

Messmethoden im Abfall- und Altlastenbereich

Stand 2022



Schweizerische Eidgenossenschaft
Confédération suisse
Confederazione Svizzera
Confederaziun svizra

Bundesamt für Umwelt BAFU

Messmethoden im Abfall- und Altlastenbereich

Stand 2022

Impressum

Rechtliche Bedeutung

Diese Publikation ist eine Vollzugshilfe des BAFU als Aufsichtsbehörde und richtet sich primär an die Vollzugsbehörden. Sie konkretisiert die Vorgaben des Bundesumweltrechts in Bezug auf unbestimmte Rechtsbegriffe und den Umfang sowie die Ausübung des Ermessens. Damit soll eine einheitliche Vollzugspraxis gefördert werden. Berücksichtigen die Vollzugsbehörden diese Vollzugshilfe, so können sie davon ausgehen, dass sie das Bundesrecht rechtskonform vollziehen; andere Lösungen sind aber auch zulässig, sofern sie rechtskonform sind.

Herausgeber

Bundesamt für Umwelt (BAFU)

Das BAFU ist ein Amt des Eidg. Departements für Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation (UVEK).

Autoren

Felix Bühler, Bachema AG, 8952 Schlieren

Marina Kuster, Arcadis Schweiz AG, 8952 Schlieren

Begleitung BAFU

Rolf Kettler, Abteilung Boden und Biotechnologie

André Laube, Abteilung Abfall und Rohstoffe

Zitierung

BAFU (Hrsg.) 2022: Messmethoden im Abfall- und -Altlastenbereich. 1. aktualisierte Auflage 2022. Erstausgabe 2017. Bundesamt für Umwelt, Bern. Umwelt-Vollzug Nr. 1715: 106 S.

Gestaltung

Funke Lettershop AG

Titelbild

BAFU/Shutterstock

PDF-Download

www.bafu.admin.ch/uv-1715-d

Eine gedruckte Fassung kann nicht bestellt werden.

Diese Publikation ist auch in französischer Sprache verfügbar.

Die Originalsprache ist Deutsch.

1. aktualisierte Auflage 2022. Erstausgabe 2017.

© BAFU 2022

Inhaltsverzeichnis

<u>Vorwort</u>	6	6.6 Schwermetallbestimmung in Feststoffproben – Gesamtgehalt mit RFA oder spezifische Extraktion (F-6a, F-6b)	60
<u>Zusammenfassung</u>	7	6.7 Bestimmung von flüchtigen Verbindungen in Feststoffproben (F-3, F-8)	62
<u>1 Ziel</u>	10	6.8 Eluattest nach VVEA (F-22)	63
<u>2 Rechtliche Grundlagen</u>	11	6.9 TOC und TOC400 (F-25a, F-25b)	64
2.1 Rechtliche Rahmenbedingungen	11	6.10 PFAS (F-28, W-28)	65
2.2 Geltungsbereich	12	6.11 Glühverlust / Glührückstand (F-26)	67
2.3 Definitionen	12	6.12 Untersuchungen von Boden- und Aushubmaterial aus dem Bereich von Kugelfängen und Schiessplätzen	67
<u>3 Qualitätssicherung bei der Probenahme und der</u>		6.13 Chlorparaffine in Bauabfällen (Fugendichtungsmassen FDM)	69
<u>Messung</u>	13	6.14 Phosphor gesamt in Feststoff- und Wasserproben (F-29, W-29)	70
3.1 Entnahme und Konservierung von Proben	13	<u>Glossar</u>	72
3.2 Messungen	14	<u>Literaturverzeichnis</u>	75
3.3 Bestimmungsgrenzen bei Untersuchungen: Ermittlung und Anforderungen	15	<u>Abkürzungsverzeichnis</u>	80
3.4 Angabe der Messwerte und Umgang mit Messunsicherheiten im Vergleich mit gesetzlichen Grenzwerten: Regeln für den Bereich Abfall und Altlasten	16	<u>Anhang 1</u>	82
<u>4 Probenahme, Konservierung, Transport und</u>		A1 Säulentest nach AltIV	82
<u>Probenvorbereitung</u>	18	<u>Anhang 2</u>	90
4.1 Wasserproben	18	A2 Virtueller Eluattest	90
4.2 Feststoffproben	21	<u>Anhang 3</u>	95
4.3 Dokumentation der Probenahme	25	A3 Bestimmung des partikulären Nichteisen (NE) Metallanteils in KVA-Schlacke	95
4.4 Berichte	26	<u>Anhang 4</u>	97
<u>5 Messmethoden</u>	27	A4 Non Target Screenings	97
5.1 Stoff- und Methodenverzeichnis	27	<u>Anhang 5</u>	104
5.2 Beschreibung der einzelnen Messmethoden	31	A5 Kugeltest zur Prüfung der Deponierbarkeit von Schlämmen	104
<u>6 Hinweise zu einzelnen Stoffen und Verfahren</u>	56		
6.1 Aliphatische Kohlenwasserstoffe C ₅ –C ₁₀ (F-3, W-3)	56		
6.2 Kohlenwasserstoff-Index C ₁₀ –C ₄₀ (F-9, W-9)	56		
6.3 PAK (F-13, W-13)	58		
6.4 PCB und Dioxine (F-12, W-12, F-31, F-32)	58		
6.5 Aniline im Feststoff (F-2)	60		

Abstracts

The present enforcement aid contains instructions and prescriptions for the investigation of solid and liquid samples taken from waste or contaminated sites. It describes the state of the art in the field of waste and contaminated site analysis.

Die Vollzugshilfe «Messmethoden im Abfall- und Altlastenbereich» enthält Anleitungen und Vorschriften für die Untersuchung von Feststoff- und Wasserproben im Bereich der Abfall- und Altlastenanalytik. Sie gibt den heutigen Stand der Technik im Analytikbereich für die Abfall- und Altlastenthematik wieder.

La présente aide à l'exécution contient des instructions et des prescriptions pour l'analyse des échantillons solides et aqueux dans le cadre de l'étude des déchets et des sites contaminés. Elle reflète l'état actuel de la technique dans ce domaine analytique.

L'aiuto all'esecuzione relativo ai metodi di analisi nell'ambito dei rifiuti e dei siti contaminati contiene le istruzioni e le prescrizioni per l'esame di campioni solidi e di acqua e illustra l'attuale stato delle tecniche analitiche in questo settore.

Keywords:

waste, contaminated sites, polluted sites, analytical methods

Stichwörter:

Abfall, Altlasten, belastete Standorte, Messmethoden

Mots-clés:

déchets, sites contaminés, sites pollués, méthodes de mesure

Parole chiave:

rifiuti, siti contaminati, siti inquinati, metodi di analisi

Vorwort

Im Abfall- und Altlastenbereich haben repräsentative und aussagefähige Analysen eine zentrale Bedeutung. Auf Grund der Messergebnisse werden Entscheidungen mit ökologisch und ökonomisch weit reichenden Konsequenzen getroffen. Diese Vollzugshilfe beschreibt die Aufbereitung von Laborproben, den Einsatz von erprobten Messmethoden bis hin zur Dokumentation der Ergebnisse. Dabei werden die Zielsetzungen verfolgt, das Vorgehen zu harmonisieren, ein angemessenes Qualitätsniveau der Messergebnisse sicherzustellen und Rechtsgleichheit zwischen den Akteuren zu erreichen.

Die vorliegende aktuelle Fassung berücksichtigt die Vorgaben der Verordnung über die Vermeidung und Entsorgung von Abfällen (Abfallverordnung, VVEA, SR 814.600), wie auch die Vorgaben der Verordnung über die Sanierung von Altlasten (Altlasten-Verordnung, AltIV, SR 814.680). Wie bis anhin ist vorgesehen, die Vollzugshilfe periodisch zu aktualisieren, um der raschen Entwicklung der Messtechnik weiterhin gerecht zu werden.

Bettina Hitzfeld
Abteilung Boden und Biotechnologie
Bundesamt für Umwelt (BAFU)

Michel Monteil
Abteilung Abfall und Rohstoffe
Bundesamt für Umwelt (BAFU)

Zusammenfassung

Die Vollzugshilfe Messmethoden im Abfall und Altlastenbereich enthält Anleitungen für die Untersuchung von Feststoff- und Wasserproben im Bereich der Altlasten- und Abfallanalytik. Sowohl die Verordnung vom 4. Dezember 2015 über die Vermeidung und die Entsorgung von Abfällen (Abfallverordnung, VVEA, SR 814.600) [1] als auch die Verordnung vom 26. August 1998 über die Sanierung von belasteten Standorten (Altlasten-Verordnung AltIV, SR 814.680) [2] schreiben verschiedene Messungen von Feststoff- und Wasserproben vor. Die vorliegende Vollzugshilfe enthält eine Aufzählung und Kurzbeschreibung der verschiedenen möglichen Messmethoden und zeigt für einzelne Methoden detailliert auf, wie sie durchzuführen sind oder auf was besonders zu achten ist.

Im Kapitel 3 «Qualitätssicherung» werden Anforderungen an die Laboratorien, welche die im Abfall- und Altlastenbereich geforderten Untersuchungen durchführen, formuliert mit dem Ziel, Richtigkeit, Vergleichbarkeit und Rückverfolgbarkeit von Untersuchungsergebnissen zu gewährleisten. Prüfstellen, die solche Untersuchungen durchführen, sollen nach der Norm SN EN ISO/IEC 17025 [3] arbeiten. Die wichtigsten Elemente dieser Norm werden aufgezeigt.

Die in Kapitel 4 beschriebenen Vorgehensweisen bei der Probenahme, der Konservierung, dem Transport und der Probenvorbereitung im Labor sind darauf ausgerichtet, in der gesamten Messkette eine ausreichende Genauigkeit zu erreichen.

Bei der Aufbereitung der Feststoffproben ist insbesondere wichtig, dass immer die gesamte Probenmenge aufbereitet wird. Die Abhängigkeit von minimaler Probemenge und maximaler Korngrösse des Probenmaterials ist in der gesamten Kette (Probenahme im Feld, allfällige Reduktion der Probenmenge im Feld, stufenweise Probenaufarbeitung im Labor) zu berücksichtigen. Eine Bestimmung nur im Feinanteil mit nachträglicher Hochrechnung auf den Gesamtgehalt inklusive Grobanteil ist in Ausnahmefällen zugelassen, wenn durch die Probenvorbereitung Stoffverluste auftreten können (siehe auch Kapitel 4.2).

Im Methodenteil (Kapitel 5) werden Methoden beschrieben, welche bei Feststoff- und Wasseruntersuchungen erprobt und im In- und Ausland eingesetzt werden und aus heutiger Sicht als Stand der Technik gelten. Es handelt sich dabei um offizielle Untersuchungsmethoden (EDI-Richtlinien [4] DIN, EN und ISO-Vorschriften, EPA-Methoden [5], [6]) und individuelle validierte Laborvorschriften. Dabei werden insbesondere Vorgaben bezüglich Konservierung und Aufbewahrung, Probenvorbereitung und -aufarbeitung, Messmethode, Gehaltsangabe und Bestimmungsgrenze gemacht. Wegen der schnellen Entwicklung im Analytikbereich können die hier aufgezeigten Methoden nicht den Anspruch erheben, vollständig und abschliessend zu sein. Durch die periodische Überarbeitung dieser Vollzugshilfe ist jedoch eine hohe Aktualität gewährleistet.

Für weiterführende Erklärungen zu einzelnen ausgewählten Schadstoffklassen und Verfahren wird auf Kapitel 6 verwiesen.

Neben eigentlichen Messmethoden werden in den Anhängen auch Eluattests und andere bei der Untersuchung von Abfällen und Altlasten relevante Verfahren beschrieben.

Aktualisierung 2022

Mit der aktuellen Revision der vorliegenden Vollzugshilfe (2022) werden verschiedene Aktualisierungen vorgenommen.

- Neugliederung: Ausgewählte detaillierte Methodenbeschreibungen im Anhang
- Zusätzliche erläuternde Ausführungen zu Chlorparaffinen, Untersuchungen von Kugelfang-/Schiessplatz-Material, PFAS
- Neue Verfahren: Per- und polyfluorierte Alkylverbindungen (PFAS), lösliche Salze, Dioxine, Phosphor gesamt

Insbesondere werden auch verschiedene Begriffe an die Norm ISO 17025, 17000, DIN 1319-1 [7] und an das internationale Wörterbuch der Metrologie (VIM) [8] angepasst.

Die Referenzen werden auf den neuesten Stand gebracht.

Einleitung

In der Schweiz sind in den nächsten Jahren Tausende von belasteten Standorten zu untersuchen. Auch für die umweltverträgliche Entsorgung von Abfällen ist meist eine Bestimmung des Schadstoffgehaltes notwendig. Die Messergebnisse von Proben aus belasteten Standorten und von Abfällen können ökologisch weit reichende und finanziell aufwendige Konsequenzen haben. Es ist deshalb sowohl für die Vollzugsbehörden als auch für die Wirtschaft wichtig, dass die Anforderungen an das Abfüllen, die Konservierung, Vorbereitung und die Messung von Proben sowie an die Qualitätssicherung dieser Verfahrensschritte harmonisiert sind. Die vorliegenden Vollzugshilfe soll dies sicherstellen. Sie wurde 1999 erstmals publiziert und wird seither alle 4–5 Jahre periodisch aktualisiert, um einerseits den neuesten Stand des Wissens abzubilden und andererseits den neuen Entwicklungen und Erfordernissen gerecht zu werden.

1 Ziel

Diese Vollzugshilfe soll aufzeigen, welche Anforderungen an das Abfüllen, die Konservierung, die Vorbereitung sowie die Messung von Feststoff- und Wasserproben zu stellen sind, um die Zielsetzungen der AltIV [2] und der VVEA [1] im Bereich quantitative Beurteilung zu erfüllen. Es sollen für diejenigen Stoffe, für welche in der AltIV bzw. in der VVEA Beurteilungswerte aufgeführt sind, Methoden beschrieben werden, welche heute in der Altlastenpraxis und der Abfallwirtschaft erprobt und im In- und Ausland eingesetzt werden. Es handelt sich dabei um Untersuchungsmethoden (EDI-Richtlinien [4], DIN, EN und ISO-Vorschriften, EPA-Methoden [5] [6] und individuelle Laborvorschriften), die in zahlreichen Laboratorien angewendet werden und aus heutiger Sicht als Stand der Technik gelten. Wegen der schnellen Entwicklung im Analytikbereich können die hier beschriebenen Methoden nicht den Anspruch erheben, vollständig und abschliessend zu sein.

2 Rechtliche Grundlagen

2.1 Rechtliche Rahmenbedingungen

Artikel 30 des Bundesgesetzes vom 7. Oktober 1983 über den Schutz der Umwelt (Umweltschutzgesetz, USG, SR 814.01) enthält die Grundsätze, dass Abfälle soweit möglich verwertet und umweltverträglich entsorgt werden müssen.

In der Abfallverordnung [1] hat die Verwertung von Abfällen einen hohen Stellenwert. Für bedeutende Abfallaufkommen wurden in der VVEA die möglichen Verwertungswege entsprechend dem Schadstoffgehalt definiert. Zum Vollzug der Bestimmungen der VVEA sind somit Feststoffproben zu analysieren.

Für Aushub- und Ausbruchmaterial legt Artikel 19 VVEA fest, welche Verwertungswege aufgrund der Schadstoffgehalte zugelassen sind. Die zulässigen Gesamtgehalte an Schadstoffen im Aushub- und Ausbruchmaterial sind in Anhang 3 VVEA dokumentiert.

Abfälle können auch bei der Beton- und Zementherstellung verwertet werden. Die Anforderungen bei der Verwendung als Rohmaterial und Rohmaterialkorrekturstoffe sind in Anhang 4 Ziffer 1 VVEA definiert. Werden die Abfälle als Brennstoffe verwendet, gelten die Grenzwerte gemäss Anhang 4 Ziffer 2 VVEA und bei Verwendung als Zuschlag- und Zuschlagstoff sind die Grenzwerte nach Anhang 4 Ziffer 3 VVEA einzuhalten.

Trotz steigender Verwertungsquoten werden auch in Zukunft mehrere Millionen Tonnen Abfälle jährlich abgelagert. Artikel 25 Absatz 1 VVEA sieht vor, dass auf Deponien nur Abfälle abgelagert werden dürfen, welche die Anforderungen nach Anhang 5 VVEA erfüllen. Inhaberinnen und Inhaber von Abfallanlagen müssen die Abfälle bei der Entgegennahme kontrollieren und sicherstellen, dass nur zugelassene Abfälle in den Anlagen entsorgt werden (Art. 27 Abs. 1 Bst. b VVEA). Für die Deponietypen B, C, D und E legt Anhang 5 VVEA Grenzwerte an den Gesamtgehalt an Schadstoffen in Feststoffproben, aber auch Grenzwerte für die Freisetzung von Schadstoffen in Eluattests fest.

Artikel 32c USG verpflichtet die Kantone, dafür zu sorgen, dass Deponien und andere durch Abfälle belastete Standorte saniert werden, wenn sie zu schädlichen oder lästigen Einwirkungen führen oder die konkrete Gefahr der Entstehung solcher Einwirkungen besteht und einen Kataster der belasteten Standorte zu erstellen.

Zu diesem Zweck beurteilt die Behörde gemäss der Altlasten-Verordnung [2] aufgrund einer historischen und einer technischen Voruntersuchung, ob ein belasteter Standort hinsichtlich des Schutzes von Grundwasser und oberirdischen Gewässern und des Schutzes vor Luftverunreinigungen und Belastungen des Bodens überwachungs- oder sanierungsbedürftig ist (Art. 7 ff. AltIV). Mit der technischen Untersuchung werden Art und Menge der Stoffe am Standort ermittelt (Art. 7 Abs. 4 AltIV). Dafür müssen häufig auch Feststoffproben analysiert werden. Für die Beurteilung der Sanierungs- oder Überwachungsbedürftigkeit verweisen die Artikel 9–12 AltIV auf die in den Anhängen 1–3 der AltIV enthaltenen Konzentrationswerte. Die Anhänge enthalten sodann Anforderungen an die Probenahmen und Durchführung der vorgesehenen Analysen.

Für die Beurteilung der Überwachungs- und Sanierungsbedürftigkeit von belasteten Standorten hinsichtlich seiner Auswirkungen auf Gewässer sind gemäss Artikel 9 und 10 AltIV einerseits Untersuchungen des Gewässers im Abstrombereich des Standorts und im Wasser, das in ein oberirdisches Gewässer gelangt, notwendig. Andererseits sind auch Messungen im Eluat des Materials des Standorts vorgesehen. Anhang 1 Absatz 2 AltIV enthält für diese Eluattests Anforderungen an die Probenahmen, die Herstellung der Eluate und deren Messung. Es ist unter anderem vorgesehen, dass das Eluat mit einem Säulenversuch herzustellen ist. Bei Standorten mit besonders heterogenen Belastungen (z. B. Ablagerungsstandorte) kann die Entnahme von Sickerwasserproben die Durchführung von Eluatversuchen ersetzen (Anh. 1 Abs. 3 AltIV). Gemäss Anhang 1 Absatz 5 AltIV kann auf die Durchführung eines Eluatversuches sodann verzichtet werden, wenn die Unter- oder Überschreitung der Konzentrationswerte im Eluat des Materials aufgrund anderer Angaben wie z. B. Zusammensetzung und Herkunft des Materials, Summenparameter, ökotoxikologische Untersuchungen oder der rechnerischen Herleitung aus Gesamtgehalten festgestellt werden kann. Gemäss Anhang 1 Absatz 6 AltIV erlässt das BAFU unter anderem Richtlinien über die Probenahme sowie die Herstellung der Eluate und deren Messung. Für den Vollzug der Bestimmungen der AltIV sind somit Messungen von Feststoff- und Wasserproben sowie Eluatversuche notwendig.

Ergibt sich aufgrund der Voruntersuchung eines belasteten Standorts, dass dieser sanierungsbedürftig ist, werden zur Beurteilung der Ziele und der Dringlichkeit der Sanierung gemäss Artikel 14 Absatz 1 Buchstabe a AltIV im Rahmen einer Detailuntersuchung unter anderem die Art, Lage und Menge der Konzentrationen am belasteten Standort vorhandenen umweltgefährdenden Stoffe detailliert ermittelt und auf Grund einer Gefährdungsabschätzung bewertet. Auch hierzu sind wiederum Messungen in Feststoff- und Wasser-Proben nötig.

2.2 Geltungsbereich

Die vorliegende Vollzugshilfe gilt für die in der Umweltschutzgesetzgebung vorgesehenen Messungen von Feststoff- und Wasserproben aus belasteten Standorten und Abfällen, insbesondere Aushub- und Ausbruchmaterial sowie Abfällen, die auf Deponien abgelagert werden sollen. Sie beschreibt die Verfahrensschritte vom Abfüllen der Probe vor Ort (für Wasserproben) bis zur Messung und deren Auswertung im Labor.

Für andere Umweltbereiche, in denen bereits Vorschriften für die Probenbehandlung oder Analytik bestehen (z. B. Boden [9], Abwasser und oberirdische Gewässer [4]) gilt diese Vollzugshilfe nicht.

2.3 Definitionen

Im Sinne einer Harmonisierung der Begriffe soll für chemische Untersuchungen an Proben eine einheitliche Definition verwendet werden. Die in dieser Vollzugshilfe verwendeten Begriffsdefinitionen basieren auf internationalen Standards wie dem Internationalen Wörterbuch der Metrologie (VIM) [8], der Norm ISO 17025 [3], 17000 [10] oder DIN 1319-1: 1995 [7]. Im Glossar sind die wichtigsten Definitionen aufgeführt.

3 Qualitätssicherung bei der Probenahme und der Messung

Die **Qualitätssicherung** bildet die Basis dafür, dass trotz der im Allgemeinen grossen Heterogenität des Probenmaterials (z. B. Feststoffproben aus Ablagerungen) und des Einsatzes unterschiedlicher Messmethoden Aussagen über die Qualität und Vergleichbarkeit von Untersuchungsergebnissen gemacht werden können. Dabei werden **Qualitätskriterien** an die ausführenden Stellen vorgeschlagen, welche vom Abfüllen und Konservierung der Probe über das gesamte Messverfahren bis hin zur Archivierung gelten.

Bei der Untersuchung von Feststoff- und Wasserproben werden an die Qualitätssicherung hohe Anforderungen gestellt. Dies deshalb, weil die Konzentrationsunterschiede der Schadstoffe in den einzelnen Proben über mehrere Grössenordnungen variieren können. Neben unbelastetem Probenmaterial kann gleichzeitig sehr stark kontaminiertes Probenmaterial anfallen. Die Gefahr von Querkontaminationen ist daher auf jeder Stufe gegeben, angefangen bei den Probenahmen über den Probentransport zur Aufbereitung und schliesslich bei der analytischen Bestimmung. Das Prüflabor muss diesem Umstand besonders Rechnung tragen. Dies geschieht durch möglichst getrennte Untersuchung von stark und schwach kontaminiertem Material, konsequente Blindwertkontrollen möglichst über alle Stufen und Sicherung der Dokumentation zur Nachverfolgbarkeit der Probenahme, Aufbereitung und Untersuchung. Zusätzlich ist die Richtigkeit der Messung im täglichen Betrieb zu überwachen und sicherzustellen. Wichtig in diesem Zusammenhang ist auch, dass die Probenehmer und Auftraggeber das Labor über das Ausmass der Kontamination, soweit diese bekannt ist, informieren.

Aufgrund der hohen Anforderungen an die Qualitätssicherung müssen Prüflabors im Umweltbereich die Anforderungen der Norm SN EN ISO/IEC 17025 [3] erfüllen und sollten entsprechend akkreditiert sein. Aus dem Geltungsbereich der Akkreditierung muss hervorgehen, für welche in dieser Vollzugshilfe aufgeführten Messprinzipien das Prüflabor qualifiziert und kompetent ist. Aktuelle Geltungsbereiche für akkreditierte Labors können unter www.sas.admin.ch/sas/de/home/akkreditiertestellen/akkrstellensuchesas.html eingesehen werden.

3.1 Entnahme und Konservierung von Proben

- Erfahrungsgemäss liegen die grössten Unsicherheiten bei der Probenahme selbst. Die Probenahme im Feld stellt hohe Ansprüche an die Probenehmer und muss entsprechend fachmännisch geplant und durchgeführt werden. Der Ablauf der Probenahme sowie die eingesetzten Probenahmegeräte und die Hilfsmittel zur Bestimmung der Feldparameter sind zu beschreiben;
- Die Probenahmebehälter sind eindeutig zu beschriften;
- Es ist ein Verzeichnis aller entnommenen Proben zu erstellen;
- Die Proben sind im Hinblick auf die vorgesehenen Untersuchungen zu konservieren und entsprechend zu verpacken. Die Proben dürfen auf dem Weg von der Probenahmestelle ins Labor nicht durch Umwelteinflüsse verändert werden.

Folgende Vollzugshilfen des BAFU gelten für die Probenahme:

- «Probenahme von Grundwasser bei belasteten Standorten» [11].
- «Probenahme fester Abfälle» [12]

3.2 Messungen

Hinsichtlich der Messung der Proben sollte das damit betraute Labor die Anforderungen der Norm SN EN ISO/IEC 17025 [3] an ein Prüflabor erfüllen. Die Anforderungen der Norm in den folgenden Bereichen sind dabei zur Sicherung der Qualität besonders wichtig:

- Registrierung
- Messablauf
- Standardarbeitsanweisungen
- Protokollierung
- Rückverfolgbarkeit
- Validierung und arbeitstägliche Überwachung der Richtigkeit
- Ermittlung der Messunsicherheit
- Berichterstattung
- Archivierung
- Ringversuchsteilnahmen

Anforderungen an die verwendeten Untersuchungsmethoden

Soweit möglich sind die Methoden anzuwenden, die hier beschrieben werden. Die Messverfahren sollen in jedem Labor validiert sein. Für jedes Verfahren müssen zumindest folgende Kenngrößen bekannt sein:

- Anwendungsbereich
- Nachweisvermögen z. B. als Bestimmungsgrenze
- Präzision und Richtigkeit
- Messunsicherheit (über das ganze Verfahren betrachtet)
- Spezifität, Selektivität: Je nach Anforderungen können Aussagen zu Spezifität und Selektivität gefordert werden.

Teilnahme an Ringversuchen

Das Labor sollte regelmässig an Ringversuchen teilnehmen, um seine Standardmethoden laufend zu überprüfen. Diese Ringversuche sind auch ein wesentlicher Bestandteil der Akkreditierung nach SN EN ISO/IEC 17025 [3] und werden durch die Akkreditierungsbehörden im Rahmen von regelmässigen Überwachungen begutachtet. Für Feststoffuntersuchungen wird eine Teilnahme an folgenden Ringversuchen empfohlen:

- **Kohlenwasserstoffe C10–C40; PAK, PCB:** International Sediment Exchange for Tests on Organic Contaminants, SETOC; Wageningen University, WEPAL, PO Box 8005, 6700 Wageningen, Niederlande; www.wepal.nl

- **Schwermetalle:** International Soil-Analytical Exchange, ISE, Wageningen University, WEPAL, PO Box 8005, 6700 Wageningen, Niederlande; www.wepal.nl
- **Dioxine, PFAS:** InterCinD; www.intercind.eu

Für Wasserproben werden ebenfalls von verschiedenen Organisationen Ringversuche angeboten. Die folgende Auflistung ist unvollständig, enthält aber Institutionen die ein breites Spektrum an Parametern der Wasseranalytik anbieten.

- IFA Test System, Universität für Bodenkultur Wien, Analytikzentrum, 3430 Tulln; www.ifatest.at
- AQS Baden-Württemberg, Institut für Siedlungswasserbau, D-70569 Stuttgart; www.iswa.uni-stuttgart.de/ch/aqs/index.html
- Diverse chemische Parameter in Wasser: Aglae, www.association-aglae.fr

Eine Zusammenstellung weiterer Ringversuchsanbieter findet sich unter www.eptis.org

Ein Ringversuch gilt als erfolgreich bestanden, wenn mindestens 80% der während einem Jahr abgegebenen Resultate eines Verfahrens innerhalb eines Z _Scores von ± 2 liegen.

$$Z_Score = \frac{X - X_0}{Stabw.}$$

X = Messwert

X_0 = Durchschnitt aller Messwerte

Stabw. = Standardabweichung (absolut)

3.3 Bestimmungsgrenzen bei Untersuchungen: Ermittlung und Anforderungen

Jedes analytische Messverfahren ist in seinem Nachweisvermögen begrenzt. Die Grenze des quantitativen Nachweises wird im Messwesen Bestimmungsgrenze – BG (Engl. Limit of quantitation: LOQ) genannt. Bei der Definition dieser Grösse besteht in der Fachliteratur Einigkeit darin, dass eine Bestimmungsgrenze stets mit einer definierten Qualität bezüglich Präzision und Richtigkeit verbunden ist. Für den Vollzug der Abfall- und Altlastenregelungen soll die Bestimmungsgrenze robust sein, d.h. sie muss mit einer anerkannten Methode und mit dem jeweiligen Probenmaterial von vergleichbaren Analyselabors im In- und Ausland erreichbar sein. Das heisst in Bezug auf Präzision und Richtigkeit:

- Präzision: Messungen bei der Bestimmungsgrenze sollten einen maximalen Variationskoeffizienten von 20% ausweisen.
- Richtigkeit: Die Unrichtigkeit sollte in allen Fällen maximal 40% betragen.

In der Praxis wird die erreichbare Bestimmungsgrenze durch die Art und Zusammensetzung des Probenmaterials limitiert. Je «belasteter» ein Probenmaterial ist, umso stärker machen sich Störeinflüsse (Matrixeffekte, Interferenzen) bemerkbar. Bei einer Messung in einer Trinkwasserfassung oder einer Karstquelle kann teilweise eine tiefere Bestimmungsgrenze erreicht werden als bei der Messung eines schadstoffbelasteten Deponiesickerwassers.

Für die in der VVEA und der AltIV aufgeführten Stoffe sind in Kapitel 5.1 die Feststoff-Bestimmungsgrenzen sowie die minimal zu erreichenden Bestimmungsgrenzen in einem Deponiesickerwasser und in Grundwasserproben aus dem unmittelbaren Abstrombereich von belasteten Standorten aufgeführt. Bei der Beurteilung von gering oder nicht belasteten Wasserproben aus Quelfassungen (wie Karstquellen oder Trinkwasserfassungen) sowie bei gepumptem Grundwasser, welches nach der BAFU-Vollzugshilfe «Wegleitung Grundwasserschutz» [13] für anthropogen nicht beeinflusstes Grundwasser (Indikatorwert für Grundwasser) beurteilt wird, ist auf die vom Labor angegebene Bestimmungsgrenze abzustellen. Das Labor muss nötigenfalls belegen können, dass seine Bestimmungsgrenze die vorangehend beschriebene Präzision und Richtigkeit einhält. Einen Vorschlag, wie die Bestimmungsgrenze anhand vergleichbarer Grundsätze ermittelt werden soll, hat das BAFU auf seiner Webseite aufgeschaltet:

www.bafu.admin.ch/bafu/de/home/themen/altlasten/fachinformationen/altlastenbearbeitung.html.

3.4 Angabe der Messwerte und Umgang mit Messunsicherheiten im Vergleich mit gesetzlichen Grenzwerten: Regeln für den Bereich Abfall und Altlasten

Einleitung und Grundlagen

Messwerte sind immer mit einer Unsicherheit behaftet. Bei der Deklaration von Abfällen sind Stoffgehalte nahe der Grenz- bzw. Entscheidungswerte von besonderer Bedeutung. Hier stellt sich im speziellen die Frage, wie die Werte angegeben werden sollen und wie mit Messunsicherheiten umzugehen ist.

Entscheidungshilfe für Stoffgehalte nahe bei Grenzwerten

Grundsatz: Für die Beurteilung einer Stichprobe bezüglich Grenzwerteinhalten oder Nichteinhaltung, gilt ausschliesslich der ausgewiesene Messwert. Messunsicherheiten werden weder abgezogen noch dazugezählt.

Liegen für die Bewertung einer Abfallcharge mehrere Proben und entsprechend mehrere Messwerte vor, ist jeweils der Mittelwert aller Ergebnisse zu verwenden.

Anzahl signifikanter Stellen

Bei chemisch analytischen Untersuchungen liegt die Messunsicherheit typischerweise im Bereich von 5–50% (ohne Probenahme). Unter Berücksichtigung dieser Tatsache macht es in den meisten Fällen keinen Sinn, ein Messergebnis mit mehr als **zwei** signifikanten Stellen anzugeben. Dabei gelten folgende Rundungsregeln für die 3. Stelle:

1,2,3,4: Abrunden

5,6,7,8,9: Aufrunden

Ausnahme: Bei Grenzwerten mit 3 signifikanten Stellen (z. B. für PAK in Anh. 3 Ziff. 2 VVEA: 12,5 mg/kg) ist auf die dritte Stelle zu runden.

Die Bestimmungsgrenze wird mit **einer** signifikanten Stelle angegeben.

Auch Messergebnisse im Bereich der Bestimmungsgrenze (bis zur nächsten 10er Potenz) werden mit **einer** signifikanten Stelle angegeben.

z. B. BG = 0,05: Ergebnisse: 0,05; 0,06; 0,07 ... 0,10; 0,11; 0,12 ...

z. B. BG = 0,01: Ergebnisse: 0,01; 0,02; 0,03 ... 0,09; 0,10; 0,11 ...

In Tabelle 1 sind einige Beispiele von Resultateangaben und Beurteilungen hinsichtlich der Einhaltung von Grenzwerten aufgeführt.

Tabelle 1
Signifikante Stellen und gerundete Messwerte

Grenzwert	Messwert	Angabe auf Prüfbericht	Beurteilung
10	10,27	10	Grenzwert eingehalten
10	10,53	11	Grenzwert nicht eingehalten
10	1 Messung: 10,53 2 Messung: 10,27 (Mittelwert: 10,40)	10	Grenzwert eingehalten (Mittelwert auf 2 signifikante Stellen gerundet)
1000	1070	1100	Grenzwert nicht eingehalten
1000	1012	1000	Grenzwert eingehalten
0,1	0,136	0,14	Grenzwert nicht eingehalten
0,1	0,104	0,10	Grenzwert eingehalten
0,01	0,0105	0,011	Grenzwert nicht eingehalten
0,1	< 0,050	< 0,05	Grenzwert eingehalten

4 Probenahme, Konservierung, Transport und Probenvorbereitung

4.1 Wasserproben

Wasserproben im Sinne dieser Vollzugshilfe sind Proben aus Grundwasserleitern, Eluaten und Sickerwasser.

Probenahme

Es gelten grundsätzlich die Anforderungen der BAFU-Vollzugshilfe: «Probenahme von Grundwasser bei belasteten Standorten» [11]. Probenahmebehälter für Wasserproben dürfen die zu untersuchenden Stoffe nicht beeinflussen (Adsorption an Gefäßwand, Reaktionen, Verlust an flüchtigen Stoffen durch undichte Behälter, mikrobieller Abbau, etc.). Die Probenbehälter werden hinsichtlich der zu analysierenden Schadstoffe speziell gereinigt und vor Ort mit dem Probenwasser zusätzlich gespült. Sie werden in der Regel vollständig gefüllt (kein Gasraum).

Feldparameter

Bei Wasserproben sind, falls erforderlich, Temperatur, elektrische Leitfähigkeit, pH-Wert und Sauerstoffgehalt mit geeigneten und kalibrierten Instrumenten vor Ort zu bestimmen. Eine nachträgliche Bestimmung von pH-Wert und Sauerstoffgehalt im Labor ist ebenfalls möglich, erfordert aber eine spezielle Beprobung. Für die pH-Wert-Bestimmungen müssen die Proben luftfrei entnommen und in geeigneten Flaschen gekühlt ins Labor transportiert werden. Für die Sauerstoffbestimmung hat eine Fixierung mit Winkler-Reagens direkt vor Ort zu erfolgen. Die Messungen im Labor sollen möglichst am Tag der Probenahme durchgeführt werden, spätestens jedoch am Folgetag.

Konservierung

Generell soll die Konservierung nach den Empfehlungen der «Richtlinien für die Untersuchung von Abwasser und Oberflächenwasser» [4] erfolgen. Durch die Konservierung soll eine Veränderung der Probe (Ausgasen, Ausfällung, chemische Reaktionen, mikrobieller Abbau, etc.) nach der Entnahme verhindert werden. Kapitel 5 enthält bei der Beschreibung der einzelnen Messmethoden detaillierte Angaben zur Konservierung. Geeignete Probenbehälter sind in Tabelle 2 aufgeführt. Die Parameter, die in nicht konservierten Proben möglichst innerhalb 24–48 Std. nach Entnahme analysiert werden sollten, sind in Tabelle 3 aufgelistet. Die Konservierung der Proben ist mit dem Labor abzusprechen.

Transport und Aufbewahrung

Der Transport der Wasserproben von der Probenahmestelle ins Labor soll so schnell wie möglich erfolgen. Die Proben sind unmittelbar nach der Entnahme vor Licht zu schützen und bis zur Messung kühl zu lagern. Kapitel 5 enthält bei der Beschreibung der einzelnen Messmethoden detaillierte Angaben zur Aufbewahrung.

Probenvorbereitung – Entscheidungshilfe zur Bestimmung von gelösten Gehalten und Gesamtgehalten

Vor der Messung der entnommenen Wasserproben bedürfen diese teilweise einer Probenvorbereitung (Filtration oder Bestimmung als Gesamtgehalt). Kapitel 5 enthält bei der Beschreibung der einzelnen Messmethoden detaillierte Angaben zur Probenvorbereitung. Dabei sollen folgende grundsätzlichen Überlegungen beachtet werden:

- Bei Untersuchungen nach der AltIV sollen Stoffe erfasst werden, die über das fließende Wasser aus einem belasteten Standort herausgelöst und transportiert werden können. In der Praxis bedeutet dies, dass grundsätzlich der im Wasser zu einem Rezeptor transportierbare Anteil, d.h. der gelöste und der an Feinstpartikel ($< 0,45 \mu\text{m}$) gebundene transportierbare Anteil der Stoffe im Wasser bestimmt werden soll. Die Originalprobe sollte möglichst zeitnahe nach der Probenahme, üblicherweise bereits im Feld, typischerweise über Membranfilter mit einer Porengrösse von $0,45 \mu\text{m}$ filtriert werden.
- Grundwasser aus Piezometerbeprobungen kann Schwebstoffe enthalten, die vom Bohr- oder Pumpvorgang stammen: Diese gelten nicht als transportierbare Schwebstoffe. Sichtbar trübe Proben werden filtriert (Metalle) bzw. die Schwebstoffe müssen sich absetzen können (Organika).
- Im Sediment sollen alle Stoffe gemessen werden, die sich auf die dortige Lebensgemeinschaft (Benthos) negativ auswirken können.
- In Flüssen und Seen (ohne Sedimente) sind die freien, d. h. ungebundenen und unkomplexierten Komponenten ökotoxikologisch relevant. Da diese nicht direkt analytisch erfassbar sind, beschränkt man sich meist auf die Bestimmung der gelösten Fraktion (gelöst, an Feinstpartikel gebunden, $< 0,45 \mu\text{m}$).
- Bei den gemäss Anhang 5 VVEA vorgeschriebenen Eluattests soll der wasserlösliche Anteil an Schadstoffen gemessen werden (Beurteilung der aus dem Abfallkörper herausgelösten und transportierten Anteile, $< 0,45 \mu\text{m}$).
- Bei Einleitungen in Gewässer oder in die Kanalisation, z. B. bei gefasstem Deponiesickerwasser, müssen auch die an Partikel gebundenen Schadstoffe miterfasst werden, denn auch diese werden ins Gewässer resp. in die Kanalisation transportiert.
- Bei Schwermetallen ist zu berücksichtigen, dass gelöste Anteile durch Kontakt mit Luftsauerstoff als Oxide wieder ausfallen können. (Beispiel: wasserlösliches Fe^{2+} wird durch Sauerstoff innerhalb kürzester Zeit zu Fe^{3+} oxidiert und fällt als unlösliches Fe_2O_3 (Rost) aus. Daher müssen die Metalle in der filtrierten Probe vor der Messung durch Ansäuern rückgelöst werden.
- Bei organischen Schadstoffen besteht ein hohes Risiko, dass sie an Filtermaterialien adsorbieren (Semivolatiles) oder während der Filtration ausgasen (flüchtige Verbindungen). Daher ist bei schwerlöslichen organischen Substanzen, die gut an Filtermaterialien adsorbieren können (z. Bsp. PAK, PCB), grundsätzlich auf eine Filtration zu verzichten. Bei sichtbar trüben Proben ist die Bestimmung nach Absetzenlassen der Schwebstoffe (über Nacht bzw. während mindestens 12 Stunden) im Überstand durchzuführen.
- Der Säulentest nach AltIV ist zwar grundsätzlich so konzipiert, dass klare Eluate resultieren. Wenn trotz korrekter Befüllung der Säule die Eluate sichtbar trüb sind, sollen die Eluate so weit wie möglich von Schwebeteilchen befreit werden (z. B. durch Absetzenlassen der Schwebstoffe und Messung im Überstand).

