

PRAXISHILFE

Grundwasser- probenahme



PRAXISHILFE

**Grundwasser-
probenahme**

**Herausgegeben vom Bundesamt
für Umwelt, Wald und Landschaft
BUWAL
Bern, 2003**

Rechtlicher Stellenwert dieser Publikation

Die vorliegende Publikation ist eine Vollzugshilfe des BUWAL als Aufsichtsbehörde und richtet sich primär an die Vollzugsbehörden. Sie konkretisiert unbestimmte Rechtsbegriffe von Gesetzen und Verordnungen und soll eine einheitliche Vollzugspraxis ermöglichen. Das BUWAL veröffentlicht solche Vollzugshilfen (oft auch als Richtlinien, Wegleitungen, Empfehlungen, Handbücher, Praxishilfen u. ä. bezeichnet) in seiner Reihe «Vollzug Umwelt».

Die Praxishilfen gewährleisten einerseits ein grosses Mass an Rechtsgleichheit und Rechtssicherheit; andererseits ermöglichen sie im Einzelfall flexible und angepasste Lösungen. Berücksichtigen die Vollzugsbehörden die Vollzugshilfen, so können sie davon ausgehen, dass sie das Bundesrecht rechtskonform vollziehen. Andere Lösungen sind nicht ausgeschlossen, gemäss Gerichtspraxis muss jedoch nachgewiesen werden, dass sie rechtskonform sind.

Herausgeber

Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (BUWAL) in Zusammenarbeit mit der Schweizerischen Gesellschaft für Hydrogeologie (SGH)

Autoren

Arbeitsgruppe «Wasserprobenahme» der SGH:
Joseph Thierrin, Büro CSD, Porrentruy
Peter Steffen, Büro SJ GEOTEC, Wolfwil
Samuel Cornaz, BUWAL, Bern
François-David Vuataz, CHYN, Universität Neuenburg
Werner Balderer, ETH, Zürich
Michel Looser, Gaeta, Italie

Mit Beiträgen von:

Jörg Zobrist, EAWAG, Dübendorf
Jacques Zumstein, ehem. Wasserinspektor des Kantons VD, Vufflens-le-Château

Begleitung BUWAL

Samuel Cornaz

Übersetzung

Peter Steffen

Grafik, Layout

Ursula Nöthiger-Koch

Titelbild

Foto Projekt NAQUA / BUWAL; BWG

Bezugsquelle

BUWAL
Dokumentation
CH-3003 Bern
Fax + 41 (0) 31 324 02 16
E-Mail: docu@buwal.admin.ch
Internet: www.buwalshop.ch

Bestellnummer

VU-2506-D

Dieses Heft ist auch in Französisch erhältlich (VU-2506-F).

© BUWAL 2003 12.2003 900 94552/187

Inhaltsverzeichnis

Abstracts	5		
Vorwort	7		
Avant-propos	8		
Zusammenfassung	9		
1 Einleitung	11		
2 Vorbereitung und Durchführung der Probenahme	13		
2.1 Entnahmematerial und -ausrüstung	13		
2.1.1 Probennehmer	13		
2.1.2 Pumpen	15		
2.1.3 Pumpenleitungen und anderes Zubehör	17		
2.1.4 Dialyse- und Diffusionszellen	18		
2.1.5 Automatische Probennehmer	18		
2.2 Vorbereitung der Probenahmekampagne	19		
2.3 Allgemeine Vorsichtsmassnahmen für eine optimale Probenahme	21		
2.3.1 Verschmutzungen während des Arbeitsablaufs	21		
2.3.2 Veränderungen im Gehalt an gelösten Gasen und flüchtigen Verbindungen	22		
2.3.3 Adsorption und Reaktionen an den Oberflächen	23		
2.3.4 Biologische Aktivitäten	25		
2.3.5 Ausfällung von Verbindungen	25		
2.3.6 Veränderungen durch Lichteinfluss	25		
2.4 Vorbereitende Massnahmen und Beobachtungen	25		
2.5 Spülung und Reinigung der Ausrüstung	25		
2.6 Erneuerung des Wassers und Repräsentativität der Probe	26		
2.6.1 Erneuerung des Wassers in einer Bohrung	27		
2.6.2 Erneuerung des Wassers in einer Leitung	27		
2.7 Feldmessungen und -analysen	28		
2.8 Probenahme	28		
2.9 Flaschen	28		
2.10 Vorbehandlung der Probe	29		
2.10.1 Filtration	29		
2.10.2 Probenkonservierung	32		
2.10.3 Ansäuerung	33		
2.10.4 Extraktion	33		
2.11 Beschriftung	33		
2.12 Lagerung und Transport der Proben	34		
2.13 Probenahmebericht	34		
		3 Probenahme für die Analyse der wichtigsten im Grundwasser enthaltenen Substanzgruppen	35
		3.1 Wichtigste anorganische Parameter	35
		3.2 Spurenelemente	36
		3.3 Organische Verbindungen	37
		3.3.1 Eigenschaften der organischen Verbindungen	38
		3.3.2 Probenahme	39
		3.4 Bakteriologie	39
		3.5 Gelöste Gase	40
		3.5.1 Sauerstoff	40
		3.5.2 Kohlendioxid, Wasserstoff, Stickstoff, Methan	40
		3.5.3 Schwefelwasserstoff	41
		3.5.4 Edelgase	41
		3.6 Isotope	41
		3.6.1 Isotope im Grundwasser	41
		3.6.2 Probenahme	42
		3.7 Künstliche Tracer	43
		3.7.1 Markierversuche	43
		3.7.2 Probenahme	43
		4 Feldmessungen und -analysen	45
		4.1 Messungen und Beobachtungen	45
		4.1.1 Wasserspiegel	45
		4.1.2 Schüttung	46
		4.1.3 Temperatur	47
		4.1.4 Elektrische Leitfähigkeit	48
		4.1.5 pH	48
		4.1.6 Redox-Potenzial	50
		4.1.7 Gelöster Sauerstoff	50
		4.1.8 Trübung	51
		4.1.9 Organoleptische Einschätzung	52
		4.1.10 Beobachtungen an der Probenahmestelle	53
		4.1.11 Tiefenprofile	53
		4.2 Feldanalysen	53
		4.2.1 Die Titration	54
		4.2.2 Die Kolorimetrie	54
		4.2.3 Die Photometrie	54
		4.2.4 Die Potenziometrie	54
		4.2.5 Die Fluorimetrie	55
		4.2.6 Analysenkits	55
		5 Qualitätssicherung und Qualitätskontrolle	57

Anhänge		59
1	Flaschen, Volumen, Vorbehandlung und Lagerung der Proben	59
2	Grundwasserprobenahmeprotokoll	63
3	Bestimmung der Alkalinität und der Härte durch Titration	64
4	Temperaturkorrektur bei der elektrischen Leitfähigkeit	67
5	Hinweisparameter für mögliche Verschmutzungen	68
6	Anforderungen und Konzentrationswerte im Grundwasser	69
7	Qualitätsanforderungen an das Trinkwasser in der Schweiz und der EU	72
Verzeichnisse		77
1	Abkürzungen	77
2	Abbildungen	79
3	Tabellen	79
4	Literatur	80

Abstracts

This guide to sampling ground water gives the necessary information and describes the precautions to be taken during the various phases of sampling (preparation of the sampling plan, taking of samples, treatment and storage of samples) to ensure sampling quality. The main techniques for doing both measurements and analyses in the field related to the problems in sampling water are also described. This document is therefore intended for all those who are involved in any practical way in organising and undertaking ground-water sampling (such as hydrogeologists, engineers, technicians and chemists).

Keywords: analyses, equipment, groundwater, measurements, sample, sampling.

Diese Praxishilfe für die Grundwasserprobenahme umfasst die nötigen Informationen und Vorsichtsmassnahmen, um jede Phase der Probenahme einwandfrei zu bewältigen (Vorbereitung der Probenahmekampagne, Entnahme, Konditionierung und Lagerung der Probe) und deren Qualität zu sichern. Sie zeigt ebenfalls die wichtigsten Mess- und Analysetechniken für den Feldeinsatz in Zusammenhang mit der Problematik der Wasserprobenahme auf. Dieses Dokument richtet sich deshalb an den Personenkreis (HydrogeologInnen, Ingenieurinnen/Ingenieure, TechnikerInnen oder ChemikerInnen), der mehr oder weniger stark mit der praktischen Organisation und Durchführung einer Probenahmekampagne befasst ist.

Stichwörter: Analyse, Ausrüstung, Entnahme, Grundwasser, Messung, Probe, Probenahme.

Ce guide de l'échantillonnage des eaux souterraines réunit et présente les informations nécessaires et les précautions à prendre pour maîtriser chaque phase de l'échantillonnage (préparation de la campagne d'échantillonnage, prélèvement, conditionnement et stockage de l'échantillon) et en assurer la qualité. Il présente également les principales techniques de mesures et d'analyses de terrain liées à la problématique de l'échantillonnage des eaux. Ce document est donc destiné à toute personne (hydrogéologue, ingénieur, technicien ou chimiste) qui, de près ou de loin, est confrontée à l'organisation pratique et à la réalisation d'une campagne d'échantillonnage.

Mots-clés: analyse, eau souterraine, échantillon, échantillonnage, équipement, mesure, prélèvement.

Questa guida della campionatura delle acque sotterranee raggruppa le informazioni necessarie e indica le precauzioni da prendere per gestire al meglio ogni fase della campionatura (preparazione, prelievo, condizionatura nonché l'immagazzinamento del campione) e per assicurarne la qualità. Presenta inoltre le principali tecniche di misurazione e di analisi di terreni legati alla problematica della campionatura delle acque. Questo documento è quindi destinato a tutti coloro (idrogeologi, ingegneri, tecnici o chimici) che in qualche modo sono confrontati con l'organizzazione pratica e la realizzazione di una campagna di prelievi.

Parole chiave: analisi, acqua sotterranea, campionatura, campione, equipaggiamento, misurazione, prelievo.

Vorwort

Das Grundwasser stellt einen wichtigen Teil des Wasserkreislaufs dar und ist aus diesem Grund auch am natürlichen Gleichgewicht beteiligt. Es bildet eine gewaltige erneuerbare Ressource, die für die Trinkwasserversorgung und als Brauchwasser für die Industrie oder die Landwirtschaft genutzt wird.

Die Qualität der ausgedehnten Grundwasservorkommen in der Schweiz ist durch die fortschreitende Verstädterung des Gebiets, durch die Entwicklung des Verkehrs und durch zahlreiche andere menschliche Aktivitäten gefährdet.

Diese Entwicklung hat den Gesetzgeber dazu geführt, mit der neuen Gewässerschutzverordnung (GSchV) Anforderungen in Bezug auf die Qualität des Grundwassers festzulegen und mit der Verordnung über die Sanierung von belasteten Standorten (AltIV) für Verschmutzungen Konzentrationswerte zu definieren, die nicht überschritten werden dürfen. Die Erhaltung der Grundwasserressourcen setzt deshalb heute mehr denn je die Kenntnis ihrer Zusammensetzung und der natürlichen und künstlichen Veränderungen, denen sie unterliegen, voraus.

Die neue Praxishilfe für die Grundwasserprobenahme erscheint so zum richtigen Zeitpunkt, um die Aufgabe der mit der Bewirtschaftung und dem Schutz des Grundwassers befassten PraktikerInnen zu erleichtern. In einer klaren und leicht verständlichen Art fasst sie die Methoden zusammen, die anzuwenden sind, um

die Repräsentativität der Entnahmen zu garantieren und eine Verunreinigung der Proben zu vermeiden. Sie erleichtert auch die Auswahl der Analysenparameter im Hinblick auf die gesetzten Ziele und die Art der zu bekämpfenden Verunreinigungs-herde.

Die Autoren haben eine beachtliche Informationsmenge zusammengetragen. Sie haben es verstanden, daraus eine nützliche Synthese zu erarbeiten, die praxisorientiert ist und vielfältige Anhänge enthält, die vom Probenahme-Formular bis zu Listen mit den im schweizerischen Recht oder in den EU-Normen festgelegten Grenzwerten reichen. Sie haben das grosse Verdienst, eine tragfähige Verbindung zwischen den im Feld aktiven HydrogeologInnen und UmweltspezialistInnen einerseits und den für die Analysen verantwortlichen ChemikerInnen andererseits geschaffen zu haben. Damit tragen sie zur Integration der Probenentnahme in einen wichtigen Qualitätssicherungsprozess bei.

Das Erscheinen der vorliegenden Praxishilfe ist die Frucht der guten Zusammenarbeit zwischen der Schweizerischen Gesellschaft für Hydrogeologie als Initiantin des Projekts und der Eidgenossenschaft, die die redaktionellen Arbeiten unterstützt und die Veröffentlichung übernommen hat. Den Mitarbeitenden und der Direktion des Bundesamts für Umwelt, Wald und Landschaft sei für ihren Einsatz und ihre Unterstützung herzlich gedankt.

Schweizerische Gesellschaft für Hydrogeologie

Claude-Marie Marcuard, Präsidentin



Avant-propos

Les eaux souterraines représentent une part importante du cycle de l'eau et participent de ce fait aux équilibres naturels. Elles constituent également une formidable ressource renouvelable, exploitée pour l'approvisionnement en eau potable et d'usage industriel ou agricole.

Très abondantes en Suisse, les eaux souterraines sont menacées dans leur qualité par l'urbanisation progressive du territoire, par le développement des transports et par de nombreuses autres activités humaines.

Cette évolution a conduit le législateur à fixer des exigences relatives à la qualité des eaux souterraines, avec la nouvelle Ordonnance fédérale sur la protection des eaux (OEaux), et à définir des seuils de pollution à ne pas dépasser, avec l'Ordonnance sur les sites contaminés (OSites). La conservation des ressources en eaux souterraines implique donc aujourd'hui – plus que jamais – de connaître leur composition et les variations naturelles et artificielles qu'elles subissent.

Le nouveau guide de l'échantillonnage arrive ainsi à point nommé pour faciliter la tâche des praticiens en charge de la gestion et de la protection des eaux souterraines. Clair et accessible, il résume les méthodes à mettre en oeuvre pour garantir la représentativité des

prélèvements et pour éviter une contamination accidentelle des échantillons. Il permet également de faciliter le choix des paramètres à analyser, au vu des objectifs à atteindre et de la nature des foyers de pollution à combattre.

Les auteurs ont rassemblé une importante masse d'informations et su en faire une synthèse utile, orientée vers la pratique et accompagnée d'annexes d'une grande diversité, allant du formulaire de prélèvement aux listes de valeurs limites inscrites dans la législation suisse ou dans les normes européennes. Ils ont l'immense mérite d'avoir établi une passerelle solide entre les hydrogéologues ou les spécialistes de l'environnement actifs sur le terrain et les chimistes responsables des analyses contribuant aussi à intégrer les opérations d'échantillonnage dans un processus relevant de l'assurance qualité.

La parution du présent guide est le fruit de la collaboration établie entre la Société Suisse d'Hydrogéologie, initiatrice du projet, et la Confédération, qui a soutenu les travaux de rédaction et pris la publication à sa charge. Les collaboratrices et collaborateurs et la direction de l'Office fédéral de l'environnement, des forêts et du paysage sont vivement remerciés de leur dévouement et de leur appui.

Société Suisse d'hydrogéologie

Claude-Marie Marcuard, Présidente



Zusammenfassung

Diese Praxishilfe für die Grundwasserprobenahme umfasst die nötigen Informationen und Vorsichtsmassnahmen, um jede Phase der Probenahme einwandfrei zu bewältigen (Vorbereitung der Probenahmekampagne, Entnahme, Konditionierung und Lagerung der Probe) und deren Qualität zu sichern. Sie zeigt die wichtigsten Mess- und Analysetechniken für den Feldeinsatz in Zusammenhang mit der Problematik der Wasserprobenahme auf. Dieses Dokument richtet sich deshalb an den Personenkreis (Hydrogeologen, Ingenieure, Techniker oder Chemiker), der mehr oder weniger stark mit der praktischen Organisation und Durchführung einer Probenahmekampagne befasst ist. Nach einer Einleitung (Kapitel 1) enthält es vier Hauptkapitel, die die Vorbereitung und Durchführung der Probenahme (Kapitel 2), die Probenahme für die Analyse der wichtigsten im Grundwasser enthaltenen Substanzgruppen (Kapitel 3), die Feldmessungen und -analysen (Kapitel 4) sowie die Qualitätssicherung und -kontrolle (Kapitel 5) behandeln.

Das der Vorbereitung und Durchführung der Probenahme gewidmete Kapitel 2 hat einen starken Praxisbezug. Es präsentiert in 13 Unterkapiteln die wichtigsten Elemente der verschiedenen Phasen der Probenahme, von der Organisation der Probenahmekampagne über die Beschreibung der Entnahmegерäte und die erforderlichen Vorsichtsmassnahmen bis zum Probenahmebericht.

Kapitel 3 erklärt die Begleitumstände, die mit der Grundwasserprobenahme für die Analyse der sieben grossen Parametergruppen verbunden sind, nämlich die wichtigsten anorganischen Parameter, die Spurenelemente, die organischen Verbindungen, die Bakteriologie, die gelösten Gase, die Isotope und die künstli-

chen Tracer. Für jede Gruppe sind die Vorsichtsmassnahmen dargelegt, die bei der Entnahme, der Abfüllung, der Vorbehandlung der Proben und der Lagerung zu ergreifen sind.

Kapitel 4 enthält eine praxisbezogene Beschreibung der Feldmessungen und -analysen mit den Vorsichtsmassnahmen, die bei der Messung der Parameter zu treffen sind, sowie technische Hinweise für die Verwendung oder Eichung der verschiedenen Apparate. Es bietet auch einen kurzen Abriss der verschiedenen Analysetechniken, die im Feld normalerweise angewendet werden.

Kapitel 5 ist eine kurze Einführung in die Qualitätssicherung. Es zählt alle Elemente auf, denen in diesem Rahmen bei der Probenahme Rechnung zu tragen ist.

In den Anhängen finden sich folgende Zusammenstellungen: eine Tabelle mit den Vorsichtsmassnahmen, die bei der Entnahme eines Wassers zur Analyse der Mehrzahl der im Dokument aufgeführten Parameter zu beachten sind (Anhang 1), das Beispiel eines Formblatts für ein Grundwasserprobenahme-Protokoll (Anhang 2), eine Definition der verschiedenen Wasserhärten sowie das Verfahren für die Bestimmung der Alkalinität und der Härten (Anhang 3), zwei Methoden für die Korrektur der elektrischen Leitfähigkeit in Funktion der Referenztemperatur (Anhang 4), eine Liste mit Hinweisparametern für mögliche Verschmutzungen (Anhang 5), die Konzentrationswerte für Grundwasser gemäss verschiedenen schweizerischen Gesetzestexten (Anhang 6) sowie die Qualitätsanforderungen an das Trinkwasser in der Schweiz und in der Europäischen Union (Anhang 7).

1 Einleitung

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften sowie die Isotopenzusammensetzung der Grundwässer hängen von bestimmten Faktoren wie der chemischen und mineralogischen Zusammensetzung der durchströmten Formationen, der geologischen Struktur, den Strömungsverhältnissen und den lokalen physikalisch-chemischen Verhältnissen ab. Etwaige Verschmutzungen können die natürlichen Eigenschaften des Wassers verändern. Diese Eigenschaften werden mittels Messungen und Analysen bestimmt, die die Zusammensetzung des Wassers im Grundwasserleiter so gut wie möglich wiedergeben müssen. Allerdings durchläuft das Wasser zwischen dem Moment der Entnahme aus der natürlichen Umgebung und dem Zeitpunkt der Analyse eine gewisse Anzahl von Behandlungen und Änderungen, die seine Zusammensetzung stark beeinflussen können. Nennenswert sind beispielsweise die Veränderungen im Gehalt an gelösten Gasen und flüchtigen Inhaltsstoffen auf Grund von Druckänderungen und durch den Kontakt der Probe mit der Luft. Weiter spielen die Adsorption von gewissen Bestandteilen und die chemischen Reaktionen an den Wandungen von Geräten und Behältern, die Verschmutzung der Probe während der Behandlung, die biologischen Reaktionen, die Ausfällung von übersättigten Verbindungen usw. eine Rolle. Ziel der Wasserprobenahme ist es aber, eine für ihre Umgebung repräsentative Probe für die Analyse zu liefern. Es ist deshalb wichtig, die mit der Probenahme verbundenen potenziellen Probleme sowie die verschiedenen Methoden und Techniken zu kennen, die eine Vermeidung solcher Probleme erlauben. Dies ist das Hauptziel dieses Dokuments.

