendung eines Notstromaggregates bewährt. Damit lassen sich vernünftige Nachweisgrenzen im Bereich der Klärschlammverordnung erhalten und bei längeren Feldeinsätzen ist Unabhängigkeit von der Flüssigstickstoffversorgung gegeben. Wegen der erforderlichen, aber einfachen Probenaufbereitung (Trocknen, Mahlen) ist eine ortsunabhängige Energieversorgung zwingender Bestandteil mobiler Analytik.

Im Meßfahrzeug des UFZ ist eine peltiergekühlte Meßanordnung von NORAN (Spectrace TX 6000) als dem einzigen Anbieter solcher Technik seit 1991 ohne Störungen im Einsatz.

<sup>\*</sup> unter Mitwirkung von Dr. H.Borsdorf, Dr. H.Schelhorn, P.Fiedler, A.Freiberg, A.Lange, A.Rämmler, M.Rudolph - UFZ/Analytik/Mobile Analytik

## Abb. 2: EDRFA TX-6000: Aufbau und technische Daten

#### Detektor:

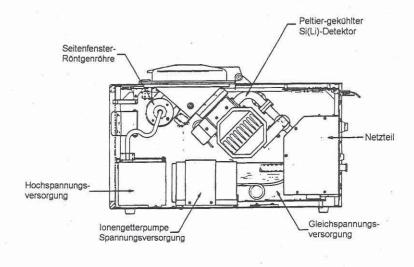
- Si(Li), 20 mm<sup>2</sup>
- 195 eV FWHM bei 5,9 keV
- Be Fenster 0,0005"
- thermoelektrische Peltier-Kühlung

## Röntgenröhre:

- Bremsstrahlung, Rh
- Be Fenster 0,0005"
- 6 50 kV in 1 kV Schritten
- 0 0,35 mA in 0,01 mA -Schritten

#### Filter:

 2 Filter (Aluminium und Kupfer)



#### Proben:

- fest, <u>pulverförmig</u>, flüssig oder Dünnfilm
- Durchmesser 1,25"

#### Auswertesoftware:

- Hardwaresteuerung
- Peakentfaltung mit Least-Square-Fit

## Meßzyklus

Unter Feldbedingungen hat sich folgender Meßzyklus (unterteilt in drei Einzelschritte) mit einer Gesamtmeßzeit von ca. 15 min (Realtime) bewährt:

	"niedrige Ordnungs- zahlen"	"mittlere Ordnungs- zahlen"	"hohe Ordnungs- zahlen" 45 0,30			
Spannung [kV]	12	29				
Stromstärke [mA]	0,05	0,08				
Filter	<b></b> .	Aluminium	Kupfer			
Livetime [s]	150	150	150			
Elemente	K, Ca, Ti, Cr	Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Hg, Pb, As	Cd, Sn, Sb, Ba			

# Nachweisgrenzen

Die routinemäßig bestimmten Elemente und ihre Nachweisgrenzen in silikatischer Matrix unter den gewählten Meßbedingungen sind in der folgenden Tabelle aufgeführt:

Element	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Hg	Pb	As	Cd	Sn	Sb	Ba
Nachweisgrenze	200	280	60	36	54	200	2	10	12	12	12	6	6	6	6	9	70
(LLD) [mg/kg]		in s										-					

In Abb. 2 sind Aufbau und technische Daten zusammengefaßt. Softwarebedingt ist die gleichzeitige Bestimmung von 17 Elementen möglich. Die inzwischen erfolgte Weiterentwicklung des Gerätesystems (QuanX von NORAN) erlaubt die simultane Bestimmung von 55 Elementen. Durch Erhöhung der Strahlleistung und verbesserter Signalverarbeitung ist eine Verbesserung der Nachweisgrenze um größer Faktor 2 möglich, so daß die vorgeschlagenen Bodenprüfwerte des Bodenschutzgesetzentwurfes für Kinderspielplätze ohne Probleme ermittelt werden können.

Das Problem des Einsatzes solcher Gerätetechnik als Vorort-Analytik besteht in der schnellen Verarbeitung der anfallenden Datenflut.

Vergleichsmessungen (Beispiel Zn in Abb. 3) mit wellenlängendispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse (WDRFA)¹ von mittels EDRFA Vorort ausgemessenen Proben ergaben für eine Vielzahl der untersuchten Elemente eine gute Übereinstimmung.