Detaillierte Angaben zur Probenvorbereitung zur Ermittlung der gelösten und der an Feinstpartikel ($< 0,45 \mu\text{m}$) gebundenen transportierbaren Stoffanteile sind in der Tabelle 2 beschrieben.

Tabelle 2

Konservierung und Probenvorbereitung von Wasserproben zur Ermittlung der gelösten und der an Feinstpartikel gebundenen transportierbaren Stoffanteile (ohne Sedimentproben, ohne Proben zur Beurteilung der Anforderungen an die Ableitung von verschmutzten Abwasser nach Anh. 3 GSchV).

Parameter	Behältermaterial	Beurteilung nach AltIV Grundwasser, Oberflächenwasser, AltIV-Eluate	Beurteilung nach Anhang 5 VVEA Eluate*
Allgemein	PP: Polypropylen PE: Polyethylen PET: Polyethylen- terephthalat PETG	Es werden Substanzen erfasst, die über das fließende Wasser transportiert werden. Feststoffe, die aus dem Pumpvorgang stammen, werden nicht miterfasst.	Der eluierbare Anteil der Schadstoffe wird bestimmt. Trübe Eluate werden in der Regel filtriert. Das Filtermaterial muss so beschaffen sein, dass keine Stoffverluste auftreten (z. B. durch Adsorption).
Metalle Elemente	PP, PE, PETG	Sichtbar trübe Proben: bei Probenahme filtrieren, danach Konservierung: HNO ₃ pH < 2 Sichtbar klare Proben: keine Filtration; Konservierung: HNO ₃ oder HCl pH < 2	Filtration: 0,45 µm vor Zugabe Konservierungsmittel Konservierung: HNO ₃ oder HCl pH < 2
Anionen Chromat	Glas, PP, PE, PET, PETG, Teflon	Filtration im Labor vor der Messung Konservierung: keine	Filtration im Labor vor der Messung Konservierung: keine
Ammonium	Glas, Teflon, PE, PET	Filtration im Labor vor der Messung Konservierung: HCl oder H ₂ SO ₄ ; pH < 2	Filtration im Labor vor der Messung Konservierung: HCl oder H ₂ SO ₄ ; pH < 2
Cyanid Sulfit	Glas, PP, PE, PET; Teflon	Sichtbar trübe Proben: Filtration vor Ort Konservierung NaOH; pH > 9	Filtration: 0,45 µm Konservierung NaOH; pH > 9
DOC TOC	Glas, PET	DOC: Filtration bei 0,45 µm TOC: keine Filtration Konservierung: HCl oder H ₂ SO ₄ ; pH < 2	DOC: Filtration bei 0,45 µm TOC: keine Filtration Konservierung: HCl oder H ₂ SO ₄ ; pH < 2
VOC LCKW, BTEX KW C ₅ -C ₁₀	Glas	Luftfrei abfüllen und gekühlt lagern; Konservierung HCl oder NaHSO ₄ , wenn die Messung nicht innerhalb 24 h erfolgt.	Keine Anforderung für VVEA Eluat
KW-Index C ₁₀ -C ₄₀	Glas, Teflon	Keine Filtration Konservierung: HCl, pH < 2, falls Extraktion nicht innerhalb 48 h erfolgt. Trübe Proben: Nach Stehenlassen während mindestens 12 h bei < 5°C Probe abdekantieren und Überstand analysieren.	Keine Anforderung für VVEA Eluat
PAK, PCB	Glas, Teflon	Keine Filtration Konservierung: HCl, H ₃ PO ₄ oder H ₂ SO ₄ ; pH < 2, falls die Extraktion nicht innerhalb von 48 h erfolgt. Trübe Proben: Nach Stehenlassen während mindestens 12 h bei < 5°C Probe abdekantieren und Überstand analysieren.	Keine Anforderung für VVEA Eluat
Aniline	Glas	Konservierung: HCl, H ₃ PO ₄ oder H ₂ SO ₄ ; pH < 2, falls die Extraktion nicht innerhalb von 48 h erfolgt. Trübe Proben: Filtration durch inertes Filtermaterial oder nach Stehenlassen während mindestens 12 h bei < 5°C Probe abdekantieren und Überstand analysieren.	Keine Anforderung für VVEA Eluat
Phenole	Glas	Ansäuern mit H ₃ PO ₄ auf pH < 2 Trübe Proben: Filtration durch inertes Filtermaterial oder nach Stehenlassen während mindestens 12 h bei < 5°C Probe abdekantieren und Überstand analysieren.	Keine Anforderung im VVEA Eluat
PFAS	HDPE (kein Glas)	Keine Filtration Trübe Proben: Zentrifugation und/oder nach Stehenlassen während mindestens 12 h bei < 5°C Probe abdekantieren und Überstand analysieren.	Keine Filtration Trübe Proben: Zentrifugation und/oder nach Stehenlassen während mindestens 12 h bei < 5°C Probe abdekantieren und Überstand analysieren.

Tabelle 3

Parameter, die in nicht konservierten Proben möglichst innerhalb 24 bis 48 Stunden nach Entnahme analysiert werden sollten.

Parameter	Begründung
Ammonium	Mikrobielle Prozesse sowie Sauerstoff in der Probe können zur Oxidation von Ammonium zu Nitrit und Nitrat führen.
Aniline	Minderbefunde durch mikrobielle Abbauprozesse
Cyanid	In neutralem bis saurem Milieu bildet freies Cyanid (CN-) gasförmiges HCN und kann aus der Probe ausgasen.
Gesamte ungelöste Stoffe GUS	Durch Kontakt mit Sauerstoff können gelöste Anteile an Eisen oder Mangan oxidiert werden und zu Ausfällungen führen. Bakterienwachstum kann ebenfalls zu einer Erhöhung des GUS führen.
Nitrit	Mikrobielle Prozesse sowie Sauerstoff in der Probe können zur Oxidation von Nitrit zu Nitrat führen.
Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe PAK	Minderbefunde durch mikrobielle Prozesse Adsorptionseffekte auf Glasoberflächen (kann auch in konservierten Proben erfolgen)
Phenole	Minderbefunde durch mikrobielle Prozesse
Quecksilber	Minderbefunde durch Ausfällungen
VOC LCKW, BTEX, KW C ₅ -C ₁₀	Ausgasung sowie mikrobielle Prozesse können zu einer Erniedrigung des ursprünglichen Gehaltes führen.

Das Labor muss im Prüfbericht einen Vermerk anbringen, wenn die minimalen Anforderungen (z. B. maximale Zeit von der Probenahme bis zur Messung überschritten, zu hohe Temperatur bei Transport/Lagerung, fehlende Konservierung, ungeeignete Gefässe etc.) nicht eingehalten wurden und dadurch ein Einfluss auf das Messergebnis nicht auszuschliessen ist.

4.2 Feststoffproben

Die Entnahme von Feststoffproben ist in der BAFU Vollzugshilfe «Probenahme fester Abfälle» [12] geregelt. Die Vorgaben dieser Vollzugshilfe sind einzuhalten. An dieser Stelle wird lediglich ein verkürzter Auszug wiedergegeben. Bei Unklarheiten oder Widersprüchen gelten, falls nicht explizit andere Angaben angebracht werden, die Vorgaben der Probenahme-Vollzugshilfe. Unter dem Begriff «Feststoffproben» versteht man feste oder pastöse Proben. Generell sollen in Feststoffproben Gesamtgehalte bestimmt werden. Dabei ist immer die gesamte Probenmenge aufzubereiten (keine Bestimmung nur im Feinanteil!). Aufschlüsse und Extraktionsverfahren sind so zu wählen, dass der gesamte in der Probe enthaltene Schadstoffanteil miterfasst wird. Unter Umständen können dabei jedoch auch Stoffe geogenen Ursprungs (zum Beispiel in Gestein vorhandenes Blei oder Chrom) nachgewiesen werden. Diesem Umstand ist bei der Beurteilung der Probe Rechnung zu tragen.

Probemenge

Die minimale Probemenge für Feststoffproben hängt von der maximalen Korngrösse der darin enthaltenen PArtikel (Steine, Abraummaterial) und von der Verteilung der Schadstoffe (partikuläre Kontamination oder Oberflächenkontamination) ab. Je grösser die PArtikel sind, desto mehr Material ist zu entnehmen, um eine repräsentative Probe zu erhalten. Eine grobe Abschätzung für die minimal notwendige Probemenge ist in Tabelle 4 und Abbildung 1 und Abbildung 2 gegeben. Unter der maximalen Korngrösse versteht man in der Regel das 95%-Perzentil in der Korngrössenverteilung.

Tabelle 4

Minimale Probenmenge in Abhängigkeit der maximalen Korngröße bei partikulärer Belastung/Kontamination

a) *Probenahme im Feld: Minimal erforderliche Probenmasse*

d_{max}: maximaler Korndurchmesser	M_{min}: Minimal erforderliche Probenmasse bei partikulärer Belastung/Kontamination	M_{min}: Minimal erforderliche Probenmasse bei Material mit Oberflächenkontamination
10 cm	100 kg	6 kg
5 cm	30 kg	3 kg
2 cm	6 kg	1,2 kg
1 cm	1,5 kg	600 g → empfohlen: 1 kg
5 mm	500 g → empfohlen: 1 kg	300 g → empfohlen: 1 kg
1 mm	5 g → empfohlen: 1 kg	60 g → empfohlen: 1 kg

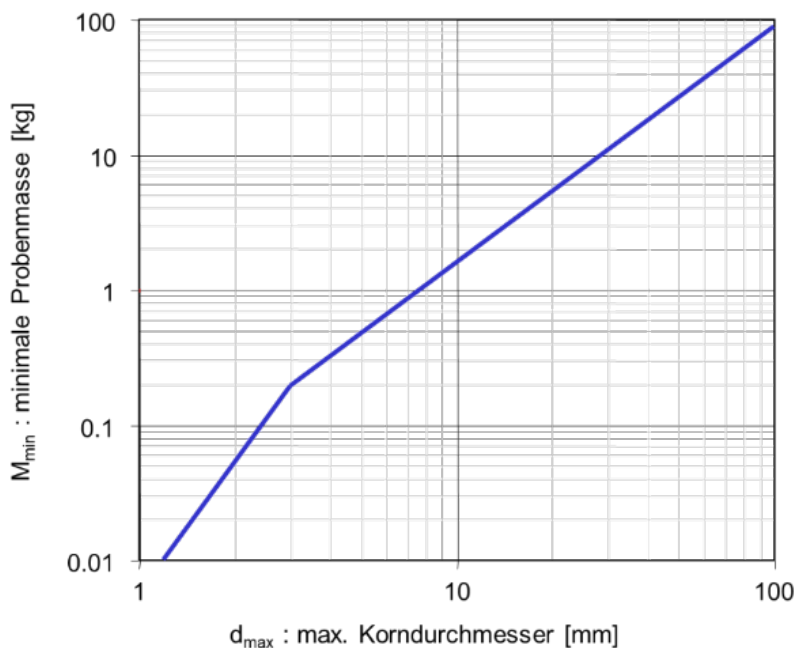
b) *Probenaufbereitung im Labor*

d_{max}: maximaler Korndurchmesser	M_{min}: Minimal erforderliche Probenmasse
2,5 mm	100 g
1,5 mm	20 g
1 mm	5 g
< 0,1 mm	1 g

Abbildung 1

Minimal notwendige Probenmenge in Abhängigkeit der maximalen Korngröße bei partikulärer Belastung/Kontamination

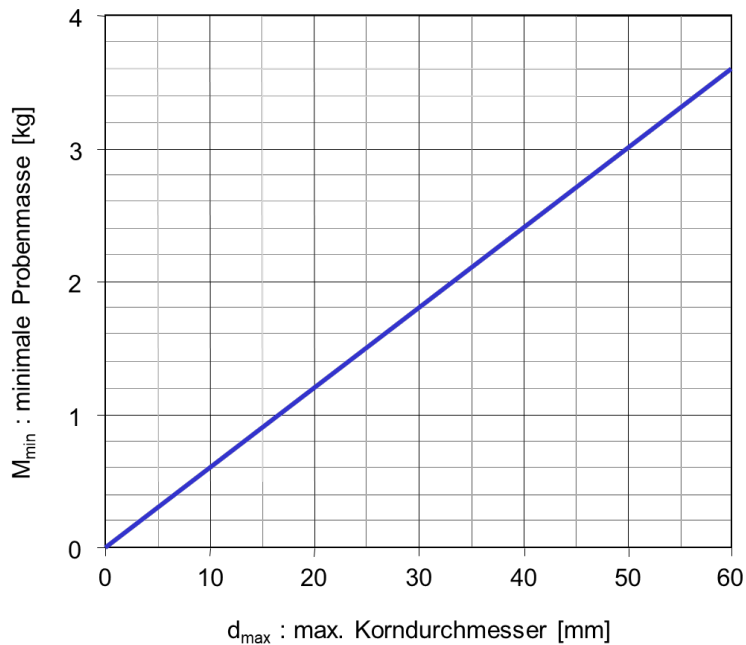
Rückstellproben sind in der minimal notwendigen Probenmasse nicht enthalten.



nach R. Bunge [14]

Abbildung 2**Minimal notwendige Probenmenge in Abhängigkeit der maximalen Korngrösse bei Material mit Oberflächenkontamination**

Rückstellproben sind in der minimal notwendigen Probenmasse nicht enthalten

**Probenahmebehälter, Transport und Aufbewahrung**

Geeignete Probenahmebehälter für Feststoffproben sind in Tabelle 5 aufgeführt. Die Probenahmebehälter müssen sauber und derart beschaffen sein, dass diese den Beanspruchungen während Probenahme und Transport widerstehen und beim Transport und bei der Aufbewahrung keine Schadstoffverluste möglich sind (z. B. Diffusion von chlorierten Kohlenwasserstoffen in Plastikbehältern). Im Weiteren müssen die Behälter aus einem Material hergestellt sein, das mit dem erwarteten Schadstoffspektrum kompatibel ist, d.h. die Behälter dürfen aufgrund von chemischen Angriffen weder deformieren noch reißen. Bei grösseren Probenmengen können für den Transport Kunststoffeimer verwendet werden. Im Labor ist dann möglichst rasch eine Teilprobe für die Messung zu ziehen und in einem geeigneten Behälter aufzubewahren. Kapitel 5 enthält bei der Beschreibung der einzelnen Messmethoden detaillierte Angaben zur Aufbewahrung.

Tabelle 5
Probenahmebehälter für Feststoffproben

Parameter	Geeignete Probenahmebehälter
Kohlenwasserstoffe C ₁₀ –C ₄₀	Kunststoffeimer für Probenmengen > 1 kg Glas oder Kunststoffeimer für Probenmengen < 1 kg Kühl und gut verschlossen verpackt transportieren und lagern
Aniline, Nitroaromaten	Kunststoffeimer für Probenmengen > 1 kg Glas für Probenmengen < 1 kg Kühl und gut verschlossen transportieren und lagern
PAK, PCB	Kunststoffeimer für Probenmengen > 1 kg Glas oder Kunststoffeimer für Probenmengen < 1 kg Kühl, dunkel und gut verschlossen verpackt lagern
Phenole	Kunststoffeimer für Probenmengen > 1 kg Glas für Probenmengen < 1 kg Kühl und luftdicht verpackt lagern
PFAS	Kunststoffeimer für Probenmengen > 1 kg Glas oder Kunststoffeimer für Probenmengen < 1 kg Kühl und gut verschlossen verpackt transportieren und lagern
Flüchtige Verbindungen wie aliphatische Kohlenwasserstoffe C ₅ –C ₁₀ , LCKW, BTEX	Luftdicht verschliessbare Glasbehälter, evtl. Headspacevials, Glasbehälter mit PTFE-Einlage im Verschluss). Transport und Lagerung durchgängig gekühlt. Probengefässe möglichst bis mindestens zur Hälfte gefüllt. Alternative: Methanol in Probengläser vorlegen und Probematerial unmittelbar bei der Probenahme in die vorbereiteten Gläser überführen.
Metalle	Kunststoffeimer für Probenmengen > 1 kg Glas oder Kunststoffeimer für Probenmengen < 1 kg Kühl und luftdicht verpackt lagern

Anstelle von Kunststoffeimern können auch geeignete Kunststoffsäcke (z. B. Nalgen) verwendet werden.

Probenvorbereitung

Für die Untersuchung von Feststoffproben muss immer das gesamte Probenmaterial respektive eine repräsentative Teilprobe verwendet werden.

Die Proben sind bei maximal 40°C vorzutrocknen, sofern ein relevanter Einfluss auf den zu analysierenden Stoff ausgeschlossen werden kann (für weitere Einschränkungen siehe Kapitel 5 und für KW-Index Kapitel 6.2). Vorgetrocknete Proben lassen sich leichter zerkleinern und homogenisieren, sodass eine repräsentative Teilprobe für die Analytik gewonnen werden kann. Bei flüchtigen Stoffen (Siedepunkt < 150°C) oder wasserdampfvlüchtigen Stoffen (z. B. Aniline, Phenole) kann eine Trocknung zu Minderbefunden führen.

Im Allgemeinen ist das gesamte Probenmaterial mittels geeignetem Brecher zu zerkleinern und zu homogenisieren. Enthält die Probe grössere Stücke, können diese vorgängig abgetrennt, separat zerkleinert und danach wieder unter die Probe gemischt werden. Anschliessend wird die Probe über einen Probenteiler (z. B. Riffelteiler) geteilt. Eine Teilprobe wird dann wieder zerkleinert. Dieser Prozess mit weiteren Verkleinerungsschritten (Brecher oder Mühle) wird solange weitergeführt, bis eine homogene Teilprobe in der gewünschten Feinheit vorliegt (siehe Tabelle 4).

Grosse Probenmengen sind für die Probenvorbereitung eine Herausforderung. In der Praxis hat sich gezeigt, dass Mengen bis ca. 30 kg und mit einer maximalen Korngrösse von 5 cm (z. B. Bahnschotter) mit Laborbackenbrechern nach dem Stand der Technik noch gut verarbeitet werden können. Eine Möglichkeit bei maximalen Korngrössen über 50 mm die Probenmenge zu verringern besteht darin, die groben Anteile (Überkorn) nicht in die Laborprobe einzuschliessen und deren Anteil in der Gesamtprobe quantitativ zu bestimmen. Unter der Annahme, dass die Schadstoffe ausschliesslich auf den feineren Anteilen haften, kann die Konzentration der Probe ohne Überkorn mit dem Anteil Überkorn auf die Gesamtprobe umgerechnet werden.

Die Messung im Feinanteil mit nachträglicher Hochrechnung auf den Gesamtgehalt soll nur dann gemacht werden, wenn durch die Zerkleinerung der Probe ein Schadstoffverlust resultieren würde.

Kapitel 5 enthält bei der Beschreibung der einzelnen Messmethoden detaillierte Angaben zur Probevorbereitung.

Die Art der Probenvorbereitung ist nachvollziehbar festzuhalten. Abweichungen vom Standardvorgehen der Probenvorbereitung sind zu dokumentieren. Alle Gehaltsangaben sind auf das Trockengewicht (Trocknung bei 105°C bis zur Gewichtskonstanz einer separaten Probe) zu beziehen.

Bei der Reduktion der Probenmenge für die nachfolgende Probenaufarbeitung sind die in Tabelle 4 aufgeführten Minimalmengen einzuhalten. Durch stufenweise Zerkleinerung der groben Anteile im Backenbrecher kann eine repräsentative Analyseprobe gewonnen werden. (Ausnahme bei der Bestimmung von flüchtigen Stoffen (BTEX, MTBE, C₅–C₁₀, LCKW).

4.3 Dokumentation der Probenahme

Die Probenahmebehälter sind eindeutig zu beschriften. Um Verwechslungen von Proben zu vermeiden, empfiehlt es sich, die Probenahmebehälter möglichst einfach (z. B. mit fortlaufenden Nummern) zu kennzeichnen. Eine Beschreibung der Proben soll auf einem Begleitzettel (Probenahmeprotokoll) mitgeliefert werden.

Probenahmeprotokoll

Das Probenahmeprotokoll für Wasserproben soll mindestens enthalten:

- Projektname bzw. -bezeichnung
- Bezeichnung der Proben
- Probenahmeort und Probenahmedatum (mit Uhrzeit)
- Wetterbedingungen (Wetter, Temperatur, Niederschläge)
- Hinweise über die Probenahme (Ruhegrundwasserstand, Vorpumpmenge, Grundwasserstand nach der Beprobung, Konservierung, Filtration)
- Beschreibung der Proben (Farbe, Trübung, Geruch)
- Feldparameter (falls gemessen)
- Probennehmer mit Unterschrift

Das Probenahmeprotokoll für Feststoffproben soll mindestens enthalten:

- Projektname bzw. –bezeichnung
- Bezeichnung des Probenmaterials, Körnung, Korngrösse, entnommene Probenmasse
- Wetterbedingungen (Wetter, Temperatur, Niederschläge)
- Beschreibung der Proben bei Auffälligkeiten (Farbe, Geruch, Materialart)
- evtl. Hinweise auf Fotos
- Probenehmer mit Unterschrift

4.4 Berichte

Ein Prüfbericht soll mindestens folgende Informationen enthalten (analog Norm SN EN ISO/IEC 17025 [3]):

- Name und Anschrift des Prüflabors
- Eindeutige Kennzeichnung des Berichtes
- Angabe der Gesamtseitenzahl des Berichtes
- Name und Anschrift des Auftraggebers
- Bezeichnung der Proben
- Eingangsdatum der Proben und Datum der Prüfung
- Unterschrift und Titel von Personen, die Verantwortung für den technischen Inhalt des Prüfberichtes übernehmen
- Die Messwerte sind als Masse pro Probenmenge (z. B. mg/kg TS; mg/l; mg/m³) anzugeben.
- Resultate, welche nicht alle Qualitätskontrollkriterien erfüllen, müssen bezeichnet werden.
- Ausnahmen und Abweichungen von der Standardmethode müssen aufgelistet werden.
- Eine kurze, präzise Beschreibung der Messmethode oder ein Hinweis auf eine offizielle Messmethode muss vorhanden sein.
- Auf Anfrage müssen detaillierte Angaben über Untersuchungsmethode, Messunsicherheit sowie Datum der Durchführung der analytischen Bestimmung angegeben werden.
- Falls eine Probe die Anforderungen an Konservierung, Transport und Lagerung nicht erfüllt, und gemäss Kundenvorgabe trotzdem analysiert werden muss, muss zwingend eine entsprechende Bemerkung im Prüfbericht angegeben werden.

5 Messmethoden

5.1 Stoff- und Methodenverzeichnis

Tabelle 6

Stoffverzeichnis, geeignete Messmethode und Mindestanforderungen für Bestimmungsgrenzen (BG)

Messmethoden für Abfälle, Festproben von belasteten Standorten und Wasserproben vom Abstrom und anderem abfließendem Wasser von belasteten Standorten. Die Mindestanforderungen für Feststoff-Bestimmungsgrenzen gelten für Abfälle und Festproben von belasteten Standorten. Die angegebenen Mindestanforderungen für Wasser-Bestimmungsgrenzen gelten für Grundwasserproben im unmittelbaren Abstrombereich von belasteten Standorten und für Deponiesickerwasserproben. Für Wasserproben aus Quelfassungen (wie Karstquellen oder Trinkwasserfassungen) sowie bei gepumptem Grundwasser, welches nach der Wegleitung des BAFU für anthropogen nicht beeinflusstes Grundwasser (Indikatorwert für Grundwasser) beurteilt wird, ist auf die Bestimmungsgrenze des jeweiligen Analyzelabors abzustellen. Das Labor muss nötigenfalls die geforderte Präzision und Richtigkeit der angegebenen Bestimmungsgrenze belegen können (vgl. Kapitel 3.3).

	Feststoff-Methode	Seite	BG mg/kg TS	Wasser Methode	Seite	BG mg/l
Acenaphthen	F-13	44	0,05	W-13	45	0,00002
Acenaphthylen	F-13	44	0,05	W-13	45	0,00002
Aliphatische Kohlenwasserstoffe C ₅ -C ₁₀	F-3	34	0,5	W-3	35	0,1
Ammonium	F-1	31	0,05	W-1	32	0,01
Anilin	F-2	33	0,05	W-2	33	0,0001
Anthracen	F-13	44	0,05	W-13	45	0,00002
Antimon	F-6b	38	0,2	W-6	38	0,002
Arsen	F-6a	37	2	W-6	38	0,002
Benz(a)anthracen	F-13	44	0,05	W-13	45	0,00002
Benzo(b)fluoranthen	F-13	44	0,05	W-13	45	0,00002
Benzo(k)fluoranthen	F-13	44	0,05	W-13	45	0,00002
Benzo(g,h,i)perylene	F-13	44	0,05	W-13	45	0,00002
Benzo(a)pyren	F-13	44	0,05	W-13	45	0,00002
Benzol	F-3	34	0,01	W-3	35	0,0001
Blei	F-6a	37	5	W-6	38	0,005
BTEX (Summe)	F-3	34	0,05	W-3	35	0,0005
Cadmium	F-6a	37	0,2	W-6	38	0,0005
4-Chloranilin	F-2	33	0,01	W-2	33	0,0001
Chlorbenzol	F-8	39	0,01	W-8	40	0,0001
2-Chlorphenol	F-11	42	0,01	W-11	43	0,0001

Chrom gesamt	F-6a	37	5	W-6	38	0,002
Chrom (VI)	F-4	35	0,05	W-4	36	0,005
Chrysen	F-13	44	0,05	W-13	45	0,00002
Cyanid (gesamt)	F-5	36	0,05			
Cyanid (frei)				W-5	37	0,01
Dibenz(a,h)anthracen	F-13	44	0,05	W-13	45	0,00002
1,2-Dibromethan	F-8	39	0,01	W-8	40	0,00005
1,2-Dichlorbenzol	F-8	39	0,01	W-8	40	0,0001
1,3-Dichlorbenzol	F-8	39	0,01	W-8	40	0,0001
1,4-Dichlorbenzol	F-8	39	0,01	W-8	40	0,0001
1,1-Dichlorethan	F-8	39	0,01	W-8	40	0,0001
1,2-Dichlorethan	F-8	39	0,01	W-8	40	0,0001
1,1-Dichlorethen	F-8	39	0,01	W-8	40	0,0001
1,2-Dichlorethene	F-8	39	0,01	W-8	40	0,0001
Dichlormethan (Methylenchlorid)	F-8	39	0,01	W-8	40	0,0001
2,4-Dichlorphenol	F-11	42	0,01	W-11	43	0,0001
1,2-Dichlorpropan	F-8	39	0,01	W-8	40	0,0001
2,4-Dinitrophenol	F-11	42	0,01	W-11	43	0,0001
Dinitrotoluole	F-11	42	0,001	W-11	43	0,0001
DOC				W-25	50	0,1
Ethylbenzol	F-3	34	0,01	W-3	35	0,0001
Fluoranthren	F-13	44	0,05	W-13	45	0,00002
Fluoren	F-13	44	0,05	W-13	45	0,00002
Fluorid gesamt	F-7	38	40			
Fluorid				W-7	39	0,1
Glühverlust, Glührückstand	F-26	50	1000			
Halogenierte Kohlenwasserstoffe	F-8	39	0,01	W-8	40	0,0001
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	F-13	44	0,05	W-13	45	0,00002
Kobalt	F-6a	37	5	W-6	38	0,005
Kohlenwasserstoffe, aliphatische (C ₅ -C ₁₀)	F-3	34	0,5	W-3	35	0,1
Kohlenwasserstoffe, monocyclische aromatische (Summe BTEX)	F-3	34	0,05	W-3	35	0,0005
Kohlenwasserstoff-Index C ₁₀ -C ₄₀	F-9	40	20	W-9	41	0,1
Kupfer	F-6a	37	5	W-6	38	0,002
LCKW (Einzelstoffe)	F-8	39	0,01	W-8	40	0,0001
2-Methylphenol (o-Kresol)	F-11	42	0,01	W-11	43	0,0001

3-Methylphenol (m-Kresol)	F-11	42	0,01	W-11	43	0,0001
4-Methylphenol (p-Kresol)	F-11	42	0,01	W-11	43	0,0001
Methyl-tert-butylether (MTBE)	F-3	34	0,01	W-3	35	0,0001
Monocyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (Summe BTEX)	F-3	34	0,05	W-3	35	0,0005
Naphthalin	F-13	44	0,05	W-13	45	0,00002
Nickel	F-6a	37	5	W-6	38	0,005
Nitrit	F-10	41	0,05	W-10	42	0,01
Nitrobenzol	F-11	42	0,001	W-11	43	0,0001
4-Nitrophenol	F-11	42	0,01	W-11	43	0,0001
Pentachlorphenol	F-11	42	0,01	W-11	43	0,0001
Perfluorbutansäure (PFBA)	F-28	52	0,0001	W-28	53	0,000001
Perfluorbutansulfonsäure (PFBS)	F-28	52	0,0001	W-28	53	0,000001
Perfluorpentansäure (PFPeA)	F-28	52	0,0001	W-28	53	0,000001
Perfluorhexansäure (PFHxA)	F-28	52	0,0001	W-28	53	0,000001
Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS)	F-28	52	0,0001	W-28	53	0,000001
Perfluorheptansäure (PFHpA)	F-28	52	0,0001	W-28	53	0,000001
Perfluoroktansäure (PFOA)	F-28	52	0,0001	W-28	53	0,000001
Perfluoroktansulfonsäure (PFOS)	F-28	52	0,0001	W-28	53	0,000001
Perfluoronansäure (PFNA)	F-28	52	0,0001	W-28	53	0,000001
Phenanthren	F-13	44	0,05	W-13	45	0,00001
Phenol	F-11	42	0,01	W-11	43	0,0001
Phosphor	F-29	53	10	W-29	54	0,01
Polychlorierte Biphenyle (PCB; Summe 6 Kongenere × 4,3)	F-12	43	0,05	W-12	44	0,00005
Polychlorierte Dibenzodioxine und furane (PCDD und PCDF; Summe TOX-Äquivalente nach WHO 2005) in Filterstaub, Asche und Schlacke	F-31	55	0,000001			
Polychlorierte Dibenzodioxine und furane sowie Dioxin-vergleichbare polychlorierte Biphenyle (PCDD und PCDF + dl-PCB; Summe TOX-Äquivalente nach WHO 2005) in Boden und Aushubmaterial	F-32	55	0,000001			
Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)	F-13	44	0,5	W-13	45	0,0002
Pyren	F-13	44	0,05	W-13	45	0,00002
Quecksilber	F-14	45	0,1	W-14	45	0,0001
Silber	F-6a	37	2	W-6	38	0,005
1,1,2,2-Tetrachlorethan	F-8	39	0,01	W-8	40	0,0001

Tetrachlorethen (Perchlorethylen, PER)	F-8	39	0,01	W-8	40	0,0001
Tetrachlormethan (Tetrachlorkohlenstoff)	F-8	39	0,01	W-8	40	0,0001
TOC	F-25a	49	1000	W-25	50	1
TOC400	F-25b	49	1000			
Toluol	F-3	34	0,01	W-3	35	0,0001
1,2,4-Trichlorbenzol	F-8	39	0,01	W-8	40	0,0001
1,1,1-Trichlorethan	F-8	39	0,01	W-8	40	0,0001
Trichlorethen (Trichlorethylen, TRI)	F-8	39	0,01	W-8	40	0,0001
Trichlormethan (Chloroform)	F-8	39	0,01	W-8	40	0,0001
Vinylchlorid	F-8	39	0,01	W-8	40	0,0001
Xylole	F-3	34	0,01	W-3	35	0,0001
Zink	F-6a	37	5	W-6	38	0,01
Zinn	F-6a	37	5	W-6	38	0,01

Tabelle 7**Weitere Verfahren**

	Feststoff-Methode	Seite	BG mg/kg TS	Wasser- Methode	Seite	BG mg/l
Aktivkohle-Adsorptionsröhrchen	F-20	46	0,1 mg/m ³			
Eluat für verglaste Rückstände (Strasbourg-Test)	F-24	48				
Eluat nach AltIV (Säulentest)	F-21	46				
Eluat nach VVEA	F-22	47				
Bestimmung des partikulären Nichteisen (NE) Metallanteils in KVA-Schlacke	F-23	48				
Säureaufschluss zur Metallbestimmung	F-6a	37		W-6	38	
Screening GC-MS				W-27	51	

5.2 Beschreibung der einzelnen Messmethoden

Die bei den einzelnen Messmethoden aufgeführten Literaturzitate dienen lediglich weiterführenden Informationen zu Analyten, Probenaufarbeitungsprinzipien oder Messprinzipien und haben keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Bei Referenzmethoden sind diese Literaturzitate speziell als solche bezeichnet. Wenn ein Referenzverfahren angegeben wird, können andere Verfahren angewendet werden, wenn aufgezeigt werden kann, dass das alternative Verfahren zu den selben Ergebnissen wie das Referenzverfahren führt.

Bei Methoden oder einzelnen Verfahrensschritten, die als Konventionsmethoden gekennzeichnet sind, sind die speziellen Vorgaben dieser Messmethoden zu befolgen.

Detailliertere Vorgaben für die praktische Anwendung sowie weiterführende Erklärungen und Hinweise sind im Kapitel 6 aufgeführt.

F-1

Ammonium in Feststoffproben

Parameter	Ammonium/Ammoniak (NH ₄ ⁺ /NH ₃)
Konservierung und Aufbewahrung	Probenahme in Glasgefäße oder geeignete Kunststoffbehälter. Kühl transportieren und lagern. Bestimmung innerhalb 24 h nach Probenahme oder innerhalb einer Woche bei Konservierung (Probe einfrieren).
Probenvorbereitung	Eine Trocknung der Probe darf nicht vorgenommen werden. Grobes Material im feuchten Zustand durch Sieben abtrennen und separat mit Backenbrecher zerkleinern. Das gebrochene Material muss wieder unter die Probe gemischt werden. Bei nicht rieselfähigen Proben wird der Gehalt im Feinanteil bestimmt und durch separate Gewichtsbestimmung des Grobanteils auf den Gesamtgehalt in der Probe hochgerechnet.
Probenaufarbeitung	Feststoffprobe mit 1 M Kaliumchloridlösung im Verhältnis 1:3 (Probe zu Extraktionsmittel) 1 h schütteln, durch Faltenfilter filtrieren und sofort analysieren. Falls die sofortige Bestimmung nicht möglich ist, sind die Extrakte bei –20°C einzufrieren.
Messprinzip	Photometrie
Gehaltsangabe	In mg NH ₄ ⁺ /kg bezogen auf das Trockengewicht (105°C) der Probe
Bestimmungsgrenze	0,05 mg NH ₄ ⁺ /kg TS (bei Verwendung einer 5 cm Küvette)
Weiterführende Literatur	[4]: EDI Richtlinien: Methode Nr. 30 [15]: DIN 38406-5 [16]: SN EN ISO 14911 (IC) [17]: SN EN ISO 11732 (FIA resp. CFA) [18]: FAL Reckenholz
Andere Methoden	Messprinzip: Ionenchromatographie (IC), Flow Injection Analysis (FIA) resp. Continuous Flow Analysis (CFA)

W-1**Ammonium in Wasserproben**

Parameter	Ammonium/Ammoniak (NH ₄ ⁺ /NH ₃)
Konservierung und Aufbewahrung	Probenahme in Glas- oder Kunststoffflaschen. Konservierung: Ansäuern mit konz. H ₂ SO ₄ auf pH < 2; kühl transportieren und lagern. Bestimmung innerhalb 24 h nach Probenahme oder innerhalb einer Woche bei Konservierung oder Einfrieren bei –20°C.
Probenvorbereitung	Probe bei 0,45 µm filtrieren (Filter: Cellulose-Mischester) oder allenfalls destillieren.
Probenaufarbeitung	Entfällt
Messprinzip	Zugabe von Natrium-Nitroprussid-Lösung, Trinatriumcitrat und Dichlorisocyanursäure zur Probe; 2 h bei 20°C reagieren lassen. Photometrie
Gehaltsangabe	in mg NH ₄ ⁺ /l
Bestimmungsgrenze	0,01 mg NH ₄ ⁺ /l (bei Verwendung einer 5 cm Küvette)
Weiterführende Literatur	[4]: EDI Richtlinien: Methode Nr. 30 [15]: DIN 38406-5 [16]: SN EN ISO 14911 (IC) [17]: SN EN ISO 11732 (FIA resp. CFA)
Andere Methoden	Messprinzip: Ionenchromatographie, Flow Injection Analysis (FIA) resp. Continuous Flow Analysis (CFA)

F-2

Aniline in Feststoffproben

Parameter	Anilin, 4-Chloranilin (und evtl. weitere Alkyl- oder Chloraniline)
Konservierung und Aufbewahrung	Keine besonderen Vorkehrungen; Proben in dicht verschlossenen Behältern transportieren (Glasgefäss; für grössere Probemengen Plastikeimer möglich). Proben möglichst gekühlt transportieren und lagern.
Probenvorbereitung	Grobes Material im feuchten Zustand durch Sieben abtrennen und separat mit Backenbrecher zerkleinern. Das gebrochene Material muss wieder unter die Probe gemischt werden. Nicht rieselfähige Proben können bei Raumtemperatur (22°C ± 4°C) luftgetrocknet werden.
Probenaufarbeitung (Konventionse)	Die Aniline werden vorzugsweise aus einem sauren Extrakt von Wasser und Methanol (90/10) bestimmt. Nur bei stark alkalischen Proben, bei denen der pH-Wert über die gesamte Extraktionsdauer nicht unter pH 2 gehalten werden kann, werden Aniline aus einem direkten organischen Extrakt bestimmt. Herstellung des wässrigen Auszugs: 100 g Probe werden mit 890 ml Wasser, 100 ml MeOH (als Lösungsvermittler) und 10 ml HCl, 37%-ig versetzt und anschliessend während 24 Stunden mittels Überkopfschüttler mit einer Umdrehung pro Minute extrahiert. Am Anfang, nach 1h und nach 24h wird der pH-Wert der Lösung überprüft. Falls der pH-Wert nach 1h über 2 liegt, wird erneut 10 ml HCl 37%-ig zugegeben als einmalige Aktion. Die Bestimmung erfolgt anschliessend aus dem Überstand nach mindestens 12 h absetzen lassen oder nach Zentrifugation mit der Methode für Wasserproben (W-2). Proben, bei denen sich der pH-Wert über die ganze Extraktionsdauer nicht unter 2 halten lässt, werden mit einem geeigneten organischen Lösungsmittel direkt extrahiert (Aceton, Methanol usw.). Versuche haben gezeigt, dass bei Anilinbestimmungen unter Umständen (je nach Probematrix) mit erheblichen Verlusten bei der Probenaufarbeitung gerechnet werden muss. Deshalb ist es zwingend erforderlich, vor der Extraktion der Probe interne Standards (isotopenmarkierte Verbindungen für Anilin, Chloranilin und Alkylanilin zuzugeben). Die Standards werden auf die Originalprobe aufgetragen, es wird einmal von Hand gemischt und eine Einwirkzeit von einer Stunde abgewartet. Die Ergebnisse sind mit der Wiederfindung der internen Standards hochzurechnen.
Messprinzip	GC-MS aus dem sauren wässrigen Auszug oder einem direkten organischen Extrakt
Gehaltsangabe	In mg/kg bezogen auf das Trockengewicht (105°C) der Probe
Bestimmungsgrenze	0,05 mg/kg TS (Anilin) resp. 0,01–0,02 mg/kg TS für übrige Verbindungen; bei schlechter Wiederfindung des internen Standards oder starker Kontamination der Probe durch Störsubstanzen kann die Angabegrenze entsprechend höher liegen.
Weiterführende Literatur	GC-MS Messprinzip: [6]: EPA 8131
Andere Methoden	Messprinzip: LC-MS, HPLC, GC-ECD (Chloraniline) oder GC-MS mit oder ohne Derivatisierung.