Die vorliegende Praxishilfe für die Grundwasserprobenahme umfasst die nötigen Informationen und Vorsichtsmassnahmen, um jede Phase der Probenahme einwandfrei zu bewältigen (Vorbereitung der Probenahmekampagne, Entnahme, Konservierung und Lagerung der Probe) und deren Qualität zu sichern. Sie zeigt die hauptsächlichen Mess- und Analysetechniken für den Feldeinsatz auf, die mit der Problematik der Wasserprobenahme verbunden sind. Dieses Dokument richtet sich deshalb an den Personenkreis (Hydrogeologen, Ingenieure, Techniker oder Chemiker), der mehr oder weniger intensiv mit der praktischen Organisation und Durchführung einer Probenahmekampagne befasst ist.

Die folgenden **Themen** werden behandelt:

- **Vorbereitung und Durchführung der Probenahme** (Kap. 2). Im Zuge der Vorbereitung einer Probenahmekampagne zu berücksichtigende Elemente, allgemeine Vorsichtsmassnahmen zur Vermeidung von Veränderungen in der Wasserzusammensetzung, benötigte Ausrüstung für die Probenahme und Einzelheiten jeder Phase der Beprobung.
- Beprobung des Grundwassers für die Analyse der wichtigsten Substanzgruppen (Kap. 3). Praktische Ratschläge für jede Phase der Probenahme.
- **Messungen und Analysen im Feld** (Kap. 4). Ablauf der wichtigsten Messungen und Analysen im Feld.
- **Qualitätskontrolle** (Kap. 5). Dokumentation der Arbeit, Kontrolle der Abläufe und wichtigste für die Qualitätssicherung der Beprobungsarbeit zu beachtende Normen.

Auf die Vorgehensweise für die Einrichtung von Grundwasserprobenahmestellen wird in dieser Praxishilfe nicht eingegangen. Die BUWAL-Publikation (2003) «Probenahme von Grundwasser bei belasteten Standorten» behandelt dieses Thema im Rahmen der Untersuchung und Überwachung von belasteten und/oder verunreinigten Standorten.

Die Anhänge 1 bis 6 geben ergänzende Informationen zur Grundwasserprobenahme. Der Anhang 7 enthält zur Information die Qualitätsanforderungen für Trinkwasser in der Schweiz und in der Europäischen Union.

Dieses im Rahmen der Anwendung der **Wegleitung Grundwasserschutz** veröffentlichte Dokument ist ein Werkzeug für die Praxis. Es wurde 1995 durch die Gruppe «Probenahme» der Schweizerischen Gesellschaft für Hydrogeologie (SGH) mit dem Ziel in Angriff genommen, ein erstes von Vuataz & Bianchetti (1992) publiziertes Dokument zu ergänzen und auf den neuesten Stand zu bringen. In der Folge wurde es im Auftrag des BUWAL und in Zusammenarbeit mit der SGH durch die Ingenieurbüros CSD und SJ GEOTEC fertiggestellt. In diesem Dokument wird besonderer Wert auf die Probenahme von untiefen Grundwässern gelegt, im Hinblick auf die Bestimmung jener Parameter, die als wichtige Kriterien für die Anwendung der folgenden Gesetze, Verordnungen und Richtlinien dienen:

- Wegleitung Grundwasserschutz (BUWAL, in Vorbereitung)
- Gewässerschutzgesetz (**GSchG**) vom 24.01.91
- Gewässerschutzverordnung (**GSchV**) vom 20.10.98
- Verordnung über den Schutz der Gewässer vor wassergefährdenden Flüssigkeiten (**VWF**) vom 01.07.98
- Verordnung über die Sanierung von belasteten Standorten (Altlasten-Verordnung, **AltIV**) vom 26.08.98

Die folgenden **Grundlagendokumente** haben zahlreiche Informationen für die Ausarbeitung der Praxishilfe geliefert:

- Handbücher, Publikationen und Berichte, die die Wasserprobenahme behandeln: Balderer (1985), Clark & Fritz (1997), DVWK (1991, 1992, 1994), Fritz & Fontes (1980), Herzog et al. (1991), Kemmer (1979), Rodier (1984), Scalf et al. (1981), Selent & Grupe (1998), Wilson (1995), Wittwer (1986).
- nationale und internationale Normen: BUWAL (2000a, 2003), DFI (1983), ISO-Norm 5667, AFNOR (1997), ASTM (1986), APHA (1992), OMS/WHO (1993, 1997), US EPA (1991).

2 Vorbereitung und Durchführung der Probenahme

Die **Probenahme** eines Wassers umfasst die **Vorbereitung** der Entnahme, die eigentliche **Entnahme**, die **Konservierung** der Probe sowie deren **Lagerung** bis zum Zeitpunkt der Analyse. Jeder dieser Schritte ist wichtig, um die Zuverlässigkeit der Analysenergebnisse sicherzustellen. Nach einer Vorstellung der Instrumente für die Probenahme beschreibt dieses Kapitel die Vorbereitungsschritte für eine Kampagne sowie die anzuwendenden Methoden und die allgemeinen Vorsichtsmaßnahmen. Kapitel 3 kommt auf die in diesem Kapitel entwickelten Konzepte zurück, um sie auf jede Parametergruppe anzuwenden.

2.1 Entnahmematerial und -ausrüstung

Bei der Grundwasserbeprobung sind es die Entnahmen aus Bohrungen, die nicht mit einer Pumpe ausgerüstet sind, welche die Wasserzusammensetzung am meisten beeinflussen können. Dies ist u. a. der Fall wegen der Schwierigkeit, eine für die Umgebung repräsentative Probe zu gewinnen, wegen der Verunreinigung des Wassers durch Entnahmegeräte und wegen des Kontakts des Wassers mit der Atmosphäre. Deshalb behandelt dieses Kapitel hauptsächlich die Wasserentnahmetechniken in Bohrungen (mittels Saugpumpen, Unterwasserpumpen, Probennehmern oder Dialysezellen). Die Entnahme von Wasser aus Quellen oder aus mit Pumpen ausgerüsteten Brunnen erfordert eine einfache Ausrüstung, die den allgemeinen Vorsichtsmaßnahmen bei der Probenahme angepasst wird (§ 2.3).

2.1.1 Probennehmer

Es existiert eine Vielzahl von Probennehmer für die Wasserentnahme aus Bohrungen. Sie sind alle mit einem mehr oder weniger weit entwickelten System ausgerüstet, das die Entnahme eines Wasservolumens aus einer bestimmten Tiefe erlaubt (Abbildung 1). Eine auf einem Haspel mit Meterzählrad aufgerollte Leine ermöglicht es, den Probennehmer auf die gewünschte Tiefe abzusenken. Mit diesen Probennehmern können nur beschränkte Wassermengen (1 ± 0.5 l) an die Oberfläche geholt werden. Um eine repräsentative Probe sicherzustellen, muss das Wasser in der Bohrung vorgängig durch Pumpen erneuert werden. Das Ablassen des Probennehmers kann Turbulenzen hervorrufen, weshalb das entnommene Wasser manchmal eine starke Trübung aufweist und filtriert werden muss.

Einfacher Probennehmer. Es handelt sich um ein Rohr aus Metall (Messing, Stahl usw.) oder beschwertem Kunststoff, das unten geschlossen ist (Bailer) und dessen Gewicht höher ist als seine Verdrängung. Die Befüllung erfolgt von oben, sobald das Rohr unter den Wasserspiegel abtaucht. Dieses robuste System weist zahlreiche Nachteile auf. Die Befüllung von oben verursacht eine erhebliche Durchmischung und eine Gleichgewichtsveränderung in Bezug auf Gase und gelöste flüchtige Verbindungen. Nur das Wasser nahe dem Wasserspiegel kann entnommen werden. Die Reinigung des Rohrs ist schwierig, falls der Boden nicht demontierbar ist. Die Metallwandungen können mit gewissen organischen Substanzen eine Wechselwirkung haben oder die Probe mit Spurenmetallen verunreinigen. Diese Art Probennehmer erweist sich für die Entnahme von auf dem Wasser schwimmenden Substanzen (z.B. LNAPL) als interessant, vorausgesetzt man zieht ihn zurück, bevor er vollständig gefüllt ist.

Probennehmer mit Rückschlagventil. Am Boden des Probennehmerrohrs lässt ein Rückschlagventil, das aus einer Kugel mit einer Dichte von 1.4 bis 2 besteht, das Wasser während des Absenkens in die Bohrung ins Rohr eintreten. Beim Hochziehen schließt sich das Rückschlagventil. Die Entleerung erfolgt über den Boden mit Hilfe einer Vorrichtung, die den Kontakt der Probe mit der Luft möglichst gering hält. Solche Rohre aus PE oder PTFE lassen sich leicht demontieren, was eine Reinigung erlaubt. Die Probenahme ist nicht rein punktuell, da das Rohr beim Ablassen durchströmt wird. Gewisse Modelle verfügen auch am oberen Ende des Rohrs über ein Rückschlagventil, das eine Vermischung des Wassers beim Hochziehen verhindert. Auf dem Markt werden solche Rohre aus PTFE zur einmaligen Verwendung zu einem vernünftigen Preis angeboten.

Probennehmer mit Verschlussklappen. Einige Probennehmerrohre verfügen an jedem Ende über eine Verschlussklappe, die gesteuert (Fallgewicht) verschlossen werden kann, wenn die Probenahmetiefe erreicht ist (z.B. Vertikalschöpfflasche System Züllig). Dieses System ermöglicht eine punktuelle Probenahme, da die beiden Rohrenden während des Ablassens offen sind, so dass das Rohr bis zum Erreichen der Probenahmetiefe vollständig durchströmt wird.

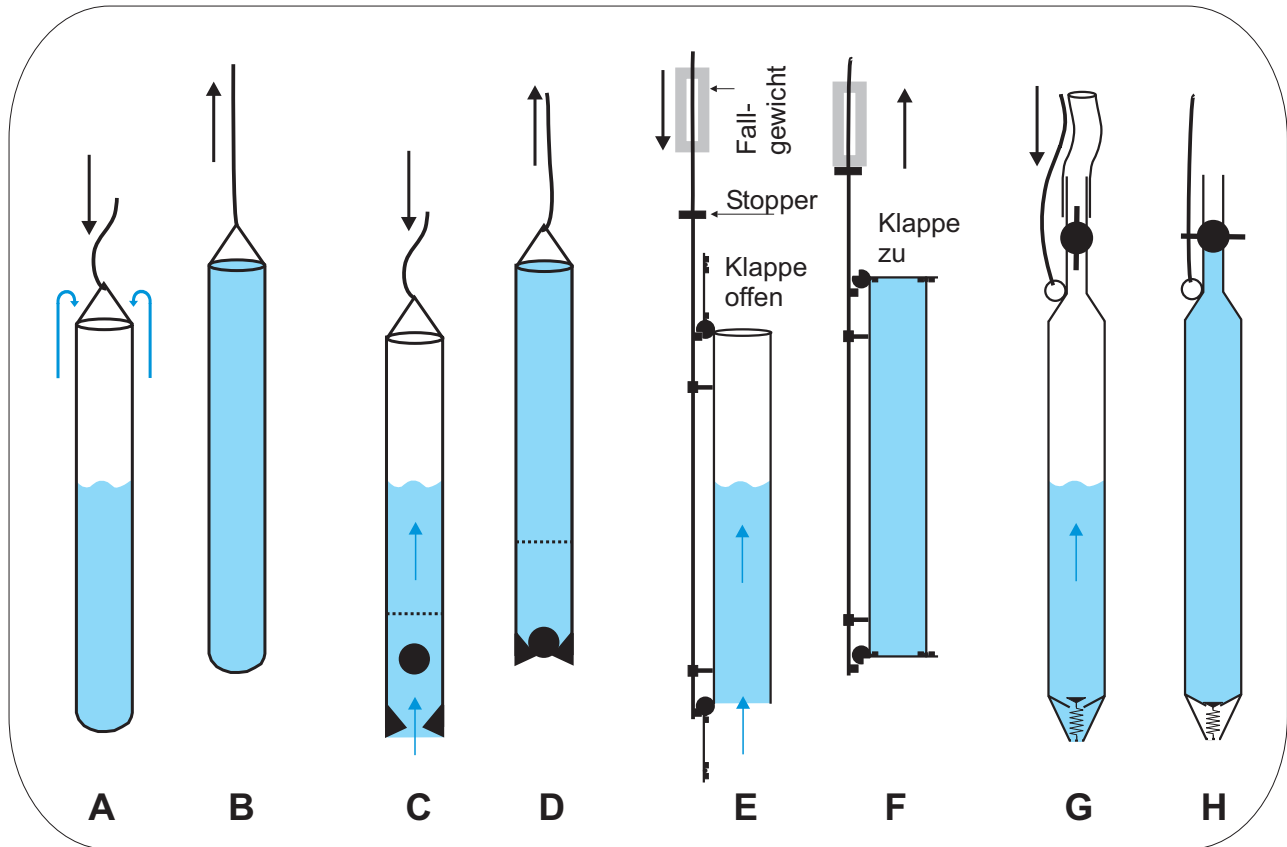


Abbildung 1: Schemata der verschiedenen Probennehmer. A und B: Einfacher Probennehmer (A: Befüllung, B: Hochziehen); C und D: Probennehmer mit Verschlussklappen (C: Befüllung, D: Hochziehen); E und F: Probennehmer mit gesteuertem Verschluss (E: Befüllung, F: Verschluss mit Hilfe eines Fallgewichts); G und H: Probennehmer mit gesteuertem Verschluss und Erhalt der Probe unter Druck (G: Befüllung, H: geschlossener Probennehmer als Lagerbehälter). Siehe Text für die Beschreibung dieser Probennehmer.

Probennehmer mit gesteuertem Verschluss. Es existieren verschiedene Arten von Probennehmern, vor allem Prototypen. Zwei Typen solcher Probennehmer sind im Folgenden beschrieben:

- Eine Spezialfirma hat ein Modell für die punktuelle Probenahme in Bohrungen entwickelt, das es erlaubt, die Probe unter Ursprungsdruck an die Oberfläche zu bringen. Es handelt sich um einen Zylinder aus rostfreiem Stahl (wahlweise mit oder ohne Innenbeschichtung aus PTFE), der am unteren Ende durch ein Rückschlagventil mit einer schwachen Feder verschlossen ist. Am oberen Ende befindet sich ein Ventil, das während der Probenahme geöffnet bleibt. Ein Plastikschlauch verbindet den Probennehmer mit der Oberfläche. Vor dem Absenken in die Bohrung wird der Probennehmer mit einem

Gasdruck (Luft oder Stickstoff) beaufschlagt, der 1 bar über dem Wasserdruck auf der Probenahmetiefe liegt. Anschliessend wird der Probennehmer auf die Probenahmetiefe abgelassen. Durch Ablassen des Drucks im Schlauch öffnet sich das Rückschlagventil, und der Probennehmer füllt sich. Vor dem Hochziehen wird der Probennehmer über den Verbindungsschlauch wieder unter Druck gesetzt (ca. 1 bar Überdruck), so dass der Druck der Probe leicht über demjenigen auf der Entnahmetiefe gehalten werden kann. Nach dem Hochziehen des Probennehmers schliesst man das Ventil und entfernt den Verbindungsschlauch. Der Probennehmer dient dann als Aufbewahrungsflasche, die während des Transports ins Labor auf Grundwassertemperatur gehalten wird.

- Der Probennehmer mit steuerbarem Motor der kanadischen Universität von Waterloo (Sherwood Lollar et al., 1994) ist ein Zylinder aus rostfreiem Stahl, der ein Abteil für die Wasserprobe und ein Abteil für das Steuerungssystem enthält. Dieses Steuerungssystem besteht aus einem Elektronikteil, einer Zeitschaltuhr, einem Motor, einem Nadelventil und wiederaufladbaren Batterien. Vor dem Absenken des Probennehmers in die Bohrung wird die Zeitschaltuhr so programmiert, dass sich das Nadelventil nach der für die Erreichung der Probenahmetiefe nötigen Zeit öffnet. Nach dem etwa 1 Minute dauernden Befüllen schliesst sich das Nadelventil automatisch, und der Probennehmer kann hochgezogen werden. Andere Modelle mit eingebauter Pumpe sind ebenfalls entwickelt worden.

Probenahmesysteme mittels Spritze. Das System ermöglicht es, eine Spritze bis auf die gewünschte Probenahmetiefe abzusenken. Eine mechanische oder pneumatische Vorrichtung betätigt die Spritze und bewirkt deren Füllung. Nach dem Hochziehen kann diese als Behälter für die Aufbewahrung und den Transport der Probe dienen. Glasspritzen mit einem relativ grossen Inhalt (250 ml, 500 ml oder mehr) erlauben die Entnahme von ausreichend grossen Proben für die Analysen. Dieses Probenahmesystem verändert die Wasserzusammensetzung nur sehr geringfügig. Sofern nötig kann das Wasser mittels eines an die Spritze gesteckten Filters filtriert werden. In diesem Fall erweist es sich als praktisch, die Spritze für eine gewisse Zeit mit der Spitze nach oben zu lagern, so dass sich ein Teil der Schwebstoffe in der Probe auf dem Kolben der Spritze absetzen kann.

2.1.2 Pumpen

Die Verwendung von Pumpen für die Wasserprobenahme aus einer Bohrung ist die praktischste und am häufigsten benützte Technik. Das Pumpen erlaubt vor allem die einfache Erneuerung des Wassers in der Bohrung vor der Probenahme. Es ermöglicht dank kontinuierlichen Messungen während des Förderns (§ 2.6) die Bestimmung des Zeitpunkts, zu dem das Wasser für den Grundwasserleiter repräsentativ wird. Mit Hilfe einer zwischen zwei Packern eingebauten Pumpe lässt sich das Wasser eines bestimmten Horizonts in der Bohrung beproben. Bezüglich des Einflusses der

Werkstoffe der Pumpen und der Steigleitung auf die Wasserqualität sei auf § 2.1.3 und 2.9 verwiesen.

Elektrische Unterwasserdruckpumpen. Dabei handelt es sich um Kreiselpumpen oder Schneckenpumpen, die von einem Unterwasserelektromotor angetrieben werden. Eine Batterie oder ein Generator liefern die nötige elektrische Energie. Indem Unterwasserpumpen das Wasser hochdrücken, sind die so gewonnenen Proben nur einem geringen Unterdruck ausgesetzt. Förderbrunnen sind meistens mit Unterwasser-Kreiselpumpen ausgerüstet.

Membranpumpen (Abbildung 2). Eine solche Pumpe besteht aus einer Druckluftquelle (Druckluftflasche oder Kompressor), einem Druckreguliersystem, einem Verbindungsschlauch für die Druckluft von der Oberfläche zur eingetauchten Pumpe, der Pumpe selbst und einer Steigleitung für das Wasser. Im Innern der Pumpe ist die Luftkammer von der Wasserzirkulationskammer durch eine Membran getrennt, die je nach Luftdruck das Volumen der Wasserzirkulationskammer abwechslungsweise verkleinert und vergrössert. Am Ein- und Ausgang der Wasserzirkulationskammer steuern Rückschlagventile den Wasserfluss. So gelangt bei jedem Volumenänderungszyklus Wasser in die Zirkulationskammer und wird dann in die Steigleitung gedrückt. Dieser Pumpentyp eignet sich gut für die Förderung von sehr schwebstoffreichem Wasser. Er kann jedoch eine Veränderung des Gehalts an im Wasser gelösten Gasen bewirken.