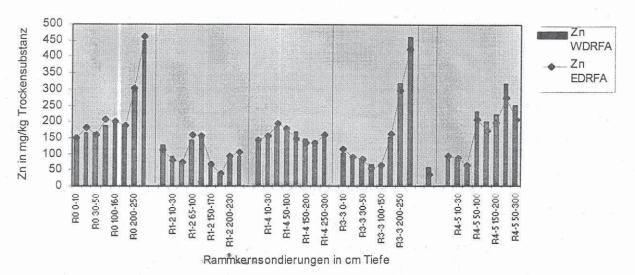


Abb. 3: Meßvergleich WDRFA / EDRFA für Zn in rammkernsondiertem Bodenprofilen

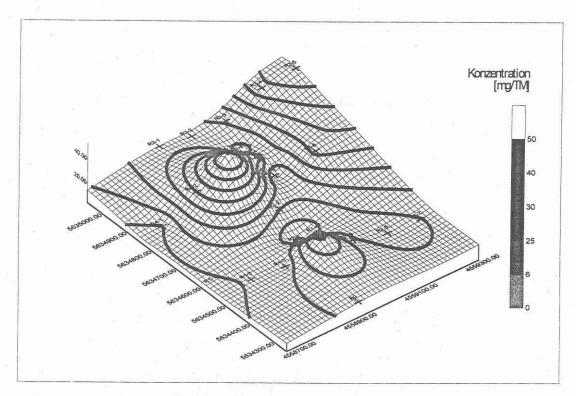
In Abb. 4 ist zur Demonstration der Notwendigkeit des Einsatzes von Vor-Ort-Analytik ein typischer Anwendungsfall der sondierungsbegleitenden EDRFA dargestellt, bei dem Untersuchungen zur Schwermetallbelastungen im großflächigen Deponieuntergrund (Kilometerraster) erforderlich waren. Neben der Einsparung von Kosten konnten die Rasterpunkte optimiert und gleichzeitig die Tiefenverteilung der wichtigsten Schwermetalle registriert werden. Die Verteilung der einzelnen Schwermetalle lateral und in die Tiefe unterschied sich erheblich, wie für den Fall der Arsenverteilung dokumentiert ist. Nach Abschluß der eine Woche dauernden Aufschlußarbeiten waren auch die entsprechenden Meßergebnisse verfügbar.

4.2 GC-MS - Kopplung

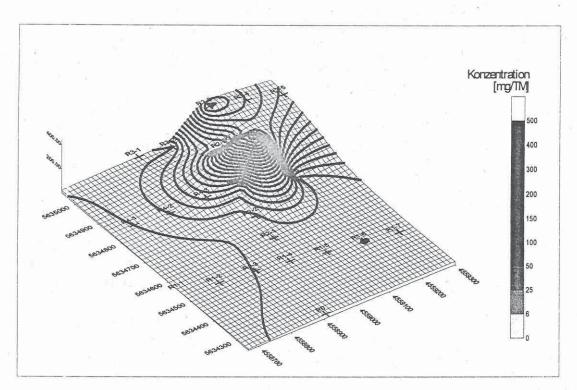
Das Meßfahrzeug des UFZ ist mit den GC/MS-Kopplungen MM 1 und EM 640 der Fa. Bruker-Franzen-Analytik Bremen ausgerüstet.

Das verwendete Quadrupol-Massenspektrometer vom Typ MM 1 ist mechanisch außerordentlich robust aufgebaut (militärische Variante im Spürpanzer Fuchs), so daß Messungen während der Fahrt des Meßfahrzeuges durchführbar sind (sog.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Durchführung der WDRFA-Messungen durch Dr. Peter Morgenstern, UFZ / Sektion



As-Verteilung in 0,3-0,5m Tiefe



As-Verteilung in 2-2,5m Tiefe

Abb. 4: Anwendung der mobilen EDRFA zur Bestimmung der tiefenorientierten Schwermetallverteilung (Beispiel As - Deponieuntergrund)

Luftspürbetrieb). Am MM1 sind Headspace-Methoden als auch Thermodesorptionsverfahren die wesentlichen Aufgabetechniken /16/.