W-2

Aniline in Wasserproben

Parameter	Anilin, 4-Chloranilin
Konservierung und Aufbewahrung	Proben in Glasflaschen mit Glas oder Teflondichtung entnehmen. Mindestprobemengen für Bestimmungen im Spurenbereich: 1 Liter. Falls die Extraktion nicht innerhalb von 48 Stunden erfolgt, muss die Probe konserviert werden
Probenvorbereitung	Sickerwasser, Grundwasser: Optisch klare Proben direkt extrahieren. Trübe Proben vorher zentrifugieren oder durch inertes Filtermaterial filtrieren (keine Adsorption auf Filtermaterial) resp. mindestens 12 h bei < 5°C absetzen lassen.
Probenaufarbeitung	Flüssig-flüssig Extraktion aus der basischen Probe, Festphasenextraktion (SPE) oder Festphasen-Mikroextraktion (SPME)
Messprinzip	GC-MS, HPLC
Gehaltsangabe	In mg/l oder µg/l
Bestimmungsgrenze	0,0001 mg/l (0,1 µg/l) je Einzelsubstanz
Weiterführende Literatur	[6]: EPA 8131 [19]: DIN 38407-16
Andere Methoden	Messprinzip: HPLC, GC-ECD (Chloraniline) oder GC-MS mit oder ohne Derivatisierung

F-3

Aliphatische Kohlenwasserstoffe C₅–C₁₀, MTBE und monocyclische aromatische Kohlenwasserstoffe in Feststoffproben

Parameter	Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylole, Methyl- <i>tert</i> -butylether und aliphatische Kohlenwasserstoffe C ₅ bis C ₁₀
Konservierung und Aufbewahrung	Proben möglichst ohne Erwärmung entnehmen und in gekühlten luftdichten Probeflaschen ins Labor transportieren (Glasgefässe mit luftdichten Deckeln). Die Probe kann auch direkt vor Ort mit Methanol überschichtet werden. Dazu ist es aber notwendig, die genaue Probeneinwaage und die verwendete Menge an Lösungsmittel zu erfassen. Die Qualität des verwendeten Methanols bezüglich KW- BTEX und MTBE- Gehalt überprüfen. Zusätzlich eine separate Probe zur Bestimmung der Trockensubstanz erheben.
Probenvorbereitung	Proben nicht vortrocknen. Im feuchten und gekühlten Zustand bei Bedarf vorzerkleinern und direkt in Extraktionsflaschen einwiegen.
Probenaufarbeitung (Konventionmethode)	Einwaage von mindestens 20 g Probenaliquot in dicht verschliessbare Extraktionsflaschen. Zugabe von Methanol (20–50 ml) und intensives Schütteln während mindestens einer Stunde oder Extraktion im Ultraschallbad. Danach für mindestens 12 Std. stehen lassen. Vor der Entnahme des Methanolaliquotes nochmals kurz schütteln und absetzen lassen für die Entnahme des Aliquotes aus dem klaren Überstand.
Messprinzip	Ein Aliquot des Methanolextraktes mit Wasser verdünnen. Bestimmung mit Gaschromatographie über statischen oder dynamischen Headspace wie z. B. ITEX, Purge and Trap Messung oder Festphasen-Mikroextraktion (SPME), mit ECD, FID, PID oder MS-Detektion.
Auswertung	BTEX: Auswertung als Einzelpeaks im GC-Chromatogramm mit Flammenionisationsdetektor (GC-FID) oder MS: Angabe als Einzelsubstanzen und als Summe von Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylole. Aliphatische Kohlenwasserstoffe C ₅ –C ₁₀ : Die Summe aller Signale im GC-FID (Retentionszeit von n-Pentan bis n-Decan) wird über den Responsefaktor von n-Hexan ausgewertet. Diese Auswertung schliesst allfällig vorhandene aromatische Kohlenwasserstoffe (BTEX) mit ein. Der BTEX-Gehalt muss von dieser Summe abgezogen werden. MS: Das Integral aller Signale der Massen 55–57 im GC-MS (Retentionszeit von n-Pentan bis n-Decan) wird über den durchschnittlichen Responsefaktor definierter Alkane (entspricht in der Regel dem Responsefaktor von n-Octan) ausgewertet.
Gehaltsangabe	In mg/kg bezogen auf das Trockengewicht (105 °C) der Probe; Angabe der Einzelsubstanzen und Summe BTEX Aliphatische Kohlenwasserstoffe C ₅ –C ₁₀ : Summe C ₅ –C ₁₀ gemäss obenstehendem Abschnitt in mg/kg
Bestimmungsgrenze	0,01 mg/kg TS (Einzelsubstanz; Headspace) 0,05 mg/kg TS (BTEX Summe) 0,5 mg/kg TS (C ₅ bis C ₁₀ -Alkane; Headspace).
Weiterführende Literatur	[20]: SN EN ISO 15680 [21]: DIN 38407-9 [6]: EPA 5021, 5035

W-3

Aliphatische Kohlenwasserstoffe C₅–C₁₀, MTBE und monocyclische aromatische Kohlenwasserstoffe in Wasserproben	
Parameter	Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylole, Methyl- <i>tert</i> -butylether und aliphatische Kohlenwasserstoffe C ₅ bis C ₁₀
Konservierung und Aufbewahrung	Proben ohne Kopfgas direkt in die Sampler-Vials der entsprechenden Messgeräte entnehmen. Ansäuern mit HCl oder NaHSO ₄ . Proben gekühlt transportieren und lagern.
Probenvorbereitung	Keine weitere Probenvorbereitung. In der Regel Bestimmung direkt aus Probenvial.
Probenaufarbeitung	Anreicherung im Headspace oder über Purge and Trap. In der Regel fest integrierter Teil der Messmethode.
Messprinzip	Statischer oder dynamischer Headspace wie z. B. ITEX, Purge and Trap Messung oder Festphasen-Mikroextraktion (SPME), mit ECD, FID, PID oder MS-Detektion.
Auswertung	BTEX: Auswertung als Einzelpeaks im GC-Chromatogramm mit Flammenionisationsdetektor (GC-FID) oder MS: Angabe als Einzelsubstanzen und als Summe von Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylole. Aliphatische Kohlenwasserstoffe C ₅ –C ₁₀ : Die Summe aller Signale im GC-FID (Retentionszeit von n-Pentan bis n-Decan) wird über den Responsefaktor von n-Hexan ausgewertet. Diese Auswertung schliesst allfällig vorhandene aromatische Kohlenwasserstoffe (BTEX) mit ein. Der BTEX-Gehalt muss von dieser Summe abgezogen werden. MS: Das Integral aller Signale der Massen 55–57 im GC-MS (Retentionszeit von n-Pentan bis n-Decan) wird über den durchschnittlichen Responsefaktor definierter Alkane (entspricht in der Regel dem Responsefaktor von n-Octan) ausgewertet.
Gehaltsangabe	BTEX: in mg/l oder µg/l; Angabe der Einzelsubstanzen und Summe BTEX Aliphatische Kohlenwasserstoffe C ₅ –C ₁₀ : Summe C ₅ –C ₁₀ gemäss obenstehendem Abschnitt in mg/l oder µg/l
Bestimmungsgrenze	0,001 mg/l (1 µg/l) (Einzelsubstanz; statischer Headspace) 0,0001 mg/l (0,1 µg/l) (Einzelsubstanz; dynamischer Headspace) 0,0005 mg/l (0,5 µg/l) (BTEX Summe) 0,1 mg/l (100 µg/l) (C ₅ –C ₁₀ -Alkane; Headspace oder Purge&Trap)
Weiterführende Literatur	[20]: SN EN ISO 15680 [21]: DIN 38407-9 [5]: EPA 524.2, 602

F-4

Chrom(VI) in Feststoffproben	
Parameter	Chrom(VI)
Konservierung und Aufbewahrung	Proben in verschlossenen Behältern transportieren (Glasgefäss; für grössere Probemengen Plastikeimer oder Plastiksack möglich). Messung innerhalb einer Woche nach der Probenahme.
Probenvorbereitung	Trocknen, Brechen, Mahlen gemäss Kapitel 4.2 .
Probenaufarbeitung (Konventionmethode)	Extraktion in wässriger Lösung (analog nach Anhang 5 VVEA, Test 2, aber mit fein gemahlener Probe < 0,5 mm)
Messprinzip	Störsubstanzen mit Natriumsulfit reduzieren und mit Natriumhypochlorit oxidieren; Farbreaktion mit Diphenylcarbazid-Lösung. Photometrie, 540 nm.
Gehaltsangabe	In mg Cr(VI)/kg bezogen auf das Trockengewicht (105 °C) der Probe
Bestimmungsgrenze	0,05 mg Cr(VI)/kg TS
Weiterführende Literatur	[4]: EDI Richtlinien: Methoden Nr. 12–27 [22]: DIN 38405-24
andere Methoden	Abtrennung von Cr-III z. B. mit Ionenkartusche Messmethoden: Ionenchromatographie (IC), Polarographie, ICP-OES, ICP-MS, AAS; IC-ICP-MS Vorsicht: Proben, die sehr feinkörniges, chromhaltiges Material (Tonminerale) enthalten, können mit dem Ionentauscher-Verfahren falschpositive Werte an Cr(VI) vortäuschen, da die feinen Partikel durch die Filterkartusche nicht zurückgehalten werden und beim ICP-Messverfahren als Gesamtchrom miterfasst werden. In diesem Falle ist das Verfahren mittels Ionenchromatographie anzuwenden. Das photometrische Diphenylcarbazid-Verfahren kann bei Anwesenheit von sehr feinen Partikeln in der Probe ebenfalls zu falschpositiven Ergebnissen führen. Das Verfahren mittels Ionenchromatographie-(IC) hat sich in der Praxis als zuverlässigstes Verfahren erwiesen, ist aber apparativ sehr aufwändig.

W-4**Chrom(VI) in Wasserproben**

Parameter	Chrom(VI)
Konservierung und Aufbewahrung	Glas- oder Kunststoffflasche gemäss Tabelle 2 verwenden; kühl transportieren und lagern (4 °C). Bestimmung innerhalb 24 h nach Probenahme oder Konservierung: Probe auf pH 7,5–8,0 einstellen, mit Aluminiumsulfat versetzen und innerhalb einer Woche analysieren. Nicht ansäuern (Cr-VI ist in saurem Milieu nicht stabil).
Probenvorbereitung	Probe filtrieren (0,45 µm)
Probenaufarbeitung	Entfällt
Messprinzip	Ansäuern der Probe mit HNO ₃ und H ₃ PO ₄ ; Zugabe von Diphenylcarbazid. Photometrie, 540 nm
Gehaltsangabe	In mg Cr(VI)/l
Bestimmungsgrenze	0,005 mg Cr(VI)/l
Weiterführende Literatur	[4]: EDI Richtlinien: Methoden Nr. 12–27 [22]: DIN 38405-24
Andere Methoden	Abtrennung von Cr-III z. B. mit Ionentauscher Messmethoden: Ionenchromatographie, Polarographie, ICP-OES, ICP-MS, AAS; IC-ICP-MS Vorsicht: Proben, die sehr feinkörniges, chromhaltiges Material (Tonmineralien) enthalten, können mit dem Ionentauscher-Verfahren falschpositive Werte an Cr(VI) vortäuschen, da die feinen Partikel durch die Filterkartusche nicht zurückgehalten werden und beim ICP-Messverfahren als Gesamtchrom miterfasst werden. In diesem Falle ist das Verfahren mittels Ionenchromatographie anzuwenden. Das photometrische Diphenylcarbazid-Verfahren kann bei Anwesenheit von sehr feinen Partikeln in der Probe ebenfalls zu falschpositiven Ergebnissen führen. Das Verfahren mittels Ionenchromatographie (IC) hat sich in der Praxis als zuverlässigstes Verfahren erwiesen, ist aber apparativ sehr aufwändig.

F-5**Cyanid (gesamt) in Feststoffproben**

Parameter	Cyanid (gesamt) CN ⁻
Konservierung und Aufbewahrung	Proben in dicht verschlossenen Behältern transportieren (Glasgefäss; für grössere Probemengen Plastikeimer oder Plastiksack möglich). Proben möglichst gekühlt transportieren und lagern. Proben innerhalb 24 h analysieren.
Probenvorbereitung	Eine Trocknung der Probe darf nicht vorgenommen werden. Grobes Material im feuchten Zustand durch Sieben abtrennen und separat zerkleinern. Das gebrochene Material muss vollständig wieder unter die Probe gemischt werden. Bei nicht rieselfähigen Proben kann der Gehalt im Feinanteil bestimmt, und durch separate Gewichtsbestimmung des Grobanteils auf den Gesamtgehalt in der Probe hochgerechnet werden.
Probenaufarbeitung	Die Probe in Wasser aufschlänmen und im geschlossenen System mit Kupfersulfat- und Zinnchlorid-Lösung versetzen. Nach Zugabe von Phosphorsäure während 2 h unter Rückfluss bei pH < 2 kochen. Der unter diesen Bedingungen gebildete Cyanowasserstoff mit Hilfe eines Luftstroms austreiben und in einer Natronlauge-Lösung auffangen und photometrisch gemäss W-5 bestimmen. Der Parameter «Cyanid gesamt» entspricht dem Gehalt an Cyaniden, die unter diesen definierten Bedingungen der Norm ISO 11262 freigesetzt werden.
Messprinzip	Photometrie, 580 nm
Gehaltsangabe	In mg CN ⁻ /kg bezogen auf das Trockengewicht (105 °C) der Probe
Bestimmungsgrenze	0,05 mg CN ⁻ /kg TS
Weiterführende Literatur	[23]: ISO 11262 (Referenzmethode) [24]: ISO 17380
Andere Methoden	Titrimetrie, Ionenchromatographie oder entsprechend geeignete Schnelltests für die photometrische Bestimmung. IC-AMP (Ionenchromatographie-Amperometrie)
Einschränkungen	Die vorliegende Methode ISO 11262 ist eine Konventionsmethode. Andere Verfahren können angewendet werden, wenn gezeigt werden kann, dass sie zu denselben Resultaten wie die Referenzmethode ISO 11262 führen.

W-5**Cyanid (frei) in Wasserproben**

Parameter	Cyanid (frei) CN ⁻
Konservierung und Aufbewahrung	Probenahme in Glas- oder Kunststoffflaschen gemäss Tabelle 2 und Konservierung mit Natronlauge (pH > 9) und innerhalb einer Woche analysieren.
Probenvorbereitung	Bei Störungen durch Trübung, Färbung und Begleitstoffe ist Cyanid als Cyanwasserstoff bei pH 7 auszublasen.
Probenaufarbeitung	Zugabe von Chloramin T, nach 60 Sekunden Barbiturreagenz zusetzen und 30 Minuten reagieren lassen.
Messprinzip	Photometrie, 580 nm (Chloramin-T und Barbiturreagenz.)
Gehaltsangabe	In mg CN ⁻ /l
Bestimmungsgrenze	0,01 mg CN ⁻ /l
Weiterführende Literatur	[4]: EDI Richtlinien: Methode Nr. 33
andere Methoden	Titrimetrie, Ionenchromatographie oder entsprechend geeignete Schnelltests für die Photometrische Bestimmung. IC-AMP (Ionenchromatographie-Amperometrie)
Einschränkungen	Mit der beschriebenen Methode werden freie (d. h. gelöste) Cyanide (CN ⁻) erfasst.

F-6a**Metalle in Feststoffproben**

Parameter	Ag, As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sn und Zn
Konservierung und Aufbewahrung	Proben in verschlossenen Behältern transportieren (Glasgefäss; f. grössere Probemengen Plastikeimer oder Plastiksack möglich).
Probenvorbereitung	Trocknen, Brechen, Mahlen gemäss Kapitel 4.2 .
Probenaufarbeitung	Mikrowellendruckaufschluss mit Königswasser oder konz. HNO ₃ oder HNO ₃ /H ₂ O ₂ mit 0,5 bis 2 g Probematerial.
Messprinzip	AAS, AFS-Hydrid, ICP-OES, ICP-MS
Gehaltsangabe	In mg/kg bezogen auf das Trockengewicht (105 °C) der Probe
Bestimmungsgrenze	Cd: 0,2 mg/kg TS; Ag, As: 2 mg/kg TS; Pb, Co, Cr, Cu, Ni, Zn, Sn: 5 mg/kg TS
Weiterführende Literatur	[25]: DIN 38406-6, -7, -8, -11, -21, -24 [26]: SN EN ISO 11885 [6]: EPA 7000 Serie
Andere Methoden	Aufschlussverfahren mit gleich hoher Ausbeute wie der Mikrowellendruckaufschluss mit konz. HNO ₃ können eingesetzt werden. Röntgenfluoreszenz RFA, Laborgerät mit spezifischer Kalibrierung und Matrixkorrektur für geologische Proben (Boden, Gestein). Für orientierende Felduntersuchung (im speziellen Blei bei Schiessplätzen) können auch mobile Feldgeräte eingesetzt werden. Siehe auch Kapitel 6.6 .

F-6b**Antimon in Feststoffproben**

Parameter	Sb
Konservierung und Aufbewahrung	Proben in verschlossenen Behältern transportieren (Glasgefäss; f. grössere Probemengen Plastikeimer oder Plastiksack möglich).
Probenvorbereitung	Trocknen, Brechen, Mahlen gemäss Kapitel 4.2 .
Probenaufarbeitung	Extraktion mit 2 N HNO ₃ bei Kochtemperatur im Wasserbad (Verfahren nach VBBo) unter Zugabe von ca. 10–20% organischer Säure (z. B. Citronensäure, ca. 0,5–1 M). Der Verlust an Flüssigkeit während der Extraktion ist vor der Messung zu kompensieren.
Messprinzip	AAS-Hydrid, AFS-Hydrid, ICP-OES, ICP-MS
Gehaltsangabe	In mg/kg bezogen auf das Trockengewicht (105 °C) der Probe
Bestimmungsgrenze	0,2 mg/kg TS
Weiterführende Literatur	[27]: Labor Spiez
Andere Methoden	Röntgenfluoreszenz RFA, Laborgerät mit spezifischer Kalibration und Matrixkorrektur für geologische Proben (Boden, Gestein) Königswasseraufschluss, wenn gezeigt wird, dass vergleichbare Ergebnisse erzielt werden.

W-6**Metalle in Wasserproben**

Parameter	Ag, As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, Sn und Zn
Konservierung und Aufbewahrung	Probenahme in geeignete inerte Kunststoffflaschen (z. B. PE, PET, PETG oder Teflon). Für die Bestimmung der gelösten Elemente Proben vor Konservierung bei 0,45 µm filtrieren (vor Ort). Konservierung: Ansäuern mit HNO ₃ auf pH < 2; kühl transportieren und lagern. Innerhalb einer Woche analysieren.
Probenvorbereitung	Keine Probenvorbereitung notwendig
Probenaufarbeitung	Bestimmung der gelösten Elemente: Filtration (0,45 µ) vor Konservierung. Bestimmung der gelösten und schwebestoffgebundenen Elemente (Gesamtgehalt): Mikrowellendruckaufschluss mit konz. HNO ₃ oder Königswasser. Für die Bestimmung von Antimon ist ein Aufschluss mit Königswasser zwingend.
Messprinzip	AAS, ICP-OES, ICP-MS, AFS-Hydrid
Gehaltsangabe	In mg/l mit Angabe, ob der gelöste Gehalt oder der Gesamtgehalt bestimmt wurde.
Bestimmungsgrenze	Gelöste Gehalte: Cd: 0,0005 mg/l; As, Cr, Cu, Sb: 0,002 mg/l, Ag, Co, Ni, Pb: 0,005 mg/l; Sn, Zn: 0,01 mg/l). Bei der Bestimmung von Gesamtgehalten ist die Bestimmungsgrenze in der Regel höher.
Weiterführende Literatur	[4]: EDI Richtlinien: Methoden Nr. 12–27 [5]: EPA 200 [26]: SN EN ISO 11885

F-7**Fluorid gesamt in Feststoffproben**

Parameter	Fluorid (F ⁻)
Konservierung und Aufbewahrung	Keine besonderen Vorkehrungen; Proben in dicht verschlossenen Behältern transportieren (Glasgefäss; für grössere Probemengen Plastikeimer möglich).
Probenvorbereitung	Trocknen, Brechen, Mahlen gemäss Kapitel 4.2
Probenaufarbeitung	NaOH Schmelze; Schmelze in Citronensäure lösen und filtrieren.
Messprinzip	Ionenselektive Elektrode
Gehaltsangabe	In mg F ⁻ /kg bezogen auf das Trockengewicht (105 °C) der Probe
Bestimmungsgrenze	40 mg F ⁻ /kg TS
Weiterführende Literatur	[18]: FAL Reckenholz [28]: DIN 38405-4
Andere Methoden	Messprinzip: Ionenchromatographie (IC) Aufschluss und Messung: CIC-Verfahren (Combustion Ion Chromatographie)

W-7**Fluorid in Wasserproben**

Parameter	Fluorid (F ⁻) gelöst
Konservierung und Aufbewahrung	Probengefäss gemäss Tabelle 2, aus geeignetem Kunststoff; kühl transportieren und lagern. Bestimmung innerhalb einer Woche.
Probenvorbereitung	Probe filtrieren (0,45 µm)
Probenaufarbeitung	Keine
Messprinzip	Ionenchromatographie oder Ionenselektive Elektrode
Gehaltsangabe	In mg F/l
Bestimmungsgrenze	0,1 mg F/l
Weiterführende Literatur	[18]: FAL Reckenholz [28]: DIN 38405-4 [29]: SN EN ISO 10304-1
Andere Methoden	

F-8**Halogenierte Kohlenwasserstoffe in Feststoffproben**

Parameter	1,2-Dibromethan, 1,1-Dichlorethan, 1,2-Dichlorethan, 1,1-Dichlorethen, <i>cis</i> -1,2-Dichlorethen, <i>trans</i> -1,2-Dichlorethen, <i>Dichlormethan (Methylenchlorid)</i> , 1,2-Dichlorpropan, 1,1,2,2-Tetrachlorethan, <i>Tetrachlorethen (PER)</i> , <i>Tetrachlormethan (Tetrachlorkohlenstoff)</i> , 1,1,1-Trichlorethan, <i>Trichlorethen (TRI)</i> , <i>Trichlormethan (Chloroform)</i> , Vinylchlorid, Chlorbenzol, 1,2-Dichlorbenzol, 1,3-Dichlorbenzol, 1,4-Dichlorbenzol, 1,2,4-Trichlorbenzol
Konservierung und Aufbewahrung	Proben möglichst ohne Erwärmung entnehmen und in gekühlten luftdichten Probeflaschen ins Labor transportieren (Glasgefässe mit luftdichten Deckeln). Die Probe kann auch direkt vor Ort mit Methanol überschichtet werden. Die Qualität des verwendeten Methanols bezüglich CKW Gehalt überprüfen. Dazu ist es aber notwendig, die genaue Probeneinwaage und die verwendete Menge an Lösungsmittel genau zu kennen. Eine separate Probe zur Bestimmung der Trockensubstanz ist zu erheben.
Probenvorbereitung	Proben nicht vortrocknen. Im feuchten und gekühlten Zustand bei Bedarf vorzerkleinern und direkt in Extraktionsflaschen einwiegen.
Probenaufarbeitung (Konventionemethode)	Einwaage von mindestens 20 g Probenaliquot in dicht verschliessbare Extraktionsflaschen. Zugabe von Methanol (20–50 ml) und intensives Schütteln während mindestens einer Stunde oder Extraktion im Ultraschallbad. Danach für mindestens 12 Std. stehen lassen. Vor der Entnahme des Methanolaliquotes nochmals kurz schütteln und absetzen lassen für die Entnahme des Aliquotes aus dem klaren Überstand.
Messprinzip	Ein Aliquot des Methanolextraktes mit Wasser verdünnen. Bestimmung mit Gaschromatographie über statischen oder dynamischen Headspace wie z. B. ITEX, Purge and Trap Messung oder Festphasen-Microextraktion (SPME), mit ECD/FID oder MS-Detektion.
Gehaltsangabe	In mg/kg oder µg/kg bezogen auf das Trockengewicht (105 °C) der Probe.
Bestimmungsgrenze	0,01 mg/kg TS je Einzelsubstanz
Weiterführende Literatur	[6]: EPA 5021, 8260
Andere Methoden	Purge and Trap für bessere Empfindlichkeit und erweiterte Substanzpalette.

kursiv: 7 LCKW nach VVEA

W-8**Halogenierte Kohlenwasserstoffe in Wasserproben**

Parameter	1,2-Dibromethan, 1,1-Dichlorethan, 1,2-Dichlorethan, 1,1-Dichlorethen, cis-1,2-Dichlorethen, trans-1,2-Dichlorethen, Dichlormethan (Methylenchlorid), 1,2-Dichlorpropan, 1,1,1,2-Tetrachlorethan, Tetrachlorethen (PER), Tetrachlormethan (Tetrachlorkohlenstoff), 1,1,1-Trichlorethan, Trichlorethen (TRI), Trichlormethan (Chloroform), Vinylchlorid, Chlorbenzol, 1,2-Dichlorbenzol, 1,3-Dichlorbenzol, 1,4-Dichlorbenzol, 1,2,4-Trichlorbenzol
Konservierung und Aufbewahrung	Proben ohne Kopfgas direkt in die Sampler-Vials der entsprechenden Messgeräte entnehmen. Ansäuern mit HCl oder NaHSO ₄ . Proben gekühlt transportieren und lagern.
Probenvorbereitung	Keine spezielle Vorbereitung. In der Regel Bestimmung direkt aus den Probenvials.
Probenaufarbeitung	Anreicherung im Headspace oder über Purge and Trap. In der Regel fest integrierter Teil der Messmethode.
Messprinzip	Statischer oder dynamischer Headspace wie z. B. ITEX, Purge and Trap Messung oder Festphasen-Mikroextraktion (SPME), mit FID-ECD oder MS-Detektion.
Gehaltsangabe	In mg/l oder µg/l
Bestimmungsgrenze	0,0001mg/l (0,1 µg/l) (Purge and Trap), 0,001 mg/l (1 µg/l) (Headspace) je Einzelsubstanz
Weiterführende Literatur	[5]: EPA 524.4

F-9**Kohlenwasserstoff-Index C₁₀–C₄₀ in Feststoffproben (GC FID) (Konventionsmethode)**

Parameter	Kohlenwasserstoff-Index C ₁₀ –C ₄₀
Konservierung und Aufbewahrung	Keine besonderen Vorkehrungen; Proben in möglichst dicht verschlossenen Behältern (Glasgefäss; für grössere Probenmengen Plastikeimer) gekühlt transportieren und lagern.
Probenvorbereitung	Trocknen, Brechen, Mahlen gemäss Kapitel 4.2 und Spezialfall siehe Kapitel 6.2
Probenaufarbeitung	Extraktion der feuchten oder getrockneten Probe mit Lösungsmittelgemisch gemäss Norm. Abtrennung von Aceton durch Extraktion mit Wasser und anschliessend Reinigen des Extraktes über Florisil.
Messprinzip	Gaschromatographie mit FID-Detektion. Alle Bedingungen der SN EN 14039 insbesondere in Bezug auf die QS-Massnahmen, Injektionsbedingungen und Kalibrierung müssen zwingend eingehalten werden (Konventionsmethode).
Auswertung	Integration aller Signale zwischen C ₁₀ (n-Decan) und C ₄₀ (n-Tetracontan). Kalibrierung mit Öl-Standard-Gemisch gemäss Norm.
Gehaltsangabe	In mg/kg bezogen auf das Trockengewicht (105 °C) der Probe
Qualitätssicherung	Die Qualitätssicherungsmassnahmen der Normen (s. Literatur) in Bezug auf Aktivität des Florisils, der Wiederfindung des Ölstandards einhalten und dokumentieren.
Bestimmungsgrenze	20 mg/kg TS (aliphatische Kohlenwasserstoffe) Diese Bestimmungsgrenze (BG) liegt unter derjenigen der zitierten Methode (100 mg/kg); sie kann jedoch bei Anwendung von leichten Modifikationen bei der Aufkonzentrierung und/oder Messung unter Verwendung von reinen Lösungsmitteln erreicht werden.
Weiterführende Literatur	[30]: SN EN 14039 (Referenzmethode) [31]: ISO 16703 (Referenzmethode)
Andere Methoden	Da die erfasste Fraktion der Kohlenwasserstoffe über die Messmethode definiert ist, können keine alternativen Methoden eingesetzt werden.

W-9**Kohlenwasserstoff-Index C₁₀–C₄₀ in Wasserproben (GC-FID) (Konventionsmethode)**

Parameter	Kohlenwasserstoff-Index C ₁₀ –C ₄₀
Konservierung und Aufbewahrung	Proben möglichst luftfrei in dicht verschlossenen Behältern (Glas) gekühlt aufbewahren. Extraktion innerhalb 24 h. Bei längerer Aufbewahrungszeit Proben mit HCl oder H ₂ SO ₄ ansäuern.
Probenvorbereitung	Optisch klare Proben direkt extrahieren. Trübe Proben vorher zentrifugieren resp. mindestens 12 h stehen lassen und abdekantieren.
Probenaufarbeitung	Flüssig-flüssig Extraktion mit geeignetem unpolarem Lösungsmittel gemäss Norm mit anschliessender Reinigung des Extraktes über Florisil.
Messprinzip	Gaschromatographie mit FID-Detektion. Alle Bedingungen der SN EN ISO 9377-2, insbesondere in Bezug auf die QS Massnamen, Injektionsbedingungen und Kalibrierung müssen zwingend eingehalten werden (Konventionsmethode).
Auswertung	Integration aller Signale zwischen C ₁₀ (n-Decan) und C ₄₀ (n-Tetracontan). Eichung mit Öl-Standard-Gemisch gemäss Norm.
Gehaltsangabe	In mg/l oder µg/l
Qualitätssicherung	Die Qualitätssicherungsmassnahmen der Normen (s. Literatur) in Bezug auf Aktivität des Florisils, der Wiederfindung des Ölstandards sowie der Injektionsbedingungen einhalten und dokumentieren (Konventionsmethode).
Bestimmungsgrenze	0,1 mg/l (100 µg/l) Durch Verwendung von Large-Volume Injection oder eine entsprechende Aufkonzentrierung des Extraktes vor der Chromatographie sind Bestimmungsgrenzen bis zu 0,005 mg/l (5µg/l) erreichbar. Die Modifikation der Methode stellt jedoch zusätzliche Anforderungen an die Qualität des verwendeten Lösungsmittels und an die QS (Blindwertkontrolle).
Weiterführende Literatur	[32]: SN EN ISO 9377-2
Andere Methoden	Da die erfasste Fraktion der Kohlenwasserstoffe über die Messmethode definiert ist, können keine alternativen Methoden eingesetzt werden (Konventionsmethode).

F-10**Nitrit in Feststoffproben**

Parameter	Nitrit (NO ₂ ⁻)
Konservierung und Aufbewahrung	Probenahme in Glasgefässe; kühl Transportieren und lagern. Bestimmung innerhalb 24 h nach Probenahme oder innerhalb einer Woche bei Aufbewahrung bei -20 °C.
Probenvorbereitung	Eine Trocknung der Probe darf nicht vorgenommen werden. Grobes Material im feuchten Zustand durch Sieben abtrennen und separat mit Backenbrecher zerkleinern. Das gebrochene Material muss wieder unter die Probe gemischt werden. Bei nicht rieselfähigen Proben kann der Gehalt im Feinanteil bestimmt und durch separate Gewichtsbestimmung des Grobanteils auf den Gesamtgehalt in der Probe hochgerechnet werden.
Probenaufarbeitung	Feststoffprobe mit 1 M Kaliumchloridlösung im Verhältnis 1:3 (Boden zu Extraktionsmittel) 1 h schütteln, durch Faltenfilter filtrieren und sofort analysieren. Falls die sofortige Bestimmung nicht möglich ist, sind die Extrakte bei -20 °C einzufrieren.
Messprinzip	Photometrie (Methode W-10)
Gehaltsangabe	In mg NO ₂ ⁻ /kg bezogen auf das Trockengewicht (105 °C) der Probe
Bestimmungsgrenze	0,05 mg NO ₂ ⁻ /kg TS (bei Verwendung einer 5 cm Küvette)
Weiterführende Literatur	[4]: EDI Richtlinien: Methode Nr. 36 [18]: FAL Reckenholz [29]: SN EN ISO 10304-1 (IC) [33]: DIN EN 26777
Andere Methoden	Messprinzip: Ionenchromatographie (IC)

W-10**Nitrit in Wasserproben**

Parameter	Nitrit (NO ₂ ⁻)
Konservierung und Aufbewahrung	Glasgefässe oder Kunststoffflasche gemäss Tabelle 2 verwenden; Probentransport gekühlt. Die Bestimmung soll innerhalb 24 h nach Probenahme erfolgen; tiefgefrorene Proben (bei -20 °C) sind innerhalb einer Woche zu untersuchen.
Probenvorbereitung	Probe filtrieren (0,45 µm)
Probenaufarbeitung	Entfällt
Messprinzip	Sulfanilamid wird in saurer Lösung durch Nitrit-Ionen diazotiert. Nach Kupplung mit n-(1-Naphthyl)-äthylendiamin entsteht ein roter Azofarbstoff, der photometrisch (545 nm) bestimmt wird.
Gehaltsangabe	In mg NO ₂ ⁻ /l
Bestimmungsgrenze	0,01 mg NO ₂ ⁻ /l (bei Verwendung einer 5 cm Küvette)
Weiterführende Literatur	[4]: EDI Richtlinien: Methode Nr. 36 [17]: SN EN ISO 11732 (CFA) [29]: SN EN ISO 10304-1 (IC)
Andere Methoden	Messprinzip: Ionenchromatographie (IC)

F-11**Phenole und Nitroverbindungen in Feststoffproben**

Parameter	2,4-Dinitrophenol, Dinitrotoluole, Nitrobenzol, 4-Nitrophenol, 2-Chlorphenol, 2,4-Dichlorphenol, 2-Methylphenol, 3-Methylphenol, 4-Methylphenol, Pentachlorphenol, Phenol
Konservierung und Aufbewahrung	Keine besonderen Vorkehrungen; Proben in dicht verschlossenen Behältern (Glasgefäss; für grössere Probenmengen Plastikeimer möglich) möglichst gekühlt transportieren und lagern.
Probenvorbereitung	Grobes Material im feuchten Zustand durch Sieben abtrennen und separat mit Backenbrecher zerkleinern. Das gebrochene Material muss wieder unter die Probe gemischt werden. Nicht rieselfähige Proben können bei Raumtemperatur (22 °C) luftgetrocknet werden.
Probenaufarbeitung	Probe direkt mit geeignetem organischem Lösungsmittel (z. B. Aceton oder Methanol) extrahieren oder über einen alkalischen wässrigen Extrakt (pH > 10, 2 h) bestimmen. Bestimmung im Extrakt: Siehe Methode W-11.
Messprinzip	GC-MS aus dem organischen Extrakt oder aus dem aufbereiteten alkalischen Eluat direkt oder nach Derivatisierung und Aufkonzentrierung.
Gehaltsangabe	In mg/kg bezogen auf das Trockengewicht (105 °C) der Probe
Bestimmungsgrenze	0,01 mg/kg TS je Einzelsubstanz
Weiterführende Literatur	[6]: EPA 3540, 8041
Andere Methoden	Extraktion: Soxhlet Extraktion, ASE Messmethode: HPLC

W-11**Phenole und Nitroverbindungen in Wasserproben**

Parameter	2,4-Dinitrophenol, Dinitrotoluole, Nitrobenzol, 4-Nitrophenol, 2-Chlorphenol, 2,4-Dichlorphenol, 2-Methylphenol, 3-Methylphenol, 4-Methylphenol, Pentachlorphenol, Phenol
Konservierung und Aufbewahrung	Proben in Glasflaschen mit Glas oder mit Teflon-Dichtung bei 4°C aufbewahren. Ansäuern mit H ₃ PO ₄ pH < 2. Falls die Extraktion nicht innerhalb von 48 Stunden erfolgt, muss die Probe konserviert werden.
Probenvorbereitung	Proben auf pH < 2 ansäuern (HNO ₃ , H ₂ SO ₄ , H ₃ PO ₄). Optisch klare Proben direkt extrahieren. Trübe Proben vorher zentrifugieren, durch inertes Filtermaterial filtrieren (keine Adsorption an Filtermaterial) oder mindestens 12 h bei < 5°C absetzen lassen.
Probenaufarbeitung	Flüssig-flüssig Extraktion oder Festphasenextraktion (SPE)
Messprinzip	GC-MS aus dem organischen Extrakt (evtl. nach Aufkonzentrierung) direkt oder nach Derivatisierung.
Gehaltsangabe	In mg/l oder µg/l
Bestimmungsgrenze	0,0001 mg/l (0,1 µg/l) je Einzelsubstanz
Weiterführende Literatur	[5]: EPA 604, 625
Andere Methoden	Messmethode: HPLC

F-12**Polychlorierte Biphenyle (PCB) in Feststoffproben**

Parameter	PCB (polychlorierte Biphenyle) als einzelne Kongenere und als Summe PCB
Konservierung und Aufbewahrung	Keine besonderen Vorkehrungen; Proben in dicht verschlossenen Behältern transportieren (Glasgefäß; für grössere Probemengen Plastikeimer möglich).
Probenvorbereitung	Trocknen, Brechen, Mahlen gemäss Kapitel 4.2
Probenaufarbeitung	Erschöpfende Extraktion (ASE, Soxhlet). Gegebenenfalls Clean-up des Extraktes mit SPE, Oleum resp. konz. H ₂ SO ₄ .
Messprinzip	Bestimmung mittels GC-ECD-Detektion oder GC-MS-Analytik. Auswertung als Einzelsubstanz (Kongenere Nr. 28/52/101/138/153/180). Kongenere 28 und 31 können auf bestimmten Trennsäulen coeluiieren und nicht separat ausgewiesen werden. In diesen Fällen soll die Summe der Kongenere 28 und 31 angegeben werden.
Auswertung	Der PCB-Gesamtgehalt wird berechnet über die Summe der 6 Kongenere Nr. 28/52/101/138/153/180 multipliziert mit dem Faktor 4,3.
Gehaltsangabe	Angabe der einzelnen Kongenere und Gesamt PCB in mg/kg bezogen auf das Trockengewicht (105 °C) der Probe. Zusätzliche Angabe (fakultativ): PCB-Muster (technisches Gemisch, zum Beispiel: Aroclor 1254).
Bestimmungsgrenze	0,002 mg/kg TS Einzelsubstanzen (Kongenere) 0,05 mg/kg TS Gesamt PCB (Summe 6 Kongenere multipliziert mit 4,3). Einzelsubstanzen mit Gehalten unterhalb der Bestimmungsgrenze werden gleich null gesetzt.
Weiterführende Literatur	[6]: EPA 8082A
Andere Methoden	Verfahren, die eine gleich hohe Extraktionsausbeute wie die Soxhletextraktion erreichen, können ebenfalls eingesetzt werden.