Druckpumpen mit Gasverdrängung. Diese Art von Pumpen funktioniert ähnlich wie die Membranpumpe. Bei einigen Typen gelangt das Gas in direkten Kontakt mit dem Wasser in einer Kammer, die sich im Rhythmus der Gasdruckänderungen abwechslungsweise mit Gas und Wasser füllt. Die Drucksteuerungsanlage besteht aus einem Selbstregulierungssystem, das das Eindringen von Luft in die Steigleitung verhindert. Bei anderen Typen bewegt sich ein Kolben im Rhythmus der Gasdruckänderungen.

Lufthebepumpen (air-lift). Druckluft wird mit Hilfe einer Düse in die Steigleitung eingespritzt. Dies bewirkt das Aufsteigen eines Luft-Wasser-Gemischs. Diese Methode erzeugt ein Gleichgewicht zwischen dem geförderten Wasser und dem eingesetzten

Gas, was zu einem starken Ungleichgewicht in der ursprünglichen Wasserzusammensetzung führt. Deshalb wird diese Fördermethode in den meisten Fällen nicht für die Wasserprobenahme oder für die Erneuerung des Wassers in einer Bohrung vor der Probenahme verwendet (vgl. § 2.6.1).

Injektionspumpen. Diese Pumpen funktionieren nach einem ähnlichen Prinzip wie die Lufthebepumpen, nur dass Wasser durch einen Zuleitungsschlauch injiziert wird. Unter dem Wasserspiegel saugt ein System von Venturi-Düsen einen Teil des Probenwassers an, das in der Steigleitung vom injizierten Wasser mitgerissen wird. Ein Teil des so geförderten Wassers wird für die Fortsetzung des Pumpvorgangs wiederverwendet. Dieser auf Schwebstoffe recht empfindliche Pumpentyp mit einem Durchmesser von weniger als 2" erlaubt es, das Wasser mehrere Dutzend Meter hochzuheben. Wegen der teilweisen Wiederverwendung des Wassers mit häufigem Durchlaufen der Druckpumpe und deren Leitungen, des möglichen Gebrauchs eines Injektionswassers mit einer unterschiedlichen Qualität sowie der starken Druckverminderung auf der Höhe der Düsen kann sich eine Verschlechterung der Probenqualität ergeben.

Trägheitspumpe (Abbildung 2). Die Pumpe besteht einfach aus einem am unteren Ende einer Steigleitung angebrachten Rückschlagventil. Indem die Leitung von der Oberfläche aus auf und ab bewegt wird, steigt das Wasser durch seine Trägheit auf. Solche Systeme ermöglichen ein leichtes Beprobieren von Wasservorkommen in schwach durchlässigen Formationen (Ergebnigkeit kleiner als 10 l/min) bei einer Steighöhe von bis zu 50 m.

Saugpumpen. Derartige Pumpen bestehen aus einer motorbetriebenen Turbine und erlauben hohe Förderarten (20 bis 2000 l/min), sie sind aber von der Saughöhe her begrenzt (max. 6 bis 8 m). Damit die Pumpe

funktioniert, müssen vorgängig die Ansaugleitung und das Turbinengehäuse mit Wasser gefüllt werden. Auf Grund des Unterdrucks in der Wassersäule ist eine teilweise Entgasung möglich (§ 2.3.2).

Peristaltikpumpen. Der Motor einer Peristaltikpumpe bewegt zwei bis vier Rollen über einen in einer halbrunden Kammer angebrachten Schlauch. Die Fortpflanzung der Verengung im Schlauch bewirkt die Verschiebung der darin befindlichen Luft oder Flüssigkeit. Diese Art von Pumpen erlaubt es, Wasser mit einer geringen Förderrate (< 20 l/min) bis zu einer Tiefe von 6 bis 8 m aus einem Piezometer zu saugen. Von der Verwendung einer solchen Pumpe für die Probenahme zur Analyse von organischen Substanzen oder gelösten Gasen wird abgeraten, da der Ansaugvorgang die Entgasung des Wassers begünstigt. Ausserdem nimmt der aus sehr weichem Plastikmaterial (Silikon) bestehende Schlauch leicht eine grosse Anzahl von organischen Substanzen sowie die Mehrheit der im Wasser gelösten Gase auf.

Ansaugen von der Oberfläche mittels einer Spritze. In untiefen Grundwasserleitern (< 6 m) ist es ebenfalls möglich, Proben von der Oberfläche aus mittels einer grossvolumigen Spritze (250 ml, 500 ml oder mehr) zu entnehmen, an die ein dünner PTFE- oder Nylon-schlauch angeschlossen ist, der bis auf die gewünschte Probenahmetiefe in die Bohrung oder in den Untergrund geführt ist. Die Vorrichtung ist mit einem Dreiweghahn zum Ablassen von Luft versehen. Die Spritze selbst kann dann als Behälter für die Lagerung und den Transport der Probe dienen. Dieses System ermöglicht es, in einer Bohrung nach dem Ziehen der Verrohrung in-situ mehrere Ansaugstellen für die Überwachung der Wasserzusammensetzung an verschiedenen Punkten in derselben Vertikalen einzubringen (Patterson et al. 1993, Thierrin et al. 1995). Das Ansaugen des Wassers über mehrere Meter Höhe kann während der Probenahme zu einer teilweisen Entgasung führen.

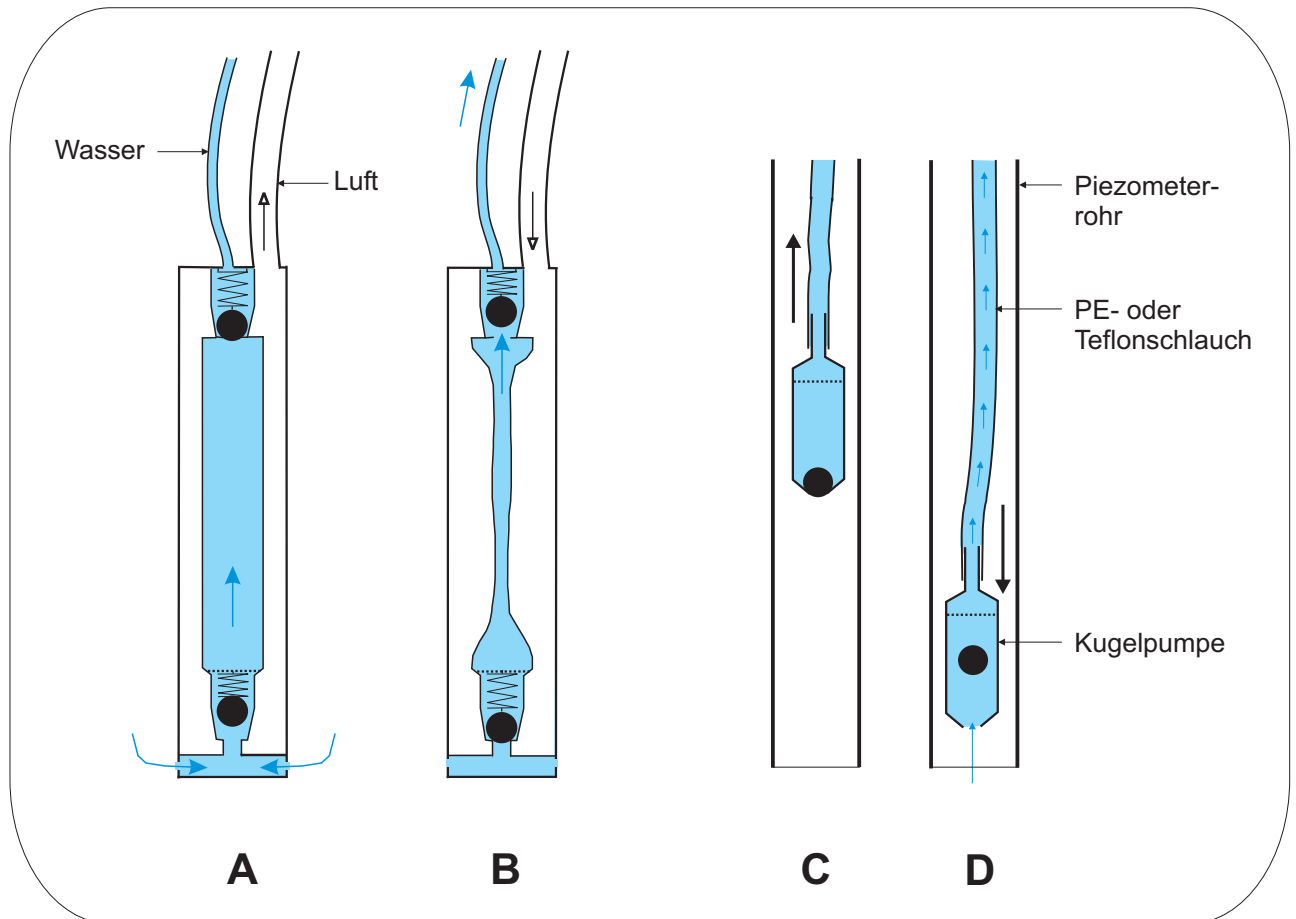


Abbildung 2: Pumpentypen. A und B: Membranpumpe (A: Zyklus mit schwachem Luftdruck, B: Zyklus des Wasserausstoßes durch Erhöhung des Luftdrucks). C und D: Trägheitspumpe oder «Kugelpumpe» (C: Zyklus mit aufsteigender Wassersäule, D: Zyklus der Absenkung und des Wassereintritts in die Pumpe). Siehe Text für die Beschreibung der Pumpen.

2.1.3 Pumpenleitungen und anderes Zubehör

Die Ansaug- oder Steigleitung einer Pumpe, die Pumpe selbst sowie alle anderen Behälter, durch die sich das Wasser während der Probenahme bewegt, können einem Gefäß gleichgestellt werden, in dem sich das Wasser nur zeitweilig befindet. Die Ausführungen zur Sauberkeit und zur Beschaffenheit der Flaschen (§ 2.9) gelten demzufolge auch für die Pumpenleitungen.

Für die Entnahme von Proben zur Analyse von organischen Substanzen muss das Schlauchmaterial der Pumpe gering adsorbierend sein, d. h. aus PTFE oder unter Umständen aus PP. Schläuche aus PE, PVC, Silikon oder anderem Weichplastik sind für solche Probenahmen nicht geeignet (Barcelona et al., 1985). In

den USA empfehlen zahlreiche Autoren die folgende Prioritätenliste für Schlauchmaterial zur Vermeidung des Risikos einer Veränderung der Wasserzusammensetzung durch Adsorption – Desorption, Entgasung und/oder Freisetzung von organischen Substanzen (DVWK 1990):

1. PTFE
2. PP
3. Weich-PVC / PE linear
4. Viton
5. PE konventionell
6. Silikon

In den letzten Jahren wurden Kunststoffe entwickelt, die extrem gering adsorbierend und ohne Memory-Effekt sind, wie das PFA, das eine polymere Variante

des PTFE ist. Dieses Material wird für Behälter empfohlen, die in der organischen Spurenanalytik verwendet werden.

Für die Entnahme von Proben zur Analyse der gelösten Gase stellt eine Leitung aus rostfreiem Stahl oder Kupfer (mit dichten Verbindungen) die optimale Dichtigkeit der Wandungen sicher, wohingegen Plastikschläuche eine hohe Diffusionsfähigkeit aufweisen. Die Menge an Sauerstoff, die durch einen Plastikschlauch diffundiert, kann beachtlich sein. Sie ist proportional zur Länge des Schlauchs und umgekehrt proportional zur Durchflussmenge. Holm et al. (1988) zeigen, dass bei einer Durchflussmenge von 100 ml/min (oder 10 Minuten Weg) durch einen PTFE-Schlauch von 60 m Länge, einem Aussendurchmesser von 6 mm und einer Wandstärke von 1.5 mm eine Sauerstoffmenge von 6 mg/l diffundiert!

Für die Entnahme von Proben zur Analyse der Metalle müssen alle Leitungen oder Vorrichtungsteile aus Metall (Stahl, Zink, Kupfer usw.) ausgeschlossen werden, die den Metallgehalt des Wassers durch Adsorption oder Lösung beeinflussen können. Rostfreier Stahl sollte abgesehen von Spuren von Mo, Ni und Cr keine besonderen Verunreinigungsprobleme bieten. Es werden Plastikschläuche (vorzugsweise PE oder PTFE) verwendet. Vor der Entnahme ist es unerlässlich, alle unbedingt notwendigen Metallteile (Pumpe, Verbindungsstücke usw.) auf ihre Unbedenklichkeit in Bezug auf die zu messenden Metalle zu untersuchen.

2.1.4 Dialyse- und Diffusionszellen

Dialysezelle oder «peeper». Eine Dialysezelle besteht aus einer Glasflasche, die suprapures Wasser enthält und deren Deckel durch eine permeable Membran (Porengröße 0.1 µm oder kleiner) ersetzt ist. Die Zelle wird für einen definierten Zeitraum (5 bis 30 Tage) in den Probenahmebereich gebracht. Während dieser Zeit bildet sich ein Gleichgewicht zwischen der Wasserzusammensetzung in der Zelle und jener in der Umgebung aus, so dass sie am Tag der Entnahme für die Umgebung repräsentativ ist. Diese Methode integriert die Wasserzusammensetzung über eine gewisse Periode, in Abhängigkeit von der Durchlässigkeit der Membran, der Wassertemperatur und dem Zellenvolumen. Sie hat den Vorteil, dass sie eine trübungs- und keimfreie Probe liefert (Ronen et al., 1986; Davis et al.,

1992; Steinmann & Shotyk, 1996). Die Erfahrung zeigt, dass diese Art Zellen zu sehr guten Ergebnissen bei der Analyse von Mineralstoffen führt. Die Zuverlässigkeit dieser Methode muss für die anderen Parameter entsprechend der Zellkonfiguration und den örtlichen Gegebenheiten am Probenahmepunkt geprüft werden.

Diffusionszelle. Eine Diffusionszelle besteht aus einer Zelle aus Plastikmaterial, das die zu messenden Gase und flüchtigen organischen Substanzen durchlässt, für Wasser aber dicht ist. Sie enthält eine inerte Austauschsubstanz (Wasser, Gas usw.). Diese Zelle wird im Grundwasserleiter platziert. Nach einer gewissen Zeit, die von der Beschaffenheit der Membran abhängt, gleichen sich die Konzentrationen an Gasen und flüchtigen Stoffen in der Zelle jenen des Grundwassers an (Gesetz von Henry). Danach kann der Zellinhalt untersucht werden. Diese Methode kann sich für die Messung von flüchtigen organischen Verbindungen als sehr nützlich erweisen (Barber und Briegel, 1987). Wasser/Luft-Diffusionszellen erlauben eine stabile fortlaufende Messung des Gehalts an gelöstem Sauerstoff im Grundwasser (Davis et al., 1992).

2.1.5 Automatische Probennehmer

Auf dem Markt sind zahlreiche Typen von automatischen Probennehmern erhältlich, von den einfachsten bis zu den ausgefeiltesten. Je nach Gerät ist es möglich, Proben in regelmässigen oder unregelmässigen Zeitabständen zu entnehmen, über eine bestimmte Zeit kleine Probenmengen zu akkumulieren, die Proben zu filtrieren, sie in verschlossenen Flaschen zu lagern, sie auf verschiedene Arten vorzubehandeln usw. Die Beschreibung jedes einzelnen Gerätetyps geht über das Ziel der vorliegenden Praxishilfe hinaus. Es ist jedoch darauf zu achten, dass die Proben während des Entnahmeprozesses und der gesamten Dauer der Zwischenlagerung im Innern des Probennehmers ihre Eigenschaften behalten. Tatsächlich können alle Veränderungen in der Zusammensetzung des entnommenen Wassers, die in § 2.3 und 2.1.1 (vgl. auch § 2.9) aufgezählt sind, in einem automatischen Probennehmer auftreten, vor allem wenn sich die Entnahme über mehrere Tage hinzieht. Es ist deshalb wichtig, den Typ des Probennehmers den Zielen der Probenahme entsprechend auszuwählen.

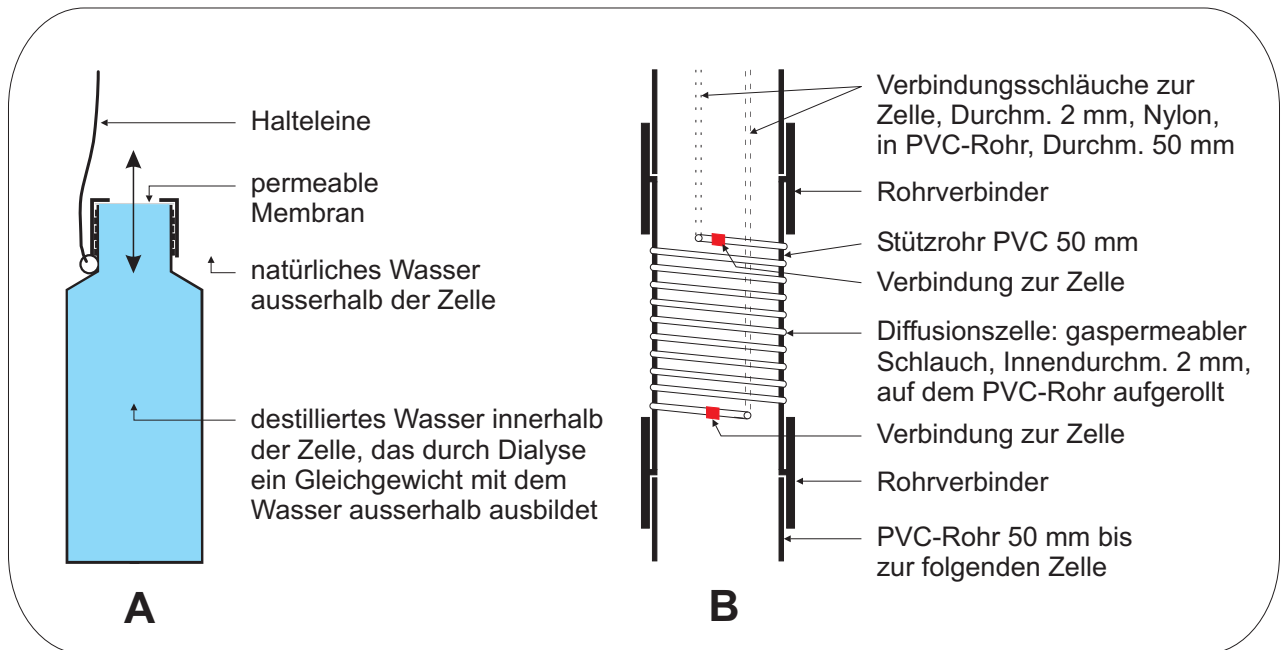


Abbildung 3: Dialyse- und Diffusionszellen. A: Dialysezelle. B: Diffusionszelle nach Barber & Briegel (1987). Beschreibung im Text.

2.2 Vorbereitung der Probenahmekampagne

Das Verfahren der Probenahme muss es erlauben, dem Labor repräsentative Proben (in Bezug auf die in Frage kommenden Substanzen) der Wasserzusammensetzung zum Zeitpunkt der Beprobung zu liefern. Die Liste der zu analysierenden Substanzen ist dem zu lösenden Problem anzupassen. In diesem Zusammenhang zeigt Anhang 5 die in Funktion der verschiedenen möglichen Verschmutzungsherde zu untersuchenden Parameter auf. Für jede zu analysierende Gruppe von Substanzen wird eine separate Probe genommen.

Die wichtigsten Vorbereitungsschritte einer Probenahmekampagne sind die Folgenden:

1. **Planung der Arbeiten**, umfassend:
 - die Festlegung der Ziele der Beprobung,
 - die Bestimmung der Probenahmepunkte,
 - die Bewertung der räumlichen und zeitlichen Repräsentativität der Probenahme,
 - die Auswahl des Labors für die Analysen (Preise, Testanalysen usw.),

- die Auswahl der pro Entnahmestelle zu analysierenden Parameter und die Besprechung der verschiedenen Einschränkungen mit dem Analysenlabor (Fristen, Kapazität, Vorversuche, Flaschen, Einschränkungen für die Probenahme usw.),
- Diskussion der Einschränkungen im Feld wie Zugänglichkeit, Probenahmetechniken, verfügbares oder zu beschaffendes Material, Einschränkungen im Zusammenhang mit dem Transport und der Lagerung der Proben, Fristen usw.