Neben der üblichen Verwendung von 20m - Säulen sind dabei auch Verfahren möglich, bei denen extrem kurze Kapillaren eingesetzt und über ein Sandwich von beheizbarer Silikonkautschukmembran und beheizbarem Andruckstempel in einer Art offener Headspace belastete Bodenproben ohne Probenvorbereitung oder deren Extrakte in weniger als 5min analysiert werden können.

Diese Technik eignet sich vor allem für die Schnellanalytik schwererflüchtiger Organika wie PAK ,PCB, MKW und zur schnellen Rasterung kleinflächiger inhomogener Kontaminationen. Wegen der kurzen Säulen kommt es zu umfangreichen Koelutionen, so daß charakteristische Fragmentmassen oder wie im Falle der PAK die Molekülionen als Meßgrößen verwendet werden.

Die Methode wird insbesondere von der Fa. MOBILAB Hamburg MM1 Umweltanalytik GmbH in der Routineanalytik eingesetzt (Mitt. J. Kübler von MOBILAB). Der Dynamikbereich des Analysenverfahrens geht über mehrere Größenordnungen.

Als Beispiel für die Schnellanalyse kleinräumiger Kontaminationen ist in Abb. 5 die mittels Kurzsäulen - Schnellanalyse ermittelte Verteilung eines Faßauslaufes dargestellt. Neben einer Reihe Organika (u.a. Tetra, Tri, Per, Butylacetat) bestand die hauptsächliche Kontamination aus DK. Durch Entnahme von Bodenproben (47 Einzelproben) im Umkreis des Auslaufes und Extraktion der Bodenproben mit Aceton im Ultraschallbad konnten mit Taktzeiten von 210 s die Totalionenchromatogramme aufgenommen werden und über die Alkanfragmente (amu 47, 71, 85, 99) die MKW - Anteile bestimmt werden.

Wesentlich leistungsfähiger und speziell für die Umweltanalytik entwickelt ist das EM 640 /17/ der Fa. Bruker-Franzen mit seiner modularen Peripherie, welches unter Feldbedingungen den Schnellwechsel des GC-Moduls innerhalb von 5 min gestattet und über die Leistungsdaten eines modernen Laborgerätes verfügt.

Durch das Arbeiten im Multitasking kann das Totalionenchromatogramm schon während des Laufes mit Hilfe von MS-Spektrendatenbanken und einer speziell für das System eingerichteten Auswertesoftware (Entfaltung von Spektren koeluierter Komponenten) bearbeitet und ausgewertet werden, wie in Abb. 6 demonstriert ist.

Die mobile GC/MS - Kopplung ist infolge ihrer analytischen Breitbandigkeit hervorragend für ein Screening unter Feldbedingungen geeignet. Damit ist die Laboranalytik allerdings nicht oder nur im Einzelfall ersetzbar. Der Vorteil der Vor - Ort - Analytik besteht vor allem in der schnellen Information über den Belastungszustand der Altlast und der Möglichkeit einer optimierten Probenahme für nachfolgende laboranalytische Untersuchungen an wenigen repräsentativen Proben.

Vergleichende Prüfungen ausgewählter Vor-Ort-Analytik-Geräte (Einsatz zur gleichen Zeit, am gleichen Ort und gleiche Sondierung) wurden unter Leitung der