W-12**Polychlorierte Biphenyle (PCB) in Wasserproben**

Parameter	PCB (polychlorierte Biphenyle) als einzelne Kongenere und als Summe PCB
Konservierung und Aufbewahrung	Proben in Glasflaschen mit Glas oder mit Teflon-Dichtung aufbewahren. Für Spurenbereich mindestens 1 Liter Probe verwenden. Falls die Extraktion nicht innerhalb von 48 Stunden erfolgt, muss die Probe konserviert werden
Probenvorbereitung	Optisch klare Proben direkt extrahieren. Trübe Proben vorher mindestens 12 h bei < 5°C absetzen lassen.
Probenaufarbeitung	Flüssig-flüssig Extraktion oder Festphasenextraktion. Clean-up des Extraktes mit SPE, Oleum resp. konz. H ₂ SO ₄ (nur notwendig, wenn andere organische Substanzen anwesend sind).
Messprinzip	Bestimmung mittels GC-ECD-Detektion oder GC-MS-Analytik. Auswertung als Einzelsubstanz (Kongenere Nr. 28/52/101/138/153/180). Kongenere 28 und 31 können auf bestimmten Trennsäulen coeluiieren und nicht separat ausgewiesen werden. In diesen Fällen soll die Summe der Kongenere 28 und 31 angegeben werden.
Auswertung	Der PCB-Gesamtgehalt wird berechnet über die Summe der 6 Kongenere Nr. 28/52/101/138/153/180 multipliziert mit dem Faktor 4,3.
Gehaltsangabe	Angabe der einzelnen Kongenere und Gesamt PCB in mg/l oder µg/l Zusätzliche Angabe (fakultativ): PCB-Muster (technisches Gemisch, z. B. Aroclor 1254)
Bestimmungsgrenze	0,000002 mg/l (0,002 µg/l) Einzelsubstanz (Kongenere) 0,00005 mg/l (0,05 µg/l) Gesamt PCB (Summe 6 Kongenere multipliziert mit 4,3). Einzelsubstanzen mit Gehalten unterhalb der Bestimmungsgrenze werden gleich null gesetzt.
Weiterführende Literatur	[5]: EPA (608) [6]: EPA 8082A
Andere Methoden	Probenaufarbeitung: Anreicherung an C-18-Adsorptionsmaterial mit anschliessender Desorption mit organischem Lösungsmittel.

F-13**Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) in Feststoffproben**

Parameter	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (16 PAK nach EPA): Acenaphthen, Acenaphthylen, Anthracen, Benz(a)anthracen, Benzo(b)fluoranthren, Benzo(k)fluoranthren, Benzo(g,h,i)perylen, Benzo(a)pyren, Chrysen, Dibenz(a,h)anthracen, Fluoranthren, Fluoren, Indeno(1,2,3-c,d)pyren, Naphthalin, Phenanthren, Pyren
Konservierung und Aufbewahrung	Keine besonderen Vorkehrungen; Proben in dicht verschlossenen Behältern transportieren (Glasgefäss; für grössere Probemengen Plastikeimer möglich).
Probenvorbereitung	Trocknen, Brechen, Mahlen gemäss Kapitel 4.2
Probenaufarbeitung	Erschöpfende Extraktion ASE, Soxhlet, Schüttelextrakt der feuchten oder luftgetrockneten Probe (evtl. unter Zugabe von Natriumsulfat) mit geeigneten Lösungsmitteln.
Messprinzip	GC-MS oder HPLC
Gehaltsangabe	In mg/kg bezogen auf das Trockengewicht (105 °C) der Probe Angabe der Einzelsubstanzen und Summe PAK = Summe der 16 PAK nach EPA 610
Bestimmungsgrenze	0,05 mg/kg TS (Einzelsubstanzen) 0,5 mg/kg TS (Summe 16 PAK) 20 mg/kg TS (Einzelsubstanzen in Ausbauasphalt) 200 mg/kg TS (Summe 16 PAK im Ausbauasphalt) Einzelsubstanzen mit Gehalten unterhalb der Bestimmungsgrenze werden gleich null gesetzt.
Weiterführende Literatur	[6]: EPA, 8270
Andere Methoden	Verfahren, die eine gleich hohe Extraktionsausbeute wie die Soxhletextraktion erreichen, können ebenfalls eingesetzt werden (z. B. Kaltextraktion oder Schüttelextraktion). Spezialfall Ausbauasphalt: Bei der Bestimmung des PAK-Anteils in Ausbauasphalt zwecks Verwertung nach VVEA können Verfahren eingesetzt werden, die eine höhere Bestimmungsgrenze aufweisen (Minimalanforderung: Bestimmungsgrenze 200 mg/kg für die Summe der 16 PAK). Eine Bestimmung der einzelnen PAK ist nicht unbedingt erforderlich, da keine Grenzwerte für die Einzelstoffe festgelegt sind. Es können somit auch Verfahren angewendet werden, die die Summe der PAK erfassen (zB. Dünnschichtchromatographie), wenn sichergestellt wird, dass mit diesen alternativen Verfahren dieselben Ergebnisse wie mit dem GC-MS oder HPLC-Verfahren erzielt werden.

W-13**Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) in Wasserproben**

Parameter	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (16 PAK nach EPA): Acenaphthen, Acenaphthylen, Anthracen, Benz(a)anthracen, Benzo(b)fluoranthren, Benzo(k)fluoranthren, Benzo(g,h,i)perylen, Benzo(a)pyren, Chrysen, Dibenz(a,h)anthracen, Fluoranthren, Fluoren, Indeno(1,2,3-c,d)pyren, Naphthalin, Phenanthren, Pyren
Konservierung und Aufbewahrung	Kühl transportieren und lagern; Messung innerhalb 1–2 Tagen nach Entnahme. Bei längerer Aufbewahrungszeit Probe mit HCl auf pH < 2 ansäuern. Falls die Extraktion nicht innerhalb von 48 Stunden erfolgt, muss die Probe konserviert werden.
Probenvorbereitung	Optisch klare Proben direkt extrahieren. Trübe Proben vorher mindestens 12 h bei < 5°C absetzen lassen.
Probenaufarbeitung	Flüssig-flüssig Extraktion mit geeigneten Lösungsmitteln (z. B. Cyclohexan, Dichlormethan, Hexan)
Messprinzip	GC-MS oder HPLC
Gehaltsangabe	In mg/l oder µg/l Angabe der Einzelsubstanzen und Summe PAK (Summe 16 PAK nach EPA 610)
Bestimmungsgrenze	0,00002 mg/l (0,02 µg/l) (Einzelsubstanzen) 0,0002 mg/l (0,2 µg/l) (Summe 16 PAK). Einzelsubstanzen mit Gehalten unterhalb der Bestimmungsgrenze werden gleich null gesetzt.
Weiterführende Literatur	[34], [35]: DIN EN ISO 17993 (HPLC), DIN 38407-39 (GC-MS) [5]: EPA 610
Andere Methoden	Probenaufarbeitung: Anreicherung an C-18-Adsorptionsmaterial mit anschliessender Desorption mit organischem Lösungsmittel [5]: EPA 525

F-14**Quecksilber in Feststoffproben**

Parameter	Quecksilber (Hg)
Konservierung und Aufbewahrung	Proben in dicht verschlossenen Behältern transportieren (Glasgefäss; für grössere Probemengen Plastikeimer möglich).
Probenvorbereitung	Trocknen, Brechen, Mahlen gemäss Kapitel 4.2
Probenaufarbeitung	Mikrowellendruckaufschluss mit Königswasser oder konz. HNO ₃ oder HNO ₃ /H ₂ O ₂ .
Messprinzip	Kaltdampf-AAS, AAS, ICP-MS, AFS
Gehaltsangabe	In mg Hg/kg bezogen auf das Trockengewicht (105 °C) der Probe
Bestimmungsgrenze	0,1 mg Hg/kg TS
Weiterführende Literatur	[36]: DIN EN ISO 12846
Andere Methoden	Direkte Hg-Bestimmung aus Feststoffprobe mit Amalgamierung.

W-14**Quecksilber in Wasserproben**

Parameter	Quecksilber (Hg)
Konservierung und Aufbewahrung	Probenahme in Glas- oder Kunststoffflasche gemäss Tabelle 2. Bei Bestimmung von gelöstem Quecksilber Proben vor Konservierung bei 0,45 µm filtrieren. Konservierung: Ansäuern mit HNO ₃ oder HCl auf pH < 2; kühl transportieren und lagern (4 °C). Bestimmung innerhalb 24 h nach Probenahme.
Probenvorbereitung	Keine Probenvorbereitung notwendig
Probenaufarbeitung	Bestimmung des gelösten Hg: (Filtration vor Konservierung). Bestimmung des gelösten und des schwebestoffgebundenen Quecksilbers: Mikrowellendruckaufschluss mit konz. HNO ₃ oder Königswasser.
Messprinzip	Kaltdampf-AAS, AAS, ICP-MS, AFS
Gehaltsangabe	In mg Hg/l oder µg Hg/l
Bestimmungsgrenze	0,0001 mg Hg/l (0,1 µg/l)
Weiterführende Literatur	[36]: DIN EN ISO 12846

F-20

Aktivkohle-Adsorptionsröhrchen

Parameter	Halogenierte Verbindungen und BTEX: 1,2-Dibromethan, 1,1-Dichlorethan, 1,2-Dichlorethan, 1,1-Dichlorethen, <i>cis-1,2-Dichlorethen</i> , <i>trans-1,2-Dichlorethen</i> , <i>Dichlormethan (Methylenchlorid)</i> , 1,2-Dichlorpropan, 1,1,2,2-Tetrachlorethan, <i>Tetrachlorethen (PER)</i> , <i>Tetrachlormethan (Tetrachlorkohlenstoff)</i> , <i>1,1,1-Trichlorethan</i> , <i>Trichlorethen (TRI)</i> , <i>Trichlormethan (Chloroform)</i> , Vinylchlorid, Chlorbenzol, 1,2-Dichlorbenzol, 1,3-Dichlorbenzol, 1,4-Dichlorbenzol, 1,2,4-Trichlorbenzol, Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol
Art der Probe	Aktivkohle-Adsorptionsröhrchen aus Porenluftproben
Konservierung und Aufbewahrung	Aufbewahrung bei -20°C bis zur Messung; Bestimmung innerhalb 5 Tagen nach Probenahme.
Probenaufarbeitung	Die Aktivkohle wird mit Kohlenstoffdisulfid (CS_2) versetzt, bei Raumtemperatur geschüttelt und die Lösungsmittelphase filtriert oder abdekantiert.
Messprinzip	GC-FID/ECD oder GC-MS
Gehaltsangabe	In mg/m^3 bezogen auf den Gehalt in der Porenluft oder in mg Gesamtgehalt auf der Aktivkohle
Bestimmungsgrenze	$0,1 \text{ mg}/\text{m}^3$ (bei 10 l Luft auf Aktivkohle; substanzabhängig)
Weiterführende Literatur	
Andere Methoden	Thermodesorption
<i>kursiv: 7 LCKW nach VVEA [1]</i>	

F-21

Eluat nach AltIV (Säulentest)

Parameter	Herstellung von wässrigen Eluaten
Art der Probe	Feststoff
Probenaufarbeitung	Das Probenmaterial soll möglichst so wie es anfällt eingebaut werden. Muss das Material zum Einbau in die Säule zerkleinert werden, so erfolgt diese Zerkleinerung durch vorsichtiges Zerreiben oder grobes Vorbrechen. Enthält die Probe Material mit einer Korngrösse welche über 10% des Durchmessers der Versuchsapparatur liegt, so wird dieses Material durch Sieben oder durch Handauslese entfernt, sofern es nicht durch Zerreiben entsprechend zerkleinert werden kann. Das aussortierte Material wird zerkleinert und der Probe anschliessend wieder beigefügt.
Säule	Glassäule mit Innendurchmesser von ca. 10cm. Die Säule ist so beschaffen, dass die Durchströmung mit dem Elutionsmittel (deionisiertes Wasser, sauerstofffrei, durch Belüftung mit Stickstoff) von unten nach oben erfolgen kann.
Probemenge	1–10 kg, bezogen auf das Trockengewicht der Probe; wobei die Füllhöhe mit dem Probematerial mindestens das Doppelte des Säuleninnendurchmessers beträgt.
Befüllung der Säule	Am unteren Ende der Säule wird eine Filterschicht (geglühter Sand) eingebracht. Anschliessend wird die Probe feuchtgefüllt. Das obere Ende des Probenmaterials wird wieder mit einer Filterschicht aus Sand bedeckt. Zwischen Filterschicht und Auslauf sind einige Zentimeter als Totvolumen zu belassen, damit sich Restströmungen im Eluat setzen können und nur möglichst ungetrübtes Eluat in die Auffangbehälter fliesst. Nach dem Befüllen mit der Probe wird langsam (Förderleistung ca. 2 ml/min) sauerstofffreies Wasser von unten nach oben in die Säule gepumpt. Nachdem die Elutionsflüssigkeit den oberen Rand der Säule erreicht hat, wird die Pumpe abgestellt und die Säule während 12 bis maximal 24 h stehen gelassen. Nach dieser Ruheperiode, während der sich durch die Befüllung aufgewirbeltes Material absetzen kann, wird der eigentliche Elutionsprozess gestartet.
Eluat	Es werden 3 Eluate entsprechend den Wasser/Festkörperverhältnissen (W/F) von 0,25, 3 und 6 gesammelt. Für W/F 0,25 wird die gesamte Eluatmenge von 0 bis 0,25 verwendet. Bei W/F 3 und W/F 6 wird nur der entsprechende Zeitpunkt beprobt, wobei darauf zu achten ist, dass genügend Eluat für die Messung entnommen wird. Das Eluat ist für die nachfolgenden Messungen entsprechend zu konservieren und aufzubewahren. Die Förderleistung beträgt ca. 3,5 ml/min. Die Schadstoffkonzentrationen werden in allen drei Eluaten ermittelt. Die höchste der drei Eluatkonzentrationen wird zur Beurteilung herangezogen.
Weiterführende Literatur	Detaillierte Beschreibung siehe Kapitel 6.1 .

F-22

Eluat nach VVEA

Parameter	Herstellung von CO ₂ gesättigten bzw. neutralen wässrigen Eluaten (Test 1 und Test 2)
Art der Probe	Feststoff
Probenaufarbeitung	Das Probenmaterial soll möglichst in der Form, in welcher es abgelagert werden soll, getestet werden. Wenn immer möglich soll keine Zerkleinerung des Probenmaterials vorgenommen werden. Bei einer grösseren Gesamtmenge wird ein repräsentativer Anteil von mindestens 100 g über Teilen ausgeschieden. Ist aus praktischen Gründen (Einfüllen in das Versuchsgefäss) eine Vorzerkleinerung unumgänglich, so soll diese mit einem Brecher bis maximal 0,5 cm durchgeführt werden. Für die Elution werden dann grösstmögliche Stücke eingesetzt; durch die Zerkleinerung verursachte Feinanteile werden nicht berücksichtigt. Es ist jedoch darauf zu achten, dass Feinanteile der Originalprobe miterfasst werden.
Elutionsgefäss	Wenn möglich sind Gefässe aus Glas zu verwenden. Sofern nicht Quecksilber oder organische Stoffe (DOC) im Eluat zu bestimmen sind, eignen sich aber auch Behälter aus Polyethylen oder Polypropylen. Das Verhältnis von Höhe zu Durchmesser des Elutionsgefässes soll zwischen 1 und 3 liegen (z. B. Becherglas). Für das CO ₂ -Eluat muss das Gefäss bedeckt werden können (z. B. mit Folie oder Verschluss mit Öffnung für die Einleitung von CO ₂); für das Wassereluat sind dicht verschliessbare Flaschen zu verwenden (Überkopf schütteln). Das Totvolumen (= Luftvolumen im Elutionsgefäss über dem Eluat) darf nicht mehr als 50% des Gesamtvolumens des Elutionsgefässes betragen. Um Kontaminationen auszuschliessen, ist sicherzustellen, dass die Gefässe für den Eluattest in geeigneter Weise gereinigt werden (Blindwertkontrollen).
CO ₂ -Eluat (Test 1) (Schwermetalle)	Mindestens 100 Gramm Probenmaterial wird so in das Elutionsgefäss eingebracht, und mit der 10-fachen Menge Wasser, bezogen auf das Trockengewicht der Probe, versetzt. Die Probe muss vollständig vom Elutionsmittel bedeckt sein. Proben, welche leichter sind als Wasser, werden unter die Wasseroberfläche gedrückt. Das CO ₂ wird über ein Glasrohr in das Eluat eingeblasen. Die Spitze des Glasrohrs soll so in das Eluat eintauchen, dass eine gute Durchmischung des gesamten Eluates erfolgt, das Glasrohr jedoch nicht verstopfen kann. Während der Elution werden kontinuierlich ca. 50 ml/min CO ₂ durch ein Glasrohr eingeblasen (die CO ₂ -Menge ist vom Volumen des Elutionsansatzes unabhängig; entscheidend ist, dass der CO ₂ -Strom während der Elution nicht unterbrochen wird). Während der ersten Stunde und eine Stunde vor Versuchsende wird die Probe von Hand im Gefäss mehrmals aufgeschüttelt. Nach 24 Stunden werden der pH-Wert und die elektrische Leitfähigkeit im Elutionsgefäss gemessen und notiert. Das Eluat wird dekantiert und membranfiltriert. Die analytischen Bestimmungen werden aus dem Membranfiltrat durchgeführt.
Neutrales Eluat (Test 2) (alle Parameter inkl. Chromat, ohne Schwermetalle)	Für das neutrale Eluat wird destilliertes oder entmineralisiertes Wasser mit einer elektrischen Leitfähigkeit von maximal 10 µS cm ⁻¹ eingesetzt. Mindestens 100 Gramm Probenmaterial wird in das Eluatgefäss eingewogen und mit der 10-fachen Menge Wasser, bezogen auf das Trockengewicht der Probe, versetzt. Die Elutionsgefässe werden dicht verschlossen und über 24 Stunden auf dem Überkopfschüttler mit einer Umdrehung pro Minute gestellt. Nach 24 Stunden wird der pH-Wert und die elektrische Leitfähigkeit im Elutionsgefäss gemessen und notiert. Das Eluat wird dekantiert und membranfiltriert. Für allfällige Bestimmungen von lipophilen organischen Inhaltsstoffen (in der VVEA nicht mehr vorgesehen) werden die Proben nach dem Dekantieren weitere 12 Stunden gekühlt stehen gelassen. Die analytische Bestimmung erfolgt anschliessend aus dem Überstand.
Weiterführende Literatur	Weiterführende Erklärungen siehe Kapitel 6.8 .

F-23

Bestimmung des partikulären Nichteisen (NE) Metallanteils in aufbereiteter KVA-Schlacke

Parameter	Nichteisenmetalle (NE) und Eisenmetalle (FE)
Art der Probe	Aufbereitete KVA-Schlacke
Probenahme und Probenvorbereitung	<p>Die Probenahme wird je nach Anlage verschieden durchgeführt. Liegt die aufbereitete Schlacke schon in einem Haufwerk vor, wird folgendes Vorgehen gewählt: Aus einem Haufwerk von mehreren hundert Kubikmetern wird mit einem Schaufelbagger an fünf Stellen je eine Schaufel entnommen und auf einen zweiten Haufen gegeben. Dabei soll darauf geachtet werden, dass die Baggerschaufel während der Entnahme von unten nach oben geführt wird. Damit wird sichergestellt, dass das gesamte Korngrössenspektrum beprobt wird. Beim Aufschütten eines Haufens erfolgt immer eine gewisse Fraktionierung, indem grössere und schwerere Schlackenanteile nach unten rieseln. Der zweite Haufen mit rund 10 Kubikmeter Teilprobe wird mit der Schaufel des Baggers möglichst plattgedrückt. Anschliessend erfolgt die eigentliche Probenahme für das Labor an 10 Stellen in mittlerer Tiefe mit einer Schaufel. Dies ergibt eine Teilprobenmenge von 150–200 kg. Diese Teilmenge wird durch Kegeln und Vierteln auf rund 35 kg heruntergeteilt. Die 35 kg werden nun vor Ort oder im Labor über ein 16 mm Sieb gegeben und anschliessend wie unten beschrieben aufbereitet und sortiert. Das Überkorn (in der Regel wenige Prozente) wird nicht berücksichtigt und verworfen. Bei Anlagen mit einem Austragband kann folgendes Vorgehen gewählt werden: Über den Zeitraum von mindestens einer Stunde soll ab dem Förderband ebenfalls rund 10 Kubikmeter Schlacke entnommen werden. Idealerweise wird das Band direkt in die Baggerschaufel entleert und die 4–5 Schaufeln werden zu einem Haufen aufgeschüttet. Danach ist das weitere Vorgehen analog demjenigen der Probenahme ab Haufwerk.</p>
Sortierung	Die Methode beruht auf dem Prinzip der «selektiven» Zerkleinerung. Hierbei wird ausgenutzt, dass bei mechanischer Beanspruchung die spröden mineralischen Schlackenbestandteile («selektiv») pulverisiert werden, während die Metalle allenfalls geringfügig verformt werden. Erfolgt nach der mechanischen Beanspruchung des Materials (im Brecher) eine anschliessende Absiebung, so rieselt das pulverisierte mineralische Schlackenmaterial durch die Siebmaschen, während die Metallstücke praktisch frei von Anbackungen und anderen mineralischen Komponenten auf dem Sieb liegen bleiben.
Trennung von Eisen- und Nichteisenmetallen	Eisen- (FE) und Nichteisenmetalle (NE) werden anhand der magnetischen Eigenschaften klassifiziert. Ferromagnetische Bestandteile werden als FE-Metall klassifiziert, und zwar unabhängig davon, ob sie tatsächlich Eisen enthalten. Nichteisenmetalle, die im engen Verbund mit Eisen vorliegen (z. B. elektrische Spulen mit Kupferdraht auf Eisenkernen) werden ebenfalls als «magnetisch» klassifiziert. Alle nichtmagnetischen Metalle werden als NE-Metalle klassifiziert, auch wenn diese Eisen enthalten, z. B. in Form von unmagnetischen Chrom-Nickel-Stählen.
Weiterführende Literatur	Detaillierte Beschreibung siehe Anhang 3.

F-24

Eluat für verglaste Rückstände (Strasbourg-Test, Anh. 5 Ziff. 2.2 Bst. d VVEA)

Parameter	Herstellung eines Eluates für Elementbestimmungen
Art der Probe	Verglaste Rückstände
Probenaufarbeitung	<p>15 g Probematerial fein mahlen Sieben: 100–125 µm Fraktion wird verwendet Probe in 20 ml Ethanol aufnehmen, 20 Minuten ins Ultraschallbad stellen; anschliessend trocknen 50 mg getrocknete Probe mit 100 ml Wasser versetzen; im Teflongefäss bei 90°C 3 Tage stehen lassen Abkühlen lassen und bei 0,2 µm filtrieren Eluat abdampfen und in 10 ml 1 M HNO₃ lösen</p>
Messprinzip	<p>Bestimmung von Calcium und Silizium gelöst im Eluat: ICP-OES, ICP-MS, IC (Ca) oder photometrisch (Si). Bestimmung der Gesamtgehalte der Schwermetalle und Matrixelemente (Ca und Si) mit RFA oder ICP-OES, ICP-MS nach Totalaufschluss mit Flusssäure.</p>
Weiterführende Literatur	[37]: Perret et al.

F-25a**Totaler organischer Kohlenstoff (TOC) in Feststoffproben**

Parameter	Totaler organischer Kohlenstoff (TOC)
Konservierung und Aufbewahrung	Keine besonderen Vorkehrungen; Proben in dicht verschlossenen Behältern transportieren (Glasgefäss; für grössere Probemengen Plastikeimer möglich).
Probenvorbereitung	Trocknen, Brechen, Mahlen gemäss Kapitel 4.2 . Die zur Messung eingesetzte Probe sollte eine Feinheit von < 0,5 mm aufweisen, idealerweise sogar < 0,1 mm (die meisten Messgeräte erlauben nur sehr kleine Einwaagen, typischerweise < 1 g).
Probenaufarbeitung	Keine
Messprinzip	TOC-Analyser: thermisches Verfahren mit Verbrennungstemperaturen über 1000°C im Sauerstoffstrom und CO ₂ -Detektion. Verfahrensprinzip: Der anorganische Kohlenstoff (IC) wird vorgängig durch Ansäuern der Probe entfernt. Die organischen Verbindungen werden bei mindestens 1000°C im Sauerstoffstrom zu CO ₂ oxidiert und quantifiziert. Alternativ kann der Gesamtkohlenstoff (ohne Ansäuern der Probe) bestimmt werden und davon der anorganische Kohlenstoff, welcher ebenfalls bestimmt wird, abgezogen werden.
Gehaltsangabe	In Prozent oder mg C/kg bezogen auf das Trockengewicht (105 °C) der Probe
Bestimmungsgrenze	Mindestens 0,1% bzw. 1000 mg C/kg TS
Weiterführende Literatur	[38]: DIN 15936
Andere Methoden	Siehe F25b und Erläuterungen im Kapitel 6.9

F-25b**Totaler organischer Kohlenstoff der bis 400°C freigesetzt wird (TOC400) in Feststoffproben**

Parameter	Totaler organischer Kohlenstoff (TOC400)
Konservierung und Aufbewahrung	Keine besonderen Vorkehrungen; Proben in dicht verschlossenen Behältern transportieren (Glasgefäss; für grössere Probemengen Plastikeimer möglich).
Probenvorbereitung	Trocknen, Brechen, Mahlen gemäss Kapitel 4.2 . Die zur Messung eingesetzte Probe sollte eine Feinheit von < 0,5 mm aufweisen, idealerweise sogar < 0,1 mm (die meisten Messgeräte erlauben nur sehr kleine Einwaagen, typischerweise < 1 g).
Probenaufarbeitung	Keine
Messprinzip	TOC-Analyser: thermisches Verfahren mit definierten Verbrennungstemperaturen Temperatur-Gradientenverfahren) im Sauerstoffstrom und CO ₂ -Detektion. Im Bereich 150°C–400°C wird der organisch gebundene Kohlenstoff erfasst. Im Bereich 400°C–600°C wird der restliche oxidierbare Kohlenstoff und bei höheren Temperaturen der anorganisch gebundene Kohlenstoff erfasst.
Gehaltsangabe	In Prozent oder mg C/kg bezogen auf das Trockengewicht (105 °C) der Probe
Bestimmungsgrenze	Mindestens 0,1% bzw. 1000 mg C/kg TS
Weiterführende Literatur	[39]: DIN 19539
Andere Methoden	Siehe F25a und Erläuterungen im Kapitel 6.9

W-25**Gelöster organischer Kohlenstoff (DOC) und totaler organischer Kohlenstoff (TOC) in Wasserproben**

Parameter	Gelöster organischer Kohlenstoff (DOC) und totaler organischer Kohlenstoff (TOC)
Konservierung und Aufbewahrung	Proben auf pH < 2 ansäuern, wenn eine biologische Aktivität zu erwarten ist (Sickerwasser, Abwasser, Oberflächenwasser). Probe kühl lagern und innerhalb von 7 Tagen analysieren. Bei reinen Grundwasserproben ist eine Konservierung nicht notwendig. Kühl lagern und innerhalb von 48 Stunden analysieren. Für die Probenahme können Glasflaschen oder speziell geprüfte PET-Gefässe verwendet werden.
Probenvorbereitung	Für die TOC-Bestimmung muss die Probe bei Inhomogenität vorgängig mittels geeigneter Geräte homogenisiert werden (Stabmixer etc.). Für die Bestimmung des DOC müssen die Proben durch einen Membranfilter (0,45 µm) filtriert werden. Die Membranfilter müssen vorgängig auf ihre Blindwerte überprüft und entsprechend vorgewaschen werden.
Probenaufarbeitung	Keine
Messprinzip	DOC/TOC-Analyser basierend auf folgendem Messprinzip: Oxidation von organischem Kohlenstoff durch katalytische Verbrennung bei hohen Temperaturen oder nach Zugabe eines geeigneten Oxidationsmittels mittels UV-Strahlung zu CO ₂ . Anorganischer Kohlenstoff wird durch ansäuern und austreiben entfernt. Das gebildete CO ₂ wird in einem geeigneten Detektionssystem (z. B. Infrarot) bestimmt.
Gehaltsangabe	In mg C/L
Bestimmungsgrenze	Mindestanforderung TOC 1 mg/L C, DOC 0,1 mg/L C
Weiterführende Literatur	[40] DIN EN 1484
Andere Methoden	Keine

F-26**Glühverlust und Glührückstand**

Parameter	Glühverlust und Glührückstand
Konservierung und Aufbewahrung	Keine besonderen Vorkehrungen; Proben in dicht verschlossenen Behältern transportieren (Glasgefäss; für grössere Probemengen Plastikeimer möglich).
Probenvorbereitung	Trocknen, Brechen, Mahlen gemäss Kapitel 4.2 . Die zur Messung eingesetzte Probe sollte eine Feinheit von < 0,5 mm aufweisen, idealerweise sogar < 0,1 mm.
Probenaufarbeitung	Keine
Messprinzip	Die Probe wird im Glühofen langsam auf 550°C erhitzt und während einer Stunde geglüht. Proben mit einem hohen Anteil an organischen Verbindungen müssen sehr langsam aufgewärmt werden, weil sonst Verluste durch Entflammen oder Verpuffen entstehen können. Der heisse Tiegel wird im Exsikkator abgekühlt und gewogen. Anschliessend wird der Glühvorgang wiederholt, bis Gewichtskonstanz erreicht wird. Als Glührückstand bezeichnet man den nach dem Glühen der getrockneten Feststoffprobe zurückbleibenden Massenanteil. Als Glühverlust bezeichnet man den durch das Glühen des Feststoffes entwichenen Massenanteil. Es ist zu beachten, dass im Feststoff enthaltenes Calciumhydroxid beim Glühen durch Aufnahme von Kohlenstoffdioxid Calciumcarbonat bilden kann. Ebenso kann elementares Eisen durch Sauerstoffaufnahme oxidiert werden. Das führt zu erhöhten Werten für den Glührückstand und muss bei der Beurteilung des Ergebnisses beachtet werden.
Gehaltsangabe	In Prozent oder mg/kg bezogen auf das Trockengewicht (105 °C) der Probe
Bestimmungsgrenze	Mindestens 0,1% bzw. 1000 mg/kg TS
Weiterführende Literatur	[41]: DIN EN 15935
Andere Methoden	Keine

W-27a**GC-MS Screening: Flüssig-flüssig-Extraktion (weitere wichtige Angaben in Anhang A4.1)**

Parameter	Organische Stoffe; semi-quantitative Übersichtsanalyse
Konservierung und Aufbewahrung	Probe mit H ₃ PO ₄ unmittelbar nach Entnahme auf pH-Wert < 2 stellen. Kühl transportieren und lagern. Innerhalb 2–3 Tage aufarbeiten.
Probenvorbereitung	Keine Filtration Zugabe von einem Satz von Extraktionsstandards (2,6-Dimethylanilin-D ₆ (beide Methylgruppen deuteriert) oder N,N-Dimethylanilin-D ₁₁ (komplett deuteriert), 3,5-Dimethylphenol-D ₆ oder 3,5-Dimethylphenol-D ₁₀ (komplett deuteriert), Nitrobenzol-D ₅ , Naphthalin-D ₈ , 1-Chlordodekan) in Methanol.
Probenaufarbeitung	Extraktion von 500 ml Probe mit 25 ml Dichlormethan. Im Scheidetrichter das Lösungsmittel abtrennen, die Wasserphase mit Kaliumhydroxid KOH auf pH 9 einstellen und die Extraktion mit zusätzlichen 25 ml Dichlormethan wiederholen. Phenanthren- ¹³ C ₁₄ oder Phenanthren-D ₁₀ (res. das isomere Anthracen) als Wiederfindungsstandard zugeben.
Messprinzip	GC-MS full scan m/z: 33–500, Scangeschwindigkeit 3 Scans pro Sekunde
Identifizierung der Stoffe	Vergleich mit Bibliotheksspektren; Angabe der Substanz bei > 80% Übereinstimmung mit Bibliotheksspektrum; Blindwert darf maximal 10% der nachgewiesenen Substanz enthalten. Bei < 80% Übereinstimmung: Angabe als unbekannte Substanz.
Quantifizierung der Stoffe	Die Abschätzung der Konzentration erfolgt über Flächenvergleich mit 1-Chlordodekan. Zusätzlich kann bei identifizierten Stoffen mit strukturähnlichem internem Standard gerechnet werden. Angabe der unbekanntem Verbindungen in Flächenäquivalenten der genannten Standards zusammen mit dem Retentionszeitindex und den drei empfindlichsten Massen.
Gehaltsangabe	In µg/l (semi-quantitativ unter Angabe der Messunsicherheit oder des Gehaltsbereiches)
Nachweisgrenze	0,05 µg/l ; Da es sich hierbei um ein semiquantitatives Verfahren handelt, wird keine Bestimmungsgrenze, sondern eine Nachweisgrenze vorgegeben
Weiterführende Literatur	[42]: M. Oehme (Referenzmethode); weitere wichtige Angaben siehe Anhang A4.1.
Andere Methoden	Siehe W-27b

W-27b**GC-MS Screening: SPE (weitere wichtige Angaben in Anhang A4.2)**

Parameter	Organische Stoffe; semi-quantitative Übersichtsanalyse
Konservierung und Aufbewahrung	Kühl transportieren und lagern. Innerhalb 2–3 Tage aufarbeiten.
Probenvorbereitung	Proben auf pH 7–8 einstellen. Zugabe von Moschus-Xylol-D ₁₅ als Kontrollstandard. Zugabe von internen Bezugssubstanz (Coffein- ¹³ C ₃ (0,5 µg/l), 1,4-Dibrombenzol-D ₄ (0,5 µg/l)). Filtration über 0,8 µm Glasfaserfilter bei stark trüben Proben. Der Filter muss separat extrahiert werden; die vereinigten Extrakte (Filter und Filtrat) werden anschliessend wieder zusammengeführt. Festphasenextraktion mit SPE (Polymaterial); Elution mit Ethylacetat; Endvolumen 50–300 µl. Zugabe von Naphthalin-D ₈ (0,1 µg/l) als Kontrollstandard.
Messprinzip	GC-MS full scan m/z: 33–500; Scangeschwindigkeit 3 Scans pro Sekunde
Identifizierung der Stoffe	Vergleich mit Bibliotheksspektren; Angabe der Substanz bei > 80% Übereinstimmung mit Bibliotheksspektrum; Blindwert darf maximal 10% der nachgewiesenen Substanz enthalten. Bei < 80% Übereinstimmung: Angabe als unbekannte Substanz.
Quantifizierung der Stoffe	Beurteilung des TIC der unbekanntes Verbindung gegenüber der dreifachen Intensität des m/z=197 von Coffein- ¹³ C ₃ oder gegenüber dem Doppelten der Summe der Intensitäten der Massenspuren 238, 240 und 242 von 1,4-Dibrombenzol-D ₄ ab 0,2 µg/l. Angabe der unbekanntes Verbindungen in Flächenäquivalenten der genannten Standards zusammen mit dem Retentionszeitindex und den drei empfindlichsten Massen.
Gehaltsangabe	In µg/l (unter Angabe der Messunsicherheit oder des Gehaltsbereiches)
Nachweisgrenze	0,05 µg/l ; Da es sich hierbei um ein semiquantitatives Verfahren handelt, wird keine Bestimmungsgrenze, sondern eine Nachweisgrenze vorgegeben
Weiterführende Literatur	Verfahren beschrieben von S. Ruppe Amt für Umwelt und Energie, Basel-Stadt; weitere wichtige Angaben siehe Anhang A4.2.
Andere Methoden	Siehe W-27a

F-28**Per- und polyfluorierte Alkylverbindungen (PFAS) in Feststoffproben**

Parameter	Perfluorbutansäure (PFBA), Perfluorbutansulfonsäure (PFBS), Perfluorpentansäure (PFPeA), Perfluorhexansäure (PFHxA), Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS), Perfluorheptansäure (PFHpA), Perfluoroktansäure (PFOA), Perfluoroktansulfonsäure (PFOS), Perfluornonansäure (PFNA)
Konservierung und Aufbewahrung	Keine besonderen Vorkehrungen; Proben in dicht verschlossenen Behältern (Kunststoffeimer) transportieren; keine Glasgefässe.
Probenvorbereitung	Trocknen, Brechen, Mahlen gemäss Kapitel 4.2
Probenaufarbeitung	Extraktion mit Methanol/Wasser; Zugabe isotoopenmarkierter PFAS als interne Standards zum Extrakt
Messprinzip	LC-MS/MS; Gehaltsberechnung über die Gesamtfläche an linearen und verzweigten Isomeren; bei PFOS erfolgt die Quantifizierung über das Fragment m/z 80
Gehaltsangabe	In mg/kg oder µg/kg bezogen auf das Trockengewicht (105 °C) der Probe
Bestimmungsgrenze	0,0001 mg/kg je Einzelsubstanz
Weiterführende Literatur	[43] DIN 38414-14 [44] DIN 38407-42 (Messprinzip); weitere Angaben siehe Kapitel 6.10
Andere Methoden	Keine

W-28**Per- und polyfluorierte Alkylverbindungen (PFAS) in Wasserproben**

Parameter	Perfluorbutansäure (PFBA), Perfluorbutansulfonsäure (PFBS), Perfluorpentansäure (PFPeA), Perfluorhexansäure (PFHxA), Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS), Perfluorheptansäure (PFHpA), Perfluoroktansäure (PFOA), Perfluoroktansulfonsäure (PFOS), Perfluomonansäure (PFNA)
Konservierung und Aufbewahrung	Kunststoffbehälter (HDPE). Da die Kunststoffbehälter PFAS enthalten können, muss die Eignung der verwendeten Gefässe vorgängig mit Blindwertuntersuchungen abgeklärt werden. PFAS können an Glas absorbieren; daher ist auf die Verwendung von Glasgefässen zu verzichten
Probenvorbereitung	Optisch klare Proben direkt extrahieren. Trübe Proben: Zentrifugation und/oder nach Stehenlassen während mindestens 12 h bei < 5°C Probe abdekantieren und Überstand analysieren.
Probenaufarbeitung	Zugabe isotonenmarkierter PFAS als interne Standards; gegebenenfalls Aufkonzentrierung mittels SPE (solid phase extraction)
Messprinzip	LC-MS/MS; Gehaltsberechnung über die Gesamtfläche an linearen und verzweigten Isomeren; bei PFOS erfolgt die Quantifizierung über das Fragment m/z 80
Gehaltsangabe	In µg/l
Bestimmungsgrenze	0,001 µg/l je Einzelsubstanz
Weiterführende Literatur	[44] DIN 38407-42 (Messprinzip); weitere Angaben siehe Kapitel 6.10
Andere Methoden	Keine

F-29**Phosphor gesamt in Feststoffproben**

Parameter	Phosphor (P) gesamt im Feststoff
Konservierung und Aufbewahrung	keine besonderen Vorkehrungen; Proben in dicht verschlossenen Behältern transportieren (Glasgefäss; für grössere Probemengen Plastikeimer möglich).
Probenvorbereitung	Grobes Material im feuchten Zustand durch Sieben abtrennen und separat mit Backenbrecher zerkleinern. Das gebrochene Material muss wieder unter die Probe gemischt werden. Nicht rieselfähige Proben können bei 40°C getrocknet werden.
Probenaufarbeitung	Extraktion mit einer starken Säure (in der Regel Königswasser, HNO ₃ mit H ₂ O ₂ oder andere oxidativen Säureaufschlüsse) im Druckaufschlussverfahren (z. B. Mikrowelle) oder im offenen Aufschluss
Messprinzip	ICP-OES oder ICP-MS
Gehaltsangabe	In mg/kg bezogen auf das Trockengewicht (105 °C) der Probe
Bestimmungsgrenze	10 mg/kg
Weiterführende Literatur	[45] DIN EN 16174: 2012-11
Andere Methoden	Andere Aufschluss- und Messverfahren können eingesetzt werden, wenn damit dieselben Ergebnisse wie mit dem Referenzverfahren (Königswasseraufschluss nach DIN EN 16174) erzielt werden.

W-29**Phosphor gesamt in Wasserproben**

Parameter	Phosphor (P) gesamt im Wasser / Abwasser
Konservierung und Aufbewahrung	Keine besonderen Vorkehrungen; Proben in dicht verschlossenen Behältern (Glas oder Kunststoffbehälter).
Probenvorbereitung	Bei Abwasserproben ist der Gesamtgehalt zu bestimmen. Trübe Proben müssen vor der Bestimmung homogenisiert werden. Schwebstoffe müssen ebenfalls miterfasst werden.
Probenaufarbeitung	Aufschluss mit einer starken Säure (in der Regel Königswasser, HNO ₃ mit H ₂ O ₂ oder andere oxidativen Säureaufschlüsse) im Druckaufschlussverfahren (z. B. Mikrowelle) oder im offenen Aufschluss
Messprinzip	P gesamt mittels ICP-OES oder ICP-MS, Phosphat mit Photometrie nach Reaktion von Orthophosphat mit Antimon- und Molybdat-Ionen zu einem Phosphormolybdatkomplex, der mit Ascorbinsäure zu Phosphor-Molybdänblau reduziert wird. Die Extinktion des Farbstoffes wird bei einer Wellenlänge von 880 nm gemessen
Gehaltsangabe	In mg P/l
Bestimmungsgrenze	0,01 mg P/l
Weiterführende Literatur	[46] DIN EN ISO 6878 (photometrisches Verfahren)
Andere Methoden	Andere Aufschluss- und Messverfahren können eingesetzt werden, wenn damit dieselben Ergebnisse wie mit dem Referenzverfahren (DIN EN ISO 6878) erzielt werden.