2. **Festlegung des Probenahmeprogramms** in Bezug auf die Untersuchungsziele. Es kann sich dabei um eine periodische Überwachung, die Suche nach einem Verschmutzungsherd oder die umfassende Bewertung der Wasserqualität handeln, in deren Verlauf verschiedene Parameter analysiert werden. (Anhang 1, Anhang 5, siehe auch BUWAL 2000b). Das Programm umfasst:
 - den Situationsplan,
 - die Liste der Probenahmepunkte mit ihren speziellen Eigenschaften,
 - die Liste der zu analysierenden Parameter für jeden Probenahmepunkt,
 - die Liste der im Feld zu messenden und zu analysierenden Parameter für jeden Probenahmepunkt,

- die Liste der zu entnehmenden Proben für jeden Probenahmepunkt mit den Angaben zur Filtration und zur Konservierung für jede Probe.

3. Planung der Arbeiten an jedem Probenahmepunkt.

Die folgenden Punkte, die in dieser Praxis-hilfe ausgeführt werden, müssen definiert sein:

- Vorsichtsmassnahmen für In-Situ-Messungen und die Probenahme für Messungen und Analysen im Feld (§ 2.3 und Kap. 4),
- Austausch des Wassers vor der Probenahme (§ 2.6),
- Entnahme der einzelnen Proben,
- allgemeine und spezielle Vorsichtsmassnahmen (§ 2.3 und Kap. 3),
- Kontrolle der Sauberkeit und der Eignung des Probenahmematerials (§ 2.1 und 2.5),
- Flaschen (§ 2.9),
- mögliche Vorbehandlung der Flaschen (§ 2.10),
- mögliche Filtration der Probe (§ 2.10),
- mögliche spezielle Vorbehandlung der Probe (§ 2.10),
- örtliche Lagerung der Proben für den Transport (§ 2.12),
- zeitliche Abfolge der Arbeiten,
- **Probenahmeprotokoll** für jede Entnahmestelle. Es erlaubt die Aufzeichnung der Resultate der Feldmessungen und -analysen und die Verfolgung jedes Schritts der Entnahme, der Konservierung, der Lagerung und des Transports. Dieses Protokoll dient als Qualitätssicherungsdokument (Kap. 5 und Anhang 2).

4. Vorbereitung, Reinigung und Kontrolle des Materials und der Apparate, nämlich:

- Probenahmegeräte: Funktionskontrolle und Eignungsbewertung im Zusammenhang mit den Qualitätsanforderungen an die Probenahme (Kap. 2.4). Zustandskontrolle der Batterien oder Beschaffung von Ersatzbatterien,
- für die Feldmessungen und -analysen nötige Apparate und Reagenzien (Kap. 4): Funktionskontrolle der Apparate, Kontrolle der Eignung und des Verfallsdatums der Reagenzien; Kontroll-eichung der Apparate,
- für die Vorbehandlung der Proben (Filtration, Konservierung, Extraktion usw.) nötiges Material und erforderliche Reagenzien: Kontrolle von Qualität und Haltbarkeitsdatum der Reagenzien sowie des Vorhandenseins von ausreichenden Mengen.

Es wird dringend geraten, alle Umstände der Probenahme mit dem Verantwortlichen des Analysenlabors zu besprechen. Im Allgemeinen liefert das Labor die Behälter sowie die Geräte und Reagenzien für die Vorbehandlung der Proben im Feld.

Auf Grund des Probenahmeprogramms und der obgenannten Punkte wird eine ausführliche Liste der für die Kampagne benötigten Materialien, Geräte und Reagenzien erstellt, wobei die Checkliste in Tabelle 1 als Denkanstoss dient.

Tabelle 1: Checkliste des für Probenahmen gebräuchlichen Materials.

Typ	Liste	Bemerkungen
Unterlagen	Probenahmeprogramm, Protokollblätter	Gemäss Punkt 2 von § 2.2 und Anhang 2.
Material und Geräte für die Entnahme	Pumpe mit Batterie oder Generator, Verbindungsleitungen, Probennehmer, Messbecher, Kübel mit Litereinteilung, Plastikhandschuhe	Kontrolle der Funktionsfähigkeit, der Eignung im Rahmen der Qualitätsanforderungen (Kap. 2.1); Kontrolle des Batteriezustands oder Ersatzbatterien mitnehmen
Messgeräte; Apparate und Geräte für Analysen im Feld und in-situ	Leitfähigkeitsmessgerät, Thermometer, pH-Messgerät, Oximeter, Lichtlot, Stoppuhr; Spezialgeräte mit den nötigen Reagenzien, Analysenkits usw.	Kontrolle der Funktionsfähigkeit der Geräte, des Batteriezustands, der Eignung und des Verfallsdatums der Reagenzien; Kontrolle der Eichung der Geräte vor und während der Probenahme. Vgl. Kap. 4
Material für die Vorbehandlung	Zur Durchführung von Filtration, Konservierung und Extraktion nötiges Material, Verbrauchsmaterial und benötigte Reagenzien	Bereitstellung von getrennten, sauberen Behältern für das Material und die Reagenzien; Kontrolle des Zustands und des Verfallsdatums der Reagenzien
Flaschen	Gemäss der mit dem Analysenlabor festgelegten Liste (Flaschentyp, Inhalt, Anzahl), entsprechende Etiketten	Sauberheitskontrolle zusammen mit dem Labor oder Reinigung nach § 2.5. Unter Umständen Flaschen für die Langzeitlagerung nehmen (§ 2.9)
Transportbehälter	Isolierte Behälter mit Kühlelementen oder Campingkühlschrank	Den Umständen angepasste Kisten mit Unterteilungen, um zu vermeiden, dass Glasflaschen aneinander schlagen
Verschiedenes	Arbeitskleider, Fahrzeuge, Schlüssel von Brunntuben und Piezometern, Werkzeugkiste, verschiedene Schläuche und Verbindungsstücke, Taschenlampe, Unterhalts- und Auslesematerial für im Feld fest installierte Geräte usw.	Schutzmaterial für die Sicherheit des Personals während der Probenahme nicht vergessen: Kontrolle des Gasgehalts in unterirdischen Einrichtungen, Absturzsicherung usw.

2.3 Allgemeine Vorsichtsmassnahmen für eine optimale Probenahme

Während der Probenahme wird Wasser aus seiner natürlichen Umgebung entnommen und in eine andere Umgebung (Flasche) überführt. Dabei unterwirft man es während einer gewissen Zeit Bedingungen, die sich von jenen seines Ursprungs unterscheiden. Veränderungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften des entnommenen Wassers sind am häufigsten auf die folgenden Phänomene zurückzuführen:

- Verschmutzung der Probe während des Arbeitsablaufs,
- Veränderungen im Gehalt an gelösten Gasen und flüchtigen Verbindungen,
- Adsorption und chemische Reaktionen an Oberflächen,

- biologische Aktivitäten,
- Ausfällung von übersättigten Verbindungen,
- Veränderungen durch Lichteinfluss.

Die in diesem Kapitel aufgeführten Hinweise und Vorsichtsmassnahmen sind dazu bestimmt, eine durch diese Phänomene hervorgerufene Veränderung in der Zusammensetzung der Wasserprobe zu verhindern.

2.3.1 Verschmutzungen während des Arbeitsablaufs

Eine falsche Behandlung, der Gebrauch von ungeeignetem Material und die Verwendung von verunreinigten Probenahmegerätschaften können das Auftreten von wasserfremden Verbindungen oder Organismen oder die Veränderung von anderen physikalischen,

chemischen oder biologischen Parametern bewirken. So führt beispielsweise die geringste Verschmutzung am Hals einer Probenflasche für die bakteriologische Untersuchung zu völlig falschen Resultaten. Die folgenden Massnahmen erlauben eine Verhinderung solcher Verschmutzungen:

- Die leeren verschlossenen Flaschen in einem Behälter transportieren, der sie vor Verschmutzungen und Staub schützt.
- Vor jeder Probenahme die Hände (oder Handschuhe) gründlich waschen. Sie dürfen nie mit der Wasserprobe in Kontakt kommen.
- *Im Normalfall*, ohne spezifisches Verschmutzungsrisiko, das gesamte Probenahmematerial sowie die Flaschen mit Probenwasser spülen, ausgenommen Flaschen mit Konservierungslösungen (vgl. Angaben des Labors).
- *Im Fall eines spezifischen Verschmutzungsrisikos* das Probenahmematerial systematisch zwischen jeder Entnahme reinigen (§ 2.5) oder Einwegmaterial (Probennehmer, Schläuche, Gefässe, Handschuhe usw.) verwenden.
- Vermeidung der Verunreinigung einer Probe mit Reagenzien, die für die Konservierung einer anderen Probe benützt werden
- Bei wiederholten Probenahmen jeden Probenahme-punkt mit dem für die Entnahme nötigen Material (Pumpe, Leitungen usw.) ausrüsten, um das Risiko der Verschleppung von Verunreinigungen zu vermindern, vor allem an Probenahmepunkten mit verschmutztem Wasser oder mit Wasser mit einer besonderen Zusammensetzung.
- Keine In-Situ-Messungen (§ 2.4 und 2.7) vor den Entnahmen für Analysen in den Fällen, in denen die mit diesen Messungen verbundenen Materialien, Techniken oder Handlungen zu einer Verunreinigung des zu beprobenden Grundwassers führen könnten.

Wenn ein Generator oder ein anderes Motorgerät zum Betrieb der Pumpe benutzt wird, ist darauf zu achten, dass weder Abgase noch Staub oder sogar Benzin die Probe oder das Probenahmematerial verunreinigen.

Eine Verschmutzung kann durch die Freisetzung von metallreichen Kolloiden oder durch die Lösung von Metallen der Bohrungsverrohrung stattfinden. In solchen Fällen ist der Erneuerung des Wassers vor der

Probenahme ganz besondere Beachtung zu schenken. Ebenso wird Entnahmesystemen der Vorzug gegeben, die eine möglichst geringe Trübung hervorrufen (§ 2.1).

2.3.2 Veränderungen im Gehalt an gelösten Gasen und flüchtigen Verbindungen

Es geht darum, Temperatur- und Druckunterschiede und den Kontakt des Wassers mit der Luft zu vermeiden.

Wasserentnahme aus einer Bohrung. Die Entnahme kann mit Hilfe einer Unterwasserpumpe, durch Ansaugen von der Oberfläche oder mittels eines Probennehmers erfolgen, der keinen Gasaustausch zulässt (§ 2.1). Bei Verwendung einer Pumpe muss die Grundwasserspiegelabsenkung gering sein, das heisst bei einem freien Grundwasserleiter weniger als 20% der Mächtigkeit der wasserführenden Schicht. Bei einem gespannten Grundwasserleiter bleibt man mit dem Wasserspiegel über dem Dach der durchlässigen Schicht. Auf alle Fälle muss die Bildung eines Einsickerungsbereichs verhindert werden (§ 2.6.1). Wenn das Wasser im Saug- oder Hebeverfahren gefördert wird, muss unbedingt vermieden werden, dass es einem wesentlichen Unterdruck ausgesetzt ist. Soll ein Probennehmer zum Einsatz kommen, wähle man einen solchen mit einem grossen Inhalt und einem Einlauf unten, z.B. mit Rückschlagventil oder steuerbarem Ventil (§ 2.1.1). Um den Kontakt des Wassers mit der Luft bestmöglich zu vermeiden, kann die Probe anschliessend aus dem Probennehmer abgesaugt oder über eine spezielle Vorrichtung, die einen Luftkontakt des Wassers verhindert, in die Flasche abgelassen werden. Bei einem untiefen Grundwasserleiter (< 6 m) kann die Probe auch von der Oberfläche aus mit einer grossvolumigen Spritze (250 oder 500 ml) entnommen werden. Letztere kann dabei auch als Probenbehälter für die Lagerung und den Transport der Probe dienen (§ 2.1.1 et 2.1.2).

Wasserentnahme aus einer Quelle, einem Brunnen oder einer Leitung. Generell gilt es, die Flaschen von unten her und ohne Luftblasen mitzuschleppen zu füllen. Dies geschieht indem man das Wasser laminar durch einen Schlauch aus PE, PTFE oder durch eine Edelstahlleitung, die bis auf den Boden der Flasche

eingeführt wird, einströmen lässt (§ 2.1.3). Der Schlauch kann an einem Probenahmehahn befestigt oder in den Einlauf des Sickerstrangs oder die natürliche Austrittsstelle der Quelle gelegt werden. Die Probenahme muss möglichst nahe am Wasseraustritt an einer Stelle erfolgen, an der das Grundwasser noch nicht turbulent strömt.

Probenahme in einem offenen Gewässer. Das Ende des Schlauchs bis auf den Boden der Flasche einführen und dann die Flasche mit der Öffnung nach unten ins Wasser eintauchen. Die Luft tritt durch den Schlauch aus, und das Wasser steigt laminar in der Flasche auf. Die Flasche wenn möglich unter Wasser verschliessen und Luftblasen vermeiden. In der Flasche bildet sich dadurch ein leichter Überdruck.

Flaschen. Die Auswahl der Flasche erfolgt gemäss den Angaben von § 2.9 und Anhang 1. Um Veränderungen im Gehalt an gelösten Gasen und flüchtigen Verbindungen in der Probe zu verhindern, muss der Einschluss von Gasblasen in der Flasche vermieden werden. Dabei wird auf folgende Art vorgegangen:

- *Glasflasche mit Septumschraubverschluss.* Die Flasche, wie weiter oben beschrieben, von unten füllen und alle an der Wandung haftenden Gasblasen entfernen. Dann die Flasche auf eine ebene Oberfläche stellen und einige Tropfen hinzufügen, damit sich am Flaschenhals ein Meniskus bildet; anschliessend den Septumschraubverschluss auflegen. Das überschüssige Wasser wird beim Zuschrauben verdrängt. Der während des Verschliessens entstehende Überdruck wird vom Septum aufgenommen, das sich dabei aufwölbt. Die Verwendung eines steifen Deckels bewirkt einen zu grossen Überdruck, der ein Glasbruchrisiko mit sich bringt.
- *Glasflasche mit konischem Schliffglasstopfen.* Die Flasche wie weiter oben beschrieben von unten vollständig füllen und alle an der Wandung haftenden Gasblasen entfernen. Den Stopfen unter Verdrängung des überschüssigen Wassers einfügen.
- *Plastikflasche.* Die Flasche gleich wie eine Glasflasche mit Septumschraubverschluss füllen.

Nachdem die Flasche wie beschrieben gefüllt und verschlossen wurde, hält man sie kopfüber und klopft leicht mit dem Finger daran um zu testen, ob Luft eingeschlossen wurde. Falls eine Luftblase erscheint, ist

die Befüllung mangelhaft, und die Probe muss verworfen und die Flasche neu gefüllt werden. Wenn trotz dieser Vorsichtsmassnahmen nach einer gewissen Zeit eine Entgasung in der Flasche stattfindet bedeutet dies, dass die Probe ein Gas in Übersättigung enthält. Es empfiehlt sich dann, eine Entnahmemethode anzuwenden, die es ermöglicht, die Probe unter Formationsdruck aufzubewahren (§ 2.1.1).

Filtration. Um eine Veränderung des Gehalts an Gasen und gelösten flüchtigen Substanzen zu vermeiden, nie mit Vakuum, sondern mit Druck filtrieren und auf das filtrierte Wasser die obgenannten Grundsätze anwenden (vgl. § 2.10.1).

2.3.3 Adsorption und Reaktionen an den Oberflächen

Die gesuchten Substanzen können durch Adsorption am Probenahmematerial aus der Probe verschwinden. Dies ist bei organischen Verbindungen und gewissen Metallen der Fall, die eine Neigung zur Adsorption an oder zur Fixierung in gewissen Plastikarten (PVC, LD-PE, PP, Silikon usw.) haben. Bei Metallen kommt dies besonders auch im Kontakt mit Glas vor. Das umgekehrte Phänomen (Freisetzung) kann die chemische Zusammensetzung und damit die Repräsentativität einer Probe ebenfalls verändern. An den Gefässwänden können auch chemische Reaktionen stattfinden, die den Gehalt an bestimmten gelösten Substanzen beeinflussen. So können beispielsweise Trichlorethen und Tetrachlorethen auf Eisen katalytisch oxidieren (Gillham & O'Hannesin, 1994). Um diese Phänomene bestmöglich zu verhindern, muss ein angepasstes Probenahmematerial gewählt werden (Schläuche, Leitungen, Zwischenbehälter, Pumpen, Flaschen usw.). Die Ansäuerung der Probe trägt im Fall der Entnahme für die Bestimmung der Spurenmetalle zu einer Verringerung der Adsorption an der Flaschenwand bei (§ 3.2).

Die folgende Tabelle listet die möglichen Effekte auf die Zusammensetzung des Wassers auf, wenn dieses mit verschiedenen Materialien der Probenahmegeräte und der Einrichtungen der Probenahmestelle in Kontakt kommt.

Tabelle 2: Mögliche Effekte der Materialien der Probenahmegeräte (Infrastruktur der Probenahmestelle, Pumpen, Leitungen, Behälter usw.) auf die Zusammensetzung des beprobten Wassers: Informationen basierend u. a. auf der DVWK-Mitteilung 20 (1990). Die Tabelle gibt nur eine Übersicht über die beobachteten Phänomene. Die spezifischen Quellenangaben sind in der vorerwähnten Arbeit angegeben. Aufgeführte Substanzen in Fettschrift: hohe Wahrscheinlichkeit einer Veränderung; in Normalschrift: Veränderung manchmal festgestellt; in Klammern []: Möglichkeit einer Veränderung relativ gering.

Material	Adsorption und Desorption auf den Oberflächen	Freisetzung von Substanzen, die das Material enthält	Andere mögliche Veränderungen
Stahl		Fe, Mn , Zn durch Korrosion	Reduktion der N-Verbindungen; CO ₂ -Verlust und Erhöhung des pH; Zerstörung von chlorierten Ethenen (vgl. Text).
Verzinkter Stahl	Phosphate	Zn, Fe , Pb, Mn, [Cd] durch Korrosion	Reduktion der N-Verbindungen beim Kontakt mit Eisen
Kupfer	keine Adsorption von FHKW	Cu durch Korrosion	
Rostfreier Stahl	[gewisse organische Verbindungen: Phenole, Naphtalin, FHKW usw.]	Ni, Cr , Fe, Zn, Cd und Cu durch Korrosion, vor allem in Gegenwart von Cl ⁻ , Br ⁻ , NO ₃ ⁻ und SO ₄ ²⁻	keine Zerstörung von FHKW durch Katalyse
Glas	Spuremetalle, gewisse Isotope		
Hart-PVC	viele organische Verbindungen, wie aromatische (Phenole, BTEX, Chlorbenzole) und aliphatische KW , PER; auf zahlreiche FHKW kein Einfluss festgestellt	Pb, Zn, Cu und Cd (Katalysatoren bei der Herstellung); Vinylchlorid , Chloroform, [CT], [Weichmacher] und Fabrikationszusätze, Pigmente, Substanzen in Leimen , wenn PVC geklebt ist	mögliche Diffusion von aromatischen und gewissen CKW durch das Material
HD-PE	gewisse aromatische und chlorierte KW	Pb, Zn, Cu und Cd (Katalysatoren bei der Herstellung); Weichmacher und Zusätze für Plastik, Substanzen in Leimen, wenn HD-PE geklebt ist	mögliche Diffusion von aromatischen und gewissen CKW durch das Material
PP	oxidierende Säuren; aliphatische und aromatische KW; chlorierte Lösungsmittel	Pb, Weichmacher und Zusätze für Plastik	
PTFE	gewisse organische Substanzen wie [BTEX, Naphtalin, PER, Dichlorethane, Dichlorethene, Phenole und Chlorbenzole]	keine Freisetzung von Weichmachern und Zusätzen für Plastik	Diffusion von Sauerstoff; keine Adsorption von Dichlormethan, Chloroform, 1,1,1-Trichlorethan, TRI und Anilinen
Weich-PVC	sehr viele organische Verbindungen	Chloroform, Weichmacher und Zusätze für Plastik	Diffusion der Mehrzahl der VOC durch das Material
LD-PE	sehr viele organische Verbindungen	Weichmacher und Zusätze für Plastik	
Silikon und Kautschuk	sehr viele organische Verbindungen		Diffusion der Mehrzahl der VOC durch das Material

2.3.4 Biologische Aktivitäten

Bakterien- oder Algenwachstum in der Probe, hervorgerufen durch Veränderungen in den Umgebungsbedingungen (Temperaturerhöhung, Licht, Plastikgefäße, Verunreinigungen usw.), führt zu Änderungen in der Wasserzusammensetzung, die sich mit der Dauer der Lagerung verstärken. So verändern sich beispielsweise die Gehalte an NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ usw. (Ionen, die Bakterien und Algen als Nährstoffe dienen) im Fall von inadäquater Konservierung oder Lagerung mehr oder weniger schnell.