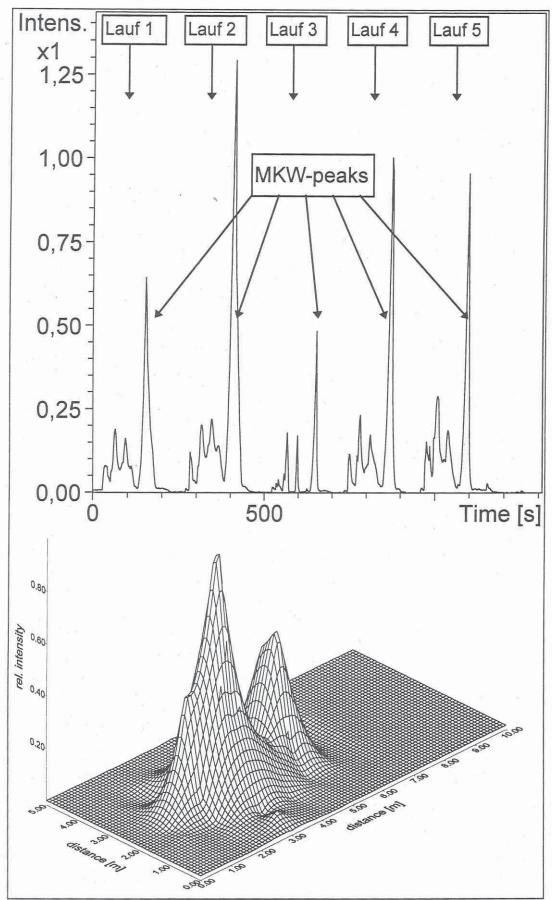


Abb. 5: Untersuchung einer Bodenkontamination mit Kurzsäulen-GC/MS
US-Extraktion, 3.5 m GC-Säule, 47 Probenahmepunkte, 5 typische Läufe;
Verteilung der Mineralölkohlenwasserstoffe

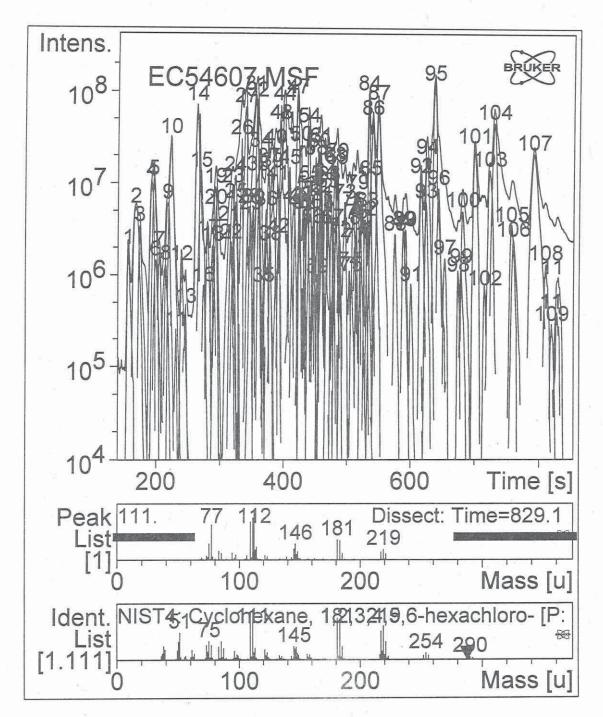


Abb. 6: Screening eines hochgradig belasteten Bodenhorizonts einer Chemiealtlast mittels GC/MS - Kopplung (TIC-Ausschnitt, Darstellung im logarithmischen Maßstab)

Bruker EM 640, Identifikation während des GC-Laufes mit der Bruker MS Postprocessing-Software von Bruker; Aufbereitung der bodenfeuchten Proben durch slurry Extraktion, On-Column-Injektion auf 12m DB5),

Identifikation von mehr als 130 Kontaminanten, bspw.9=Trichlorethylen, 14=Toluen, 26=Ethylbenzen, 27=m/p-Xylen, 32=Tetrachloroethan, 84=Naphthalen, 87=Trichlorbenzen, 95=Chloronaphthalen, 107=Dimethoat, 111=Lindan

Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg /18/ an Modellstandorten durchgeführt.

Die bisher angestellten Untersuchungen sind als erster Versuch zu werten, analytische Verfahren und Meßtechniken unter Feldbedingungen einzusetzen, ihre Feldfähigkeit zu testen, Responsezeiten zwischen Probebereitstellung und abrufbaren analytischen Daten zu ermitteln und den Aufwand (Zeit, Material, Personal) zu erfassen.

Ableitbare Aussagen aus den bisherigen Untersuchungen sind folgende:

- Erhalt analytischer Informationen innerhalb einer Woche am Standort.
- Trendübereinstimmung der verschiedenen Meßtechniken bezüglich der Kontaminationsprofile bei erheblichen Differenzen (Größenordnung!) bei den Analysenwerten.
- Probleme bei der feldtauglichen Konfektionierung der Gerätetechnik durch die Anbieter.
- erheblicher Forschungsbedarf für eine richtige Probenahme und Probeaufbereitung.
- Notwendigkeit der Entwicklung standardisierter Schnellverfahren zur Probeaufbereitung (auch mit S4 vergleichbare Elutionsverfahren).
- Entwicklung und Anwendung von für die Feldanalytik angepaßten Qualitätssicherungsverfahren.
- Forschungsbedarf für eine unter Feldbedingungen handhabbare Verknüpfung von analytischen Daten mit geostatistischen Methoden, Verfahren der Mustererkennung und Visualisierung der Kontaminationsverteilung zur Optimierung von Rastermaß und Probenahmestrategie.