F-30**Lösliche Salze**

Parameter	Summenparameter: lösliche Salze, gesamte gelöste Stoffe
Konservierung und Aufbewahrung	Keine besonderen Vorkehrungen; Proben in dicht verschlossenen Behältern transportieren (Glasgefäss; für grössere Probemengen Plastikeimer möglich).
Probenvorbereitung	Wässriges Eluat nach Verfahren F-22: VVEA-Eluat neutral (Test 2)
Messprinzip	Gravimetrie des Trockenrückstandes nach Abdampfen des filtrierten (0,45 µm) Eluatwassers
Gehaltsangabe	In mg/kg bezogen auf das Trockengewicht (105 °C) der Probe. Der im wässrigen Eluat gemessene Wert wird auf die Feststoffprobe bezogen hochgerechnet.
Bestimmungsgrenze	100 mg/kg TS
Weiterführende Literatur	
Andere Methoden	Keine

F-31**Dioxine und Furane in Filterstaub, Asche und Schlacke**

Parameter	2,3,7,8-chlorsubstituierte Dibenzo-p-dioxine (PCDD) und Dibenzofurane (PCDF)
Konservierung und Aufbewahrung	Keine besonderen Vorkehrungen; Proben in dicht verschlossenen Behältern transportieren (Glasgefäss; für grössere Probemengen Plastikeimer möglich).
Probenvorbereitung	Trocknen, Brechen, Mahlen gemäss Kapitel 4.2 .
Probenaufarbeitung	Aufschluss der Probenmatrix; Soxhlet-Extraktion mit Toluol nach Zugabe von ¹³ C ₁₂ -markierten internen Standards. Mehrstufige Reinigung des Extraktes durch Chromatographie über unterschiedlich behandeltes Kieselgel und Aluminiumoxid. Volumenreduktion des Extraktes am Rotationsverdampfer und Abblasen des Lösungsmittels im Stickstoffstrom.
Messprinzip	HR-GC-MS; hochauflösende Gaschromatographie/hochauflösende Massenspektrometrie; Messung aller 2,3,7,8-chlorsubstituierten Kongenere
Gehaltsangabe	In ng/kg bezogen auf das Trockengewicht (105 °C) der Probe: Die Summe der 2,3,7,8-TCDD-Toxizitäts-Äquivalente ist zu ermitteln unter Anwendung der Toxizitätsäquivalenz-Faktoren der WHO-TEF 2005 (siehe Kapitel 6.4).
Bestimmungsgrenze	Abhängig vom Kongener: 3–10 ng/kg TS 1 ng TEQ/kg TS (nach WHO-TEF 2005 toxizitätsäquivalenz-gewichtete Summe der Kongenere; Kongenere mit Gehalten unterhalb der Bestimmungsgrenze werden gleich null gesetzt; «lower bound»)
Weiterführende Literatur	[47] VDI 3499 Blatt 1 (Verein Deutscher Ingenieure, Richtlinie 3499 Blatt 1)
Andere Methoden	Andere Extraktions-, Reinigungs- und Messverfahren können eingesetzt werden, wenn damit dieselben Ergebnisse wie mit dem Referenzverfahren (VDI 3499 Blatt 1) erzielt werden. Das heisst insbesondere, dass das Labor an entsprechenden Ringversuchen oder Laborvergleichen teilnimmt und die Ergebnisse dieser Vergleiche im Rahmen der bei der Validierung von Messverfahren von organischen Stoffen im Spurenbereich erzielten Messunsicherheit liegt.

F-32**Dioxine und Furane sowie Dioxin-vergleichbare polychlorierte Biphenyle (dl-PCB) in Boden und Aushubmaterial**

Parameter	2,3,7,8-chlorsubstituierte Dibenzo-p-dioxine (PCDD) und Dibenzofurane (PCDF) sowie dioxinähnlichen polychlorierten Biphenylen (dl-PCB)
Konservierung und Aufbewahrung	Keine besonderen Vorkehrungen; Proben in dicht verschlossenen Behältern transportieren (Glasgefäss; für grössere Probemengen Plastikeimer möglich).
Probenvorbereitung	Trocknen, Brechen, Mahlen gemäss Kapitel 4.2 .
Probenaufarbeitung	Soxhlet-Extraktion mit Toluol nach Zugabe von ¹³ C ₁₂ -markierten internen Standards. Mehrstufige Reinigung des Extraktes durch Chromatographie über unterschiedlich behandeltes Kieselgel und Aluminiumoxid. Volumenreduktion des Extraktes am Rotationsverdampfer und Abblasen des Lösungsmittels im Stickstoffstrom.
Messprinzip	HR-GC-MS; hochauflösende Gaschromatographie/hochauflösende Massenspektrometrie; Messung aller 2,3,7,8-chlorsubstituierten Kongenere
Gehaltsangabe	In ng/kg bezogen auf das Trockengewicht (105 °C) der Probe: Die Summe der 2,3,7,8-TCDD-Toxizitäts-Äquivalente ist zu ermitteln unter Anwendung der Umrechnungsfaktoren der WHO-TEF 2005 (siehe Kapitel 6.4).
Bestimmungsgrenze	Abhängig vom Kongener: 1–10 ng/kg TS 1 ng/kg TS für die Summe der Toxizitäts-Äquivalente nach WHO (Kongenere mit Gehalten unterhalb der Bestimmungsgrenze werden gleich null gesetzt; «lower bound»)
Literatur	[48] DIN EN 16190 (2019)
Andere Methoden	Andere Extraktions-, Reinigungs- und Messverfahren können eingesetzt werden, wenn damit dieselbe Leistung wie mit dem Referenzverfahren (DIN EN 16190) erzielt werden. Das heisst insbesondere, dass das Labor an entsprechenden Ringversuchen oder Laborvergleichen teilnimmt und die Ergebnisse dieser Vergleiche im Rahmen der bei der Validierung von Messverfahren von organischen Stoffen im Spurenbereich erzielten Messunsicherheit liegt.

6 Hinweise zu einzelnen Stoffen und Verfahren

In diesem Kapitel werden weiterführende Erklärungen zu einzelnen Schadstoffklassen und Verfahren aufgezeigt.

6.1 Aliphatische Kohlenwasserstoffe C₅–C₁₀ (F-3, W-3)

Mit dem Parameter aliphatische Kohlenwasserstoffe C₅–C₁₀ können die relativ wasserlöslichen aliphatischen Kohlenwasserstoffe von Benzinen und benzinähnlichen Lösungsmittelgemischen erfasst werden.

Zur Bestimmung von C₅–C₁₀ wird eine gaschromatographische Methode vorgeschlagen. Dabei werden die n-Alkane von n-Pentan (C₅H₁₂) bis n-Decan (C₁₀H₂₂) quantitativ bestimmt. Kohlenwasserstoffgemische wie Benzine enthalten neben den n-Alkanen eine Vielzahl anderer aliphatischer Kohlenwasserstoffe, die sich nur mit einem grossen Arbeitsaufwand einzeln bestimmen lassen. Sie machen jedoch den überwiegenden Teil in einem Benzin aus. Um auch diese Verbindungen zu erfassen, wird zusätzlich eine gaschromatographische Summenmethode eingesetzt. Dazu werden alle Peaks (Signale) im GC-FID-Chromatogramm addiert (Retentionszeit von n-Pentan bis n-Decan). Die Auswertung erfolgt mit n-Hexan als Referenzverbindung (Responsefaktor von n-Hexan im GC-FID-Chromatogramm).

Mit dieser Auswertung werden jedoch neben den aliphatischen Kohlenwasserstoffen auch die monocyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe Benzol, Toluol, Ethylbenzol und die Xylole (BTEX) erfasst. Für die Angabe des Gehalts an aliphatischen Kohlenwasserstoffen C₅–C₁₀ muss der BTEX-Gehalt deshalb wieder vom Gesamtwert aus der Integration des Chromatogramms abgezogen werden.

Alternativ kann auch über Massenspektrometrie ausgewertet werden. Dabei werden typische Massen für Alkylfragmente verwendet (z. B. Masse 55–57) und über Responsefaktoren definierter Alkane ausgewertet.

6.2 Kohlenwasserstoff-Index C₁₀–C₄₀ (F-9, W-9)

Bei der Bestimmung des Kohlenwasserstoff-Gehalts von Feststoff- oder Wasserproben nach der inzwischen zurückgezogenen Norm DIN 38409-18 [49] oder nach der Methode Nr. 48 der EDI Richtlinien [4] (IR-Methoden) wurde entweder Tetrachlorkohlenstoff oder 1,1,2-Trichlortrifluorethan eingesetzt. Diese beiden ozonschichtabbauenden Verbindungen sollen auch zu Analysezwecken nicht mehr verwendet werden.

Das alternative Verfahren zur IR-Kohlenwasserstoff-Analytik ist die Bestimmung über Gaschromatographie. Bei diesem Verfahren wird die Probe mit einem halogenfreien Lösungsmittel extrahiert und anschliessend gaschromatographisch aufgetrennt und quantitativ ausgewertet. Dabei werden Stoffe erfasst, die im Siedebereich von n-Decan (C₁₀H₂₂, Siedepunkt 175 °C) und Tetracontan (C₄₀H₈₂, Siedepunkt 525 °C) liegen. Dazu gehören Substanzen wie: n-Alkane, Isoalkane, Alkylbenzole, Alkyl-naphthaline und polycyclische aromatische Verbindungen, vorausgesetzt, sie werden während der Reinigung nicht an die Florisilsäule

absorbiert. Flüchtige Kohlenwasserstoffe (z. B. Benzine) können nach dieser Norm nicht quantitativ erfasst werden [34], [35].

Sowohl für Wasser- wie auch für Boden- resp. Abfallproben existieren heute gültige internationale Normverfahren die mit dieser Auflage der Methodensammlung übernommen werden. Bei der GC-Methode spricht man von Kohlenwasserstoff-Index C_{10} – C_{40} .

Aus vielen Vergleichsmessungen ist bekannt, dass Bestimmungen, durchgeführt mit der IR- und GC-Methode, zwar vergleichbare, aber oft nicht identische Resultate ergeben. Grössere Abweichungen können bei speziellen Proben, z. B. Proben mit sehr hochsiedender Ölfraction ($>C_{40}$ wird mit der GC-Methode nicht erfasst) oder solchen mit sehr hohem PAK-Anteil (wird mit Florisil nicht vollständig zurückgehalten) auftreten. Wie erwähnt, werden mit der GC-Methode auch niedersiedende Kohlenwasserstoffgemische (Benzin, Lösungsmittelreiniger, niedere Petrolfraktionen) nicht erfasst. Dies ermöglicht auch eine klarere Abgrenzung zu der Methodik zur Bestimmung der flüchtigen Kohlenwasserstoffen C_5 – C_{10} (siehe W-3 resp. F-3). Es ist daher wichtig, dass die verwendete Methode jeweils zusammen mit den Messwerten dokumentiert wird. Ebenso sind die Vorgaben der neuen GC-Methode, insbesondere in Bezug auf die Aktivität des Florisils und die Wiederfindung des Standardgemisches strikt einzuhalten, damit die Werte der einzelnen Labors vergleichbar sind.

Probenvorbereitung bei stark kontaminierten Proben:

Versuche haben gezeigt, dass durch den Trocknungsprozess bei 40°C beim Kohlenwasserstoffindex C_{10} – C_{40} Minderbefunde von bis zu 20% auftreten können. Eine quantitative Aussage über diese Minderbefunde ist jedoch schwierig, da diese von verschiedenen Faktoren abhängt (Beschaffenheit der Probe [Wassergehalt, organische Probenmatrix etc.] und Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe [frisches Diesel-/Heizöl mit hohem Anteil an kurzkettigen KW, Schmieröl, technisches Öl etc.]).

Die mechanische Zerkleinerung/Homogenisierung bei nicht rieselfähigen Proben kann meist nur im getrockneten Zustand erfolgen. Feldfrische, ungetrocknete Proben müssen bei der Aufbereitung mit sehr viel Natriumsulfat (zur Trocknung) versetzt werden. (Die DIN ISO 11464 verwendet 250 g Boden und 200 g Natriumsulfat und 50 g Magnesiumsulfat). Somit wird nur eine viel kleinere Probenmenge homogenisiert und die Repräsentativität der Laborprobe ist nicht gewährleistet. Dadurch ist die die Streuung bei der Mehrfachbestimmung viel grösser als beim Trocknen und Homogenisieren einer grösseren Probemenge (siehe dazu auch minimale Probemenge; Kapitel 4.2). Die Streuung wegen der geringen Probemenge liegt dabei häufig bei $> 20\%$ und kann somit einen grösseren Einfluss auf das Ergebnis haben als der allfällige Verlust durch die Trocknung.

Für die Probenvorbereitung/Homogenisierung zur Bestimmung des Kohlenwasserstoff-Index wird folgendes Vorgehen empfohlen:

Proben mit starkem Geruch nach flüchtigen KW (Benzin, frischer Diesel oder unbekannt) werden in der Regel ohne Trocknung homogenisiert, da hier der trockenungsbedingte Verlust sehr gross wäre. Grössere Steine können manuell aus der Probe entfernt, im Brecher/Mühle zerkleinert und wieder mit der Originalprobe vermischt werden. Dies auch, damit die Brecher und Mühlen nicht durch stark kontaminierte Proben zu sehr verunreinigt werden.

Alle übrigen Proben werden getrocknet (bei maximal 40°C). Die so getrocknete Probe wird auf die notwendige Feinheit gemahlen und für die weitere Analyse verwendet.

6.3 PAK (F-13, W-13)

Unter dem Begriff «Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe» (PAK) werden aromatische Verbindungen mit kondensierten Ringsystemen verstanden. Im weiteren Sinne rechnet man den PAK auch deren substituierte Derivate zu. Ökotoxikologisch untersucht und relevant sind jedoch nur einige wenige Vertreter der unsubstituierten PAK. Bei der Bestimmung der PAK werden nur die 16 PAK nach EPA (priority pollutants list) erfasst.

Bei der PAK-Bestimmung ist darauf zu achten, dass ein Extraktionsverfahren gewählt wird, welches die Substanzen vollständig aus der Probematrix herauslöst.

6.4 PCB und Dioxine (F-12, W-12, F-31, F-32)

6.4.1 PCB Umrechnungsfaktoren

Der Begriff «Polychlorierte Biphenyle» (PCB) beschreibt eine Gruppe von aromatischen chlorierten Verbindungen mit insgesamt 209 Kongeneren. Hierbei handelt es sich um Biphenyle mit 1–10 Chloratomen. Chlorierte Biphenyle sind immer als Mischung von verschiedenen Kongeneren eingesetzt worden; einzelne Kongenere werden daher in Proben aus belasteten Standorten nie beobachtet.

Die Bestimmung aller 209 Kongenere ist aber analytisch sehr aufwändig. Ein übliches Verfahren ist daher die Bestimmung einzelner relevanter Kongenere und daraus die Hochrechnung auf den Gesamtgehalt. In der Altlasten- und VVEA- Analytik wird für die Berechnung des PCB-Gesamtgehaltes die Summe der Kongenere Nr. 28, 52, 101, 138, 153 und 180 mit dem Faktor 4,3 multipliziert. Diese sechs Kongenere machen in technischen PCB-Produkten einen Anteil von ca. 15–30% aus; der Faktor von 4,3 kommt somit dem «wahren» PCB-Gesamtgehalt in der Regel sehr nahe.

Andere Verfahren berücksichtigen bei der PCB-Bestimmung nur einzelne Kongenere oder die Summe von 7 Kongeneren (7 Indikator PCB oder i-PCB: Nr. 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180; gemäss VBBo) und nicht den Gesamtgehalt an PCB. Es gilt daher zu beachten, dass eine PCB-Auswertung nach VBBo einen rund 4-fach tieferen Wert ergibt als bei der Auswertung nach VVEA und Altlasten-Verordnung.

6.4.2 Coplanare PCB, Dioxine und Furane

Nebst den oben erwähnten 6 respektive 7 Kongeneren, die als Leitsubstanzen relativ einfach bestimmt werden können, enthalten technische PCB-Gemische auch zusätzliche, weitaus toxischere Kongenere. Diese «Dioxin-ähnlichen» Kongenere (dl-PCB für dioxin like-PCB), auch als coplanare PCB bezeichnet, sind in ihrer Toxizität vergleichbar mit den chlorierten Dibenzodioxinen (PCDD) und Dibenzofuranen (PCDF) (vgl. Tabelle 8).

Die coplanaren PCB werden bei der Untersuchung nach VVEA, VBBo und AltIV in der Regel nicht berücksichtigt, da diese Bestimmung sehr aufwändig und teuer ist. Sie können jedoch im Zusammenhang mit Belastungen von Lebensmitteln (z. B. Trinkwasser oder Fische) relevant werden.

Tabelle 8*Toxizitätsäquivalenzfaktoren nach WHO.*

Stoffklasse	Kurzbezeichnung	Name	WHO-TEF 2005
Chlorierte Dibenzo-p-Dioxine	2378-TCDD	2,3,7,8-TetraCDD	1
	12378-PeCDD	1,2,3,7,8-PentaCDD	1
	123478-HxCDD	1,2,3,4,7,8-HexaCDD	0,1
	123678-HxCDD	1,2,3,6,7,8-HexaCDD	0,1
	123789-HxCDD	1,2,3,7,8,9-HexaCDD	0,1
	1234678-HpCDD	1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD	0,01
	OCDD	OctaCDD	0,0003
Chlorierte Dibenzofurane	2378-TCDF	2,3,7,8-TetraCDF	0,1
	12378-PeCDF	1,2,3,7,8-PentaCDF	0,03
	23478-PeCDF	2,3,4,7,8-PentaCDF	0,3
	123478-HxCDF	1,2,3,4,7,8-HexaCCF	0,1
	123678-HxCDF	1,2,3,6,7,8-HexaCCF	0,1
	123789-HxCDF	1,2,3,7,8,9-HexaCCF	0,1
	234678-HxCDF	2,3,4,6,7,8-HexaCCF	0,1
	1234678-HpCDF	1,2,3,4,6,7,8-HeptaCCF	0,01
	1234789-HpCDF	1,2,3,4,7,8,9-HeptaCCF	0,01
	OCDF	OctaCDF	0,0003
Non-ortho chloresubstituierte dl-PCB	PCB 77	3,3',4,4'-TetraCB	0,0001
	PCB 81	3,4,4',5-TetraCB	0,0003
	PCB 126	3,3',4,4',5-PentaCB	0,1
	PCB 169	3,3',4,4',5,5'-HexaCB	0,03
Mono-ortho chloresubstituierte dl-PCB	PCB 105	2,3,3',4,4'-PentaCB	0,00003
	PCB 114	2,3,4,4',5-PentaCB	0,00003
	PCB 118	2,3',4,4',5-PentaCB	0,00003
	PCB 123	2',3,4,4',5-PentaCB	0,00003
	PCB 156	2,3,3',4,4',5-HexaCB	0,00003
	PCB 157	2,3,3',4,4',5'-HexaCB	0,00003
	PCB 167	2,3',4,4',5,5'-HexaCB	0,00003
	PCB 189	2,3,3',4,4',5,5'-HeptaCB	0,00003

Aus: M. van den Berg et al. [50]

Die coplanaren PCB machen in technischen Gemischen und Umweltproben nur einen kleinen Teil des Gesamt-PCB aus. Die Bestimmung ist daher sehr aufwändig. Technische Gemische ähneln sich jedoch häufig in ihrer Zusammensetzung, so dass auf Grund des PCB-Musters in einer ersten Annäherung auf den Gehalt an coplanaren PCB geschlossen werden kann (vgl. Tabelle 9).

Tabelle 9
Umrechnungsfaktor zur Berechnung der dl-PCB aus Gesamt-PCB

Umrechnung von	Umrechnung in dl-PCB (WHO-TEQ) ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	Divisor (PCB \rightarrow dl-PCB)	Literatur / Bemerkungen
Summe 6 i-PCB (mg/kg)	0,114	8 800	Schmid Peter et al. 2010; [51] PCB in Fischen (ber. mit WHO-TEQ Faktoren 1998)
Summe 7 i-PCB (mg/kg)	0,0985	10 100	Schmid Peter et al. 2010; [51] PCB in Fischen (ber. mit WHO-TEQ Faktoren 1998)
Gesamt-PCB (Summe 6 i \times 4.3) (mg/kg)	0,026	38 500	Schmid Peter et al. 2010; [51] PCB in Fischen (ber. mit WHO-TEQ Faktoren 1998)
Gesamt-PCB (Summe 6 i \times 4.3) (mg/kg)	0,008–0,046	20 000–125 000	M. Zenegg, EMPA Dübendorf; PCB in Kompostproben
Gesamt-PCB (Summe 6 i \times 4.3) (mg/kg)	0,031	32 000	Arcadis Schweiz AG (damals BMG Engineering AG); PCB in belastetem Aushubmaterial

M. Zenegg, EMPA Dübendorf; Daten zur Verfügung gestellt, nicht publiziert, 14 Proben. Arcadis Schweiz AG (damals BMG Engineering AG); belastetes Aushubmaterial; interne Daten, nicht publiziert.

Die in der Literatur von P. Schmid et al. [51] et al. publizierten Umrechnungsfaktoren in Fischen sind nur sehr bedingt mit PCB von Abfällen aus belasteten Standorten zu vergleichen, da hier durch Bioakkumulation die ursprüngliche Zusammensetzung der PCB verändert wurde. Es zeigt sich aber, dass der Umrechnungsfaktor auch in biologischen Systemen in der Grössenordnung mit Proben aus belasteten Standorten übereinstimmt.

Zusammengefasst kann in einer ersten Näherung mit einem **maximalen Umrechnungsfaktor** von 0,05 μg TEQ pro mg Gesamt-PCB (Summe 6 i-PCB \times 4.3) gerechnet werden (**Faktor 20 000**).

6.5 Aniline im Feststoff (F-2)

Ein in 2012 mit 5 Laboratorien durchgeführter Laborvergleich zeigte, dass die Ergebnisse bei der Bestimmung von Anilinen in Feststoffen teilweise sehr grosse Streuungen aufwiesen [Bericht nicht veröffentlicht]. Diese Abweichungen sind im Wesentlichen auf unterschiedliche Durchführungen der Probenaufarbeitung zurückzuführen. Es ist daher sehr wichtig, dass die in F-2 beschriebene Probenaufarbeitung in Sinne einer Konventionmethode strikte eingehalten wird. Dies betrifft insbesondere die Auswahl der internen Standards, die Säurezugabe und die Verwendung eines Überkopfschüttlers.

6.6 Schwermetallbestimmung in Feststoffproben – Gesamtgehalt mit RFA oder spezifische Extraktion (F-6a, F-6b)

Bei den am häufigsten eingesetzten atomspektrometrischen Verfahren zur Bestimmung von Schwermetallgehalten in Feststoffen (Atomabsorption AAS, Atomfluoreszenz AFS, optische Emission ICP-OES, anorg. Massenspektrometrie ICP-MS) werden Probenextrakte in flüssiger Form benötigt. Dies bedeutet, dass bei Feststoffen die Schwermetalle zuerst extrahiert werden müssen. In der Regel geschieht das mit konzentrierter Säure (Extraktion resp. Probenaufschluss). Die Intensität dieser Extraktion und die Wahl des Extraktionsmittels bestimmen dabei, welcher Anteil der Metalle freigesetzt werden kann. Die anschliessende atomspektroskopische Untersuchung erfasst jeweils den gesamten Anteil im Extraktionsmittel.

Beispielsweise bei der VBBo ist die genaue Art des Aufschlusses resp. der Probenextraktion detailliert festgelegt (Extraktion mit kochender Salpetersäure über zwei Stunden). Solche detaillierten Verfahren führen zwar nicht in jedem Falle zu den «wahren» Gehalten, liefern dafür aber vergleichbare Resultate. Vereinzelt Elemente können zum Beispiel mit «nur Salpetersäure» gar nicht bestimmt werden, da nur ein geringer Anteil (unter 10%) des effektiven Gehalts extrahiert wird. Ein prominenter Vertreter ist Antimon, welches speziell im Zusammenhang mit belastetem Bodenmaterial aus Schiessplätzen relevant ist. Andere Elemente, die ein sehr unterschiedliches Verhalten bei verschiedenen Extraktions- resp. Aufschlussverfahren zeigen, sind Zinn und Chrom.

Für die vollständige Bestimmung des Gesamtgehalts existieren im Prinzip zwei Methoden mit dem Anspruch, in jedem Falle den «gesamten Anteil» der Schwermetalle zu erfassen.

- Zum einen sind dies Aufschlussverfahren, bei denen die gesamte Probe, insbesondere das Silikatgestein, vollständig aufgelöst werden. Als Beispiele für solche Aufschlüsse sind alkalische Schmelzen oder Säureaufschlüsse mit Flusssäure zu erwähnen. Solche Aufschlussverfahren legen in der Regel alle Elemente frei, also auch den geogenen Anteil. Man spricht in diesem Zusammenhang oft auch von «(wahren) Totalgehalten» (engl.: real total content).
- Die zweite Möglichkeit ist die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA, auch XRF für X-ray fluorescence spectroscopy). Dabei wird die Probe in fester Form direkt mit Röntgenstrahlen vermessen. Auch bei dieser Möglichkeit wird der geogene Anteil miterfasst.

Die AltIV und die VVEA enthalten keine detaillierten Vorgaben über die anzuwendenden Aufschlussverfahren. Empfohlen wird hier der Mikrowellen-Druckaufschluss mit Salpetersäure oder Königswasser (Mischung Salpetersäure/Salzsäure; entspricht einem Säureextrakt). Die damit ermittelten Schwermetallanteile werden üblicherweise als «Gesamtgehalte» bezeichnet. Der geogene Anteil wird mit dieser Extraktion meist nur unvollständig erfasst. In der Altlasten – und VVEA-Analytik geht es jedoch im Wesentlichen um erhöhte Gehalte, die sich deutlich vom geogenen Hintergrundwert abheben. Daher sind die Unterschiede für eine Bestimmung des «wahren Totalgehaltes» mit RFA und einer Bestimmung im Säureextrakt in der Regel vernachlässigbar und die Bestimmung des Gesamtgehaltes mit RFA ist als Verfahren auch zugelassen.

Die Ausnahmen sind das oben erwähnte Antimon sowie Chrom, für die bei den $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ -Säure-Extrakten systematisch Minderbefunde erhalten werden. Für Antimon ist daher eine spezielle Extraktion beschrieben mit Zugabe von organischen Säuren. Als gleichwertige Alternative kann auch ein Königswasseraufschluss angewendet werden (siehe Tabelle 10).

Tabelle 10

Geeignete Aufschluss/Messverfahren zu Bestimmung von Elementen in Feststoffproben+: *Geeignet*±: *Teilweise geeignet (Hängt von der Matrix und / oder der vorliegenden Bindungsform ab)*≠: *Ungeeignet (Analyt ist entweder nicht in der Säuremischung löslich oder fällt wieder aus)*

Element	Königswasser Aufschluss	HNO ₃ /H ₂ O ₂ - Aufschluss	HNO ₃ /HCl/HF - Aufschluss	RFA (Röntgenfluoreszenzanalyse, auch XRF)	Bemerkung
As	+	+	+	+	Die RFA liefert in der Regel leicht höhere Werte als der Säureaufschlüsse; für eine Beurteilung nach VVEA sind die RFA-Werte auf den säurelöslichen Anteil umzurechnen
Cd	+	+	+	+	
Cr	+	±	+	+	Die RFA liefert in der Regel auf Grund der chromhaltigen Matrix höhere Werte als der Säureaufschluss; für eine Beurteilung nach VVEA sind die RFA-Werte auf den säurelöslichen Anteil umzurechnen. Oft schwerlöslich, benötigt Zeit und hohe Temperatur > 170°C
Cu	+	+	+	+	
Hg	+	+	+	±	Bei EDXRF (energy dispersive X-Ray fluorescence) können Störungen bei tiefen Konzentrationen auftreten
Ni	+	+	+	+	
Pb	+	+	+	±	RFA ist bei der Analyse von Kugelfangmaterial mit Geschossteilen respektive elementarem Blei nicht geeignet.
Sb	+	≠	+	+	Kann als Oxid wieder ausfallen, bei HNO ₃ -Aufschlüssen: Zugabe von organischer Säure
Zn	+	+	+	+	

6.7 Bestimmung von flüchtigen Verbindungen in Feststoffproben (F-3, F-8)**Aliphatische Kohlenwasserstoffe C₅–C₁₀; BTEX, MTBE, LCKW**

Die den Methoden F-3 und F-8 zugrundeliegende EPA Methode 5021 [6] beschreibt zwei Verfahren mit unterschiedlichen Extraktionsmitteln zur Erfassung der flüchtigen Stoffe in Feststoffproben. Proben mit einem geringen Gehalt an flüchtigen Stoffen sowie mit einem Anteil von weniger als 1% organischem Kohlenstoff werden dabei mit einer sogenannten Matrix-Modifier-Lösung (saure wässrige Lösung) extrahiert. Proben mit einem hohen Gehalt an flüchtigen Stoffen (die nicht direkt gemessen werden können, sondern verdünnt werden müssen) oder Proben mit einem Gehalt von über 1% an organischem Kohlenstoff werden mit Methanol extrahiert. Ein Aliquot des Methanolextraktes wird in Wasser verdünnt und mittels Headspace- oder Purge&Trap-Messtechnik bestimmt.

Verschiedene Versuche mit Feststoffproben haben gezeigt, dass mit dem wässrigen Extraktionsmittel systematische Minderbefunde erzielt werden. Mit dieser Ausgabe der Methodensammlung wird deshalb für Untersuchungen der flüchtigen Stoffe einzig Methanol als Extraktionsmittel empfohlen. Die Extraktion mit

Methanol erlaubt zudem die Einwaage eines grösseren und damit repräsentativeren Probenaliquotes. Die in der EPA Methode 5021 beschriebene Extraktionszeit (10 Minuten schütteln) führt ebenfalls zu Minderbefunden. Die Proben sind nach intensivem Schütteln und Ultraschallbehandlung mindestens während 12 Stunden stehen zu lassen, bevor ein Aliquot mit Wasser verdünnt gemessen werden kann.

6.8 Eluattest nach VVEA (F-22)

Die VVEA verlangt für die Zulassung von Abfällen auf Deponien unter anderem, dass im Eluat der Abfälle gewisse Grenzwerte nicht überschritten werden und schreibt die entsprechenden Tests vor (Anh. 5 Ziff. 2.3 Bst. d, Anh. 5 Ziff. 3.2 Bst. d, Anh. 5 Ziff. 4.4 Bst. b und Anh. 5 Ziff. 5.2 Bst. c VVEA).

Für den Eluattest werden monolithische, granuläre bzw. pulverförmige oder schlammartige Abfälle, zu denen auch entwässerte Schlämme gehören, mit Wasser im Gewichtsverhältnis 1:10 eluiert (Test2). Für die Bestimmung der Elution von Schwermetallen (ohne Chromat CrVI) wird ein zweiter Eluattest durchgeführt (Test1). Zur Simulierung eines leicht sauren Milieus wird hier kontinuierlich CO₂ eingeblasen.

Prinzipiell gilt, dass der Abfall in der Form zu eluieren ist, wie er deponiert werden soll. Das heisst: wird beabsichtigt, einen Abfall in seinem «Originalzustand» abzulagern, ist der Eluattest in diesem Zustand durchzuführen. Werden dabei die Anforderungen nicht erfüllt und der Abfall nachträglich konditioniert, so ist im konditionierten Zustand nochmals ein Eluattest durchzuführen. Aus praktischen Gründen kann eine Vorzerkleinerung unerlässlich sein. Die Erfahrung hat gezeigt, dass Vorgaben über die maximale Zerkleinerung nötig sind, da die Elution von Schadstoffen stark von der Oberfläche des Testmaterials abhängt. In diesem Sinne darf eine Vorzerkleinerung nur bis maximal 0,5 cm durchgeführt werden. Feinmaterial das bei der Vorzerkleinerung anfällt, wird nicht wieder zugemischt.

Für die Auswahl einer geeigneten Schüttel- bzw. Rührapparatur sollten die Art der Probe und die Grösse des Elutionsgefässes massgebend sein. Es soll darauf geachtet werden, dass eine ausreichende Durchmischung des Wassereluats stattfindet, aber eine übermässige Abrasion durch zu starke mechanische Belastung verhindert wird.

Schüttelmethode

In der Praxis hat sich das Überkopfschütteln als Methode der Wahl durchgesetzt. Rundschüttler reichen oft nicht aus für eine genügende Durchmischung. Dies führt zu sehr grossen Differenzen im Eluierverhalten einzelner Schadstoffe. Um vergleichbare Resultate zwischen den einzelnen Labors zu erreichen wird grundsätzlich nur noch die Überkopf Schüttelmethode empfohlen. Für das saure Eluat (CO₂ Eluat, Test1) ist dies aus technischen Gründen jedoch nicht möglich. Hier wird weiterhin nur am Anfang und gegen Ende der Elution von Hand aufgeschüttelt. Im Übrigen wird nicht geschüttelt. Durch das Einleiten des CO₂ ist eine gewisse Durchmischung gewährleistet.

In Ausnahmefällen, beim Vergleich mit langjährigen Testreihen, kann weiterhin zusätzlich ein 48h-Eluat hergestellt werden.

6.9 TOC und TOC400 (F-25a, F-25b)

In der VVEA sind für die Ablagerung von Abfällen auf Deponien Grenzwerte für den Gehalt an totalem organischem Kohlenstoff (TOC) festgelegt.

Bisher richtete sich die Bestimmung des TOC in Böden und festen Abfällen nach der Norm DIN EN 15936 [38]. Bei der Messung gemäss dieser Norm wird der sogenannte elementare Kohlenstoff (u.a. Kohle, Russ) ebenso erfasst wie der chemisch-biologisch schneller freisetzbare und im Hinblick auf das Gefährdungspotential wichtige Anteil des organischen Kohlenstoffs.

Seit einiger Zeit gibt es Bestrebungen, diese unterschiedlichen Bindungsformen des Kohlenstoffs differenziert zu betrachten und im Hinblick auf die Einhaltung der VVEA-Grenzwerte für organischen Kohlenstoff verschieden zu beurteilen.

Bis vor kurzem gab es noch kein normiertes Messverfahren für die Differenzierung des Anteils an elementarem resp. des im Hinblick auf das Gefährdungspotential wichtigen Anteils des organischen Kohlenstoffs. Diese Lücke wurde nun durch die neue Norm DIN 19539 [39] geschlossen. Bei der Messung gemäss dieser Norm, welche auf der temperaturabhängigen Verbrennung des Kohlenstoffs im Sauerstoffstrom beruht, erfolgt eine direkte Auftrennung des in der Probe enthaltene Kohlenstoffs in die drei Fraktionen TOC400 (organischer Kohlenstoff, der bis 400°C freigesetzt wird), ROC (restlicher oxidierbarer Kohlenstoff) und TIC900 (anorganischer Kohlenstoff, der bis 900°C freigesetzt wird).

Dabei wird der TOC400 als der chemisch-biologisch schneller freisetzbare und im Hinblick auf das Gefährdungspotential resp. die Ablagerung auf einer Deponie wichtige Anteil des organischen Kohlenstoffs betrachtet [39]. Der elementare Kohlenstoff ist im ROC enthalten.

In Tabelle 11 werden die in den beiden erwähnten Normen verwendeten Begriffe und deren Bedeutung zusammengefasst:

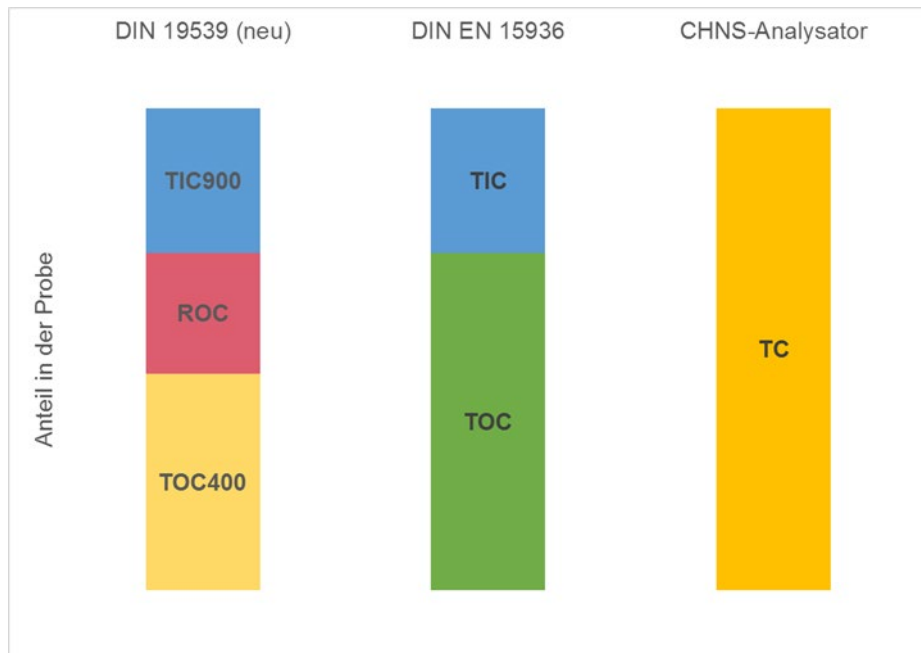
Tabelle 11

Begriffe

Parameter	DIN 19539 [39]	DIN EN 15936 [38]	Bedeutung
TOC400	x		Gesamter organischer Kohlenstoff, der bis 400°C freigesetzt wird
ROC	x		Restlicher oxidierbarer Kohlenstoff oder elementarer Kohlenstoff
TIC900	x		Gesamter anorganischer Kohlenstoff, der bis 900°C freigesetzt wird
TOC		x	Gesamter organischer Kohlenstoff
TIC		x	Gesamter anorganischer Kohlenstoff
TC			Gesamter Kohlenstoff

Näherungsweise und von Ausnahmen abgesehen gelten die folgenden Beziehungen zwischen den beiden erwähnten DIN-Normen (vgl. auch unten stehendes Diagramm):

Abbildung 3
Differenzierung von Kohlenstoff



Hinweis zu Abb. 3: Hierbei handelt es sich um eine schematische Darstellung. Die realen Anteile können über einen weiten Bereich variieren.

Für energetische Betrachtungen (z. B. Berechnung des Wirkungsgrades von Verbrennungsprozessen) kann weiterhin der TOC gemäss DIN EN 15936 [38] oder aber die Summe von TOC400 + ROC gemäss DIN 19539 [39] verwendet werden.

6.10 PFAS (F-28, W-28)

Per- und polyfluorierte Alkylverbindungen sind organische Verbindungen, bei denen an mindestens einem Kohlenstoffatom die Wasserstoffatome am Kohlenstoffgerüst vollständig durch Fluoratome ersetzt worden sind. Als Abkürzung wird üblicherweise PFAS (von englisch per- and polyfluoroalkyl substances) verwendet. Laut OECD gibt es mindestens 4730 verschiedene PFAS. Die Distributed Structure-Searchable Toxicity (DSSTox) Database der US EPA enthält sogar 8163 PFAS. Über 1400 PFAS konnten mehr als 200 unterschiedlichen Anwendungen zugeordnet werden.

Historisch wurde die Bezeichnung Perfluorierte Tenside (engl. fluorosurfactants, fluorinated surfactant oder perfluorinated alkylated substance) und die Abkürzung PFT genutzt, welche allerdings primären Perfluorsulfonsäuren und Perfluorcarbonsäuren mit den beiden Leitsubstanzen Perfluoroctansulfonat (PFOS) und Perfluoroctansäure (PFOA) umfassten. Ebenfalls nur noch wenig gebräuchlich ist die Abkürzung PFC, die für «per- und polyfluorierte Chemikalien» steht.