Die folgenden Massnahmen erlauben eine Verringerung des Gehalts an Mikroorganismen im entnommenen Wasser:

- Das Wasser der zu beprobenden Brunnen, Bohrungen oder Leitungen mit hoher Rate erneuern, wie in § 2.6.1 angegeben, dann noch mindestens zweimal das Erneuerungsvolumen mit $\frac{1}{4}$ der anfänglichen Förderrate pumpen, bevor die Entnahme bei einer noch geringeren Rate erfolgt. Das Pumpen mit hoher Förderrate entfernt Biofilme, und dasjenige mit niedriger Förderrate verringert das Einschleppen von Mikroorganismen.
- Sauberes Probenahmematerial und saubere Flaschen benutzen.

Die eine oder andere der folgenden Massnahmen erlaubt es, mit der biologischen Aktivität in der Probe verbundene Probleme zu verhindern:

- Laboranalysen so schnell wie möglich vornehmen (< 24 h).
- Proben bei 2 bis 4 °C und völliger Dunkelheit aufbewahren und transportieren.
- Die zu messenden Parameter chemisch stabilisieren oder fixieren (ISO-Norm 5667-3, 1994).
- Inaktivierung der Mikroorganismen mittels einer Konservierungsmethode wie Zufügung von Formalin, Kupfersulfat oder eines Oxidationsmittels, Ansäuerung bis pH 2, Bestrahlung der Flaschen mit UV-Licht usw. (Anhang 1). Die verwendete Methode muss mit der nachfolgenden Analytik vereinbar sein (ISO-Norm, 5667-3, 1994).
- Probe einfrieren (nur bei langer Lagerung, in Absprache mit dem Labor).
- Vornahme einer Filtration (§ 2.10.1). Dieses Vorgehen bedingt eine strikte Keimfreiheit, wie sie systematisch nur im Labor erreicht werden kann.

2.3.5 Ausfällung von Verbindungen

Verbindungen, die sich im Grundwasserleiter unter Formationsdruck im chemischen Gleichgewicht befinden, können allein schon durch den Druckabfall auf Atmosphärendruck am Auslauf in einen Zustand der Übersättigung kommen und in der Flasche ausfallen. Die Anwendung einer oder mehrerer der folgenden Massnahmen erlaubt die Vermeidung solcher Probleme:

- Die Probe unter den Druck- und Temperaturbedingungen des Grundwasserleiters erhalten (§ 2.1.1).
- Die zu messenden Parameter chemisch stabilisieren oder fixieren (ISO-Norm 5667-3, 1994, § 2.10.2).
- Den Gasaustausch bei jedem Schritt der Probenahme vermeiden (§ 2.3.2).

2.3.6 Veränderungen durch Lichteinfluss

Die Lichtstrahlung kann die Beschaffenheit vieler Bestandteile des Wassers beeinflussen, indem sie Reaktionen katalysiert, Verdunstung bewirkt, den Oxidationszustand von gewissen Elementen verändert (Bromide, Iodide) oder organische Verbindungen zerstört. So können Parameter wie AOX und DOC eine empfindliche Beeinflussung erfahren, wenn die Probe dem Licht ausgesetzt wird. Desgleichen können Substanzen wie Cyanide oder Fluoreszenztracer am Licht zerfallen.

2.4 Vorbereitende Massnahmen und Beobachtungen

Die Messung des Grundwasserspiegels (§ 4.1.1) oder der Quellschüttung (§ 4.1.2) sowie allgemeine Beobachtungen an der Probenahmestelle und deren Umgebung (§ 4.1.10) sind die ersten Informationen, die bei der Ankunft zu sammeln sind.

2.5 Spülung und Reinigung der Ausrüstung

Vorausgesetzt, dass die vorangehenden Entnahmepoperationen keine Verunreinigungsspuren auf dem Material hinterlassen haben und die vorgängig entnommenen Wässer nicht verschmutzt waren, reicht in den meisten Fällen eine einfache Spülung des Probenahmematerials mit dem zu entnehmenden Wasser aus.

In heikleren Fällen, in denen das Material einer Verunreinigung ausgesetzt war, müssen die folgenden Empfehlungen befolgt werden:

Reinigung von durch anorganische Substanzen verunreinigtem Material

Die US EPA (1991) empfiehlt, das für die Probenahme von Wasser für die Analyse von anorganischen Substanzen vorgesehene Material mit Hilfe eines phosphatfreien Waschmittels zu reinigen und es anschließend nacheinander mit den folgenden Flüssigkeiten zu spülen:

- mit verdünnter Salz- oder Salpetersäure (0.1 N),
- mit Leitungswasser,
- mit deionisiertem Wasser.

Um Teile aus rostfreiem Stahl zu spülen, wird Salzsäure verwendet, da Salpetersäure das Metall oxidieren könnte.

Reinigung von durch organische Verbindungen verunreinigtem Material

Es kommt vor, dass im Verlauf einer Kampagne das Probenahmematerial durch ein verschmutztes Wasser, durch auf dem Wasser schwimmende Stoffe oder durch verschmutzte Böden oder Teile verunreinigt wird. Typischerweise kann sich ein Ölfilm auf dem Material ablagern, das dann ausgetauscht oder gereinigt werden muss.

Um einen solchen Ölfilm zu entfernen, muss die Oberfläche mit einem phosphatfreien Waschmittel für den Laborgebrauch und einer Bürste gewaschen und dann mit einem Dampf- oder Hochdruckreiniger gespült werden. So kann sich beispielsweise eine Handspritze, die nicht für das Versprühen von Pestiziden verwendet wurde, als sehr nützlich für die Druckreinigung oder -spülung des Materials erweisen. Das Auswaschen der Innenteile (Pumpen, Schläuche usw.) erfolgt durch die Zirkulation einer Menge an Reinigungs- und Spülmitteln, die je mindestens dem dreifachen des gesamten Innenvolumens entspricht (Wilson, 1995).

Das Ausspülen der Ausrüstung muss anschließend fortgesetzt werden mit nacheinander (US EPA, 1991):

- Leitungswasser,
- deionisiertem, von organischen Substanzen freiem Wasser,
- analytisch reinem Azeton,
- Hexan, Methylalkohol oder Isopropanol, je nach den durchzuführenden Analysen.

Das so gereinigte Material muss vor nachfolgenden Verschmutzungen geschützt werden. Für jeden Schritt der Materialreinigung sollen neue Wegwerfhandschuhe verwendet werden.

2.6 Erneuerung des Wassers und Repräsentativität der Probe

Vor einer Entnahme muss man sich von der **Repräsentativität der Wasserprobe** überzeugen. Die Entnahme kann an einem Punkt (Entnahmebrunnen, Beobachtungsbohrung, Wasserleitung, Becken, Reservoir usw.) erfolgen, wo das Wasser stagniert oder wo sich seine Zusammensetzung mit der Zeit verändert. In einer Bohrung z.B. erneuert sich das Wasser nur langsam, darin enthaltene Gase und gelöste Substanzen erreichen ein Gleichgewicht mit der Luft, und seine Zusammensetzung verändert sich. Die biologische Aktivität, die in der Bohrung selbst herrscht, und die Oberflächenreaktionen mit den verschiedenen Wandungen können ebenfalls zu einer langsamen Veränderung der Zusammensetzung des in der Bohrung stagnierenden Wassers beitragen. In solchen Fällen muss das Wasser unbedingt durch Pumpen oder Schwappen erneuert werden, bis es für den zu beprobenden Teil des Grundwasserleiters repräsentativ wird. Zur Prüfung der Repräsentativität überwacht man die Entwicklung der physikalisch-chemischen Parameter (Leitfähigkeit, Temperatur, gelöster Sauerstoff und pH) und/oder der Isotope (Radon) im Verlauf der Erneuerung des Wassers. Die während dieser Messungen gewonnenen Erfahrungen, vorgängig an der fraglichen Stelle gemachte Analysen sowie hydraulische Berechnungen erlauben eine Abschätzung der Repräsentativität. Vom Standpunkt des hydrogeologischen Umfelds aus muss die Repräsentativität der Probe vom Hydrogeologen den Untersuchungszielen entsprechend beurteilt werden.

2.6.1 Erneuerung des Wassers in einer Bohrung

Während der **Erneuerung des Wassers in einer Bohrung** sollte die durch das Pumpen erzeugte Absenkung nicht zu gross sein, da sonst die Massnahmen zur Verhinderung des Gasaustauschs Wasser/Luft wegen zu starker Einsickerung wertlos sind. Es werden zwei Fälle unterschieden:

1. **Mittlere bis hohe Durchlässigkeit.** Das Wasser fliesst der Bohrung mit einer Rate von mehr als 0.1 l/min zu. Die Bohrung kann als gereinigt und das entnommene Wasser als repräsentativ für seine Umgebung angesehen werden, wenn eine der folgenden Bedingungen erfüllt ist:

- wenn man mindestens fünfmal das in der Verrohrung und dem Filtermaterial enthaltene Wasservolumen ausgefördert hat, dies gemäss der Mehrzahl der publizierten Erfahrungen (Wilson, 1995), oder
- wenn die elektrische Leitfähigkeit, der Gehalt an gelöstem Sauerstoff und die Temperatur zwischen Beginn und Ende eines in der Verrohrung und dem Filtermaterial enthaltenen Volumens (= Erneuerungsvolumen) um weniger als 2% schwanken oder wenn, gemäss Wilson (1995), die Schwankung dieser Parameter geringer ist als $\pm 10 \mu\text{S/cm}$, $\pm 0.2 \text{ mg/l O}_2$, $\pm 0.5^\circ\text{C}$ und $\pm 0.1 \text{ pH-Einheit}$.

Dehnert et al. (2000) zeigt, dass die kontinuierliche Messung von ^{222}Rn (Radon 222) ebenso wie die physikalisch-chemischen Parameter erlaubt, den Zeitpunkt des Erreichens der optimalen Wassererneuerung durch Pumpen zu bestimmen. Das Radon ist ein Gas, das mit der Umgebungsluft im Bereich der Probenahmestelle ein Gleichgewicht ausbildet. Es ist ebenfalls ein radioaktives Element mit einer Halbwertszeit von 3.8 Tagen. Es verschwindet also aus dem stagnierenden Wasser eines Piezometerrohrs, jedoch steigt seine Konzentration bei Pumpbeginn wieder an, da es im Grundwasserleiter kontinuierlich produziert wird. Sobald diese Konzentration ein Plateau erreicht, kann das gepumpte Wasser als repräsentativ für den grundwasserführenden Bereich in der Umgebung der Bohrung angesehen werden. Betreffend die Messung dieses Isotops sei auf Surbeck (1996) verwiesen.

Die Erneuerung des Wassers kann mit einer hohen Förderrate erfolgen. Die Probenahme muss jedoch

mit einer geringen Förderrate (ungefähr 5 bis 20% der maximalen Brunneneigebigkeit) durchgeführt werden. Falls möglich, sollte für die Erneuerung und die Probenahme die gleiche Ausrüstung verwendet werden, um das Risiko einer Wasserverschmutzung zu verringern.

2. **Geringe bis sehr geringe Durchlässigkeit.** Das Wasser fliesst der Bohrung mit einer Rate von weniger als 0.1 l/min zu. In solchen Fällen dauern die oben genannten Arbeiten mehrere Stunden oder Tage. Es ist dann angebracht, die Bohrung ein- oder zweimal zu leeren, d. h., das darin enthaltene Wasser vollständig auszufördern. Sobald sich der Wasserspiegel stabilisiert hat, die Probe auf der gewünschten Tiefe mittels eines Probennehmers oder einer Spritze entnehmen. Die Anwendung von alternativen Methoden wie Dialyse- oder Diffusionszellen (§ 2.1.4) kann sich in sehr gering durchlässigen Bereichen als sehr nützlich erweisen (Davis et al., 1992; Steinmann & Shotyk, 1996).

Bei Wasserentnahmen aus einem Brunnen **während des Bohrens** ist es wichtig zu kontrollieren, ob das Grundwasser nicht mit Bohrspülung verunreinigt ist. Diese Kontrolle kann dadurch geschehen, dass die Bohrspülung mit einem Tracer mit einer mehr oder weniger konstanten Konzentration markiert wird (§ 3.7). Falls ein Grundwasserleiter angetroffen wird und ein Pumpversuch stattfindet, beginnt die eigentliche Probenahme erst, wenn die Tracerkonzentration im geförderten Wasser auf weniger als 1% der mittleren Tracerkonzentration in der Bohrspülung vor dem Versuch abgesunken ist.

2.6.2 Erneuerung des Wassers in einer Leitung

Das stagnierende Wasser in einer Leitung kann unter anderem durch Temperaturwechsel, durch Gasaustausch, durch Reaktionen mit der Leitungswandung und durch das Wachstum von Mikroorganismen starke Veränderungen in seiner Zusammensetzung erfahren. Aus diesen Gründen muss die Beprobung eines solchen Wassers möglichst vermieden werden. Um eine repräsentative Probe zu erhalten, können im Prinzip analoge Massnahmen wie bei der Erneuerung des Wassers in einer Bohrung ergriffen werden.

2.7 Feldmessungen und -analysen

Man kann die für die Erneuerung des Wassers nötige Zeit zur Durchführung der Feldmessungen und -analysen verwenden (Kap. 4 und Anhang 2). Dies bietet den Vorteil, die Entwicklung der Parameter wie Temperatur, elektrische Leitfähigkeit und gelöster Sauerstoff im Verlauf der Wassererneuerung kontrollieren (§ 2.6) und so den günstigen Zeitpunkt für die Probenahme ermitteln zu können.

2.8 Probenahme

Um eine unerwünschte Veränderung der Wasserzusammensetzung zu vermeiden, erfolgt die Probenahme gemäss den in § 2.3 abgegebenen allgemeinen Empfehlungen. Kapitel 3 präzisiert diese Empfehlungen, indem alle Aspekte der Probenahme für die Analytik der Hauptgruppen von im Grundwasser enthaltenen Substanzen ausgeführt werden.

2.9 Flaschen

In der Regel werden die Flaschen vom Labor zur Verfügung gestellt, das die Analysen durchführt, denn ihre Beschaffenheit und ihr Inhalt hängen nicht nur von den zu analysierenden Bestandteilen, sondern auch von der verwendeten Untersuchungsmethode ab. Das Labor trägt auch eine Verantwortung, was die Qualität und die Sauberkeit der gelieferten Flaschen anbetrifft.

Flaschentyp und -inhalt hängen von den zu analysierenden Substanzen und den Untersuchungsmethoden ab. Man achte grundsätzlich darauf, für jede zu analysierende Gruppe von Substanzen eine Flasche vorzusehen. Anhang 1 gibt den zu verwendenden Flaschentyp und seinen optimalen Inhalt in Abhängigkeit der Gruppe und der Anzahl der zu bestimmenden Parameter an. Für die Probenahme aller Art von Substanzen wird die Verwendung von Glasflaschen bevorzugt, ausgenommen bei den Spurenmetallen, für die Plastikflaschen (PTFE, PE oder PP) besser geeignet sind. Braunglas erlaubt die Verringerung der Lichteinwirkung auf die Probe und trägt zur Erhaltung gewisser organischer Substanzen bei, die sich unter Lichteinfluss verändern (z.B. Fluoreszein), vor allem aber ver-

hindert es ein rasches Wachstum von Mikroorganismen.

Die Gefässe müssen sauber sein, und zwar sowohl innen wie aussen. Das Analysenlabor stellt ihre Reinigung sicher oder kontrolliert vorgängig ihre Sauberkeit. Sie müssen in geschlossenen Kisten transportiert werden, um einer Verschmutzung durch Spritzer oder Staub zuvorzukommen. Eine innen saubere und trockene, hermetisch verschlossene Flasche kann vor der Verwendung während mehrerer Monate aufbewahrt werden. Jedoch muss eine Flasche, die innen nach der Reinigung nicht getrocknet wurde oder die eine Konservierungslösung enthält, innert kürzester Zeit verwendet werden.

Um eine Probe ohne Luftblasen zu erhalten (vgl. § 2.3.2), werden die folgenden Flaschenarten verwendet:

- *Glasflasche mit Septumschraubverschluss*. Einen Verschluss mit weichem Oberteil in Form eines biegsamen Septums (Gummi mit Aluminium- oder PTFE-Beschichtung) benutzen.
- Flasche aus PTFE mit Septumschraubverschluss. Verwendung in gewissen Fällen möglich.
- *Glasflasche mit Schliffglasstopfen (konisch)*. Man verwende einen eingepassten Glasstopfen ohne Einbuchtung unten. Ein Stopfen mit einer Einbuchtung unten verunmöglicht die Entfernung aller Luftblasen aus dem Gefäss.

Glasflaschen mit steifem Schraubverschluss erlauben es im Allgemeinen nicht, die Luft vollständig aus der Probe zu entfernen. Sie eignen sich deshalb nicht für die Entnahme von Proben, in denen das Gasgleichgewicht erhalten bleiben soll.

Zu den *Plastikflaschen* ist zu sagen, dass Plastikmaterialien gasdurchlässig und deshalb im Hinblick auf die Analyse von Substanzen nicht geeignet sind, die empfindlich auf Änderungen im Gasgehalt des Wassers reagieren. Gewisse Plastikmaterialien adsorbieren auch die VOC. Für die Probenahme dieser Substanzen sind keine anderen Plastikmaterialien als PTFE oder unter Umständen PP zu verwenden. Die Verschlüsse sollten PTFE-Einlagen oder eine Aluminiumbeschichtung aufweisen (vorgängig mit dem Analysenlabor abklären).

2.10 Vorbehandlung der Probe

Die **Vorbehandlung** schliesst alle Vorgänge der Filtration, der Konservierung und der Vorbereitung zur Lagerung der Probe ein. Dieser Schritt zielt darauf ab, auf spezifische Art und Weise einen oder mehrere chemische Parameter so zu bewahren, dass die Repräsentativität der Probe bis zum Zeitpunkt der Analyse erhalten bleibt.

Für gewisse Parameter kann der Umstand, ob filtriert wird oder nicht, oder ob angesäuert wird oder nicht, und die Reihenfolge, in der diese Operationen vorgenommen werden, die Resultate erheblich verändern, denn dadurch misst man verschiedene Spezies desselben Elements ab. Indem man filtriert oder nicht filtriert, werden z.B. nur die gelösten Substanzen oder deren Gesamtheit «gelöste Stoffe + Feststoffe» abgemessen. Die Ansäuerung bringt ebenfalls in bestimmten Fällen Spezies, die bei neutralem pH «unlöslich» sind, in Lösung (z.B. $\text{Fe}(\text{OH})_3$, FeS usw.). Dies hat zur Konsequenz, dass wenn die Analyse ausschliesslich der Untersuchung der gelösten Spezies dient, die Probe vor dem Ansäuern filtriert werden muss.

Die Verfahren der Vorbehandlung müssen von Fall zu Fall mit dem Analysenlabor abgesprochen werden.