#### 5. Zusammenfassung

Die Suche nach einfacher Sensorik zur Vor-Ort - Analytik von Schadstoffbelastungen wird international intensiv betrieben. Der jeweils neueste Stand der Forschungen wird u. a. auf den im zweijährigen Zyklus veranstalteten EPA - Symposien /19/ über "Field Screening Methods for Hazardous Wastes and Toxic Chemicals" dargeboten. Die Vielfalt der Methoden ist groß, die Anwendungsbreite erheblich und die kommerzielle Verfügbarkeit klein. Schwerpunkte dabei sind die Entwicklung von Immunoassay-Systemen, die Entwicklung und Anwendung chemischer Sensoren, und von faseroptischen Methoden (etwa Fluoreszenzsonden), die Nutzung der Ionenmobilitätsspektrometrie in handgehaltener Form und von tragbaren Gaschromatographen, GC/MS - Kopplungen und RFA - Geräten, die Anwendung von Cone Penetrometern zur in situ - Messung, um einiges zu nennen. Die meisten Entwicklungen gestatten die Bestimmung weniger Einzelparameter oder stoffunspezifischer Größen. Von der Zahl der Anwendungsfälle und dem Umfang des analytischen Potentials (Zahl bestimmbarer Parameter, Dynamikbereich, Zeitaufwand) dominieren GC/MS - Kopplungen und RFA - Anwendungen.

Einführungsprobleme ergeben sich vor allem am Festhalten an vorgeschriebene Normen und Analysenverfahren. Die EPA geht dabei zumindest neue Wege, in dem sie auch Vor-Ort - Analysenverfahren zertifiziert, wenn der Geräterhersteller oder Verfahrensanbieter den Nachweis der Richtigkeit der analytischen Aussage beweist. Forschungsbedarf besteht vor allem in bezug auf richtige Probenahme und schnelle Probeaufbereitung unter Feldbedingungen.

Ob und welche Vor-Ort-Meßtechnik angewendet werden kann, ist letztlich von der Beschaffenheit des Standortes, der erwarteten Aussage, dem zulässigen Zeitfond und den Kosten abhängig. In vielen Fällen ist Vor-Ort-Analytik ein vernünftiger Ersatz der Laboranalytik.

#### 6. Literatur

- /1/ GDCH-Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe (BUA):
  Altstoffbeurteilung zur Verbesserung der Umwelt, GDCH,
  Frankfurt/Main 1992, ISBN 3-924763-19-4 und
  BUA: Umweltrelevante Alte Stoffe Auswahlkriterien und Stoffliste,
  VCH, Weinheim 1986, ISBN 3-527-26617-8.
- /2/ Hrsg.: Deutsches Institut für Normung, DIN-Taschenbuch, Abwasser-Analysenverfahren, Beuth Verlag, Berlin-Köln 19990, ISBN 3-410-12052-1.
- /3/ H. Hein, G. Schwedt:Richt- und Grenzwerte, Luft-Wasser-Boden-Abfall, Vogel-Verlag, Würzburg 1990.
- D. Barkowski et al. Zusammenstellung von Handlungswerten für die Medien Feststoffe, Wasser, Gas in V. Franzius, K. Wolf, E. Brandt (Hrsg.) Handbuch der Altlastensanierung, 15226, 2.Auflage, Dezember 1995, C.F.Müller-Verlag Heidelberg, ISBN 3-8114-9700-6.
- /5/ A. Rabich: Repräsentative Probenahme bei heterogene Feststoffen, Abfallwirtschaftsjournal 3 (1991), Nr.9, 501 510.
- /6/ G. Kraft: Probenahme an festen Stoffen, in H. Kienitz, R. Bock, W. Fresenius, W. Huber, G. Tölg: Analytiker-Taschenbuch, Bd.1, S. 1-17, Springer-Verlag 1980, ISBN 3-540-09594-2.
- N. Nothbaum, R.W. Scholz, Th.W. May: Probeplanung und Datenanalyse bei kontaminierten Böden, Erich Schmidt Verlag Berlin 1994, ISBN 3 503 03677 6
- /8/ R. Bunge: Probenahme auf Altlasten, altlasten spektrum 1/96, 14 18
- /9/ Hrsg. L.H.Keith: Principles of Environmental Sampling, ACS Professional Reference Book, 2<sup>nd</sup> ed., American Chemical Society 1991, ISBN 0-8412-1437-9.
- /10/ U.S. EPA: Description and Sampling of Contaminated Soils, A Field Pocket Guide, EPA/625/12-91/002, November 1991, Technology Support Center, U.S. EPA, Environmental MonitoringSystems Laboratory, P.O.Box 93478, Las Vegas, NV 89193-3478.
- /11/ Ph. Quevauviller (1995): Conclusions of the workshop improvements of trace element determination in plant matrices. The Sci. Total Environm. 176: 141-148