In der DIN 38407-42 [44] wird noch der Begriff «PFC» verwendet. Im Sinne einer Harmonisierung der in der Schweiz durch das BAFU publizierten Vollzugshilfen und entsprechenden Arbeitsgruppen soll ausschliesslich der Begriff «PFAS» verwendet werden.

Bei der technischen Herstellung von Perfluorverbindungen können nebst unverzweigten Isomeren auch verzweigte Isomere entstehen, insbesondere bei den Verbindungen PFOA, PFHxS und PFOS (DIN 38407-42 [44]). Diese verzweigten Verbindungen sind dann auch in Umweltproben aufzufinden. Nach den vorliegenden Messverfahren sind diese Isomere ebenfalls quantitativ zu erfassen und das Ergebnis in die Summe der Perfluorverbindung mit der entsprechend identischen Anzahl Kohlenstoffatome miteinzuberechnen. Der Konzentrationswert nach AltIV gilt somit für die jeweilige Substanz inklusive verzweigte Isomere.

Quantifizierungsempfehlung für PFAS: lineare und verzweigte Isomere:

Für PFAS soll bei der Quantifizierung der verzweigten und linearen Isomere strikt nach DIN 38407-42 (F 42) vorgegangen werden: die Kalibration erfolgt mit einem Standard mit linearem PFAS, in den Proben soll hingegen die Gesamtfläche an linearen und verzweigten Isomeren integriert werden. Die verzweigten Isomere können dabei im Vergleich zum linearen Isomer stark abweichende Signalintensitäten für die einzelnen Fragmente aufweisen, so dass die Auswertung verschiedener Fragmente zu abweichenden Ergebnissen führt.

Bei PFOS soll unabhängig davon der quantifizierte Gehalt auf dem Fragment m/z 80 angegeben werden. Unter den üblichen chromatographischen Bedingungen können mehrere Signale verzweigter Isomere bei PFOS auftreten, während bei den übrigen PFAS meist nur ein zusätzliches Signal registriert wird.

Bemerkungen zur Bestimmungsgrenze

Beim Verfahren W-28 wird für einzelne PFAS eine Bestimmungsgrenze von 0,000001 mg/l (= 1 ng/l) gefordert. Diese sehr tiefe Bestimmungsgrenze wird benötigt, um zukünftige gesetzliche Regelungen zu erfüllen bei Wasser, das als Trinkwasser genutzt wird. Aktuelle offizielle Verfahren (wie zB. DIN 38407-42 [44]) erfüllen diese Anforderungen an die tiefen Bestimmungsgrenzen (noch) nicht. Diese Anforderungen können nur mittels aufwändigen Anreicherungsverfahren und hochauflösenden LC-MS/MS Systemen erfüllt werden. Auch werden dabei höchste Ansprüche an das Probenahme-Equipment, Probengefässe und Reinheit der verwendeten Chemikalien gestellt.

Gesamtpotential an PFAS, inkl. Vorläufersubstanzen (Precursor)

Nebst den üblicherweise nachgewiesenen Einzelstoffen werden eine Vielzahl von fluorierten Verbindungen mit unterschiedlicher Kettenlänge eingesetzt. Durch mikrobiellen Abbau können einige dieser Verbindungen zu perfluorierten Alkylcarbon- und -sulfonsäuren umgewandelt werden.

Die Erfassung aller Einzelsubstanzen, die zu diesen relevanten Abbauprodukten führen können, ist wegen der Vielzahl dieser möglichen Precursorverbindungen analytisch praktisch nicht möglich. Es besteht jedoch die Möglichkeit, über die Bestimmung von Summenparametern mehr Informationen über das Vorhandensein weiterer fluororganischer Verbindungen zu erhalten:

- **EOF** (extrahierbare organische Fluorverbindungen) und **AOF** (adsorbierbare organische Fluorverbindungen): Beim EOF werden alle organischen Substanzen erfasst, die mit einem polaren Lösungsmittel aus der Probe extrahierbar sind und bei der anschliessenden Verbrennung des Extraktes Fluorwasserstoff bilden. Durch zusätzliche saure oder basische Extraktion können auch ionische Fluorcarbonverbindungen erfasst werden. Gemessen wird dann das Fluoridion im aufgefangenen

Verbrennungsgas. Der Nachteil bei diesem Bestimmungsverfahren ist die relativ hohe Bestimmungsgrenze (im Bereich von ca. 10 µg/kg), die in den meisten Fällen über einem Entscheidungswert zur weiteren Behandlung des Abfalls respektive der Altlast liegt. Auch gibt dieses Verfahren keinen Hinweis darüber, in welcher Form das organische Fluor vorliegt.

- **TOP-Assay:** Beim TOP-Assay wird die Probe mit einem starken Oxidationsmittel behandelt. Damit soll ein möglicher oxidativer Abbauprozess, wie er auch in der Natur vorkommen könnte und als Abbauprodukte die bereits bekannten PFAS gebildet werden, beschleunigt werden. Nach der Oxidation werden die Einzelsubstanzen mit den bewährten Verfahren (LC-MS) gemessen. Der Vorteil dieses Verfahrens liegt in der im Vergleich zum EOF tieferen Bestimmungsgrenze. Es werden auch nur diejenigen Substanzen erfasst, die beim Oxidationsprozess die gesuchten Produkte bilden. Es wird angenommen, dass Verbindungen, die durch den oxidativen Prozess nicht aufgespalten werden, auch nicht durch mikrobielle Prozesse abbaubar sind.
- Der Nachteil liegt im hohen analytischen Aufwand; jede Probe wird 2-fach gemessen; einmal mit und einmal ohne oxidative Aufbereitung. Die Differenz beider Messungen ergibt dann das mögliche Potential für zusätzliche PFAS-Bildungen. Das oxidative Verfahren ist nicht normiert. Je nach Bedingungen können unterschiedliche Ergebnisse resultieren, was den Vergleich zwischen einzelnen Labors erschwert.

6.11 Glühverlust / Glührückstand (F-26)

Im Anhang 5 Ziffer 2.1 Buchstabe g und Ziffer 2.3 Buchstabe a VVEA wird gefordert, dass das abzulagernde Material zu mehr als 95 Gewichtsprozenten aus gesteinsähnlichen Bestandteilen (z. B. Silikate, Carbonate oder Aluminate) besteht. Eine einfache Methode zur Bestimmung dieser Bestandteile erfolgt über den Summenparameter Glühverlust. Dabei werden die organischen Bestandteile in der Probe durch Glühen bei 550°C verascht und so aus der Probe entfernt. Der Rückstand entspricht dann diesen gesteinsähnlichen, nichtflüchtigen und inerten Bestandteilen.

Es ist allerdings zu beachten, dass im Feststoff enthaltenes Calciumhydroxid beim Glühen durch Aufnahme von Kohlenstoffdioxid Calciumcarbonat bilden kann. Ebenso kann elementares Eisen durch Sauerstoffaufnahme oxidiert werden. Das führt zu erhöhten Werten für den Glührückstand und muss bei der Beurteilung des Ergebnisses beachtet werden.

6.12 Untersuchungen von Boden- und Aushubmaterial aus dem Bereich von Kugelfängen und Schiessplätzen

Das nachfolgend beschriebene Vorgehen eignet sich für Laboruntersuchungen von Boden- und Aushubmaterial aus dem Bereich von Kugelfängen und Schiessplätzen zur Ermittlung der Schwermetallgehalte.

Proben mit grösseren Metallstücken (> 2 mm) sind eine grosse Herausforderung für die chemische Analytik, da solche Metallstücke mit den in einem Labor üblichen Geräten nicht auf die geforderte Analysenfeinheit (in der Regel im Bereich 0,1 mm) zerkleinert und die Probe somit nicht homogenisiert werden kann. Dieses Problem relativiert sich jedoch durch den Umstand, dass Proben mit sichtbaren Geschossfragmenten ohnehin bereits derart stark belastet sind, dass solches Material vor der Ablagerung zwingend behandelt werden muss (i.d.R. Bodenwäsche). **Daher kann man davon ausgehen, dass sich eine Messung im Labor erübrigt, wenn bereits bei der Probenahme im Feld partikuläre Geschossfragmente erkennbar sind.**

Bei der Untersuchung von Material, welches aus Kugelfängen von Schiessanlagen stammt **und allenfalls kleinere Bruchstücke von Geschossen enthält**, wird folgendes Vorgehen für die Bestimmung von Blei und Antimon vorgeschlagen:

- 1.) Manuelles aussortieren grösserer Geschossteile und Partikel,
- 2.) Brechen der Probe mittels Backenbrecher, wobei der mineralische Anteil auf < 2 mm zerkleinert und die Geschossteile > 2 mm freigelegt werden (selektive Zerkleinerung),
- 3.) Abtrennung der freigelegten Geschossteile > 2 mm mittels Siebung bei 2 mm,
- 4.) Zuordnung der abgetrennten Geschossteile mittels Magneten in die Kategorien «magnetisierbar» und «nicht magnetisierbar» und Quantifizierung dieser Anteile mittels Waage,
- 5.) Feinmahlung der Probenfraktion < 2 mm ohne die zuvor abgetrennten Geschossteile > 2 mm, Säureaufschluss und nasschemische Bestimmung von Blei und Antimon (Punkt 1–4).

Die nasschemische Analyse der Fraktion < 2 mm erfolgt somit ohne die aussortierten Metallteile und muss im Analysenbericht entsprechend ausgewiesen werden.

Für eine Beurteilung der Gesamtbelastung werden die Gehalte aus der chemischen Analyse und der ausgesiebten Anteile zusammengezählt. Der Gesamtgehalt an Blei wird folgendermassen berechnet:

$$\text{Blei}_{(\text{Gesamtgehalt in der Probe})} = \text{Anteil nicht magnetisierbar}_{(> 2 \text{ mm})} + \text{Anteil chemischen Analyse}_{(< 2 \text{ mm})}.$$

Bemerkung: Erfahrungsgemäss bestehen die nicht magnetisierbaren Geschossteile nahezu vollständig aus Blei, die magnetisierbaren Geschossteile enthalten nahezu kein Blei.

Die Analyse von mit Metallteilen belasteten Proben mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA; engl. XRF) wird nicht empfohlen, da durch die geringen Eindringtiefe der Röntgenstrahlen in elementare Metallteile bei diesem Messverfahren Minderbefunde erhalten werden. Dies muss auch bei der Vor-Ort Analyse mit tragbaren RFA-Geräten berücksichtigt werden.

Erfahrungsgemäss können Proben mit elementarer Bleibelastung in der Mehrfachbestimmungen hohe Abweichungen aufweisen, die über den validierten Messunsicherheiten liegen. Die Ergebnisse können daher mit höheren Unsicherheiten behaftet sein.

Weitere Erläuterungen zur Untersuchung von Kugelfängen und insbesondere auch zur Vorgehensweise und den fachlichen Anforderungen bei mobilen XRF-Geräten (mXRF) finden sich in der «Anleitung zum Einsatz mobiler XRF-Geräte bei der Untersuchung und Sanierung von Schiessanlagen» des AWEL (Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft) und des ALN (Amt für Landschaft und Natur) des Kantons Zürich [52] sowie in der XRF-Wegleitung des VBS: «Altlastenbearbeitung VBS: Untersuchung der Belastungen auf Schiessplätzen und Schiessanlagen des VBS –Wegleitung» [53]; und im ARV-Merkblatt: Entsorgung von belasteten Bauabfällen in Anlagen (ex situ) [54].

6.13 Chlorparaffine in Bauabfällen (Fugendichtungsmassen FDM)

Im BAFU-Vollzugshilfe-Modul «Bauabfälle» [55] wird im Teil «Ermittlung von Schadstoffen und Angaben zur Entsorgung von Bauabfällen» die Substanzgruppe der Chlorparaffine (CP) erwähnt. Die Chlorparaffine wurden als Ersatz für die PCB in verschiedenen Produkten eingesetzt. Vor allem Fugendichtungsmassen können grosse Mengen an Chlorparaffinen enthalten.

Der Begriff Chlorparaffine steht für eine Vielzahl von langkettigen chlorierten Kohlenwasserstoff-Verbindungen. Eingesetzt wurden diese Produkte als technische Gemische mit unterschiedlichen Kettenlängen der Kohlenwasserstoffe und unterschiedlichem Chlorierungsgrad.

- Kurzkettige CP (SCCP) C₁₀–C₁₃; Chloranteil: ca. 50–60 Gew-%*
- Mittelkettige CP (MCCP) C₁₄–C₁₇; Chloranteil: ca. 42–57 Gew-%*
- Langkettige CP (LCCP) >C₁₈ Chloranteil: ca. 40–50 Gew-%*

*Der theoretisch mögliche Chloranteil variiert von ca. 11–15 Gew.% (für Chlorparaffine mit nur einem Chlor) bis ca. 85% (für Chlorparaffine mit vollständigem Ersatz des Wasserstoffes durch Chlor).

Gerade diese Vielzahl an möglichen Verbindungen erschwert eine quantitative Bestimmung der Chlorparaffine.

Gemäss dem VVEA-Vollzugshilfe-Modul «Bauabfälle» [55] müssen Fugendichtungsmassen mit einem Chlorparaffingehalt über 10 000 mg/kg CP-Cl in einer Kehrlichtverbrennungsanlage (KVA) mit Bewilligung oder einer Sondermüllverbrennungsanlage (SAVA) thermisch entsorgt werden. Der Gehalt an Chlorparaffinen wird hier ausdrücklich auf den Chlorgehalt umgerechnet angegeben. Es existiert aber kein normiertes Verfahren zur Bestimmung des Chlorparaffingehaltes bezogen auf den Chlorgehalt.

Zur Definition des Entsorgungswegs genügt es in diesem Falle aber, den Gesamtchlorgehalt der Fugendichtungsmasse zu ermitteln und das Material basierend auf diesem Wert zu entsorgen.

Begründung: Der Gesamtchlorgehalt in den Fugendichtungsmassen wird durch organisch gebundenes Chlor (z. B. aus PCB, Chlorparaffinen, PVC) und den anorganischem Chlorgehalt (in der Regel Chlorid-Salze, beinhaltet aber auch Chlorite, Chlorate, Perchlorate) verursacht. Bei einer Verbrennung wird organisch gebundenes Chlor zu anorganischem Chlor-Wasserstoff (Salzsäure, HCl) umgesetzt. Bei der Verbrennung können zudem aus organischen Chlorverbindungen polychlorierte Dibenzo-Dioxine (PCDD) und -Furane (PCDF) gebildet werden.

Mögliche Messverfahren

Bestimmung von Chlor gesamt (Gesamtchlor = Summe organisch gebundenes Chlor und anorganisches Chlor (Chlorid, Chlorit, Chlorat, Perchlorat))

- XRF oder RFA (Röntgenfluoreszenz-Analyse): Vorteil: schnell, relativ günstig; Nachteil: quantitative Aussage stark matrixabhängig.
- CIC (Combustion Ion Chromatography; Verbrennung mit anschliessender ionenchromatographischer Bestimmung des entstandenen Chlorids): Vorteil: matrixunabhängig, quantitative Analyse; Nachteil: Kosten.

Bestimmung von organisch gebundenem Chlor

- EOX (extrahierbare organische Halogene): Vorteil: Matrixunabhängig, anorganisches Chlor wird nicht erfasst; Nachteil: Kosten, Polymere (z. B. PVC) werden nicht erfasst, andere Halogene wie Brom und Iod werden ebenfalls erfasst.
- AOX (Adsorbierbare organische Halogene): Vorteil: Matrixunabhängig, anorganisches Chlor wird nicht erfasst; Nachteil: Kosten, Polymere (z. B. PVC) werden nicht erfasst, andere Halogene wie Brom, Iod werden ebenfalls erfasst; für eine organische Matrix wie Fugendichtungsmaterial eher ungeeignet.

Bestimmung von Chlorparaffinen

- GC-ECD (gas chromatograph-electron capture detector) oder GC-MS (EI oder NCI): Vorteil: quantitative Bestimmung der Chlorparaffine, Unterscheidung zwischen SCCP, MCCP, LCCP möglich; Nachteil: Verfahren nicht standardisiert (normiert); Quantifizierung von Messbedingungen und Referenzstandards abhängig, Umrechnung auch Chloranteil über einen empirischen Faktor (z. B.: $Cl-CP = 0,5 \times CP$).

Zur Zeit existiert noch keine einheitliche Verfahren zur Bestimmung der Chlorparaffine in Bauabfällen/Fugematerial, weshalb auch keine Messmethode in Kapitel 5 vorgeschlagen wird.

6.14 Phosphor gesamt in Feststoff- und Wasserproben (F-29, W-29)

Gesamtphosphor im Feststoff

Das beschriebene Verfahren ist ein sogenanntes «so called total»-Verfahren (entspricht dem Gesamtgehalt wie bei den Schwermetallen erwähnt). Mit den beschriebenen Bedingungen (oxidativer Aufschluss mit Säure) werden rund 90–95% des Phosphors erfasst, welches mit einem «real total» Verfahren (entspricht einem Totalgehalt wie bei den Schwermetallen erwähnt) gemessen würde. Das «real total»-Verfahren erfolgt in der Regel mittels einer XRF-Messung (Röntgenfluoreszenzspektroskopie) oder ein Gesamtaufschluss (z. B. mit $LiBO_2$ oder HNO_3/HF) mit anschliessender ICP-OES oder ICP-MS Messung. In der Praxis werden diese «real total»-Verfahren weniger häufig eingesetzt. Diese Verfahren erfassen auch sehr schwer lösliche mineralische Phosphorverbindungen (geogene Anteile in den Gesteinen). Diese Anteile sind für die Beurteilung von Materialien mit «rückgewinnbarem» Phosphor nicht relevant und müssen daher nicht bestimmt werden. Aufschlussverfahren mit konzentrierten Säuren und nachträglicher Messung mittels ICP gelten im Bereich der Umweltanalytik als Stand der Technik.

Gesamtphosphor im Wasser

Im Wasser kann Phosphor in unterschiedlichen Formen vorliegen: die häufigsten Formen sind gelöst als Orthophosphat (PO_4^{3-}), Polyphosphate ($\text{P}_n\text{O}_{3n+1}^-$) und Phosphonate (Salze der Phosphonsäure (H_3PO_3)). Daneben kommen auch technische Produkte wie organische Phosphonsäuren vor. Mit den beschriebenen Verfahren werden die Phosphorverbindungen mittels oxidativem Aufschluss zu Phosphat oxidiert. Phosphat kann mittels photometrischen Verfahren bestimmt werden. Der Gehalt an Phosphor im gebildeten Phosphat kann ebenfalls mittels ICP-OES oder ICP-MS bestimmt werden.

Es existieren eine Reihe kommerziell erhältlicher Schnelltests (Küvettestests), mit denen Phosphor-gesamt im Abwasser bestimmt werden kann. Diese Tests funktionieren nach dem Prinzip des Säureaufschlusses mit anschließender photometrischer Bestimmung des Phosphates. Diese Tests können angewendet werden, wenn sichergestellt ist, dass damit dieselben Ergebnisse wie mit dem Referenzverfahren DIN EN ISO 6878 erzielt werden.

Kommerzielle Küvettestests, die ohne Aufschlussverfahren eingesetzt werden, erfassen nur Orthophosphat (PO_4^{3-}) führen somit im Vergleich zu den Gesamtphosphor-Bestimmungen zu Minderbefunden.

Glossar

Auswertung

Die Berechnung des Schadstoffgehaltes erfolgt aufgrund eines Signals des entsprechenden Messinstrumentes. Die daraus resultierende Berechnung des Gehaltes ist methodenabhängig und wird in den Kapiteln 5 und 6 bei Bedarf ausführlicher beschrieben.

Beispiele für Stoffe mit Summen-Grenzwerten:

PCB: die Summe der sechs Kongenere 28, 52, 101, 138, 153 und 180 multipliziert mit dem Faktor 4,3
PAK: Bestimmung der 16 EPA-PAK und bei Bedarf Angabe weiterer PAK

Bestimmungsgrenze

Die Bestimmungsgrenze ist die kleinste Konzentration, die sich mit einer minimal geforderten Präzision und Richtigkeit quantitativ laboranalytisch ermitteln lässt. Bei der Definition der Bestimmungsgrenze müssen sämtliche Unsicherheiten des gesamten Messverfahrens (mechanische, chemische, physikalische und biologische Probenvorbereitung, Verdünnungen, Überführungen, Kalibration, Messung, Auswertung) berücksichtigt werden. Die Bestimmungsgrenze entspricht der tiefsten Konzentration einer Substanz im kalibrierten Messbereich einer bestimmten Messmethode.

Gelöste Gehalte im Wasser (Konvention nach dieser Vollzugshilfe)

- *Elemente, Anionen, wasserlösliche Substanzen*: Messung in der bei 0,45 µm filtrierten Probe
- *Organische Stoffe, lipophile Substanzen*: Messung im Überstand nach Absetzen lassen der Schwebstoffe während mindestens 12 Stunden. Konzentrationswerte nach Anhang 1 AltIV und die Eluatwerte nach AltIV und VVEA gelten für gelöste Gehalte.

Gesamtgehalte im Wasser (Konvention nach dieser Vollzugshilfe)

- *Elemente*: Messung inklusive Schwebstoffe und abgesetzte Partikel; die Elemente werden mittels Säureaufschluss in Lösung gebracht.
- *Organische Stoffe, lipophile Substanzen*: Extraktion der gesamten Probe inklusive an Schwebstoffe und abgesetzte Partikel adsorbierte Anteile.
- Grenzwerte nach GSchV Anhang 3.2 Ziffer 2 gelten für die Gesamtgehalte.

Gesamtgehalte im Feststoff

Die Stoffe sind mittels erschöpfenden Extraktions- resp. Aufschlussverfahren und geeigneten Messmethoden zu bestimmen. Ausnahmen sind die gekennzeichneten Konventionsverfahren, bei denen die Extraktion exakt dem vorgegebenen Verfahren entsprechen muss. Weitere Erläuterungen zu Mess- und Aufschlussverfahren siehe Kapitel 6.6 .

Konservierung

Massnahmen gegen Stoffverluste (Ausgasen, mikrobieller Abbau, Ausfällung, chemische Reaktionen, etc.) während des Transportes und der Aufbewahrung (z. B. Kühlung)

Konventionsmethode

Eine Konventionsmethode oder Konventionalmethode ist eine Methode in Kapitel 5 bei der nach einem genau festgelegten Verfahren vorgegangen wird, um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten.

Wenn der Begriff «Konventionsmethode» im Titel des betreffenden Verfahrens steht, ist, das gesamte Verfahren nach dieser Methode durchzuführen. Steht der Begriff nur bei einem einzelnen Punkt des Verfahrens, ist nur dieser Schritt des Messverfahrens genau nach dieser Methode durchzuführen.

Messmethode

Allgemeine Beschreibung des logischen Vorgehens zur Durchführung einer Messung (entspricht den in Kapitel 5 beschriebenen Methoden)

Messprinzip

Phänomen, das als Grundlage einer Messung dient. Anmerkung: Das Phänomen kann physikalischer, chemischer oder biologischer Natur sein. (Beispiel: Ionenchromatographie, Polarographie).

Messung

Eine Messung ist das Ausführen von geplanten Tätigkeiten zu einer quantitativen Aussage über eine Messgröße durch Vergleich mit einer Einheit (Beispiel: Messung des Bleigehaltes mit ICP-OES).

In Analogie zum Begriff «Messen» kann auch der Begriff «Bestimmen» verwendet werden. So ist die «Bestimmungsgrenze» ein allgemein üblicher Begriff und wird auch in dieser Vollzugshilfe angewendet.

Messverfahren

Das Messverfahren ist die praktische Anwendung eines Messprinzips und einer Messmethode.

Anmerkung: Es ist üblich, das Messverfahren so zu dokumentieren, dass es genügend Einzelheiten enthält, um eine Messung durchzuführen (In der Regel entspricht das der Standardarbeitsanweisung des Labors).

Nachweisgrenze

Tiefste Konzentration einer Substanz, welche in einer Probe mit einer bestimmten Messmethode qualitativ nachgewiesen werden kann.

Probenaufarbeitung

Aufschluss, Extraktion, Reinigung des Extrakts (z. B. mit Aluminiumoxid), Derivatisierung (z. B. für gaschromatographische Messverfahren)

Probenvorbereitung

Vorbehandlung des Probenmaterials zur Gewinnung einer homogenen repräsentativen Teilprobe für die nachfolgende Messung (z. B. durch Vortrocknen, Sieben, Abtrennen und Zerkleinern)

Prüflabor

Die Norm ISO/IEC 17025 verwendet den Begriff «Prüflabor» für ein Labor, welches Untersuchungen nach den hier beschriebenen Definitionen durchführt. Entsprechend wird auch dieser Begriff an Stelle des in früheren Versionen dieser Vollzugshilfe benützten Begriffes «Analytiklabor» verwendet.

Prüfung

Ermittlung eines oder mehrerer Merkmale mit einem definierten Verfahren zur Beurteilung, ob bestimmte festgelegte Anforderungen erfüllt sind (Beurteilung der Konformität).

Sickerwasser

Im Zusammenhang mit Untersuchungen nach der Altlasten-Verordnung ist Sickerwasser das in den Untergrund versickernde Niederschlagswasser, das aus Ablagerungen, Deponien oder Altlasten freigesetzt wird und dabei lösliche Substanzen aus diesen Kompartimenten mit ins Grundwasser einbringt.

Sickerwasser gefasst

Wasser, welches aus einer Deponie oder Altlast stammt und in ein Gewässer oder Kanalisation eingeleitet wird (oft auch Deponie-Sickerwasser genannt).

Summe / Summenbildung bei Messergebnissen, die aus mehreren Einzelparametern zusammengesetzt sind

Die Summe ist die rechnerische Addition von einzelnen Messergebnissen, die über der Bestimmungsgrenze des Verfahrens liegen. Messergebnisse unterhalb der Bestimmungsgrenze werden in der Summenberechnung nicht miteinbezogen und gelten als Nullwerte. Das Labor muss angeben, wie es mit den Werten unterhalb der Bestimmungsgrenze verfährt.

Trockensubstanz (TS)

Die Trockensubstanz ist der prozentuelle Anteil der bei 105°C bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Probe am Gesamtgewicht der Originalprobe.

Literaturverzeichnis

- [1] Verordnung über die Vermeidung und die Entsorgung von Abfällen vom 4. Dezember 2015 (Abfallverordnung, VVEA, SR 814.600).
- [2] Verordnung über die Sanierung von belasteten Standorten vom 26. August 1998 (Altlasten-Verordnung, AltIV, SR 814.680).
- [3] DIN EN ISO/IEC 17025:2018-03; Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien (ISO/IEC 17025:2017).
- [4] EDI (Eidgenössisches Departement des Innern) 1983: Richtlinien für die Untersuchung von Abwasser und Oberflächenwasser, Allgemeine Hinweise und Analysenmethoden.
- [5] EPA (Environmental Protection Agency): 40 CFR Part 136, Guidelines Establishing Test Procedures for the Analysis of Pollutants under the Clean Water Act; 1984. EPA 200 Series.
- [6] EPA (Environmental Protection Agency): SW-846 Series, Test Methods for Evaluating solid Waste Physical/Chemical Methods; 1989. EPA 7000 Series.
- [7] DIN 1319-1:1995-01; Grundlagen der Meßtechnik - Teil 1: Grundbegriffe.
- [8] ISO/IEC Guide 99:2007 International vocabulary of metrology – Basic and general concepts and associated terms (VIM).
- [9] BAFU und FAC (Eidg. Forschungsanstalt für Agrikulturchemie und Umwelthygiene) 1987: Wegleitung für die Probenahme und Analyse von Schadstoffen im Boden.
- [10] EN ISO 17000:2005; Konformitätsbewertung - Begriffe und Allgemeine Grundlagen.
- [11] BAFU 2003: Probenahme von Grundwasser bei belasteten Standorten. VU-3413-D.
- [12] BAFU 2019: Probenahme fester Abfälle. Ein Modul der Vollzugshilfe zur Verordnung über die Vermeidung und die Entsorgung von Abfällen. UV-1826-D.
- [13] BAFU 2004: Wegleitung Grundwasserschutz. VU-2508-D.
- [14] Bunge R. 1999: Probenahme auf Altlasten. Altlasten-Spektrum 3/99, 174–179.

-
- [15] DIN 38406-5:1983-10; Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Kationen (Gruppe E); Bestimmung des Ammonium-Stickstoffs (E 5).
- [16] DIN EN ISO 14911:1999-12; Wasserbeschaffenheit – Bestimmung der gelösten Kationen Li⁺, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mn²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Sr²⁺ und Ba²⁺ mittels Ionenchromatographie – Verfahren für Wasser und Abwasser (ISO 14911:1998).
- [17] SN EN ISO 11732:2005-05; Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von Ammoniumstickstoff – Verfahren mittels Fliessanalytik (CFA und FIA) und spektrometrischer Detektion (ISO 11732:2005).
- [18] FAL 1998: Methodenbuch für Boden, Pflanzen und Lysimeterwasser-Untersuchungen, Schriftenreihe der FAL, Nr. 27, 1998.
- [19] DIN 38407-16:1999-06; Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Gemeinsam erfaßbare Stoffgruppen (Gruppe F) - Teil 16: Bestimmung von Anilin-Derivaten mittels Gaschromatographie (F 16).
- [20] SN EN ISO 15680:2004-01; Wasserbeschaffenheit – Gaschromatographische Bestimmung einer Anzahl monocyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe, Naphtalin und einiger chlorierter Substanzen mittels Purge und Trap und thermischer Desorption (ISO 15680:2003).
- [21] DIN 38407-9:1991-05; Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F); Bestimmung von Benzol und einigen Derivaten mittels Gaschromatographie (F 9).
- [22] DIN 38405-24:1987-05; Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Anionen (Gruppe D); Photometrische Bestimmung von Chrom(VI) mittels 1,5-Diphenylcarbazid (D 24).
- [23] ISO 11262:2012-04; Bodenbeschaffenheit – Bestimmung von Gesamtcyanid.
- [24] DIN EN ISO 17380:2013-10; Bodenbeschaffenheit - Bestimmung des Gehalts an Gesamtcyanid und leicht freisetzbarem Cyanid - Verfahren mittels kontinuierlicher Durchflussanalyse (ISO 17380:2013) (Deutsche Fassung EN ISO 17380:2013).
- [25] DIN 38406-6, -7, -8, -11, -16, -24; Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Kationen (Gruppe E).
- [26] SN EN ISO 11885:2009-10; Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von ausgewählten Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie (ISO 11885:2009).

-
- [27] Sarbach T., Jakob A.; Modifiziertes Bodenextraktionsverfahren zur Analyse von munitionsspezifischen Elementen wie Antimon und Blei unter Anwendung einer citronensäurehaltigen Salpetersäure; LABOR SPIEZ, www.bachema.ch/BerichteBeratung/Nuetzliche_Links.
- [28] DIN 38405-4:1985-07; Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Anionen (Gruppe D); Bestimmung von Fluorid (D 4).
- [29] SN EN ISO 10304-1/AC:2012-06; Wasserbeschaffenheit – Bestimmung der gelösten Anionen mittels Flüssigkeits-Ionenchromatographie – Teil 1: Bestimmung von Bromid, Chlorid, Fluorid, Nitrat, Nitrit, Phosphat und Sulfat (ISO 10304-1:2007/Cor 1:2010).
- [30] SN EN 14039:2005-01; Charakterisierung von Abfällen – Bestimmung des Gehalts an Kohlenwasserstoffen von C10–C40 mittels Gaschromatographie (ISO 14039:2004).
- [31] DIN EN ISO 16703:2011-09; Bodenbeschaffenheit – Gaschromatographische Bestimmung des Gehalts an Kohlenwasserstoffen von C10–C40 (ISO 16703:2004).
- [32] SN EN ISO 9377-2:2001-04; Wasserbeschaffenheit – Bestimmung des Kohlenwasserstoff-Index – Teil 2: Verfahren nach Lösemittelextraktion und Gaschromatographie (ISO 9377-2:2000).
- [33] DIN EN 26777:1993-04; Wasserbeschaffenheit; Bestimmung von Nitrit; Spektrometrisches Verfahren (ISO 6777:1984).
- [34] DIN EN ISO 17993:2004-03; Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von 15 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Wasser durch HPLC mit Fluoreszenzdetektion nach Flüssig-Flüssig-Extraktion (ISO 17993:2002).
- [35] DIN 38407-39:2011-09; Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) - Teil 39: Bestimmung ausgewählter polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK) (GC-MS) (F39).
- [36] DIN EN ISO 12846:2012-08; Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von Quecksilber – Verfahren mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) mit und ohne Anreicherung.
- [37] Perret D., Crovisier J.L., Stille P., Shields G., Mäder U., Advocat T., Schenk K., Chardonnens M. 2003: Thermodynamic stability of waste glasses compared to leaching behaviour. *Applied Geochem.* 18, 1165–1184.
- [38] DIN EN 15936:2012-11; Schlamm, behandelter Bioabfall, Boden und Abfall - Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) mittels trockener Verbrennung (Deutsche Fassung EN 15936:2012).

-
- [39] DIN 19539:2016-12; Untersuchung von Feststoffen - Temperaturabhängige Differenzierung des Gesamtkohlenstoffs (TOC₄₀₀, ROC, TIC₉₀₀).
- [40] DIN EN 1484:2019-04: Wasseranalytik - Anleitungen zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC); Deutsche Fassung EN 1484:1997.
- [41] DIN EN 15935: 2021-101; Boden, Abfall, behandelter Bioabfall und Schlamm - Bestimmung des Glühverlusts (Deutsche Fassung EN 15935:2021).
- [42] Prof. Dr. Michael Oehme, 2014, Qualitätssicherungskonzept: Analyse von organischen Einzelstoffen sowie von Verbindungs-Screenings in Oberflächen- und Grundwasser sowie Sickerwasser aus Böden, Version 3.2014.
- [43] DIN 38414-14:2011-08; Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Schlamm und Sedimente (Gruppe S) - Teil 14: Bestimmung ausgewählter PFC in Schlamm, Kompost und Boden - Verfahren mittels HPLC-MS/MS.
- [44] DIN 38407-42:2011-03; Dt. Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) - Teil 42: Bestimmung ausgewählter PFC in Wasser. Verfahren mittels HPLC-MS/MS nach Fest-Flüssig-Extraktion (F 42).
- [45] DIN EN 16174:2012-11: Schlamm, behandelter Bioabfall und Boden - Aufschluss von mit Königswasser löslichen Anteilen von Elementen; Deutsche Fassung EN 16174:2012.
- [46] DIN EN ISO 6878:2004-09: Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von Phosphor - Photometrisches Verfahren mittels Ammoniummolybdat (ISO 6878:2004); Deutsche Fassung EN ISO 6878:2004.
- [47] VDI 3499 Blatt 1: Messen PCDD und PCDF - Verdünnungsmethode; Ausführungsbeispiel zur DIN EN 1948 im Konzentrationsbereich < 0,1 ng I-TEQ/m³ und Ergänzung für den Konz.bereich > 0,1 ng I-TEQ/m³>; Bestimmung in Filterstaub, Kesselasche und in Schlacke.
- [48] DIN EN 16190:2018; Boden, behandelter Bioabfall und Schlamm – Bestimmung von Dioxinen und Furanen sowie Dioxin-vergleichbaren polychlorierten Biphenylen mittels Gaschromatographie und hochauflösender massenspektrometrischer Detektion (HR GC-MS).
- [49] Zurückgezogene Norm: DIN 38409-18:1981–02; Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrossen (Gruppe H); Bestimmung von Kohlenwasserstoffen (H 18).
- [50] van den Berg M. et al. 2006: The 2005 World Health Organization Reevaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-Like Compounds. Toxicol Sci. 93(2), 223–241.

-
- [51] Schmid P. et al. 2010: Polychlorierte Biphenyle (PCB) in Gewässern der Schweiz. Daten zur Belastung von Fischen und Gewässern mit PCB und Dioxinen, Situationsbeurteilung. UW-1002-D.
- [52] AWEL, ALN 2011: Anleitung zum Einsatz mobiler XRF-Geräte bei der Untersuchung und Sanierung von Schiessanlagen. <https://www.zh.ch/de/umwelt-tiere/abfall-rohstoffe/altlasten-belastete-standorte/schiessanlagen.html>.
- [53] VBS 2017: Altlastenbearbeitung VBS: Untersuchung der Belastungen auf Schiessplätzen und Schiessanlagen des VBS – Wegleitung. (v2.2, 6.12.2017). https://www.kbs-vbs.ch/docs/Spl_U_Arbeitshilfe_d.pdf.
- [54] ARV 2015: ARV-Merkblatt: Entsorgung von belasteten Bauabfällen in Anlagen (ex situ). Ausgabe April 2015, S.12. <https://www.arv.ch/data/docs/de/2797/Entsorgung-belastete-Bauabfaelle-ex-situ-April2015.pdf?v=1.0>.
- [55] BAFU 2020: Bauabfälle. Ein Modul der Vollzugshilfe VVEA. UV-1826-D.
- [56] Definition „flüssige Abfälle“: Kugeltest (2014), UMTEC im Auftrag des BAFU.

Abkürzungsverzeichnis

AAS

Atomabsorptionsspektrometrie

AFS

Atomfluoreszenzspektrometrie

AltIV

Verordnung vom 26. August 1998 über die Sanierung von belasteten Standorten (Altlasten-Verordnung, AltIV, SR 814.680)

ASE

Accelerated Solvent Extraction

BG

Bestimmungsgrenze

BTEX

Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol

BAFU

Bundesamt für Umwelt

CFA

Continuous flow analysis

CEN

Comité Européen de Normalisation

CP

Chlorparaffine

DEV

Deutsche Einheitsverfahren

DIN

Deutsches Institut für Normung e.V.

ECDElectron Capture Detector
(Elektroneneinfangdetektor)**EDI**

Eidgenössisches Departement des Innern

EN

Europäische Norm

EPA

Environmental Protection Agency (US-Umweltbehörde)

FIA

Flow injection analysis

FID

Flammenionisationsdetektor

GC

Gaschromatographie

FNU

Formazine Nephelometric Units (in ISO 7027 vorgeschriebene Einheit für die Messung der Trübung unter 90°-Streulicht bei Wellenlänge 860 nm)

GSchV

Gewässerschutzverordnung vom 28. Oktober 1998 (GSchV, SR 814.201)

HCl

Salzsäure

HNO₃

Salpetersäure

H₂O₂

Wasserstoffperoxid

H₂SO₄

Schwefelsäure

H₃PO₄

Phosphorsäure

HPLC

Hochdruckflüssigkeits-Chromatographie

IC

Ionenchromatographie

ICP

Inductively Coupled Plasma

IR

Infrarot

ISE

International Soil Exchange

ISO

International Organisation for Standardisation

ITEX

In-tube Extraktion

LCKW

Leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe

MS

Massenspektrometrie

MTBE

Methyl-tert-butylether

NaOH

Natriumhydroxid

OES

Optische Emissionsspektrometrie

PAK

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe

PFAS

Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen

PCB

Polychlorierte Biphenyle

PID

Photoionisationsdetektor

RFA

Röntgenfluoreszenzanalyse

SETOC

International Sediment Exchange for Tests on Organic Contaminants

SPE

Solid Phase Extraction

SPME

Solid Phase Microextraction

TS

Trockensubstanz (in der Regel Trocknung bei 105°C bis zur Gewichtskonstanz)

USG

Bundesgesetz vom 7. Oktober 1983 über den Umweltschutz (Umweltschutzgesetz, USG, SR 814.01)

VBBö

Verordnung vom 1. Juli 1998 über Belastungen des Bodens (VBBö, SR 814.12)

VeVA

Verordnung vom 22. Juni 2005 über den Verkehr mit Abfällen (VeVA, SR 814.610)

VVEA

Verordnung vom 4. Dezember 2015 über die Vermeidung und die Entsorgung von Abfällen (Abfallverordnung, VVEA, SR 814.600)

XRF

X-ray fluorescence spectroscopy

Anhang 1

A1 Säulentest nach AltIV

A1.1 Einleitung

Die Beurteilung der Gefährdung von Gewässern durch einen belasteten Standort basiert grundsätzlich auf zwei verschiedenen Komponenten. Einerseits kann anhand von Untersuchungen im Gewässer selbst festgestellt werden, ob ein Standort durch seine Emissionen bereits schädliche Einwirkungen in dieses verursacht. Andererseits können Sickerwasserproben vom Standort sowie Auslaugungsversuche (Eluattests) am Material des Standortes oder die Berechnung möglicher Sickerwassergehalte aufgrund von Gesamtgehalten zeigen, ob vom Standort überhaupt Emissionen ausgehen können, welche eine Gefährdung eines Gewässers bewirken können.