2.10.1 Filtration

Normalerweise erfolgt die Filtration der Probe im Labor. Manchmal muss sie jedoch im Feld ausgeführt werden, beispielsweise in den folgenden Fällen:

- wenn die Probe angesäuert werden muss, um die Ausfällung verschiedener Verbindungen (Karbonate, Sulfate, gelöstes Eisen usw.) zu verhindern,
- wenn die Probe im Feld analysiert werden muss und die suspendierten Feststoffe mit der Untersuchungsmethode in Konflikt kommen (z.B. bei der Photometrie),
- wenn die suspendierten Feststoffe während der Lagerung eine Veränderung in der Probenzusammensetzung bewirken können (Adsorption, Desorption, Lösung, Ausfällung usw.).

Das für die Filtration benötigte Material wird normalerweise durch das Labor zur Verfügung gestellt, das die Analysen durchführt, da die Art der Filtration und das verwendete Material die Konzentration der zu analysierenden Substanzen verändern können.

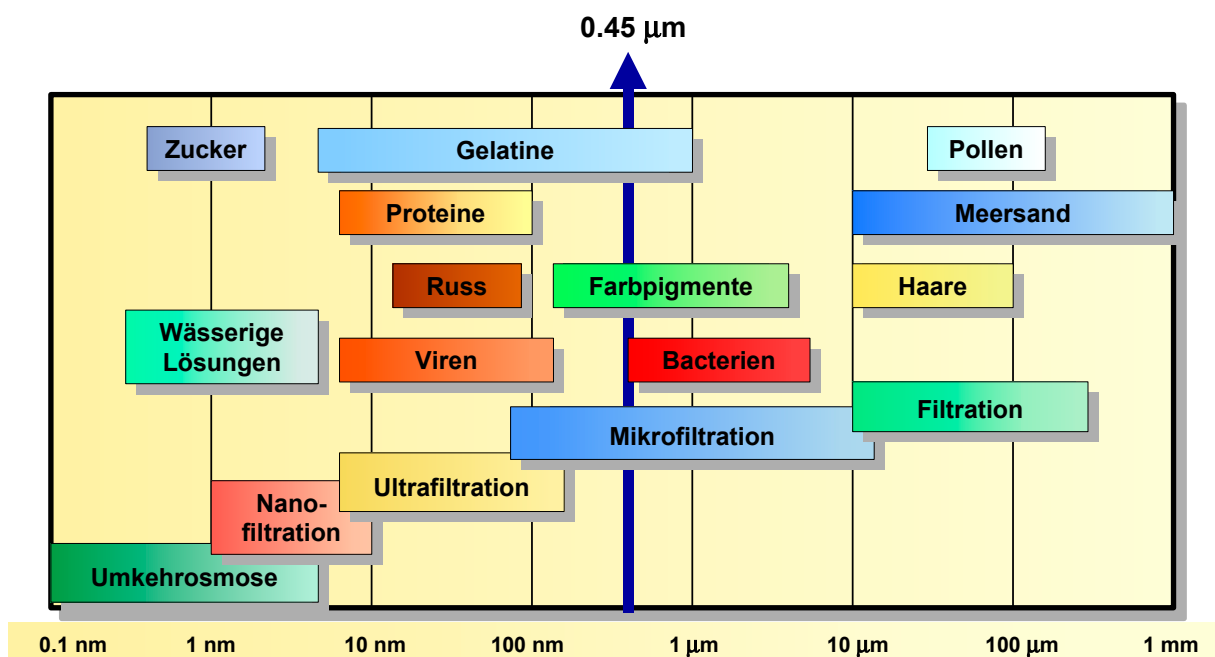


Abbildung 4: Durchmesser verschiedener Partikel und Filtrationstechniken. © WTW Weilheim, Deutschland. Abdruck mit Genehmigung der Firma WTW.

Filtrationsverfahren

Es werden die im Folgenden kurz beschriebenen Verfahren unterschieden:

Die Vakuumfiltration. Man erzeugt einen Unterdruck unter dem Filter, durch das die Probe dann angesaugt wird. Diese Art der Filtration verursacht eine starke Entgasung des Wassers und damit den Verlust der flüchtigen Stoffe. Sie verbietet sich bei allen Probenahmen für die Analyse von Stoffen, die empfindlich auf Veränderungen im Gasgehalt des Wassers reagieren. Ausserdem nimmt die Durchlässigkeit des Filters im Verlauf der Filtration ab, da die Poren zunehmend durch das zurückgehaltene Material verstopft werden.

Die Schwerefiltration. Wegen der Schwerkraft dringt die Probe durch das in einem Trichter befindliche Filter. Die Durchlässigkeit des Filters nimmt im Verlauf der Filtration ab. Diese Art der Filtration ist langsam und deshalb unangebracht, da sich die Probe durch Luftkontakt zunehmend verschlechtert.

Die Druckfiltration. Die Probe wird durch das Filter gepresst. Diese Art der Filtration erlaubt am besten, einen Gasaustausch zu vermeiden. Der Druck wird durch eine mit der Filterhalterung verbundene Pumpe oder Druckgasflasche erzeugt oder durch eine Spritze, an deren Auslauf eine Filtervorrichtung angebracht wird. Die Durchlässigkeit des Filters nimmt im Verlauf der Filtration ab.

Die Tangentialfiltration. Die Probe wird entlang einer permeablen Membran mit grosser Oberfläche bewegt. Ein Teil des Wassers wird beim Durchdringen der Membran filtriert, der andere nicht filtrierte Teil reisst das Restmaterial so gut mit sich, dass die Membran während der Filtration eine mehr oder weniger konstante Durchlässigkeit behält und nicht verstopft.

Die Filtration in-situ. Die Verwendung von Dialyse- oder Diffusionszellen erübrigt eine Probenfiltration (§ 2.1.4). Sie verstopfen im Allgemeinen nicht.

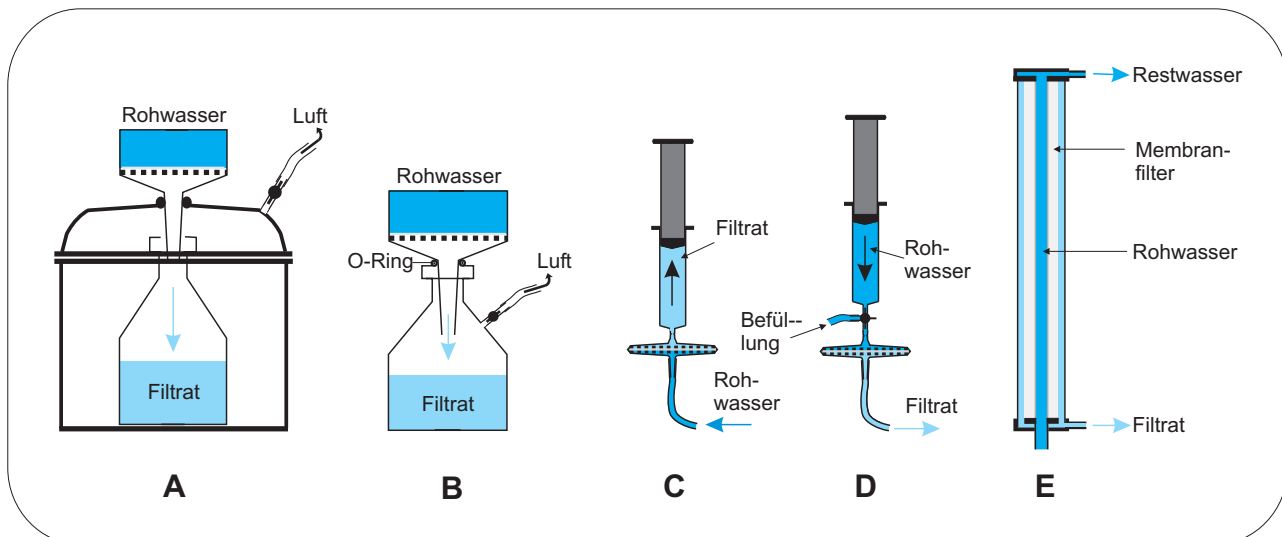


Abbildung 5: Systeme für die Feldfiltration. A und B: Schwerefiltration oder Vakuumfiltration; C: Vakuumfiltration mittels einer Spritze und einem Aufsatzfilter (Ansaugung); D: Druckfiltration mittels einer Spritze und einem Aufsatzfilter (Befüllung der Spritze mit Hilfe eines Dreiweghahns; E: Tangentialfiltration.

In der Praxis verwendet man zur Filtration von natürlichen Wässern vor der Analyse **Filter** mit einer Porengröße von 0.45 µm (international anerkannter Standard). Die Porengröße kann der Größe der im Filtrat erwünschten oder unerwünschten Partikel angepasst werden (Abbildung 4). Das Filtermaterial hat vor allem dann eine besondere Wichtigkeit, wenn die Probe für die Bestimmung der Metalle oder der organischen Verbindungen entnommen wird. In der Regel werden Zellulosefilter für die Analyse der Mineralstoffe verwendet und PTFE-Filter für Proben, die der Analyse von organischen Substanzen dienen. Abbildung 5 zeigt einige Beispiele von Filtrationsvorrichtungen.

Risiken während der Filtration

- Fall eines reduzierenden Wassers, das gelöstes Eisen (II) enthält. Wenn während der Entnahmevorgänge eine Belüftung der Probe auftritt, fällt das Eisen aus. Beim Kontakt mit dem Luftsauerstoff oxidiert es nämlich zu Eisen (III) und wird unlöslich. Bei der Filtration wird die Ausfällung zurückgehalten, und die Analyse ergibt einen zu geringen effektiven Eisengehalt in der Probe. Zusätzlich können sich andere gelöste Metalle an den Eisenhydroxiden anlagern und dadurch ebenfalls verloren gehen, was die Zusammensetzung und Repräsentativität der Probe beeinflusst.
- Im Verlauf der Filtration werden wegen der zunehmenden Verstopfung des Filters immer feinere Feststoffe zurückgehalten, was die Verteilung der in der Probe verbleibenden, sehr feinen Feststoffe beeinflusst. Dieses Phänomen kann Fehler bei der Reproduzierbarkeit der Analysen verursachen.
- Das Filtrationsmaterial und das Filter selbst können Stoffe an die Probe abgeben oder daraus adsorbieren, was den Gehalt an gewissen Bestandteilen beträchtlich verändern kann. Die Verwendung von Filtern unterschiedlichen Typs oder verschiedener Marken kann so die Reproduzierbarkeit der Filtration behindern.
- Die Filtrationsvorgänge können, wenn sie nicht unter aseptischen Bedingungen ausgeführt werden, zu einer bakteriellen Verunreinigung der Probe führen.

Auswahl der Filtrationstechnik

Die Filtrationstechnik wird entsprechend den Analyenzielen und den Risiken für eine Veränderung der Wasserzusammensetzung, die sie nach sich ziehen kann, ausgewählt:

- 1. Filtration für die Analyse anorganischer Substanzen, deren Konzentration stark von den Gasgleichgewichten abhängt** (Härten, Schwefelverbindungen, gelöstes Eisen und Mangan usw.).
 - Nachdem die Probe so entnommen wurde, dass jede Veränderung des Gasgehalts vermieden wird (§ 2.3.2), sofort die *Druck-* oder *Tangentialfiltration* vornehmen.
 - Filtrationsmaterial aus Glas mit luftdichten Anschlüssen und Leitungen aus Kupfer oder rostfreiem Stahl verwenden. Wenn für gewisse Verbindungen Leitungen aus Plastikmaterial unerlässlich sind, diese Abschnitte möglichst kurz halten (< 2 cm).
 - Ohne gegenteilige Angabe von Seiten des Analysenlabors Zellulosefilter benutzen.
- 2. Filtration für die Analyse von anorganischen Substanzen, die wenig von Gasgleichgewichten abhängen** (Chloride, Sulfate, Nitrate, Natrium, Spurenelemente usw.):
 - Die Filtrationsart hat keinen wesentlichen Einfluss auf die Analysenresultate.
 - In den meisten Fällen kann Filtrationsmaterial aus Plastik und Zellulosefilter verwendet werden.
 - Der für die Analyse der Spurenelemente zu benutzende Filter muss darauf geprüft sein, dass er keine Metalle abgibt (mit dem Labor abzuklären).
- 3. Filtration für die Vorbehandlung von Proben zur Analyse auf organische Substanzen.** In den meisten Fällen ist eine solche Filtration im Feld nicht nötig, da das Zusetzen von Substanzen zur Konservierung der Probe ohne vorgängige Filtration geschehen kann. Wenn trotzdem eine solche Filtration gemacht werden muss, wie folgt vorgehen:
 - Die Probe so entnehmen, dass jede Veränderung ihres Gehalts an Gasen oder an flüchtigen Substanzen vermieden wird (§ 2.3.2 und § 3.3). Dafür empfiehlt es sich, das Wasser mit einer Glas- oder Edelstahl-

spritze zu entnehmen, mit der es durch den Filter gepresst werden kann.

- Sofort die *Druckfiltration* mit einem auf die Spritze gesteckten Filter vornehmen.
- Filtrationsmaterial aus Glas oder aus PFA oder PTFE mit luftdichten Anschlüssen benützen. Falls für die Verbindung zwischen der Spritze und dem Filter eine Leitung aus Plastikmaterial verwendet werden muss, diese Abschnitte möglichst kurz wählen (< 2 cm).
 - Filter aus PTFE oder aus Keramik verwenden.

Im Hinblick auf die Analyse von ganz bestimmten Substanzen müssen die für die Untersuchungsmethoden gegebenen Empfehlungen befolgt und die Filtrationsvorrichtung geprüft werden. Dies tut man, indem man Lösungen mit bekannter Konzentration durch sie hindurchfließen lässt, um zu bestimmen, ob sie einen Einfluss auf die Zusammensetzung der fraglichen Substanzen hat.

Im Labor kann auf die Dekantierung oder auf die Zentrifugierung zurückgegriffen werden, um gewisse Nachteile der Filtration zu umgehen.

2.10.2 Probenkonservierung

Alle Wässer neigen zu mehr oder weniger raschen Veränderungen infolge physikalischer, chemischer oder biologischer Reaktionen, die in der Flasche im Zeitraum zwischen der Entnahme und der Analyse stattfinden können. Die Art und Geschwindigkeit dieser Reaktionen verlangen häufig das Ergreifen von Vorsichtsmaßnahmen. Ansonsten können die durch die Analyse bestimmten Konzentrationen deutlich von den tatsächlichen Konzentrationen abweichen. Die Hauptursachen der Veränderungen sind die Folgenden:

- Bakterien, Algen oder andere Mikroorganismen können gewisse in der Probe vorhandene Verbindungen aufnehmen. Sie können auch deren Beschaffenheit verändern oder selber neue Verbindungen produzieren. Diese biologischen Aktivitäten wirken sich beispielsweise auf den Gehalt an gelöstem Sauerstoff, Kohlendioxid sowie Stickstoff-, Phosphor-, Schwefel- und manchmal Siliziumverbindungen aus.
- Gewisse Verbindungen können durch in der Probe vorhandenen gelösten Sauerstoff oxidiert werden

(z.B. organische Verbindungen, Eisen (II), Schwefelverbindungen usw.).

- Gewisse Substanzen können ausfallen, z.B. Calciumkarbonat und -sulfat, Metalle und Metallverbindungen wie $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, oder in die Gasphase übergehen (Sauerstoff, Kohlendioxid, Cyanide, Quecksilber).
- Die Aufnahme von Kohlendioxid aus der Luft verursacht eine Veränderung des pH, des Gehalts an Kohlendioxid, des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts usw.
- Die Metalle sowie gewisse organische Verbindungen können irreversibel an den Behälterwänden oder an in der Probe enthaltenen Feststoffen adsorbiert werden.
- Polymerisate können sich depolymerisieren, und umgekehrt können einfache Verbindungen polymerisiert werden.

Die Bedeutung dieser Reaktionen hängt ab von der chemischen und biologischen Beschaffenheit der Probe, ihrer Temperatur, ihrer Lichtexposition, der Behälterart, die sie enthält, dem Zeitraum zwischen Entnahme und Analyse, den Transportbedingungen (ruhig oder bewegt) usw. (ISO 5667-3, 1994).

Zahlreiche Konservierungstechniken sind erprobt worden. Die Tabelle in Anhang 1 gibt einige Beispiele. Eine Liste von Techniken ist in der ISO-Norm 5667-3 (1994) veröffentlicht, siehe auch BUWAL (2000a).

Die Konservierungslösungen (Säure, Base oder Verteilungsmittel gegen Mikroorganismen) können der Flasche vorgängig durch das Labor zugegeben oder im Feld hinzugefügt werden. In diesem Fall wird die Lösung der gefüllten Flasche direkt vor dem Verschließen mittels einer skalierten Glas- oder Plastikpipette, die mit einer langen Nadel oder einer Einwegspitze versehen ist, zugesetzt.

Es ist von Vorteil, die Konservierungsmittel in Form von möglichst konzentrierten Lösungen beizufügen, um nur geringe Volumina zu verwenden, was in den meisten Fällen erlaubt, die entsprechende Verdünnung zu vernachlässigen.

Die Konservierungsmittel müssen durch das Analysenlabor in speziellen Flaschen geliefert werden.

2.10.3 Ansäuerung

Die Ansäuerung wird häufig für die Konservierung von Proben verwendet (Verhinderung von Ausfällung, Bakterienwachstum, Adsorption an Wandungen usw.), aber auch für die Stabilisierung von gewissen chemischen Parametern. Zur Bestimmung der nötigen Säuremenge für die Ansäuerung geht man wie folgt vor:

1. In ein Gefäß eine dem Flascheninhalt entsprechende Menge Wasser abfüllen.
2. Die Menge Säure bestimmen, die nötig ist, um den gewünschten pH zu erreichen (normalerweise $\text{pH} = 2$), indem Säure mittels einer skalierten Pipette zugefügt und die Entwicklung des pH mit einem pH-Meter kontrolliert wird.
3. Das Wasser verwerfen!

Zur Ansäuerung der Probe:

1. Die Probe entnehmen und die entsprechende Flasche vollständig (bis Oberkante Hals) füllen.
2. Die vorher bestimmte Säuremenge mittels einer Spritze oder Pipette einige Zentimeter unterhalb des Wasserspiegels hinzufügen und das überschüssige Wasser überlaufen lassen.
3. Die Flasche verschliessen.

Auf pragmatische Weise ist es auch möglich, die benötigte Säuremenge nach der folgenden Formel zu berechnen:

$$V_S = V_P \frac{10 + \frac{KH}{5}}{1000} \quad \text{mit}$$

V_S = hinzuzufügendes Säurevolumen in ml
(1-molare Konzentration)

V_P = zu entnehmendes Probenvolumen in ml

KH = Karbonathärte in °F

Um einen zuverlässigen Konzentrationswert der gelösten Stoffe zu erhalten, empfiehlt es sich, ein Wasser vor der Ansäuerung zu filtrieren (§ 2.10.1), vor allem wenn es durch eine Wasserschicht von mehr als 20 cm eine von blossen Auge sichtbare Trübung aufweist.

Für die Analyse der Spurenelemente muss Säure der Qualität suprapur oder besser verwendet werden. Wenn die Spurenanalytik mittels ICP-MS gemacht wird, benutzt man ausschliesslich Salpetersäure.

2.10.4 Extraktion

Die Extraktion von organischen Substanzen mit einem Lösungsmittel wird in der Regel im Labor durchgeführt, da es sich um einen Vorgang handelt, der sehr viel Sorgfalt erfordert und oft Teil der Analysenprozedur ist.