- /12/ G. Wagner, J. Sprengart, M.-E. Mohr: Vergleichsuntersuchung der Europäischen Richtlinien zur Probenahme und Probenbehandlung von Böden, Tagungsband S.85-92, 2.Tagung des Arbeitskreises "Probenahme", TU Bergakademie Freiberg, 25.-26.Oktober 1996 in Freiberg/Sachsen.
- /13/ G. Schwedt: Mobile Umweltanalytik, Vogel Buchverlag, Würzburg 1995, ISBN 3-8023-1529-4.
- /14/ H. Müller, H.W. Zwanziger, J. Flachowsky: "Trace Analysis" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol B 5, pp 95 - 110, VCH, Weinheim 1994, ISBN 3-527-20135-1.
- J.Flachowsky: "Aufbau und Felderprobung mobiler Analysentechnik zur Bereitstellung eines Organokontaminationskatasters altlastverdächtiger Flächen im urbanen Ballungsgebiet des Leipziger Raumes" Abschlußbericht zum BMFT-Förderpropjekt, FKZ 0339419B, Mai 1991
- /16/ G. Matz, W. Schröder, J. Flachowsky: "On-Site Investigation of contaminated Soil by GC-MS and EDXRF-Techniques, Intern. KfK/TNO Conf on Contaminated Soil, May 1993, Berlin, Kluwer Academic Publishers, Vol I, 657-664, ISBN 0-7923-2328-9
- /17/ G. Baykut, B. Nölke, H.-P. Vetters, G. Weiss: "Soil, Water, and Air Analysis using a new mobile mass spectrometer with modular sampling and inlet systems, AT ONSITE, Vol I (1995), 1, pp 34-41.
- /18/ "Vergleichende Prüfung von Vor-Ort-Analytik in Sinsheim am Modellvorhaben ehemalige Fa. Reinig", Berichtsnummer 23/96 und "Vergleichende Prüfung von Vor-Ort-Analytik-Geräten in Rastatt bei der MVG" Berichtsnummer 27/96 im Handbuch Altlasten und Grundwasserschadensfälle, Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg Karlsruhe, Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung.
- /19/ Abstracts of the 3<sup>rd</sup>, 4<sup>th</sup> and 5<sup>th</sup> International Symposium on "Field Screening Methods for Hazardous Wastes and Toxic Chemicals", Las Vegas, February 1993, 1995 and 1997, sponsored by U.S. EPA.

# Optimierung umweltverträglicher Analysenverfahren für Mineralölkohlenwasserstoffe im Boden

J. Flachowsky, H. Borsdorf

UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH

H.-G. Löhmannsröben, Th. Roch

Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

P. Lepom

Umweltbundesamt Berlin

C. Reimers

Technische Universität Hamburg-Harburg

G. Matz, J. Kübler

MOBILAB GmbH Hamburg

B. Christall

SOFIA GmbH Berlin

M. Hahn, H. Matschiner

Elektrochemie Halle GmbH Halle/Saale

A. Baermann

Dr. Baermann & Partner Mikroanalytik Hamburg

herausgegeben von

J.Flachowsky und H.Borsdorf

UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH

Permoserstraße 15 04318 Leipzig

im Auftrag der



Deutsche Bundesstiftung Umwelt
Postfach 1705 49007 Osnabrück