Obwohl im Laborversuch nicht exakt die an einem Standort herrschenden Bedingungen nachvollzogen werden können, stellen Auslaugungsversuche erfahrungsgemäss eine gute Möglichkeit dar, die in der Natur zu erwartenden Emissionen eines Standortes im Labor zu simulieren. Es kann in den meisten Fällen davon ausgegangen werden, dass die erhaltenen Resultate den natürlichen Verhältnissen nahe kommen. Ein standardisiertes Vorgehen hat zudem den grossen Vorteil, dass die Beurteilungen verschiedener Standorte untereinander vergleichbar werden und damit eine erhöhte Rechtssicherheit für die Betroffenen erreicht wird.

Wann gelangt der Eluattest nach AltIV zur Anwendung und wie viele Tests sind durchzuführen?

Kann die Sanierungs- oder Überwachungsbedürftigkeit eines Standortes bereits aufgrund von immissionsseitigen Kenntnissen, d. h. aufgrund von im Abstrombereich des Standortes bereits festgestellten Einwirkungen beurteilt werden, so erübrigt sich diesbezüglich die Durchführung von Eluattests.

Für die emissionsseitige Beurteilung belasteter Standorte, d. h. für die Beurteilung möglicher Emissionen von Standorten, ist die Durchführung eines Eluattests in grundsätzlich all denjenigen Fällen nötig, in denen eine Entnahme von repräsentativen Sickerwasserproben nicht möglich ist und wo eine Unter- oder Überschreitung der Konzentrationswerte der AltIV nicht auf Grund anderer Angaben festgestellt werden kann.

Die Anzahl der pro Standort durchzuführenden Eluattests kann nicht einfach mit einer festen Zahl oder einer bestimmten Anzahl Versuche pro Einheitsfläche angegeben werden. Es liegt jedoch auf der Hand, dass nur so viele Versuche durchgeführt werden müssen, wie nötig sind, um die Überwachungs- oder Sanierungsbedürftigkeit eines Standortes beurteilen zu können. Eine einzige Überschreitung eines Konzentrationswerts von Anhang 1 der AltIV genügt, um die Überwachungsbedürftigkeit und bei einer konkreter Verunreinigungsgefahr für das Gewässer wegen ungenügenden Rückhalte- und Abbauprozessen die Sanierungsbedürftigkeit nachzuweisen. Umgekehrt genügt das Einhalten der Konzentrationswerte in einer Probe nicht, um die Überwachungs- bzw. Sanierungsbedürftigkeit auszuschliessen. Dazu ist die erforderliche Anzahl Eluattests aufgrund der Heterogenität des Standortes fallweise festzulegen. Unterschreitet jedoch das laut vorhandenen Resultaten am höchsten belastete Material vom Standort klar die Konzentrationswerte von Anhang 1 der AltIV, so kann auch hier von weiteren Eluatversuchen abgesehen werden.

Anwendungsbereich

Die vorliegend beschriebene Vorgehensweise eignet sich grundsätzlich für die Elution von gut durchlässigem Boden- oder Untergrundmaterial mit einem Durchlässigkeitsbeiwert $k > 10^{-6}$ m/s. Für semipermeable Böden mit Durchlässigkeitsbeiwerten zwischen $k = 10^{-6}$ m/s und 10^{-8} m/s kann die gleiche Art von Säulenversuchen zur Anwendung gelangen. Um eine genügende Eluatmenge in einem vergleichbaren Zeitraum (1 bis 2 Wochen) zu erhalten, ist es für solches Material jedoch meist nötig, die Elutionsflüssigkeit unter Druck durchströmen zu lassen.

Der vorliegende Test (mit oder ohne Erhöhung des Druckregimes) ist nicht für die Untersuchung von schlecht durchlässigem, kompaktem, tonigem Material ohne Risse mit einem Durchlässigkeitsbeiwert $k = < 10^{-8}$ m/s geeignet.

Dies bedeutet für die Beurteilung belasteter Standorte jedoch meist keine schwerwiegende Erschwernis. Für solche Fälle muss aber darauf hingewiesen werden, dass die Freisetzung von Schadstoffen aus undurchlässigem Material in die Umwelt hauptsächlich über Auswaschungsprozesse an der Materialoberfläche sowie über Diffusionsprozesse erfolgt und nicht über Auslaugungsvorgänge, wie sie mit dem vorliegenden Säulenversuch untersucht werden.

Die zu erwartenden Emissionen können behelfsweise entweder

mit der Durchführung eines Säulenversuchs, bei dem das Probenmaterial mit einer permeablen Matrix (z. B. Sand) zur Erhöhung des Durchlässigkeitsbeiwerts auf Werte $> 10^{-8}$ gemischt wird, oder durch die Anwendung des virtuellen Eluattests (s. Anhang 2) abgeschätzt werden.

A1.2 Durchführung des Säulenversuchs gemäss AltIV

Prinzip

Zur Bestimmung der möglichen Emissionen umweltgefährdender Stoffe aus Probenmaterial belasteter Standorte gelangt ein Säulenversuch mit in der Regel von unten nach oben gerichtetem Durchfluss zur Anwendung (s. Abbildung 4). 1 bis 10 kg Probenmaterial wird in eine Säule mit einem Höhen-/ Durchmesser Verhältnis von 5:1 bis 10:1 gegeben. Die Füllhöhe soll dabei mindestens das Doppelte des Durchmessers betragen. Als Elutionsmittel wird deionisiertes, sauerstofffreies Wasser verwendet. Die Durchströmung des Probenmaterials erfolgt in einer Art und Weise, dass der Säuleninhalt während der Elutionsdauer wassergesättigt ist. Die Elutionsdauer beträgt in Abhängigkeit der zu analysierenden Schadstoffe 1 bis ca. 7 Tage. Die Durchflussrate des Elutionsmittels durch die Säule ist konstant zu halten.

Elutionsgefäss

Das Gefäss für die Elution sollte in der Regel einen lichten Innendurchmesser von ca. 10 cm aufweisen. Das Verhältnis zwischen der Höhe des Gefässes und seinem lichten Innendurchmesser soll in der Regel zwischen 5 und 10 liegen. Beim Gefäss hat es sich um ein Glasgefäss zu handeln, welches an der Basis einen Anschluss für den Zufluss des Elutionsmittels aufweisen muss. Der Abschluss des Gefässes erfolgt oben durch einen den Innenraum fest abschliessenden Kolben oder einen Glasdeckel mit Schliff und Klammer. Der Abfluss des Eluates in das Auffanggefäss erfolgt über Leitungen, die durch diesen Kolben oder Glasdeckel geführt werden. Diese Leitungen müssen so beschaffen sein, dass sie die Zusammensetzung des Eluates nicht verändern (z. B. Teflon- oder Glasleitungen; Edelstahlleitungen sind nur bei Eluatversuchen hinsichtlich organischer Belastungen zu verwenden).

Probenmenge

Zur Elution wird 1 bis 10 kg Probenmaterial (Gewicht als Trockensubstanz) direkt verwendet. In Fällen, in denen das Eluat L1 entsprechend einem Wasser-Festkörper-Verhältnis von $W/F = 0,25$ untersucht werden soll, gilt es zu beachten, dass genügend Probenmaterial eluiert wird, um bei Erreichen des W/F -Verhältnisses von 0,25 genügend Eluat zur Messung der gewünschten organischen Verbindungen bei entsprechenden Bestimmungsgrenzen zur Verfügung zu haben. Die für die meisten Fälle in der Praxis angebrachte Probenmenge liegt erfahrungsgemäss bei 5 kg Probenmaterial.

Vorbereitung des Probenmaterials

Beim Probenmaterial kann es sich um Proben von gewachsenem Boden oder Untergrund oder um Proben von Abfallmaterial aus Deponien oder anderem anthropogen beeinflusstem Material handeln.

Das Probenmaterial soll vor der Durchführung des Eluattests weder gemahlen noch sonstwie starken mechanischen Beanspruchungen ausgesetzt werden. Muss das Material zum Einbau in die Versuchsanordnung zerkleinert werden, so erfolgt diese Zerkleinerung möglichst durch vorsichtiges Zerreiben. Der Einbau des Materials in die Säule soll möglichst feucht erfolgen.

Zur Bestimmung des Trockengewichts ist ein Aliquot der zu analysierenden Probe bei max. 105°C zu trocknen und der durch die Trocknung hervorgerufene prozentuale Gewichtsverlust zu bestimmen.

Enthält die Probe Material mit einer Korngrösse welche über 10% des Durchmessers der Versuchsanordnung liegt, so wird dieses Material durch Sieben oder durch Handauslese entfernt, sofern es nicht durch Zerreiben entsprechend zerkleinert werden kann. Das aussortierte Material wird zerkleinert und der Probe anschliessend wieder beigefügt.

Einbau des Probenmaterials

Der Einbau des Probenmaterials erfolgt schrittweise in kleinen, nivellierten und nur leicht kompaktierten Mengen. Damit wird ein physisches Auftrennen der «Probensäule» in eine Anzahl von dünnen Scheiben bewirkt. Dies ermöglicht eine radiale Durchströmung der Säule an den einzelnen Schichtgrenzen. Damit kann einer Ausbildung von präferenziellen Fließwegen, welche im Extremfall von der Basis der Säule bis an die Materialobergrenze führen können, vorgebeugt werden.

Um eine möglichst konstante Porosität innerhalb der Säule zu erreichen, erfolgt die Befüllung/Kompaktion der Säule durch den Einbau von 1 bis 3 cm dicken Schichten von feuchtem Probenmaterial. Damit soll eine genügende Porosität innerhalb der Säule sichergestellt werden, damit die Säule nicht unter einem zu grossen Überdruck betrieben werden muss (< 3 bar).

Am unteren und oberen Ende der Säule wird jeweils eine Filterschicht von ca. 200 g Sand mit einer Korngrösse zwischen 63 μm und 250 μm eingebracht. Damit wird an der Basis der Säule bereits vor dem Eintritt des Elutionsmittels in das Probenmaterial ein gleichmässiges Durchströmen der Säule erreicht. Am oberen Ende bewirkt der eingebrachte Sand ein Zurückhalten allfälliger beim Elutionsvorgang mitgerissener Partikel.

Zwischen Filterschicht und Auslauf sind als Totvolumen einige Zentimeter Distanz zu belassen, damit sich Resttrübungen im Eluat setzen können und nur möglichst ungetrübtes Eluat in die Auffangbehälter fliesst.

Elutionsmittel

Als Elutionsmittel wird deionisiertes sauerstofffreies Wasser verwendet. Die Sauerstofffreiheit des Elutionsmittels wird durch Behandlung des vorgängig deionisierten Wassers mit Stickstoff erreicht.

Das eingesetzte Volumen an Elutionsmittel entspricht der 6-fachen Gewichtsmenge des Probenmaterials.

Durchführung der Elution

Nach dem Einbau des Probenmaterials erfolgt das Befüllen der Säule mit dem Elutionsmittel (in der Regel von unten nach oben). Dazu wird in der Regel die Pumpe auf eine Förderleistung von ca. 2 ml/min eingestellt. Nachdem die Elutionsflüssigkeit den Ausgang der Säule erreicht hat, wird die Pumpe abgestellt. Falls bereits eine bestimmte Eluatmenge ausgeflossen ist, wird diese als erste Teilmenge der ersten Eluatprobe L1 betrachtet.

Nach der Befüllung wird die Säule vor dem Beginn des eigentlichen Elutionsprozesses während mindestens 12 und maximal 24 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Ruheperiode erfolgt die Elution des Probenmaterials bei möglichst gleichmässigen Bedingungen. Idealerweise wird dazu eine Durchflussrate von ca. 3,5 ml/min eingestellt. Die entsprechende Förderleistung der Pumpe ist regelmässig zu kontrollieren.

Zur Bestimmung der altlastenrelevanten Schadstoffe werden in der Regel 3 verschiedene Eluatproben benötigt, welche durch das sukzessive Aufsammeln von 3 Eluatproben entsprechend den kumulierten Wasser-Feststoff-Verhältnissen von $W/F = 0,25, 3$ und 6 erhalten werden. W/F entspricht dabei dem Verhältnis (Anzahl Liter Eluat am Ausgang der Säule) / (kg Probenmaterial in der Säule).

Das Eluat L1 besteht dabei aus der gesamten Eluatmenge von $W/F = 0$ bis $0,25$. Für die Entnahme der Eluatproben L2 und L3 ist in der Regel so vorzugehen, dass nach dem Erreichen des gewünschten W/F -Verhältnisses von 3 resp. 6 jeweils insgesamt 2 Liter Eluat entnommen werden.

Die Messungen erfolgen jeweils in allen drei Eluaten ($W/F 0,25, 3$ und 6). Ausschlaggebend für eine Beurteilung ist der jeweils höchste Wert.

Sollen an derselben Eluatprobe sowohl organische Verbindungen wie auch Schwermetalle bestimmt werden, so kann der Ausfluss der Säule so gestaltet werden, dass eine Aufteilung des Ausflusses in zwei Gefässe erfolgt. Bei einem dieser Gefässe kann es sich dabei z. B. um ein mit dem für die Bestimmung organischer Verbindungen benötigten Extraktionsmittel versehenes Glasgefäss handeln, währenddem es sich beim anderen z. B. um ein mit Salpetersäure versetztes Polypropylengefäss zur Schwermetallbestimmung handeln kann. Bei einer solchen Vorgehensweise ist zu beachten, dass in beiden Auffanggefässen genügend Eluat aufgesammelt werden kann, um die geforderte analytische Bestimmungsgrenze erreichen zu können.

Leichter lösliche organische Stoffe (Löslichkeit > 0,1 g/l)

- Aufgrund der geringen Adsorption dieser Stoffe an Filtermaterialien dürfen die Eluate zur Messung dieser Schadstoffgruppen falls nötig filtriert oder zentrifugiert werden.

Schwerer lösliche organische Schadstoffe (Löslichkeit < 0,1 g/l)

- Aufgrund der grossen Adsorptionsfähigkeit eines Teils dieser Stoffe an Filter- und Tonmineralien dürfen die Eluate zur Messung dieser Schadstoffgruppen vor der Aufbereitung weder filtriert noch zentrifugiert werden.

Schwermetalle

- Für die Messung von Schwermetallen wird direkt das wässrige Eluat weiter verarbeitet. Die Eluate dürfen falls nötig filtriert oder zentrifugiert werden.

Blindprobe

Für jede Serie von Proben ist eine Blindprobe zu bestimmen. Die Herstellung der Blindprobe soll ohne Probenmaterial für die gesamte Säulenordnung anhand der Durchführung sämtlicher für den jeweiligen Eluatstest notwendigen Manipulationen erfolgen.

Beurteilungskriterien

Die beim gewünschten W/F-Verhältnis L1, L2 oder L3 im Eluat festgestellten Schadstoffgehalte werden direkt mit den im Anhang 1 der AltIV aufgeführten Konzentrationswerten für die entsprechenden Stoffe verglichen. Der höchste erhaltene Wert ist zur Beurteilung gemäss AltIV heranzuziehen.

Beispiel eines möglichen Versuchsaufbaus zur Herstellung von Eluaten gemäss Altlasten-Verordnung:

I Konstruktion der Säule

Der für die Entwicklung des vorliegenden Tests verwendete Säulenaufbau besteht aus folgenden Konstruktionsteilen (s. Abbildung 4 bis Abbildung 7):

- einem Zylinder aus Borsilikatglas mit einem Innendurchmesser von ca 10 cm und einer Höhe von ca. 0,7 m,
- einem mit einer zentralen Zuflussöffnung für die Elutionsflüssigkeit versehenen Basisabschluss aus Teflon,
- einem oberen, in die Säule passenden Abschluss bestehend aus Teflon. Dieser Abschluss ist versehen mit einem Ausfluss für das Eluat sowie einem System zur Fixierung der Vorrichtung in der Säule mittels eines O-Rings,
- einer gelochten Distanzscheibe (Lochdurchmesser ca. 5 mm) (Abbildung 7),
- einer Peristaltikpumpe mit regulierbarer Förderleistung für einen Druckbereich von 0–3 bar,
- einem Stempel mit einer Schaftlänge von 30 cm und einem Gewicht von 1 kg zur Befüllung der Säule (s. Abbildung 6),
- Schläuchen und Sammelbehältern entsprechend der erwarteten Zusammensetzung des Eluates,
- einem System zur Sauerstoffabreicherung des zur Elution verwendeten destillierten oder deionisierten Wassers (0,5 mS/m, pH 5–7 / gemäss ISO-Norm 7888) mittels Durchströmung von Stickstoff.

II Befüllen der Säule mit Probenmaterial

- Die Säule wird sorgfältig gewaschen, gespült und getrocknet, sodass keine Querverbeeinflussung durch vorhergehende Proben erfolgen kann.
- Verschluss des unteren Endes der Säule und Einfügen eines Glasfiberfilters oder einer Fritte mit einer Porosität von 1,2 µm an der Basis derselben. Einbringen von ca. 200 g Sand mit einer Korngrösse zwischen 63 µm und 250 µm. Festpressen des Sandes auf die gleiche Art und Weise wie sie weiter unten für die Bodenprobe beschrieben wird. Einfügen eines Glasfiberfilters mit einer Porosität von 1,2 µm auf dem Sandbett.

- Schrittweises Einfügen des zu untersuchenden Probenmaterials in gleichmässigen Mengen, welche für jeden Schritt das Aufbringen einer ca. 2–3 cm dicken Schicht erlauben.
- Einführen des in Abbildung 6 beschriebenen Stempels bis auf die Probenoberfläche ohne aber mit seinem ganzen Gewicht auf die Probe abzustellen. Ausführen von zwei bis drei Umdrehungen des Stempels zur Verteilung der Probe und zum Erhalt einer gleichmässigen Oberfläche. Daraufhin Abstellen des Stempels auf der Probenoberfläche und erneute Ausführung von zwei bis drei Umdrehungen. Ist die erhaltene Porosität (entsprechend einer gemäss¹ berechneten Dicke) zu klein, wird der Vorgang unter Weglassung des Gewichts des Stempels wiederholt. Ist im Gegenteil dazu die erhaltene Porosität zu hoch, wird das Probenmaterial durch wiederholtes Herunterfallenlassen des Stempels soweit festgepresst, bis die gewünschte Porosität erreicht ist. Damit eine möglichst gleichmässige Verteilung der Porosität in der Säule erreicht werden kann, wird für die nachfolgenden Schichten dieselbe Anzahl von Anpressvorgängen angewendet.
 - Hinzufügen von ca. 200 g desselben Sandes, der an der Basis der Säule eingebaut wurde und festpressen dieses Sandes auf die gleiche Art und Weise wie das vorher eingebaute Probenmaterial.
 - Einfügen der gelochten Distanzscheibe.
 - Verschiessen des oberen Endes der Säule.

III Durchführung der Elution²

Das vorliegende Beispiel wurde ausgearbeitet für einen Versuch mit 5 kg Probenmaterial und dem sukzessiven Aufsammeln von 3 Eluatproben entsprechend den kumulierten Wasser-Feststoff-Verhältnissen von $W/F = 0,25$; 3 und 6.

Einfüllen des Elutionsmittels

- 1.) Beginn des Probeneinbaus Montagmorgen ca. um 9 Uhr damit die Befüllungsphase am selben Arbeitstag abgeschlossen werden kann.
- 2.) Einstellen der Pumpe auf eine Förderleistung von 2 ml/min. Danach Beginn der Befüllung der Säule mit demineralisiertem, sauerstoffbefreitem Wasser.
- 3.) Messen der Förderleistung am Eintritt nach ca. 15 Minuten und nach ca. einer Stunde (Messung der Förderleistung durch die Bestimmung der für das Ansaugen eines definierten Wasservolumens benötigten Zeit). Zur Vermeidung des Eindringens von Sauerstoff in die Säule kann evtl. eine Gasfalle verwendet werden.
- 4.) Abstellen der Pumpe nachdem die Elutionsflüssigkeit den Ausgang der Kolonne erreicht hat. Falls bereits eine bestimmte Eluatmenge ausgeflossen ist, ist diese als erste Teilmenge der ersten Eluatprobe L1 zu betrachten.
- 5.) Stehenlassen der Säule während 12 bis 15 Stunden.

¹ Diese entspricht ca. 25 % bei sandigem Material und ca. 50 % bei mehrheitlich tonigem Material. Die Bestimmung der Schichtdicke weiche der gewünschten absoluten Porosität entspricht kann mit der folgenden Formel abgeschätzt werden: $h = m(1-f) / 2.65 \times S1-P$], wobei:

m	=	hinzugefügte Masse
f	=	Feuchtigkeit der Probe
P	=	gewünschte Porosität
S	=	Oberfläche der Säule
2,65	=	Mittlere Dichte der ProbenpArtikel (falls bekannt, kann hier der tatsächliche Wert eingesetzt werden).

² Die angegebenen Probenahmezeiten, der Beginn der Elution usw. sind als beispielhafte Angaben zu verstehen. Sie können den Anforderungen der einzelnen Labors angepasst werden.

Elutionsphase

- 1.) Einstellen einer Förderleistung der Pumpe von 3,5 ml/min und Wiederinbetriebnahme der Pumpe am Dienstag um 9 Uhr. Von diesem Zeitpunkt an ist die Förderleistung regelmässig zu kontrollieren.
- 2.) Sofortiger Beginn der Entnahme der ersten 1,25 Liter Probe (L1; Abschluss der Probenahme von L1 am Dienstag ca. um 15 Uhr; diese Probenmenge beinhaltet auch die während der Befüllung gelösten Stoffe). Die zweite Probenahme (L2) beginnt am Freitag ca. um 08:30 Uhr nach 15 l Elution insgesamt und die letzte (L3) am Montag ca. um 8 Uhr (nach 30 l Elution insgesamt). In jedem Fall sind die genauen Probenahmemengen zu notieren.
- 3.) Abstellen der Pumpe und des Wasserzuflusses am Ende des Elutionsversuchs.

Abbildung 4

Schema des Säulenversuchs.

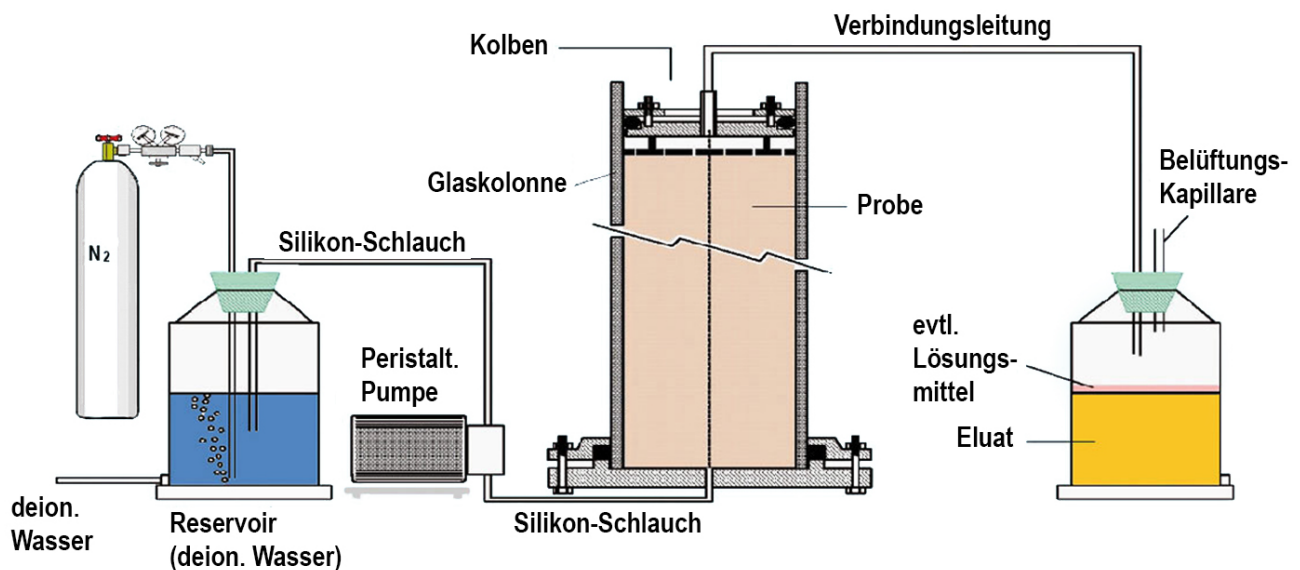


Abbildung 5
Schema der Säule.

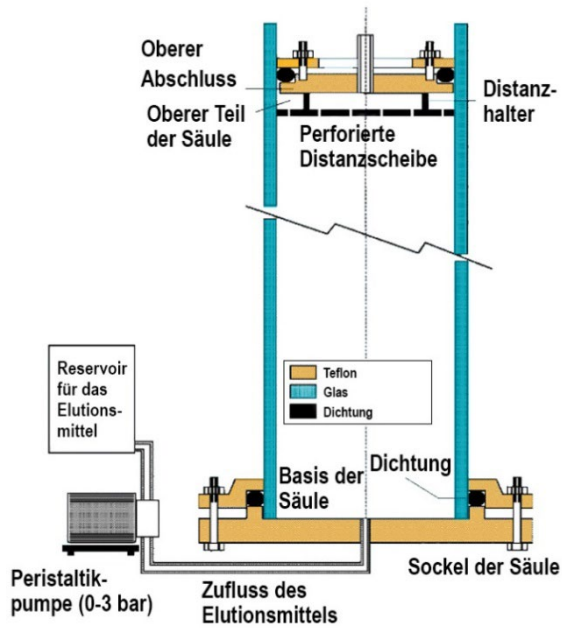


Abbildung 6
Schema des zu Befüllung verwendeten Stempels.

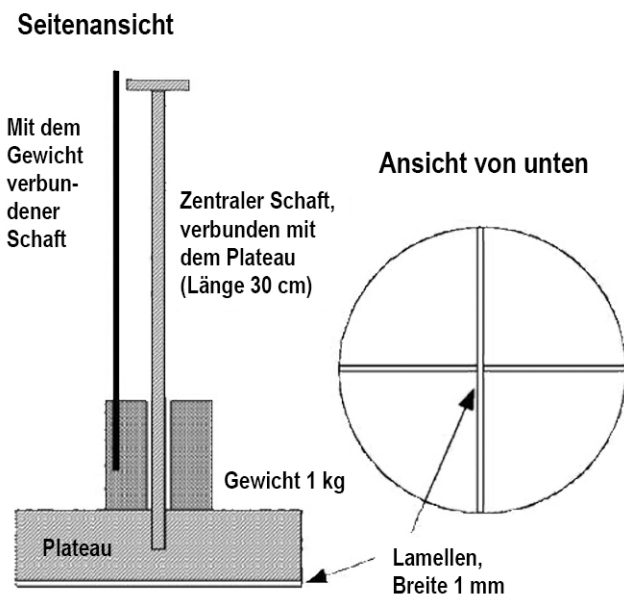
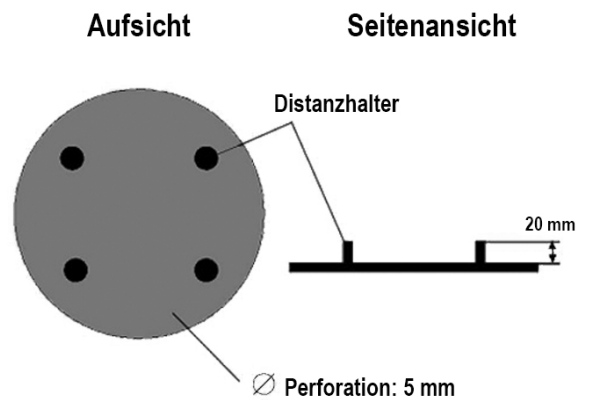


Abbildung 7
Schema der perorierten Distanzscheibe



Anhang 2

A2 Virtueller Eluattest

Rechnerische Herleitung der Konzentration organischer Stoffe im Sickerwasser aufgrund von Gesamtgehalten

A2.1 Einleitung

Gemäss Anhang 1 Absatz 5 der AltIV kann auf die Durchführung eines Eluatversuches und damit auch auf die Entnahme von Sickerwasserproben verzichtet werden, wenn die Unter- oder Überschreitung der Konzentrationswerte im Eluat des Materials auf Grund anderer Angaben wie z. B. der rechnerischen Herleitung aus Gesamtgehalten festgestellt werden kann.

Im Folgenden soll deshalb aufgezeigt werden, wie die in einem Eluattest zu erwartenden Konzentrationen auf Grund von Gesamtgehalten rechnerisch hergeleitet werden können und wie solche Abschätzungen für die Beurteilung der Überwachungs- und Sanierungsbedürftigkeit von belasteten Standorten zu interpretieren sind.

Die rechnerische Herleitung auf Grund von Gesamtgehalten ist vor allem deshalb interessant, weil so im Sinne eines Screenings mit weit geringeren Kosten und geringerem zeitlichem Aufwand als mit der Durchführung von Laboreluatversuchen wichtige Informationen über die möglichen Einwirkungen eines Standortes auf die Gewässer erhalten werden können. Einschränkend gilt es allerdings zu betonen, dass es sich bei dieser Vorgehensweise immer nur um Abschätzungen, die im Zweifelsfalle durch Laborversuche oder Sickerwasseruntersuchungen ergänzt werden müssen, handeln kann. Zudem ist festzuhalten, dass die rechnerische Herleitung möglicher Sickerwassergehalte nur für organische Stoffe in der Lage ist, die natürlichen Verhältnisse befriedigend abzubilden. Für die Beurteilung möglicher Einwirkungen von Schwermetallbelastungen ist diese Vorgehensweise nicht geeignet.

A2.2 Durchführung der Berechnung

Eine ungestörte Boden-/Untergrund-Probe stellt ein 3-Phasensystem dar: sie setzt sich zusammen aus dem Feststoff (mineralisches Gestein plus geringe Mengen an natürlichem organischem Material), dem Porenwasser (oder Sickerwasser) und der Porenluft. Ein solches quasi stationäres System kann im Allgemeinen als geschlossenes System betrachtet werden, in dem sich eine organische Verbindung immer im thermodynamischen Gleichgewicht zwischen den 3 Phasen befindet (Fugazitäts-Prinzip nach Mackay). Dieses Prinzip gilt allerdings nur solange die organische Verbindung in gelöster Form, d. h. nicht in Phase vorliegt.

Das Verteilungsgleichgewicht einer organischen Verbindung zwischen den drei Phasen Feststoff, Porenwasser und Porenluft hängt von den chemisch-physikalischen Eigenschaften der Verbindung und der Beschaffenheit der Feststoffphase ab.

Die Untersuchung einer Feststoffprobe auf den Gesamtgehalt einer organischen Verbindung (C_t) beinhaltet normalerweise einen Extraktionsschritt mit einem organischen Lösungsmittel oder mit Wasser. Dabei werden der im Porenwasser gelöste Anteil der Verbindung und der an der Festphase adsorbierte Anteil herausgelöst. Das Ergebnis aus der Messung eines solchen Extrakts erlaubt die Berechnung des Gesamtgehalts der betreffenden

organischen Verbindung in der ursprünglichen Probe. Normalerweise wird dieser Gesamtgehalt in mg/kg Trockensubstanz der Feststoffprobe angegeben. Dies bedeutet, dass in der Praxis in der Regel C_t und nicht C_s (Gehalt der Verbindung in der Festphase der Feststoffprobe) bestimmt wird. Bei dem für nichtflüchtige Stoffe konzipierten Eluattest gemäss AltIV, handelt es sich im Wesentlichen um ein Zwei-Phasen-System. Die Verteilung der Schadstoffe erfolgt in der wassergesättigten Säule grösstenteils zwischen der festen und der flüssigen Phase.

Der Einfluss der Gasphase kann als vernachlässigbar betrachtet werden.

Nachstehend wird zuerst die vollständige Berechnung der Konzentration organischer Stoffe im Sickerwasser in einem Drei-Phasen-System beschrieben, bevor daraus die benötigte Vorgehensweise für Abschätzungen im Zwei-Phasen-System Feststoff- Wasser abgeleitet wird.

Für die nachfolgenden Berechnungen wird folgende Notation verwendet:

C_t	Gesamtgehalt der Verbindung in der Feststoffprobe [mg/kg TS]
C_s	Gehalt der Verbindung in der Festphase der Feststoffprobe [mg/kg TS]
C_w	Gehalt der Verbindung im Porenwasser der Feststoffprobe [mg/l]
C_g	Gehalt der Verbindung in der Porenluft der Feststoffprobe [mg/l]
M_t	Gesamtmasse der Verbindung in der Feststoffprobe [mg]
M_s	Masse der Verbindung in der Festphase der Feststoffprobe [mg]
M_w	Masse der Verbindung im Porenwasser der Feststoffprobe [mg]
M_g	Masse der Verbindung in der Porenluft der Feststoffprobe [mg]
ρ	Trockengesamtdichte («bulk soil density») der Feststoffprobe [kg/l]
ρ_w	Dichte des Porenwassers (kg/l)
Φ_w	Anteil der Wasserphase am Gesamtvolumen der Feststoffprobe [-]
Φ_g	Anteil der Gasphase am Gesamtvolumen der Feststoffprobe [-]
K_d	Verteilungskoeffizient der Verbindung zwischen der Festphase und der Wasserphase [l/kg]
K_{oc}	Verteilungskoeffizient der Verbindung zwischen dem organischen Kohlenstoff des Feststoffs und der Wasserphase (so genannte Adsorptionsfähigkeit oder Kapazität eines Stoffes) [l/kg]
f_{oc}	Anteil organischer Kohlenstoff an der Festphase [-]
H	Verteilungskoeffizient der Verbindung zwischen der Gasphase und der Wasserphase (Henry-Koeffizient) [-]

Randbedingungen für die Abschätzung der Konzentration organischer Stoffe im Sickerwasser

Der Abschätzung der Konzentration organischer Stoffe im Sickerwasser werden folgende Annahmen zu Grunde gelegt:

- Bei der zu untersuchenden Probe handelt es sich um eine repräsentative, homogene Probe. Der Schadstoffgehalt ist bei Versuchsbeginn über die ganze Länge der simulierten Säule konstant. Die Probenmatrix ist über die gesamte Länge homogen, d. h. es existieren keine präferentiellen Fließwege.
- Die zu bestimmenden organischen Verbindungen werden weder chemisch umgewandelt noch biologisch abgebaut.
- Es erfolgt lediglich eine physikalisch-chemische Verteilung der organischen Verbindung in den 3 Phasen des Systems (thermodynamisches Gleichgewicht).

- Das Gleichgewicht stellt sich sofort ohne kinetische Einschränkungen ein.
- Beim Vorliegen mehrerer organischer Verbindungen erfolgt keine gegenseitige Beeinflussung des Verhaltens.
- Die organischen Verbindungen sind uneingeschränkt verfügbar.
- Die organischen Verbindungen werden nur in gelöster Form transportiert, d. h. es erfolgt kein kolloidaler Transport in Form von Kleinstpartikeln.
- Eine Berücksichtigung der Systemtemperatur erfolgt nur insofern, als dass der Luft-Wasserverteilungskoeffizient (H) entsprechend der gewünschten Systemtemperatur gewählt werden muss.

Berechnung der Konzentration organischer Stoffe im Sickerwasser in einem Drei-Phasen-System

Die Gesamtmasse einer organischen Verbindung in einer (ungestörten) Feststoffprobe beträgt:

$$M_t = M_s + M_w + M_g \quad (1)$$

Für eine homogene Feststoffprobe mit einem gegebenen Volumen (z. B. 1 l) gelten folgende Beziehungen (unter Verwendung der oben aufgeführten Einheiten):

$$M_s = C_s \cdot \rho \quad (2)$$

$$M_w = C_w \cdot \phi_w \quad (3)$$

$$M_g = C_g \cdot \phi_g \quad (4)$$

$$C_t = M_t / \rho \quad (5)$$

Durch Einsetzen von (2) bis (4) und der umgeformten Gleichung (5) in (1) erhält man:

$$C_t = (C_s \cdot \rho + C_w \cdot \phi_w + C_g \cdot \phi_g) / \rho \quad (6)$$

Im Gleichgewicht gilt zudem zwischen Feststoff- und Wasserphase die vereinfachte lineare Beziehung:

$$K_d = K_{oc} \cdot f_{oc} = C_s / C_w \quad (7)$$

und zwischen Gas- und Wasserphase:

$$H = C_g / C_w \quad (8)$$

Mit Hilfe der Gleichungen (6), (7) und (8) kann allein aufgrund einer Konzentrationsbestimmung (C_t , C_w oder C_g) ein stationäres, wassergesättigtes oder ungesättigtes System vollständig charakterisiert werden. Damit ist es schliesslich auch möglich, einen zu erwartenden Poren- oder Sickerwassergehalt einer organischen Verbindung unter verschiedenen Feldbedingungen abzuschätzen.

Die Parameter ρ , Φ_w , Φ_g und f_{oc} sind Eigenschaften des Untergrundes bzw. der Feststoffprobe, die zwar experimentell und analytisch bestimmt, in der Regel aber aufgrund von Erfahrungswerten abgeschätzt werden können.

Die Parameter H und K_{oc} sind Eigenschaften der fraglichen organischen Verbindung. Für die meisten organischen Verbindungen können die entsprechenden Werte der Literatur entnommen werden.

Zur Bestimmung eines Koc-Werts bestehen die folgenden Möglichkeiten:

- Literatur-Werte
- Vorhersage-Tools: Es wurden diverse Modelle entwickelt, welche Koc-Werte basierend auf der molekularen Struktur einer Verbindung voraussagen (Strukturfragment-Methoden). Diese Modelle liefern jedoch ausserhalb ihres Kalibrationsdatensets keine verlässlichen Resultate. Demgegenüber bieten Polyparameter-Gleichungen (pp-LFERS) zuverlässige Voraussagen.
- Read-across Ansatz: Abschätzung via bekanntem Koc-Wert einer strukturverwandten Verbindung (dazu ist spezifisches Fachwissen notwendig)
- Abschätzung via vorhandene Korrelationen mit dem Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient K_{ow} . Diese Herleitung ist nur für apolare Verbindungen zulässig.
- Experimentelle Bestimmung (Säulen- oder Batchtests).

Die Modellierung der (zeitabhängigen) Eluatkonzentration bei einem Säulenversuch basiert auf der eindimensionalen Advektions-Dispersion Gleichung. Dabei wird angenommen, dass die Stoffverteilung zwischen der Feststoff- und der Wasserphase an jeder Stelle der Säule lokal den thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen entspricht und mit Gleichung (7) beschrieben werden kann.

Abschätzung der Konzentration organischer Stoffe im Sickerwasser in einem Wasser-Feststoff Zwei-Phasen-System

Durch Einsetzen von $\Phi_g = 0$ in die Gleichung (6) folgt:

$$C_w = C_t / (K_d + \Phi_w / \rho) \quad (9)$$

oder mit anderen Parametern ausgedrückt:

$$C_w = C_t / (K_d + W/F \cdot 1/\rho_w) \quad (10)$$

Entsprechend Gleichung (10) kann die im Eluat des Säulentests zu erwartende Konzentration organischer Stoffe im Sickerwasser rein aufgrund der Kenntnisse des Gesamtgehalts des gesuchten Stoffes in der Probe und des in der Probe vorhandenen Verteilungskoeffizienten zwischen Wasser- und Festphase K_d sowie des entsprechenden W/F-Verhältnisses abgeschätzt werden. Nach den unter diesen Annahmen erfolgten Abschätzungen ist anhand eines Plausibilitätstests zu überprüfen, ob das ermittelte Resultat die theoretische Löslichkeit des untersuchten Stoffes im Wasser überschreitet. Ist dies der Fall, so ist davon auszugehen, dass die untersuchte Substanz im Eluat eines im Labor durchgeführten Eluattests, in einer ihrer Löslichkeit entsprechenden (Maximal-) Konzentration vorliegen würde.