In gewissen Sonderfällen (Labor weit entfernt, grossvolumige Proben in schwierig zu transportierenden Glasflaschen, spezielle Lagerungsbedingungen mit zu hohen oder zu tiefen Temperaturen usw.) empfiehlt sich eine Extraktion im Feld. Das Prinzip ist das Folgende: Eine genaue Menge des vom Labor gelieferten Lösungsmittels (zwischen einem Zehntel und einem Hundertstel der Probe je nach Lösungsmittel) wird gut mit der Probe gemischt. Bei der Teilung reichern sich die zu extrahierenden Substanzen im Lösungsmittel an. Nachdem sich die Emulsion geklärt hat, entnimmt man mit einer Spritze eine Probe des Lösungsmittels und überführt sie in ein Glasfläschchen mit Septumverschluss. Die Extraktion bietet unter anderem folgende Vorteile:

- erhebliche Verringerung des Probenvolumens und infolgedessen Erhöhung des Gehalts an zu analysierenden Substanzen,
- optimale Lagerungsbedingungen, da die zu analysierende Substanz im Lösungsmittel sehr gut löslich ist,
- sehr stark verringertes Risiko eines Zerfalls der zu analysierenden Substanzen.

2.11 Beschriftung

Die Flaschen müssen mit Hilfe von Klebetiketten klar identifizierbar sein und die folgenden Angaben enthalten:

- die Nummer der Probe (eindeutig für die jeweilige Probenahmekampagne),
- den Namen/die Nummer des Probenahmepunkts,
- das Datum und die Uhrzeit der Probenahme,
- die Institution, die die Proben entnimmt.

Auf wiederverwendbaren Behältern sind Etiketten zu verwenden, die sich ohne Rückstände ablösen lassen.

2.12 Lagerung und Transport der Proben

Die Lagerung der Proben bildet den letzten Abschnitt der Probenahme. Es handelt sich um die Lagerungsbedingungen der Probe während ihres Transports ins Labor und bis zum Zeitpunkt der Analyse. Licht, eine zu hohe, zu tiefe (Gefrieren) oder schwankende Temperatur sowie die Dauer der Lagerung sind Parameter, die die Qualität der Lagerung negativ beeinflussen.

Die Anwendung der folgenden allgemeinen Grundsätze sichert eine optimale Aufbewahrung der Probe:

- Unmittelbar nach dem Abfüllen und Anschreiben muss die Probe in einen Transportbehälter gebracht werden, der eine Kühllhaltung erlaubt und sie vollständig vor Licht, Staub und Schmutz schützt.
- Im Verlauf des Transports und der Lagerung darf die Probentemperatur nie diejenige des Grundwasserleiters übersteigen, aus dem sie stammt.
- Der Transport ins Labor muss möglichst rasch erfolgen, d. h. in weniger als 12 Stunden bei Proben für die Analyse von wenig stabilen Parametern und in weniger als 6 Stunden bei Proben für bakteriologische Analysen.
- Im Labor müssen die Proben in einem Kühlschrank bei Temperaturen zwischen 3 und 5 °C aufbewahrt werden.
- Alle Lagerungs- und Transportbedingungen bis dass das Labor die Verantwortung für die Proben übernimmt, müssen in einem Probenahmeprotokoll vermerkt werden, das als Qualitätssicherungsdokument dient.

Bei der zeitlichen Verfolgung der Konzentration an Spurenelementen eines Wassers zeigt die Erfahrung, dass für viele Metalle die Veränderungen auf Grund von Reproduktionsfehlern bei den Analysen weit stärker sein können als jene, die durch eine langandauernde Lagerung (mehrere Monate bis Jahre) der Proben bewirkt werden. Dem wird während hydrochemischer Untersuchungen Rechnung getragen, indem bei jeder Kampagne für eine langandauernde Lagerung bestimmte Proben entnommen werden und indem die für die Aufbewahrung nötigen strengen Vorsichtsmaßnahmen befolgt werden (§ 2.3 und 2.10). Diese Proben erlauben Reihenanalysen für jeden Entnahmepunkt am Ende der Untersuchung.

Bei der Übergabe der Proben an das Labor muss ein Begleitschein (in Anhang 2 integriert) abgegeben werden. Dieser wird mit den Analysenergebnissen zurückgegeben um sicherzustellen, dass die Lagerungszeiten gut eingehalten worden sind.

2.13 Probenahmebericht

Wie in § 2.2 erwähnt, muss die Probenahme genau und vollständig dokumentiert werden, indem der Ablauf der Aktion sowie die anderen Elemente der Qualitätskontrolle schriftlich festgehalten werden. Dies erlaubt, bei erneuten Probenahmekampagnen an einem gleichen Standort immer unter denselben Bedingungen vorzugehen. Dieser Probenahmebericht ist ein wichtiges Glied im Qualitätssicherungsprozess (Kap. 5). Ein Beispiel für einen Probenahmebericht wird in Anhang 2 gegeben.

3 Probenahme für die Analyse der wichtigsten im Grundwasser enthaltenen Substanzgruppen

Die Probenahmetechniken müssen gezielt entsprechend den zu analysierenden Substanzen angewendet werden. Eine im Hinblick auf eine Nitratanalyse entnommene Probe kann z.B. nicht für die Untersuchung von chlorierten Lösungsmitteln oder für eine bakteriologische Analyse verwendet werden. Dieses Kapitel beschreibt die spezifischen Probleme, die auftauchen können, sowie die Vorsichtsmassnahmen, die im Verlauf einer Wasserprobenahme für die Analyse der verschiedenen Substanzgruppen zu treffen sind. Die wichtigsten Hinweise sind in Anhang 1 zusammengefasst.

3.1 Wichtigste anorganische Parameter

Hier handelt es sich um die Haupt- und Neben-Kationen und -Anionen, die Härten und die undissoziierten Mineralstoffe (Anhang 1). Diese Parameter liefern Informationen über den unterirdischen Ursprung des Wassers. Sie erlauben auch die Einschätzung gewisser anthropogener Einflüsse (Anhang 5). Mehreren Parametern ist ein Toleranz- oder ein Grenzwert für ihre Konzentration zugeordnet (SLMB und GSchV, Anhang 6 und 7).

Entnahme

Im Allgemeinen sind für eine Probenahme zur Bestimmung der Wasserqualität nur die unbedingt notwendigen Vorsichtsmassnahmen zur Vermeidung einer Verunreinigung der Probe im Verlauf der Behandlung erforderlich (§ 2.3.1).

Wenn die Resultate zur Berechnung chemischer Gleichgewichte verwendet werden, ist es angebracht zu vermeiden, dass die Probe einen Teil der gelösten Gase verliert, vor allem das CO₂. Es ist ebenfalls zu vermeiden, dass eine sauerstofffreie Probe mit der Umgebungsluft in Kontakt kommt. Die Vorsichtsmassnahmen von § 2.3.2 müssen angewendet werden.

Flaschen

Für die Analyse der Kationen und Anionen ist die Verwendung von Glasflaschen zu empfehlen. Gewisse Labors verlangen dies. Flaschen aus PE können jedoch für Proben zur Analyse der Haupt-Kationen und -Anionen verwendet werden. Wenn die Flaschen schon

benutzt worden sind, ist es unerlässlich, sie vor der Probenahmekampagne zuerst mit 30-prozentiger Salpetersäure und dann mit destilliertem Wasser zu spülen. Die Flaschen und die Verschlüsse sind vor dem Füllen mit Probenwasser auszuspülen. Anstatt die Flaschen mit 30-prozentiger Salpetersäure zu spülen, ist es ebenfalls möglich, sie mit einer stark verdünnten Lösung dieser Säure (ca. 0.5%, ausser in Fällen von starker Verkalkung) zu füllen und diese über Nacht wirken zu lassen.

Das empfohlene repräsentative Volumen für die Analyse von weniger als 5 Parametern beträgt 250 ml. Für jeden weiteren Parameter gelten zusätzlich 50 ml.

Für geringmineralisierte Wässer (elektrische Leitfähigkeit <100 µS/cm) Flaschen verwenden, die zuerst mit 10-prozentiger Salpetersäure (analytisch rein) und dann mit destilliertem Wasser gespült wurden. Die Flaschen sind vor dem Füllen mit Probenwasser auszuspülen.

Vorbehandlung

Proben für chemische Analysen, die zudem eine gewisse Trübung aufweisen, müssen in der Regel vor der Analyse **filtriert** werden. Dies ist auch nötig vor einer längeren Lagerung und vor einer möglichen Ansäuerung (§ 2.10.1), ausser bei der Bestimmung der Gesamtelemente (gelöste Elemente + Feststoffe).

Wenn das Risiko einer Karbonatausfällung in den Flaschen besteht (hohe Mineralisation), so werden die Proben für die Messung der Haupt-Kationen und -Anionen im Allgemeinen mit Hilfe von analytisch reiner 65-prozentiger Salpetersäure auf einen pH von 2 gebracht. Eine solche Vorbehandlung verunmöglicht die Messung der Alkalinität, die unverzüglich an einer anderen Probe bestimmt werden muss.

Für die verzögerte Analyse (> 24 h) von Nitrat, Nitrit, Ammonium, Sulfid und Phosphor ist die Probe gemäss den Anweisungen des Labors chemisch zu stabilisieren (vgl. Anhang 1 und ISO 5667-3, 1994).

Transport und Lagerung

Im Allgemeinen müssen die Proben so rasch als möglich ins Labor gebracht werden (innerhalb von weniger als 12 Stunden). Die Probentemperatur darf die des Grundwassers bei der Entnahme nicht übersteigen. Die Flaschen müssen unter Lichtabschluss und kühl gelagert werden (Kühlbox oder Kühlschrank).

Bikarbonate

Für die Laboranalysen entnimmt man Wasser in einer Flasche von 250 ml (Anhang 1) unter Beachtung der Vorsichtsmassnahmen von § 2.3.2, um einen Gasaustausch zu vermeiden.

Wenn das Wasser in Bezug auf Karbonate gesättigt oder sogar übersättigt ist, so erfolgt die Analyse – wegen der möglichen Ausfällung während des Transports und der Lagerung der Probe – vorzugsweise im Feld. Die Konzentration der gelösten Bikarbonate wird dann durch alkalimetrische Titration bestimmt, wie in Anhang 3 beschrieben. Wenn das Wasser trüb ist, so ist eine Filtration mit 0.45 µm nötig. Sie muss unter Druck und nicht mittels Vakuum oder Schwerkraft gemacht werden, um eine Entgasung zu vermeiden.

3.2 Spurenelemente

In natürlichen Wässern sind gewisse Elemente in Spuren vorhanden, d. h., dass ihre Konzentration unter 0.1 mg/l liegt. Dies ist vor allem bei den Schwermetallen der Fall. Der Ursprung zahlreicher Spurenelemente ist auf natürliche Vorgänge zurückzuführen, aber viele sind mit menschlichen Aktivitäten verbunden. Gewisse Elemente stellen ein ökotoxikologisches Risiko dar, wie As, B, Ba, Be, Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, U usw. Andere Elemente können die Gesundheit beeinflussen, sind aber im Moment nicht Gegenstand von Empfehlungen. Es handelt sich dabei um Co, Li, Te, Tl, Ti, V, W (WHO, 1993). Eisen und Mangan werden als Spurenelemente betrachtet, obwohl ihre Konzentration in reduzierendem Milieu 0.1 mg/l weit übersteigen kann. Sie sind gute Indikatoren für die im Grundwasser vorherrschenden Redox-Verhältnisse.

Entnahme

Die Entnahme einer Probe für die Bestimmung von Eisen und Mangan (anfällig für Oxidation und Ausfällung) erfolgt unter Vermeidung einer Veränderung des Gasgehalts im Wasser (§ 2.3.2). Für die Bestimmung der anderen Spurenelemente wird die Entnahme im Normalfall direkt durchgeführt, unter Beachtung der unerlässlichen Vorsichtsmassnahmen zur Verhinderung von Verunreinigungen während der Behandlung (§ 2.3.1). Vorsicht ist geboten, wenn die Probe Eisen und Mangan enthält, da in diesem Fall eine Kopräzipitation mit den Hydroxiden dieser Metalle auftreten kann. Im Rahmen des Möglichen verwendet man inertes Probenahmematerial wie PE, PTFE oder PFA. Rostfreier Stahl sollte, abgesehen von Spuren von Mo, Ni und Cr, keine besonderen Verunreinigungsprobleme bieten. Er kann auch für die Probennehmer und das Material zum Pumpen verwendet werden, nicht aber als Behälter. Bei der Entnahme aus ausgebauten Fassungen kann das Vorhandensein von Leitungen und anderen Einrichtungen eine Verunreinigung mit Metallen zur Folge haben (Parriaux & Bensimon, 1990).

Flaschen

Die Proben werden in neuen Flaschen aus PE entnommen. Wenn gebrauchte Flaschen verwendet werden, sind diese vorher zuerst mit Salpetersäure 5N (analysenrein im Normalfall und suprapur für die Untersuchung von Spurenelementen in sehr niedriger Konzentration) und dann mit suprapurem bidestilliertem Wasser zu spülen. Glasflaschen sind zu meiden, da das Glas anorganische Elemente enthält, die die Probe verunreinigen können. Das Gleiche gilt für Metallbehälter. Vor der Durchführung der Entnahme wird die Flasche mit Probenwasser ausgespült. Der Verschluss ist ebenfalls aus PE (keine Einlagen aus Aluminium oder Kork). Die Proben werden kühl gelagert (Kühlbox), bis sie im Labor eintreffen. Üblicherweise reichen 100 ml für ein Dutzend Parameter.

Vorbehandlung

Die Proben müssen filtriert und/oder angesäuert werden, einerseits um sie konservieren zu können und andererseits im Hinblick auf die Analyse. Die Reihenfolge, in der diese Vorgänge ausgeführt werden müssen,

wird von den mit der Analyse angestrebten Zielen abhängen (vgl. § 2.10):

- **Überwachung der Wasserqualität.** Für diese Analysen müssen die in den Normen beschriebenen Verfahren berücksichtigt werden. Das SLMB empfiehlt, die Analyse auf Spurenelemente an unfiltrierten Wässern durchzuführen, die mit 2 ml Salpetersäure 5N (analysenrein) pro 100 ml Wasser angesäuert sind. Davon ausgenommen sind Proben für die Messung von «gelöstem» Eisen und Mangan, die unbedingt eine Filtration (§ 2.10.1) und dann eine Ansäuerung im Feld erfordert. Bei den gelösten Spurenelementen werden die Metalle nach einer Membranfiltration 0.45 µm und einer Ansäuerung analysiert.
- **Untersuchung der natürlichen Herkunft der Wässer und Feststellung von Verunreinigungen.** Für diese Art von Analysen nimmt man an, dass das Wasser repräsentativ für die Umgebung ist, in der es zirkuliert, gelöste Stoffe und Feststoffe inbegriffen. Der Hydrogeologe muss den Entscheid über die Vorbehandlung entsprechend den Analysenzielen und den Wasserprobenahmebedingungen treffen (Vorhandensein von Schwebstoffen, Luftkontakt usw.).

Im Hinblick auf eine Analyse der gelösten Spurenelemente werden Filtration und Ansäuerung vorzugsweise im Feld ausgeführt, um das Risiko einer Veränderung im Gehalt an gelösten Metallen zu verringern. Für die Analyse des gelösten Eisens und Mangans ist dies sogar eine Notwendigkeit (vgl. § 2.10.1). In Anbetracht der Schwierigkeiten, die diese Operationen bieten und um Verunreinigungen zu vermeiden, ist es in einem grossen Teil der anderen Fälle möglich, diese Massnahmen sofort nach der Rückkehr im Labor durchzuführen.

Transport und Lagerung

Wenn die Filtration und/oder Ansäuerung einmal durchgeführt ist, bleibt die Probe aus der Sicht der Spurenelemente während mehrerer Monate stabil, solange sie kühl und dunkel gelagert wird (< 10 °C).

3.3 Organische Verbindungen

Die Analysen der organischen Verbindungen in Grundwässern betreffen hauptsächlich:

- die organischen Summenparameter wie den DOC, den TOC, den AOX und die Gesamtkohlenwasserstoffe,
- die aliphatischen Kohlenwasserstoffe,
- die monozyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe oder BTEX, die aus Treibstoffen stammen und als nicht-halogenierte Lösungsmittel verwendet werden,
- die FHKW, die unter anderem die chlorierten Lösungsmittel einschliessen,
- die Pflanzenschutzmittel, welche die Pestizide, die Holzkonservierungsmittel und die Fäulnischutzmittel einschliessen,
- die PAK (polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe),
- die Amine (Aniline),
- die Nitroverbindungen,
- die Phenole.

Diese Parameter sind im Allgemeinen charakteristisch für Verschmutzungen des Untergrundes und liefern Informationen über das Vermögen des wasserführenden Bereichs, gewisse Stoffgruppen durchzulassen oder zurückzuhalten. Sie werden am häufigsten in den folgenden Situationen gemessen:

- Kontrolle der Trinkwasserqualität,
- regelmässige Überwachung der Grundwasserqualität,
- Suche nach und Einschätzung von Verschmutzungsherden,
- Einschätzung und Überwachung von belasteten Standorten,
- Kontrolle der Sanierungsarbeiten an belasteten Standorten.

Konzentrationswerte, die je nach Gesetzestext einer Vorschrift, einem Grenzwert, einem Toleranzwert oder einer Empfehlung entsprechen, sind der Mehrzahl dieser Parameter im Grundwasser (Anhang 6) und in den Trinkwasserverteilnetzen (Anhang 7) zugeordnet.

3.3.1 Eigenschaften der organischen Verbindungen

Die organischen Verbindungen bilden eine beinahe unbegrenzte Gruppe von Substanzen. Sie weisen auch sehr unterschiedliche Eigenschaften auf. Deshalb müssen die Methoden der Entnahme, der Vorbehandlung und der Lagerung dieser Verschiedenartigkeit angepasst werden. Die wichtigsten Eigenschaften, die es für eine optimale Probenahme zu berücksichtigen gilt, sind:

Die Flüchtigkeit

Gewisse Verbindungen, unter anderem die FHKW und die BTEX, sind wegen ihres relativ hohen Dampfdrucks oder ihres tiefen Siedepunkts sehr flüchtig. Es müssen deshalb bei der Durchführung der Probenahme extreme Vorsichtsmaßnahmen ergriffen werden, um einen Verlust dieser Verbindungen durch Verflüchtigung zu verhindern.

Die Reaktionsfähigkeit

Gewisse organische Verbindungen können sehr rasch reagieren, wenn die Umgebungsbedingungen günstig sind. So können beispielsweise gewisse chlorierte Kohlenwasserstoffe wie das Tetrachlorethen und das Trichlorethen beim Kontakt mit Eisen (Brunnenfilter, Leitungen, Behälter) durch Katalyse zerstört werden. Andere Substanzen unterliegen Umwandlungen beim Kontakt mit der Luft (z.B. organische Säuren) oder bei Lichteinwirkung (wie künstliche Tracer, vgl. § 3.7). Deshalb muss ein Kontakt der Probe mit der Luft vermieden und die Probe unter Lichtabschluss gelagert werden.

Die Löslichkeit in Plastikmaterial

Auf Grund ihrer unpolaren chemischen Struktur hat eine grosse Zahl von Kohlenwasserstoffen die Tendenz, sich in verschiedenen Arten von Plastik (vor allem Weichplastik) partiell zu lösen. Da sich die Gleichgewichte relativ rasch einstellen, lässt sich häufig eine Konzentrationsabnahme bei den gesuchten Substanzen beobachten. Manchmal kann auch eine Verschmutzung der Proben durch ungeeignetes Probenahmematerial auftreten, das bei vorhergehenden Probenahmen verunreinigt wurde. Dies ist häufig der Fall, wenn Wasser Leitungen durchqueren muss. PVC und Weich-PE können bei der einen Entnahme organische

Substanzen aufnehmen und sie bei der nächsten Entnahme wieder abgeben. Weich-PVC enthält BTEX als Weichmacher, die eine Probe verunreinigen können. Aus diesem Grund benützt man vorzugsweise Leitungen aus PTFE für das Pumpen und Flaschen aus Glas oder unter Umständen aus PTFE für die Entnahme.