A2.3 Interpretation der Resultate

Da die Abschätzung/Berechnung eines Sickerwassergehalts auf Grund von Gesamtgehalten an eine Vielzahl von Randbedingungen und Annahmen geknüpft ist, müssen die erhaltenen Resultate vorsichtig interpretiert werden. Laboreluatversuchen ist in jedem Fall grösseres Vertrauen entgegen zu bringen, als den rechnerisch hergeleiteten Werten. So können bei der Berechnung viele in natürlichen Proben vorkommende Bedingungen, wie z. B. das Vorhandensein präferentieller Fliesswege, nur teilweise oder gar nicht berücksichtigt werden. Trotzdem können mit der rechnerischen Herleitung von Eluatgehalten aufgrund von Gesamtgehalten mit einfachen und kostengünstigen Mitteln wichtige Informationen zur Beurteilung von belasteten Standorten gewonnen werden. Bei den rechnerisch erhaltenen Resultaten können die nachfolgend beschriebenen drei Fälle unterschieden werden. Eine Beurteilung der für einen Standort möglicherweise erforderlichen Massnahmen aufgrund berechneter Eluatwerte kann natürlich nur dann erfolgen, wenn die untersuchten Proben für den Standort repräsentativ sind.

Deutliche Unterschreitung der Konzentrationswerte in Anhang 1 der AltIV

- Zeigen die erhaltenen Werte auf, dass eine Überschreitung der Konzentrationswerte der AltIV für die untersuchten Stoffe bei gegebenen Gesamtgehalten gar nicht möglich ist, so kann ein Standort allein aufgrund solcher Abschätzungen als nicht sanierungs- oder überwachungsbedürftig eingestuft und damit aus der weiteren Bearbeitung entlassen werden. Bei bestehenden Zweifeln können die erhaltenen Resultate gegebenenfalls noch durch zusätzliche Abschätzungen mit veränderten, zu konservativen Annahmen hin verschobenen, W/F-Verhältnissen ergänzt werden.

Deutliche Überschreitung der Konzentrationswerte in Anhang 1 der AltIV

- Zeigen die errechneten Eluatwerte bereits bei günstigen W/F-Verhältnissen in jedem Fall eine deutliche Überschreitung der Konzentrationswerte der AltIV an, so kann ein Standort auch ohne Vornahme von Laboreluatversuchen zumindest als überwachungsbedürftig, bei einer konkreten Verunreinigungsgefahr für das Gewässer wegen ungenügendem Rückhalt und Abbau von Stoffen sogar als sanierungsbedürftig und damit als Altlast eingestuft werden.

Resultate im Bereich der Konzentrationswerte in Anhang 1 der AltIV

- In Fällen wo die Resultate der rechnerischen Abschätzung von Eluatgehalten in die gleiche Grössenordnung wie die Konzentrationswerte der AltIV zu liegen kommen, können diese Abschätzungen nicht alleine für die Einstufung eines Standortes als überwachungsbedürftig, sanierungsbedürftig oder zu seiner Entlassung aus der weiteren Bearbeitung verwendet werden. In solchen Fällen sind die Resultate der rechnerischen Abschätzungen z. B. durch Laboreluatversuche zu ergänzen.

Anhang 3

A3 Bestimmung des partikulären Nichteisen (NE) Metallanteils in KVA-Schlacke

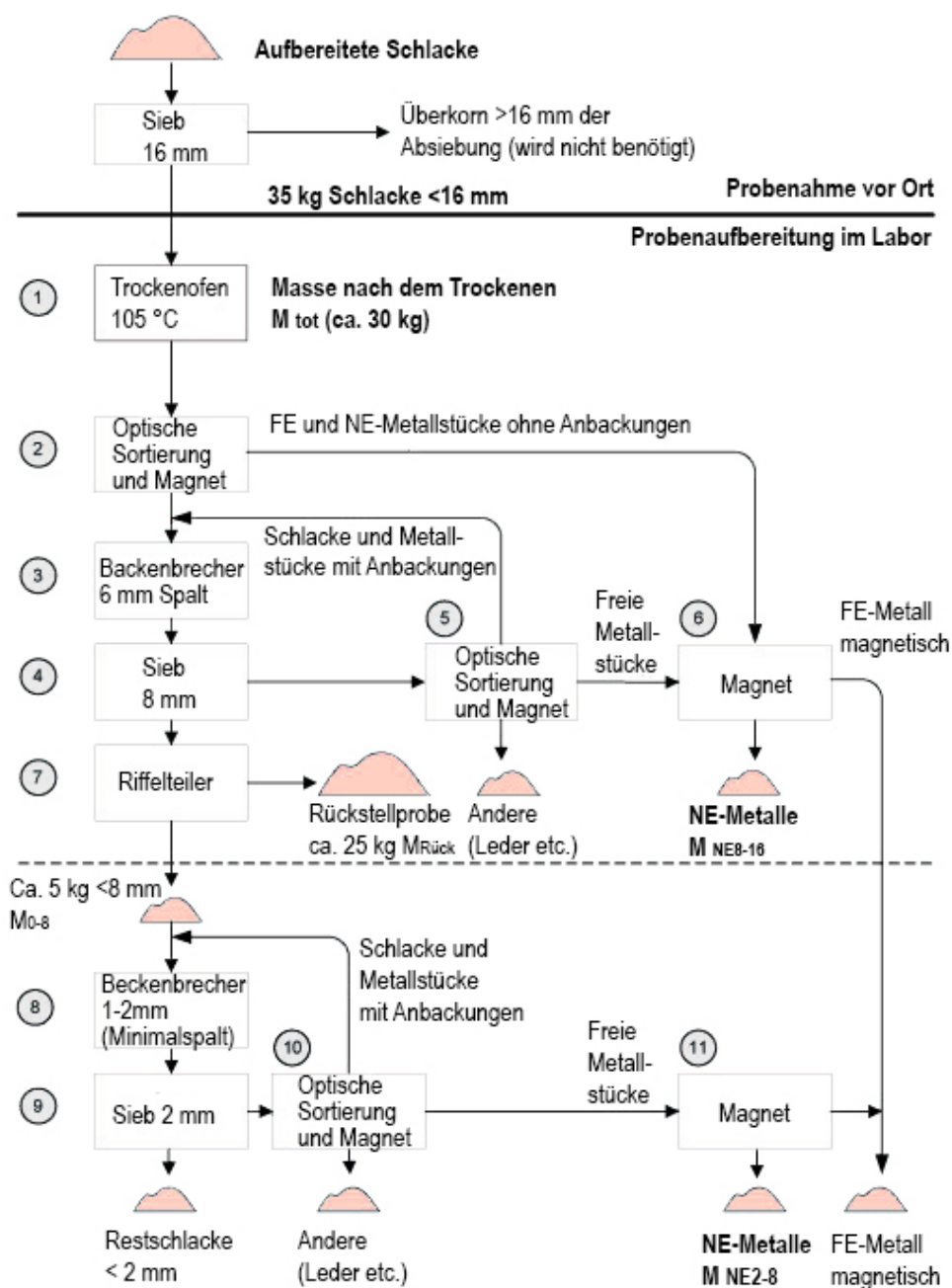
Eisen- (FE) und Nicht-Eisenmetalle (NE) werden anhand der magnetischen Eigenschaften klassifiziert. Ferromagnetische Bestandteile werden als FE klassifiziert, und zwar unabhängig davon, ob sie tatsächlich Eisen enthalten. Nicht-Eisenmetalle, die im engen Verbund mit Eisen vorliegen (z. B. elektrische Spulen mit Kupferdraht auf Eisenkernen) werden ebenfalls als «magnetisch» klassifiziert. Alle nichtmagnetischen Metalle werden als NE klassifiziert, auch wenn diese Eisen enthalten, z. B. in Form von unmagnetischen Chrom-Nickel-Stählen.

A3.1 Durchführung der Bestimmung

Abbildung 8 enthält ein Verfahrensschema für die Durchführung der Bestimmung des partikulären Nicht-Eisenmetallanteils. Im Folgenden werden die durchzuführenden Schritte erläutert.

- 1.) Ca. 35 kg Probe wird bei 105° Celsius bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die zu verwendende Probe hat nach dem Trocknen eine Masse von mindestens 30 kg (M_{tot}).
- 2.) Bevor die Probe in den Backenbrecher gegeben wird, werden grosse Metallteile von Hand und mittels Magneten aussortiert. So wird der Backenbrecher vor Beschädigung geschützt. Allfällige Schlackenanhafungen werden mit einem Hammer von den Metallteilen entfernt.
- 3.) Der Backenbrecher wird auf eine Spaltbreite von ca. 6 mm eingestellt und die Probe zerkleinert.
- 4.) Die gebrochene Probe wird auf einem Sieb mit Maschenweite von 8 mm getrennt. Das Unterkorn wird vorerst zurückgestellt, während mit dem Überkorn weitergearbeitet wird.
- 5.) Aus dem Überkorn der Siebung werden von Hand und mittels Magnet alle identifizierbaren Metallstücke herausgelesen. Von Metallstücken mit Anbackungen werden diese mit einem Hammer entfernt. Die Metalle ohne Anbackungen werden zu den in Schritt 2 bereits aussortierten Metallen hinzugefügt. Organisches Material wie Papier oder Leder wird ebenfalls aussortiert und separat erfasst. Mit dem zurückbleibenden Material werden die Schritte 3 bis 5 wiederholt, bis alles Material in einer der drei Fraktionen überführt ist. (Feinanteil < 8 mm, NE-Metalle oder FE-Metalle, Unverbranntes)
- 6.) Die Metalle werden mit dem Handmagneten in eine magnetische und eine nicht-magnetische Fraktion getrennt. Die NE-Fraktion wird anschliessend gewogen, was den Massenanteil $M_{\text{NE}8-16}$ ergibt
- 7.) Mit dem Unterkorn von Schritt 4 (8 mm Siebung) wird die Feinsortierung durchgeführt. Dafür wird die Probenmenge in Schritt 7 mit dem Riffelteiler auf etwa 5kg reduziert. Die reduzierte Probe wird ausgewogen (M_{0-8}). Der Rest der Probe wird ebenfalls ausgewogen ($M_{\text{Rück}}$) und als Rückstellprobe eingelagert.
- 8.) Der Backenbrecher wird auf die minimal mögliche Spaltbreite eingestellt (etwa 1–2 mm). Die Probe wird dann chargenweise hinzugegeben und zerkleinert.
- 9.) Die zerkleinerte Probe wird auf einem Sieb mit einer Maschenweite von 2 mm getrennt. Das Unterkorn wird zurückgestellt, während mit dem Überkorn weitergearbeitet wird.
- 10.) Schritt 10 ist im Wesentlichen analog zu Schritt 5. Aus dem Überkorn > 2 mm werden die durch den Brecher flachgedrückten Metallteile von Hand und mittels Magnet herausgelesen. Mit dem übriggebliebenen Material werden die Schritte 8 bis 10 wiederholt.
- 11.) Die Metalle werden mit dem Handmagneten in eine FE und eine NE-Fraktion getrennt. Anschliessend wird die NE-Fraktion gewogen, was $M_{\text{NE}2-8}$ ergibt.

Abbildung 8
Verfahrenschema – NE-Metallbestimmung in KVA-Schlacke



Anhang 4

A4 Non Target Screenings

Bei der Grundwasser-Untersuchung von Standorten mit einem breiten Spektrum an Schadstoffbelastungen kommen in letzter Zeit vermehrt sogenannte Non-Target-Screenings zum Einsatz.

Einschränkungen ergeben sich im Wesentlichen bezüglich zweier Fragestellungen:

1.) Wann machen Non-Target-Screenings im Rahmen der Abfall- und Altlastenbearbeitung Sinn?

- Non-Target-Screenings dienen der Untersuchung eines Standortes. Sie sind allenfalls in der Voruntersuchungs- oder Detailuntersuchungsphase zweckdienlich. In der Überwachungs- oder Sanierungsphase sind sie nicht zielführend.
- Non-Target-Screenings machen nur bei Standorten mit komplexen Schadstoffgemischen Sinn. Im Regelfall reicht die zielgerichtete Einzelstoffanalytik.

2.) Wie aussagekräftig sind Non-Target-Screenings?

- Non-Target-Screenings werden ausschliesslich zur Erfassung von organischen Substanzen eingesetzt. Aber auch innerhalb des organischen Stoffspektrums decken sie methodisch bedingt nur einen Teilbereich ab. Es wird daher auch mit Non-Target-Screenings nicht möglich sein, die Schadstoffbelastung eines Standortes restlos abzuklären.
- Die eindeutige Identifikation der Stoffe erfolgt bei Non-Target-Screenings immer durch einen Vergleich mit Referenzsubstanzen. Auf Grund der Vielzahl an chemischen Verbindungen und der oftmals zahlreichen Moleküle mit der gleichen Summenformel wird es nie möglich sein, alle Stoffe eindeutig zu identifizieren. Etliche Substanzen werden daher als «unbekannt» eingestuft werden. Non-Target-Screenings werfen daher unter Umständen mehr Fragen auf als sie beantworten.
- Non-Target-Screenings sind immer semiquantitativ, d. h. sie erlauben keine exakten Resultate. Sollen die Resultate für die abschliessende Beurteilung von Standorten verwendet werden, dann muss die Methode jedoch zu eindeutig quantifizierbaren Ergebnissen führen bzw. präzise Einzelstoffmessungen ermöglichen. Für die Beurteilung des Sanierungsbedarfs eines Standortes müssen daher zwingend für die als relevant ermittelten Schadstoffe noch Konzentrationswerte nach AltIV hergeleitet werden und die Stoffkonzentrationen sind mit Einzelstoffmessungen zu bestimmen.
- Die sachgerechte Interpretation von Screening-Ergebnissen ist aufwändig und fachlich sehr anspruchsvoll. Daher muss im Vorfeld genau geprüft werden, ob sich der Aufwand rechtfertigt. Insbesondere ist zu beachten, dass das Screening selbst nur der erste Schritt im Rahmen der Standortbeurteilung ist. Die grössten Kosten entstehen bei der Interpretation der Ergebnisse, deren Validierung mittels Einzelstoffanalytik und der Herleitung von Sanierungswerten für sämtliche zu beurteilenden Stoffe. Letzteres könnte sogar bedingen, dass toxikologische Grundlagen mittels Tierversuchen geschaffen werden müssten.

A4.1 Methode W-27a: Flüssig-flüssig-Extraktion

Die nachfolgende Methodenbeschreibung ist ein Auszug aus dem «Qualitätssicherungskonzept: Analyse von organischen Einzelstoffen sowie von Verbindungs-Screenings in Oberflächen- und Grundwasser sowie Sickerwasser aus Böden» von Prof. Dr. Michael Oehme [42]:

Detaillierte Methodenbeschreibung

- Die Probenextraktion sollte vorzugsweise sofort oder innerhalb von 2–3 Tagen erfolgen. Es darf unter keinen Umständen eine Woche überschritten werden. Die Lagerung erfolgt bei 4°C nach Ansäuerung mit ca. 1 ml 85% Phosphorsäure auf pH 2.
- Folgende Extraktionsstandards haben sich bei Tests in den letzten 2–3 Jahren bewährt. Sie beschreiben den extrahierbaren Polaritätsbereich und haben in der Regel Wiederfindungsvon deutlich > 50%:
 - 2,6-Dimethylanilin-D₆ (beide Methylgruppen deuteriert) oder N,N-Dimethylanilin-D₁₁ (komplett deuteriert). Die Verfügbarkeit ist variabel, aber prinzipiell ist die Deuterierung der Methylgruppen stabiler.
 - 3,5-Dimethylphenol-D₆ oder 3,5-Dimethylphenol-D₁₀ (komplett deuteriert). Die Verfügbarkeit ist variabel, aber prinzipiell ist die Deuterierung der Methylgruppen stabiler.
 - Nitrobenzol-D₅ (am Aromat deuteriert)
 - Naphthalin-D₈ (am Aromat deuteriert)
 - 1-Chlordodekan (apolarer Kontrollstandard)
- Die Extraktionsstandards werden in Methanol zur Probe zugegeben, so dass die Endkonzentrationen im aufkonzentrierten Probenextrakt ca. 1 ng/µl betragen.
- Dazu werden 100 µl einer methanolischen Lösung mit je 1 µg/ml pro Substanz zu einem Liter Wasser zugegeben. Dies entspricht dann einer Konzentration an internem Standard von je 0,1 µg/l in der Probe und einer Konzentration von 1 ng/µl im Probenextrakt bei einem Extraktvolumen von 100 µl.
- Extraktion von 500 ml der Probe (angesäuert auf pH 2) mit 25 ml Dichlormethan direkt in der Probenflasche (mit Magnetrührer, 10 Min. rühren). Im Scheidetrichter das Lösungsmittel abtrennen. Die Wasserprobe wieder in die Probeflasche überführen und mit KOH auf pH 9 einstellen. Extraktion wiederholen, die Probenflaschenwand mit Dichlormethan nachspülen und die vereinigten Extrakte auf ca. 0,3–0,5 ml aufkonzentrieren. Beim Auftreten einer Wasserphase ist diese durch Ausfrieren oder Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat zu entfernen. Eine weitere Aufkonzentrierung auf 100–200 µl wird durch Ausblasen mit Stickstoff vorgenommen.

Qualitätsanforderungen der Probenextraktion

- Als Wiederfindungsstandard wird Phenanthren-¹³C₁₄ (alternativ: Phenanthren-D₁₀) oder das isomere Anthracen verwendet. Die Wiederfindungen der einzelnen Extraktionsstandards darf 50% nicht unterschreiten. Ausnahmsweise kann ein einzelner Standard eine untere Wiederfindung von 30% aufweisen.
- Wiederfindungen über 120% sind normalerweise nicht zulässig (Annahme 20% Messunsicherheit). Gelegentlich werden für Chlordodekan Matrixstörungen beobachtet, die zu höheren Wiederfindungen führen. Eine Korrektur an Hand von unbeeinflussten Massenfragmenten durch Intensitätsvergleich mit einem Referenzspektrum ist zulässig.

Gaschromatographische Bedingungen

Die Zielsetzung ist eine zeiteffiziente Trennung ohne dass allzu viele Koelutionen auftreten. Trennkapillaren von 30 m werden in der Regel eingesetzt mit einem Innendurchmesser von 0,25 mm und einer Filmdicke der

stationären Phase von 0,25 µm. Als stationäre Phasen werden 5%-Phenylpolymethylsiloxane mit geringem Säulenbluten verwendet. Es werden daher folgende konventionelle Standardbedingungen vorgeschlagen:

- Trennkapillare: 30 m Länge, 0,25 mm Innendurchmesser, 0,15–0,25 µm Filmdicke, 5%-Phenylpolymethylsiloxan.
- Injektion von 2–4 µl Probenextrakt, splitlos, 2 Min. splitlose Überführungszeit, Injektortemperatur 250°C.
- Temperaturprogramm: 40°C, 2 Min. isotherm, mit 6°C/Min. auf 280–300°C.

Massenspektrometrische Aufnahmebedingungen

- Scanbereich: m/z 33 bis 500 (eventuell bis m/z 460). Wenn möglich sollte der untere Massenbereich auf 27–29 abgesenkt werden.
- Scangeschwindigkeit: Minimum 3 Scans pro Sekunde, so dass pro GC-Signal etwa 12 Scans aufgezeichnet werden. Mit dieser Auflösung können Koelutionen noch erkannt werden, und die Wiederholgenauigkeit der Quantifizierung beträgt etwa 15%.

Selektionskriterien Screening

Alle Verbindungen im Probenextrakt, welche relativ zum Bezugsstandard die nachfolgend spezifizierte Konzentration im Wasser überschreiten, werden ausgewählt. Dabei sind die folgenden Bedingungen verbindlich:

- Die flächenäquivalente Konzentration im Totalionenchromatogramm in Bezug auf Chlordodekan muss 0,05 µg/l Wasser überschreiten. Bei Störungen dieser Verbindung wird Naphthalin-D₈ als Basis genommen. Bei Proben, die hohe Anteile an substituierten Anilinen und Phenolen enthalten, können nach Absprache auch die entsprechenden deuterierten Extraktionsstandards verwendet werden (siehe auch nachfolgende Hinweise).
- Das Signal-zu-Rauschen des Basisions im Massenspektrum der ausgewählten Verbindung muss mindestens 10:1 betragen.
- Der Blindwert der ausgewählten Verbindung darf 10% der abgeschätzten Konzentration nicht übersteigen oder entspricht der Nachweisgrenze.
- Die Massenspektren der ausgewählten Verbindungen müssen technisch einwandfrei sein, d.h. Abweichungen der Massenskala dürfen 0,15 u nicht überschreiten, Massensignale dürfen kein «peak splitting» aufweisen (ungenauere Massenerkennung bzw. Aufteilen auf mehrere Massen durch Signalrauschen oder schlechte Massenanalysatoroptimierung). Typische Isotopensignale (C, S, Cl, Br, Si) müssen vorhanden sein.

Folgende Hinweise können bei der Auswahl der Verbindungen hilfreich sein:

- Informativ kann die flächenäquivalente Konzentration im Totalionenchromatogramm mit einem internen Standard abgeschätzt werden, der in der Struktur ähnlicher ist als Chlordodekan. Die Konzentration auf der Basis Chlordodekan muss jedoch immer angegeben werden.
- Unter günstigen Umständen (geringer chemischer Hintergrund, Massenspektren mit signifikanten Fragmenten im oberen Massenbereich) können mit obigen Bedingungen noch Verbindungen im Konzentrationsbereich bis ca. 0,02 µg/l nachgewiesen werden.
- Unter ca. 0,02 µg/l darf in der Regel keine Verbindung ausgewählt werden, da die Erfahrung gezeigt hat, dass unter normalen spurenanalytischen Bedingungen bei der Probenahme und im Labor gelegentlich

Artefakte durch Querkontamination auftreten können. Diese werden durch normale Blindwertkontrollen nicht immer erkannt.

- Zur Erkennung der GC-Signale ist die Verwendung eines «Deconvolutionprogramms» empfehlenswert.

Identifizierungskriterien

Zur Auswertung von Screeningproben gehört neben der Identifizierung und Quantifizierung der Substanzen insbesondere die Messung von Blindproben. Diese sind zwingend notwendig, um Substanzen identifizieren zu können, welche durch Probenahme, Flasche, Extraktion und Messgeräten als Hintergrund eingeschleppt wurden. Ansonsten werden diese als falsch positive Resultate bewertet. Der Konzentrationsbereich dieser Kontaminanten kann dabei stark variieren (ng/l bis µg/l).

Die Identifizierung von Verbindungen an Hand ihrer Elektronenionisationsspektren erfordert viel Erfahrung und sollte nur durch entsprechend qualifiziertes Personal vorgenommen werden. Folgende Identifizierungskriterien müssen befolgt werden:

- Eine Hintergrundsubtraktion der Massenspektren muss vorgenommen werden (manuell oder über ein «Deconvoluting»-Programm).
- Der Vergleich mit einer Spektrendatenbank (Wiley oder NIST ab 2008) wird mit Hilfe des Vergleichsalgorithmus «Probenvergleich» (auch «fit» bzw. «identity» genannt) bewertet.
- Die Übereinstimmung zwischen Proben- und Bibliotheksspektrum muss mindestens 80% (oder entsprechende Werte wie z. B. 800) betragen.
- Falls die Übereinstimmung für eine Einzelverbindung unter 80% liegt (oder entsprechende Werte wie z. B. 800), man aber trotzdem sicher in Bezug auf die Identität ist, muss ein Kommentar bezüglich der beobachteten Abweichungen und deren Konsequenzen bezüglich der Zuverlässigkeit der Identifizierung gemacht werden (z. B. Störung durch Ko-Elution).
- Auch bei Übereinstimmungen > 80% können falsche Identifikationen auftreten (z. B. bei Isomeren). Es ist daher notwendig, dass eine erfahrene Person die identifizierten Strukturen mittels Fragmentierungsmuster etc. im Massenspektrum auf Plausibilität vergleicht, bevor weitere Schlussfolgerungen vorgenommen werden.

Alle anderen Verbindungen, welche das Konzentrationskriterium überschreiten aber nicht identifiziert wurden, werden als «unbekannt» klassifiziert und aufgeführt.

Berichterstattung Screenings

Die gefundenen Verbindungen werden tabellarisch zusammengefasst, wobei folgende Informationen gegeben werden müssen:

- Die absolute Retentionszeit, Scannummer sowie der Retentionszeitindex
- Abgeschätzte Konzentration in der Probe in µg/l
- Übereinstimmung mit Bibliotheksspektrum in %
- Molekülmasse und Elementarzusammensetzung
- Verbindungsname als Trivialname bzw. korrekte IUPAC-Nomenklatur sowie CAS-Nummer. Bei unbekanntem Verbindungen müssen das Basision sowie 2–3 Hauptionen angegeben werden.
- Eventuelle Anmerkungen
- Pro Tabelle: Wiederfindungen der Extraktionsstandards

Zusätzlich muss eine detaillierte Beschreibung der gesamten Methode den Tabellen vorausgehen.

Berechnung des Retentionszeitindex einer Verbindung

Der Retentionszeitindex basierend auf homologen Normalalkanen wird wie folgt bestimmt: Ein Standard mit n-Alkanen (z. B. C₆–C₂₅, RI = n x 100) wird mit den verwendeten internen Standards versetzt und deren RI-Werte durch lineare Interpolation wie folgt bestimmt:

$$RI_X = 100 \left[z + \frac{(t_R)_X - (t_R)_Z}{(t_R)_{Z+1} - (t_R)_Z} \right]$$

RI_X: Retentionszeitindex der Verbindung X relativ zu homologen n-Alkanen

z: Anzahl C-Atome des n-Alkans, das vor der Verbindung X eluiert

(tR)_X: Retentionszeit der Verbindung X

(tR)_Z: Retentionszeit des n-Alkans, das vor der Verbindung X eluiert

(tR)_{Z+1}: Retentionszeit des n-Alkans, das nach der Verbindung X eluiert

Die RI-Werte der internen Extraktionsstandards müssen mit dem verwendeten Trennsäulentyp experimentell bestimmt werden. Diese Werte werden für die realen Proben verwendet und durch lineares Interpolieren die RI-Werte der Probenverbindungen bestimmt. Die Unsicherheit liegt erfahrungsgemäss bei ±1–5 RI-Werten. Bei spät eluierenden Verbindungen müssen eventuell noch entsprechende Alkane als Standards zur Probe zugesetzt werden. Eine rein externe Kalibrierung der RI-Werte ist zulässig, wenn diese mit obigem Verfahren regelmässig und zwingend bei Methodenänderungen (z. B. anderer Trennsäulentyp) überprüft wird.

A4.2 Methode W-27b: Solid Phase Extraction SPE

Die nachfolgende Methodenbeschreibung ist ein Auszug des von S. Ruppe (AUE BS) beschriebenen Verfahrens:

Die Proben müssen in gereinigten und ausgeheizten Flaschen abgefüllt werden. Die Proben sind gekühlt (bei 4°C) 3 Tage im Kühlschrank lagerbar. Ein Blindwert – möglichst ein Feldblind (blindwertfreies Wasser wird parallel zur Probe in eine gleich vorbehandelte Flasche abgefüllt) – sollte am selben Arbeitstag mit aufgearbeitet werden.

Probenaufarbeitung

Ein Liter der Wasserprobe wird mit 2,5 µl ISTD1-Lösung (Musk Xylen-D₁₅) versetzt und mittels Ansaugvorrichtung über einen Glasfaserfilter in eine 1 Liter Glasflasche mit Schliffstopfen filtriert. Der filtrierten Probe werden die Bezugsstandards (¹³C₃-Coffein, 1,4-Dibrombenzol-D₄, jeweils 500 ng absolut) zugesetzt. Nach der Konditionierung der Festphasenkartusche kann die Probe (1 l in ca. 45 Min.) über die Festphase gesaugt werden. Anschliessend wird die Kartusche im Stickstoffstrom getrocknet. Die nun getrocknete Festphase wird mit 2 x 2 ml Ethylacetat drucklos eluiert. Die letzten Reste des Elutionsmittel werden mit leichtem Überdruck ausgestossen. Der Extrakt wird im sanften Stickstrom auf ca. 50 µl eingeeengt, mit 200 µl Iso-Octan nachgespült und dann auf das Endvolumen von 50 µl eingestellt. Direkt vor dem Umfüllen ins GC-Vial wird noch 1 µl Naphthalin-D₈ (100 ng/µl) als Kontrollstandard zugegeben.

Gaschromatographische Bedingungen

- Trennkapillare: 60 m (oder 30 m) Länge, 0,25–0,32 mm Innendurchmesser, 0,25 µm Filmdicke, 5%-Phenylpolymethylsiloxan.
- Injektion von 5 µl Probenextrakt, splitlos, PTV bei 70°C.
- Temperaturprogramm: 70°C, 5 Min. isotherm; mit 10°C/Min. auf 195; 1,5°C/Min. auf 250°C; 5°C/Min. auf 300°C, 5 Min. isotherm.

Massenspektrometrische Aufnahmebedingungen

- Scanbereich: m/z 33 bis 500
- Scangeschwindigkeit: Minimum 3 Scans pro Sekunde
- Massengenauigkeit und Auflösung des Massenspektrometers sollten vor den Messungen überprüft werden.

Substanzselektion und Identifizierung

Folgende Kriterien muss ein Peak erfüllen, um als Befund in der Ergebnisliste aufgeführt zu werden:

- Konzentrationsabschätzung erfolgt über die Beurteilung des TIC der unbekanntes Verbindung gegenüber der dreifachen Intensität des $m/z=197$ von Coffein- $^{13}\text{C}_3$ oder gegenüber dem Doppelten der Summe der Intensitäten der Massenspuren 238, 240 und 242 von 1,4-Dibrombenzol- D_4 .
- Alternativ kann die Konzentrationsabschätzung auch über den dekonvoluteten Peak erfolgen (z. Bsp. unter Verwendung der Amdis-Software).
- Die abgeschätzte Konzentration in Bezug auf den internen Standard Coffein- $^{13}\text{C}_3$ (gegebenenfalls Dibrombenzol- D_4) muss mindestens $0,05 \mu\text{g/l}$ betragen. In belasteten Proben sind höhere Angabegrenzen tolerierbar.
- Der Blindwert der identifizierten Komponente sollte weniger als 10% des Gehaltes in der Probe betragen.

Zur Charakterisierung der Verbindungen sollte der Kovats-Index verwendet werden, da mit Hilfe dieses Kovats-Indexes Zuordnungen oder Vergleiche der identifizierten Komponenten zwischen verschiedenen Messkampagnen und zwischen anderen Laboratorien sehr gut möglich sind. Hierzu ist unter den aktuellen chromatographischen Bedingungen eine n-Alkan-Mischung zu analysieren. Die Berechnungen des Kovats-Indexes kann über AMDIS erfolgen oder per Hand (siehe Berechnung Methode fl-fl-E).

Die Identifizierung der Verbindungen erfolgt anhand von Spektrenbibliotheken (NIST, WILEY). Die Proben- und Bibliotheksspektren müssen mindestens mit einem Match-Faktor von 80% übereinstimmen. Bei bekannten Verbindungen und/oder zusätzlichem Hintergrundwissen sind auch Identifizierungen mit kleineren Übereinstimmungsraten möglich. Weitere Substanzen, die nicht zugeordnet werden konnten, erhalten die Bezeichnung «Unbekannt».

Berichterstattung Screenings

Die gefundenen Verbindungen werden tabellarisch zusammengefasst, wobei folgende Informationen gegeben werden müssen:

- der Retentionszeitindex.
- Abgeschätzte Konzentration in der Probe in $\mu\text{g/l}$ und die Bezugssubstanz.
- Übereinstimmung mit Bibliotheksspektrum in %.
- Verbindungsname, möglichst IUPAC-Nomenklatur mit CAS-Nummer.
- Bei unbekanntes Verbindungen müssen das Basision sowie 2 weitere Hauptionen angegeben werden.
- Eventuelle Anmerkungen.
- generelle Angabe der Messunsicherheit.

Anhang 5

A5 Kugeltest zur Prüfung der Deponierbarkeit von Schlämmen

A5.1 Einleitung

Flüssige Abfälle dürfen gemäss Artikel 25 Absatz 3 VVEA nicht auf Deponien abgelagert werden. In der Praxis ist eine klare Unterscheidung zwischen fest und flüssig aber oftmals schwierig, da es einen relativ breiten Übergangsbereich dazwischen gibt. Dieses pastöse Material wird meist als «Schlamm» bezeichnet.

Schlämme bestehen typischerweise aus feinkörnigen Feststoffen (< 0,5 mm) und weisen einen erheblichen Wasseranteil (30–95%) auf. Aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften lassen sich Schlämme auf Deponien nur schwer einbauen. Zudem kann das nasse, feinkörnige Material bei entsprechender Topographie im Extremfall die Stabilität der Deponie gefährden. Eine weitere Eigenart der Schlämme ist das thixotrope Verhalten, wobei «stichfeste» Schlämme durch mechanische Beanspruchung in einen flüssigen Zustand überführt werden können. Dies kann insbesondere beim Transport oder der Deponierung zu Problemen führen.

Um die Deponierbarkeit von Schlämmen eindeutig beurteilen zu können, ist vor der Ablagerung der Kugeltest durchzuführen [56].

Anwendungsbereich

Der Kugeltest kommt zur Anwendung, wenn feinkörniges Material (z. B. Bohrschlamm, Kieswaschschlamm etc.) in einer feucht- bis pastösen Konsistenz auf Deponien abgelagert werden soll. Der Kugeltest ermöglicht eine schnelle und sichere Abschätzung der Deponierbarkeit des jeweiligen Schlammes.

A5.2 Durchführung des Kugeltests

- 1.) *Prinzip*: Zur Beurteilung der Begeh- und Deponierbarkeit von Schlämmen kommt ein Fallversuch mit einer Stahlkugel zur Anwendung. Anhand der Eindringtiefe der Kugel wird auf die Deponierbarkeit des Schlammes geschlossen.
- 3.) *Versuchsbehälter*: Als Versuchsbehälter wird eine Europaletten Stapelbox (Box) empfohlen. Die Box sollte eine Länge von 600 mm, eine Breite von 400 mm und eine Höhe von 300 mm aufweisen.
- 4.) *Probenmenge*: Für den Kugeltest werden ca. 30–50 kg Schlamm benötigt (Gewicht des feuchten Materials). Der Schlamm wird in eine Box gefüllt, wobei der Füllstand mindestens 10 cm betragen muss.
- 5.) *Stahlkugel*: Für den Kugeltest wird eine Stahlkugel mit Durchmesser 55 mm verwendet, das Gewicht der Kugel beträgt ca. 700 g.
- 6.) *Vorbereitung und Einbau des Schlammes*: Der zu untersuchende Schlamm wird in den Versuchsbehälter (Box) gefüllt und gleichmässig verteilt (Abbildung 9).
- 7.) *Im Anschluss* wird der Schlamm mit Hilfe eines Handstumpfers verdichtet und so eine ebene Oberfläche erzeugt. Je nach Beschaffenheit des Schlammes sind etwa 30–50 Schläge mit dem Handstamper notwendig (Abbildung 10). Die Box mit verdichtetem Schlamm ist in Abbildung 11 gezeigt.



Abbildung 9
Einfüllen von Schlamm
in Stapelbox



Abbildung 10
Verdichtung des Schlammes
mit Stampfer



Abbildung 11
Fertig verdichteter Schlamm,
bereit für Kugeltest

Durchführung des Kugeltest

- 1.) Nach erfolgtem Einbau und Verdichtung des Schlammes in der Box wird der Referenzabstand zwischen Schlammoberfläche und Behälteroberkante bestimmt. Dazu wird an vier definierten Messpunkten der Abstand gemessen (siehe Abbildung 12) und der Mittelwert gebildet. Dieser Messwert ist der Referenzwert, mit dem die Eindringtiefe bzw. Überstand der Kugel verglichen wird.
- 2.) Eine Stahlkugel mit 55 mm Durchmesser wird aus einer Höhe von 150 cm auf den in der Box verdichteten Schlamm fallen gelassen. Die Kugel muss vor jedem Versuch sauber und trocken sein. Die Fallhöhe wird mit dem Zollstock bestimmt (siehe Abbildung 13).
- 3.) Der Überstand der Kugel wird gemessen. Als Hilfsmittel ist ein Holzbrett geeignet, welches über die Kiste gelegt und der Abstand zwischen Unterkante Brett (Oberkante Kiste) und dem höchsten Punkt der Kugel gemessen wird (Abbildung 13). Der Überstand der Kugel errechnet sich aus folgender Formel:

$$\ddot{U}_K = a_0 - a$$

\ddot{U}_K = Überstand der Stahlkugel

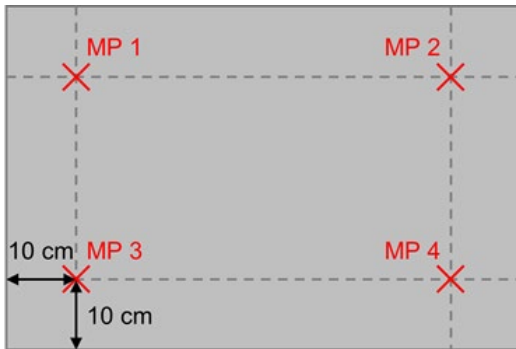
a_0 = Abstand Schlammniveau und Behälteroberkante (Mittelwert MP1–MP4)

a = Abstand zwischen dem höchsten Punkt der Kugel und Behälteroberkante

- 4.) Die Stahlkugel wird aus dem Schlamm entfernt, gereinigt und der Versuch zwei weitere Male durchgeführt (in Summe 3 Versuche). Es ist darauf zu achten, dass die Einschlagmarken der Kugel mindestens 5 cm voneinander entfernt liegen. Alternativ kann auch mit drei Kugeln gleichzeitig gearbeitet werden.

Abbildung 12

Position der Messpunkte zur Bestimmung der Referenzhöhe in der Box (Draufsicht).

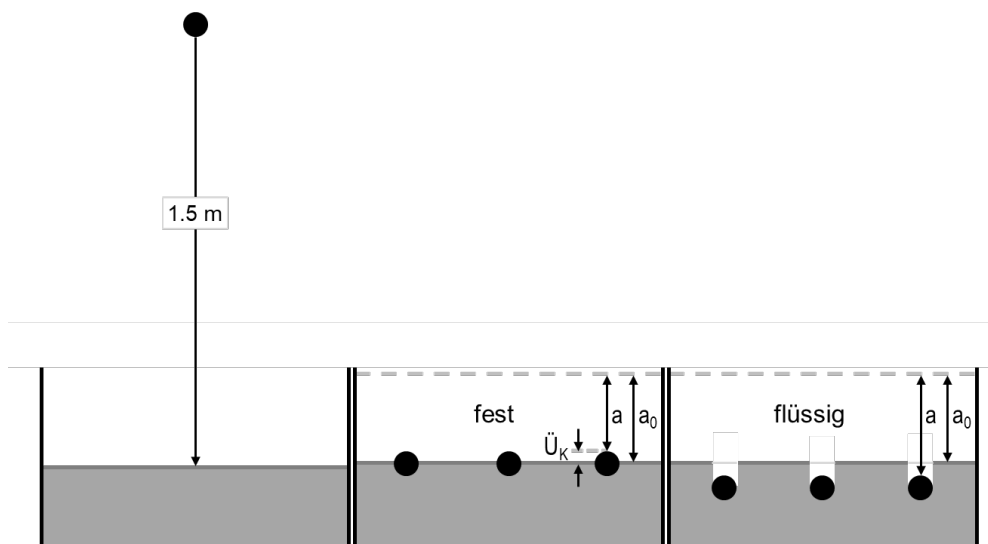


A.5.3 Beurteilungskriterien / Auswertung

Versinkt wenigstens eine Kugel bis zu ihrer Oberkante im Material (Überstand \ddot{U}_K negativ), handelt es sich um einen flüssigen Abfall im Sinne der VVEA, welcher so nicht auf der Deponie abgelagert werden darf (Abbildung 13).

Abbildung 13

Schematische Darstellung zu Beurteilung von flüssigen und festen Schlämmen; Fallhöhe der Stahlkugel (links); Eindringtiefe der Kugeln bei «festem» Schlamm (Mitte); Eindringtiefe der Kugel bei «flüssigem» Schlamm (rechts).



Ragen jedoch alle drei Kugeln mit ihren Oberkanten noch über die Oberfläche des Schlamms hinaus (Überstand positiv; $\ddot{U}_K = a_0 - a$), ist das Material kein flüssiger Abfall und in dieser Form deponierbar.