Die Wasserlöslichkeit

Die Mehrzahl der organischen Verbindungen weist eine begrenzte Wasserlöslichkeit auf. Es kann deshalb sein, dass die Substanz teilweise in Form einer Phase vorkommt, die leichter als Wasser ist, LNAPL genannt, oder die schwerer als Wasser ist, DNAPL genannt. In diesem Fall können im Moment der Entnahme Flüssigkeitströpfchen einer unterschiedlichen Phase unbemerkt in die Probe gelangen. Die Messung ohne Extraktion mit einem Lösungsmittel ergibt dann einen niedrigeren Wert als die Messung nach der Extraktion der gesamten Probe.

Die Löslichkeit in einem anderen Lösungsmittel als Wasser

Da die organischen Verbindungen häufig unpolare Substanzen sind, haben sie eine relativ geringe Löslichkeit in Wasser, aber eine gute in gering- oder unpolaren organischen Lösungsmitteln, die selber wenig wasserlöslich sind. So kann mit Hilfe einer geringen Menge eines organischen Lösungsmittels beinahe die gesamte Menge an unpolaren Substanzen extrahiert werden, die sich im zu analysierenden Wasser befindet. Diese Vorgehensweise erlaubt eine beträchtliche Konzentration und eine bessere Konservierung der Probe, und die Lagerung und der Transport von voluminösen Proben kann vermieden werden (vgl. 2.10.4).

Die Oberflächenspannung

Gewisse Wässer enthalten wasserunlösliche Fette, die sich vorzugsweise an den Wandungen des Probenahmematerials und der Flaschen anlagern. Das Material muss deshalb nach jeder Probenahme gereinigt (§ 2.5) oder ersetzt werden.

Die biologische Abbaubarkeit

Die Mehrzahl der organischen Verunreinigungen in Grundwässern ist bei gewissen Temperaturen, Lichtbedingungen und chemischen Zusammensetzungen der Umgebung biologisch abbaubar. Bei einigen kann die Abbaureaktion sehr rasch sein (Verschwinden innert

weniger Stunden oder weniger Tage). Das ist der Fall bei vielen Erdölderivaten, Alkoholen, Ketonen, Estern, Phenolen usw. Dies ist einer der Gründe, weshalb die Probe kühl gelagert und in sehr kurzer Zeit ins Labor gebracht werden muss.

3.3.2 Probenahme

Die unten stehenden Vorschriften empfehlen sich im Allgemeinen für alle Gruppen von organischen Substanzen. Die Techniken der Entnahme, der Vorbehandlung und der Lagerung müssen jedoch vor der Probenahmekampagne mit dem Analysenlabor entsprechend den zu analysierenden Parametern bestimmt werden¹.

Entnahme

Unter Berücksichtigung der besonderen Eigenschaften der organischen Substanzen, die im vorangehenden Kapitel erwähnt sind, müssen die folgenden Vorsichtsmassnahmen getroffen werden:

- Vermeidung des Verlusts an organischen Substanzen durch Gasaustausch, indem der Kontakt mit der Luft während der Entnahme verhindert wird (§ 2.3.2).
- Vermeidung eines Verlusts der Substanzen durch Absorption am Probenahmematerial respektive einer Verschmutzung der Probe durch das Probenahmematerial (§ 2.3). Nur sauberes Probenahmematerial aus Glas oder PTFE verwenden.
- Luftblasen in der Flasche vermeiden und verhindern, dass das Wasser geringeren Drücken als dem Atmosphärendruck unterliegt (§ 2.3.2).

Flaschen

Vorzugsweise Flaschen aus Glas oder PFA verwenden (§ 2.1.3). Wenn das Material wiederverwendet wird, muss es vom Analysenlabor zwischen jeder Probenahme dekontaminiert und gereinigt werden.

Filtration

Die Filtration bringt in der Regel den Verlust von gewissen organischen Substanzen durch Verflüchtigung, Oxidation oder Adsorption mit sich.

Lagerung

Bei einigen organischen Verbindungen wird der Probe ein Konservierungsmittel zugefügt, um sie vor einem biologischen Abbau zu schützen (ISO, 1994).

3.4 Bakteriologie

Die bakteriologische Analyse dient hauptsächlich der Kontrolle des Trinkwassers, das keine pathogenen Mikroorganismen enthalten darf. Die Untersuchung und die Zählung aller pathogenen Organismen, die in einem Wasser vorkommen können, erweisen sich als schwierig. Deshalb basieren die bakteriologischen Qualitätsnormen für Trinkwasser auf der Zahl der aeroben mesophilen Keime (manchmal noch «Gesamtkeimzahl» genannt) sowie auf der Anwesenheit von Mikroorganismen, die typisch für eine Fäkalverschmutzung menschlichen oder tierischen Ursprungs sind, wie *Escherichia coli* (abgekürzt «E. coli») und Enterokokken (*Streptococcus faecalis* und *faecium*). Trinkwasser darf nicht mehr als 100 aerobe mesophile Keime pro ml und keine *Escherichia coli* oder Enterokokken pro 100 ml enthalten (Anhang 7).

Entnahme

Die Entnahmen für die bakteriologischen Analysen erfordern zahlreiche Vorsichtsmassnahmen, damit die Probe bei der Entnahme nicht verunreinigt wird. In allen Fällen ist darauf zu achten, dass das entnommene Wasser, der Flaschenhals und das Innere des Verschlusses weder mit den Händen oder Kleidern des Beprobenden, noch mit irgendeinem anderen Objekt wie Teile des Bauwerks (Deckel, Leiter usw.) in Kontakt kommen.

Wenn die Entnahme an einem Hahn stattfindet, muss dieser mit einer Flamme desinfiziert werden (eventuell mit Aceton oder Alkohol). Wenn die Entnahme an einer Brunnenröhre stattfindet (laufendes Wasser), so

¹ Für die Analyse der FHKW empfehlen einige Labors die gleiche Probenahmemethode wie für die Edelgase (§ 3.5.4).

darf die beprobende Person die Röhre vor der Entnahme auf keinen Fall von eventuell vorhandenen Ablagerungen von Kalk oder Algen befreien. Bei laufendem Wasser verunreinigt das Rohrende die Probe nicht («Selbstreinigungseffekt» des Strahls). Wenn das Wasser lange in der Leitung gestanden hat, müssen besondere Vorsichtsmassnahmen ergriffen werden, um die Repräsentativität der Probe sicherzustellen (§ 2.6.2).

Im Fall einer Probenahme im Abstrom einer Quelle oder in einem Quellteich muss diese so nahe am Austritt wie möglich ausgeführt werden, wobei die Behälteröffnung der Fliessrichtung zugerichtet ist. Wenn ein Probennehmer benützt werden muss, so ist ein vorgängig im Labor sterilisierter und hermetisch verpackter Behälter zu verwenden. Steht ein solcher Behälter nicht zur Verfügung, so muss der Probennehmer vor jeder Entnahme sorgfältig gewaschen und vollständig mit Alkohol oder Aceton desinfiziert werden (mit Hilfe eines Zerstäubers oder jeder anderen vom Analysenlabor akzeptierten Methode).

Bei Probenahmen aus Brunnen oder Piezometerrohren ist die Verwendung eines Entnahmesystems mittels Spritze (§ 2.1.1) angebracht. Die Probenahme findet statt, nachdem das in der Bohrung enthaltene Wasservolumen mehrmals erneuert worden ist.

Flaschen

Es kommen Glasflaschen von 200 bis 500 ml mit Schraubverschluss mit aluminiumbeschichteter Einlage, die vorgängig im Labor sterilisiert wurden, oder besser spezielle sterile Einwegplastikflaschen zum Einsatz.

Die Suche nach gewissen pathogenen Keimen (z.B. Salmonellen) bedingt grosse Wassermengen (≥ 5 l). Da solche Analysen nicht routinemässig durchgeführt werden, ist vor der Probenahme eine Absprache mit dem Analysenlabor unerlässlich.

Lagerung

Licht und Temperatur beeinflussen das Überleben der Bakterien. Der Transport der Proben im Kühlen (2 bis 4 °C), d. h. in Kühlboxen, begünstigt eine optimale

Aufbewahrung. Die Analysen müssen spätestens 24 Stunden nach der Entnahme durchgeführt werden.

3.5 Gelöste Gase

3.5.1 Sauerstoff

Die Messung des gelösten Sauerstoffs (O_2) mit Hilfe eines Oximeters ist in § 4.1.7 beschrieben.

Sie kann ebenfalls im Labor (oder im Feld) nach der Methode von Winkler mit der Fixierung des Sauerstoffs in Form von Manganhydroxid und der Bestimmung mit Titration gemacht werden. Die Einzelheiten beschreibt das SLMB (Methode 27A/31). Diese Methode empfiehlt sich als Referenzmethode zur Kontrolle der Oximetermessungen. Sie muss bevorzugt werden wenn die Gehalte an gelöstem Sauerstoff unter 1 mg/l liegen. Die Fixierung des Sauerstoffs muss unbedingt im Feld erfolgen. Man entnimmt die Probe in eine Glasflasche von 200 bis 300 ml mit Schliffglasstopfen, ohne eine Vermischung mit der Luft gemäss den Empfehlungen in § 2.3.2. Die beiden Reagenzien (WINKLER I und II) werden direkt nach der Probenahme eines nach dem andern hinzugefügt, wobei die geschlossene Flasche nach jeder Beimengung geschüttelt wird, wie in § 2.10.2 angegeben.

3.5.2 Kohlendioxid, Wasserstoff, Stickstoff, Methan

Die Entnahme zur Bestimmung dieser vier Gase (CO_2 , H_2 , N_2 und CH_4) erfolgt in einer Glasflasche von 1 l mit gasdichtem Verschluss. Man füllt die Flasche mit Hilfe eines Schlauchs von unten her und lässt vor dem Verschliessen ein Mehrfaches des Inhalts überlaufen.

Um im Fall der Entnahme durch Pumpen eine Entgasung zu vermindern, lässt man das Wasser durch einen Probenahmezylinder aus Stahl von 1 l fließen, der an beiden Enden mit einem Ventil ausgerüstet ist. Durch Klopfen des Zylinders während des Durchfliessens werden allfällig vorhandene Luftblasen, die an den Wandungen kleben, gelöst und hinausgeschwemmt. Es ist wichtig, dass das Auslassventil vor dem Einlassventil geschlossen wird, um einen Überdruck im Zylinder

sicherzustellen, was die Entgasung während des Transports und der Lagerung verringert.

3.5.3 Schwefelwasserstoff

Auf Grund der Instabilität des Schwefelwasserstoffs (H₂S) und der Sulfide (man misst eigentlich das S²⁻) müssen die Proben unmittelbar während der Entnahme stabilisiert werden. Die S²⁻-Ionen werden durch Zugabe von 2 ml einer 0.1-molaren Zinkacetatlösung pro 100 ml Probe in Form von Zinksulfid ausgefällt (vgl. SLMB, Methode 27A/29). Es werden Glasflaschen verwendet.

3.5.4 Edelgase

Die gelösten Edelgase (He, Ne, Ar, Kr, Xe) atmosphärischen Ursprungs können unter anderem zur Bestimmung der Paläotemperaturen benützt werden. Sie sind gute natürliche Tracer, weil ihre Konzentrationen und Isotopenverhältnisse in der Atmosphäre (im Gleichgewicht mit dem Sickerwasser) gut bekannt sind und sie an keinen chemischen oder biologischen Reaktionen teilnehmen. Die als Zerfallsprodukte aus dem Erdmantel oder dem Umgebungsgestein des Grundwasserleiters stammenden Edelgase können anhand ihrer Isotopenzusammensetzung von jenen aus der Atmosphäre unterschieden werden (Mazor 1991; Aeschbach-Hertig et al. 1999, 2000; Stute & Schlosser 2000).

Die Analyse der im Wasser gelösten Edelgase wird nur von einigen Speziallabors durchgeführt, die auch immer das Material und die Verfahrensanweisungen für die Entnahme liefern.

Die Edelgase und vor allem das Helium haben eine starke Tendenz, in Feststoffe zu diffundieren. Deshalb erfolgt die Probenahme in Kupferröhrchen, da Kupfer ein gasdichtes Metall ist. Die Probenahmeverrichtung besteht aus einem Kupferröhrchen (Länge ca. 1 m, Innendurchmesser 5 mm), das von zwei Klemmen gehalten wird, die an den beiden Enden eines Aluminiumprofils befestigt sind. Die Klemmen dienen als Halterung für das Röhrchen und zum hermetischen Verschluss desselben durch Zusammendrücken.

Zur Probenahme lässt man das Wasser von unten nach oben durch das Röhrchen fließen. Durch Klopfen

während des Durchfließens werden allfällig vorhandene Luftblasen atmosphärischen Ursprungs von den Wandungen gelöst und hinausgeschwemmt. Es ist unbedingt notwendig, luftdichte Verbindungen zu verwenden und jede Verunreinigung des Probenwassers durch Luftblasen atmosphärischen Ursprungs zu vermeiden. Tatsächlich enthält eine Luftblase von 1/100 des Probenvolumens ebenso viele Edelgase, wie in der Probe gelöst sind! Die Klemme am Auslass muss vor derjenigen am Einlass geschlossen werden, um einen Überdruck im Röhrchen sicherzustellen, was die Entgasung während der Entnahme verringert.

3.6 Isotope

Mit der Anwendung von Isotopenmethoden auf Grundwasser ist es möglich, Informationen über Infiltrationshöhe, Fließwege und Verweildauer der Wässer im Untergrund zu erhalten.

3.6.1 Isotope im Grundwasser

Radioisotope entstehen fortlaufend durch kosmische Strahlung (seit Mitte des 20. Jahrhunderts auch durch menschliche Aktivitäten, hauptsächlich durch Atomwaffenversuche). Die Konzentration an Radioisotopen im versickernden Wasser nimmt während der Verweildauer im Grundwasserleiter entsprechend der jeweiligen Halbwertszeit ab. So können Isotopenmethoden mittels der Bestimmung der Restkonzentration an Radioisotopen in einer Grundwasserprobe und dem Vergleich mit der Ursprungskonzentration Informationen über die Grundwasserverweilzeit liefern:

Altersbereich	Isotopenmethode
bis ca. 15 Tage	²²² Rn
bis ca. 50 Jahre	³ H, ⁸⁵ Kr
20 Jahre bis ca. 1000 Jahre	³⁹ Ar
1000 Jahre bis 50'000 Jahre	¹⁴ C
30'000 Jahre bis 1'000'000 Jahre	³⁶ Cl, ⁸¹ Kr

Andere Isotopenmethoden liefern zusätzliche Informationen. Sie beruhen auf Unterschieden im Gehalt an

stabilen Isotopen im Wassermolekül oder in manchen gelösten Substanzen:

- ^{18}O und ^2H in H_2O
- ^{34}S und ^{18}O in SO_4^{2-}
- ^{13}C in CO_2 und in den im Grundwasser gelösten Karbonatspezies H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-}
- ^3He / ^4He et ^{40}Ar / ^{36}Ar als gelöste Gase

Weiter enthält Grundwasser auch Radioisotope, die Zerfallsprodukte von im Gestein des Grundwasserleiters enthaltenem Uran und Thorium sind:

- ^{234}U , ^{236}U , ^{234}Th , ^{232}Th , ^{226}Ra , ^{222}Rn

Durch die kombinierte Anwendung von verschiedenen Isotopenmethoden können unterschiedliche Informationen gewonnen werden, wie:

- Verteilung der Verweilzeit: ^3H , ^{85}Kr (Frishwasseranteil); ^{39}Ar , ^{14}C , ^{36}Cl , ^{81}Kr (Alter vor 1953, dem Beginn der oberirdischen thermonuklearen Versuche),
- Einzugsgebiet und Grundwasserneubildungsbedingungen (^{18}O and ^2H),
- Charakteristik von Vermischungsvorgängen und mögliche Fliesswege (z.B. Isotopenverhältnis von $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, ^{34}S und ^{18}O in SO_4^{2-} , ^{87}Sr / ^{86}Sr , $\delta^{11}\text{B}$, $\delta^{37}\text{Cl}$, $\delta^{81}\text{Br}$),
- geochemische Entwicklung (^{13}C und ^{18}O in SO_4^{2-}),
- Herkunft der Nitrate (Regen, Dünger, Jauche, Deponien) im Grundwasser (^{15}N und ^{18}O).

Die Erfahrung zeigt, dass verschiedene Isotopenmethoden gleichzeitig angewendet werden sollten, um eine optimale Interpretation sicherzustellen, da jede Methode das Resultat einer anderen stützen kann und sich mögliche Widersprüche erkennen lassen.

Die Probenahme und die Interpretation der Isotope in der Hydrogeologie werden vertieft behandelt in Balderer (1985), Balderer in: Pearson et al. (1991), Clark & Fritz (1997), Fritz & Fontes (1980), Mazor (1991), Moser & Rauert (1980), IAEA (1992), Surbeck (1995) und Voerkelius (1990).

3.6.2 Probenahme

Es gibt grundsätzlich vier Methoden, um gewisse Isotope aus Grundwässern zu «trennen»:

- direkte Probenahme (^2H , ^3H , ^3He , ^4He , ^{13}C , ^{15}N , ^{18}O , ^{34}S , ^{36}Cl , ^{87}Sr , ^{222}Rn usw.)
- Ausfällung (^{13}C , ^{14}C , ^{226}Ra , ^{228}Ra usw.)
- Adsorption an Filtern, Dünnschichten oder Harz (^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{234}U , ^{235}U , ^{238}U usw.)
- Vakuumextraktion (^{39}Ar , ^{85}Kr usw.)

Diese Probenahmemethoden können nicht nur bei Grundwässern aus Tiefbohrungen, sondern auch bei Mineralquellen und Fassungen von Thermalwässern angewendet werden. In Anhang 1 sind wichtige Hinweise betreffend die Probenahme für Isotopenanalysen aufgeführt.

Im Allgemeinen liefert das Analysenlabor die benötigten Flaschen, Behälter und Geräte.

Direkte Probenahme

Die Entnahme erfolgt direkt mit geeignetem Material unter Vermeidung einer Verunreinigung (§ 2.3).

Standardmässig werden ausser für ^3He , ^4He und ^{222}Rn Glasflaschen mit gasdichtem Verschluss verwendet, um eine Diffusion zu vermeiden. Flaschen aus HD-PE sind für Analysen der Isotope des Wassers (^{18}O , ^2H und ^3H) brauchbar, wenn die Analysen innert kurzer Frist vorgesehen sind.

Für das ^{13}C wird eine mit karbonatfreiem NaOH konservierte Probe benötigt, die ≥ 5 mg C entspricht.

Die Probenahme zur Bestimmung von ^3He , ^4He , ^{36}Ar , ^{40}Ar und ^{222}Rn ist in § 3.5.4 beschrieben.

Die Proben für die Isotopenanalyse werden nicht filtriert und benötigen keine spezielle Vorbehandlung (ausgenommen ^{13}C).

Ausfällung

Die Entnahme erfolgt direkt, unter Vermeidung von Verschmutzung und mittels Material und Behältern aus HD-PE. Es werden die Vorsichtsmassnahmen von § 2.3.2 (ausgenommen «Flaschen») angewendet, die eine Vermeidung von Veränderungen des Gehalts an Gasen und gelösten flüchtigen Verbindungen erlauben. Je nach Analysenmethode werden zwischen 2 und 20 g C benötigt.

Für die Analyse von Kohlenstoff-14 (^{14}C) werden zwei Methoden unterschieden:

- Methode Hydroisotop (Moser et al., 1980). Man entnimmt eine Probe von 5 l, deren pH man mittels Zugabe von karbonatfreiem NaOH auf einen Wert von über 8 bringt, um das CO_2 zu fixieren. Die Ausfällung wird dann im Labor mit Hilfe von BaCl_2 gemacht. Die Analyse erfolgt mit AMS (Beschleuniger-Massenspektrometrie).
- Methode IAEA (Moser et al., 1980 und Pearson et al., 1991). Diese Methode empfiehlt die Ausfällung des CO_2 in einer Probe von mindestens 80 l durch die Beimischung von $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Die Analyse erfolgt dann durch Zerfallszählung.

Adsorption an Filtern, Dünnschichten oder Harz

Hier werden drei Adsorptionsprobenahmetechniken für die Analyse der Radionuklide im Wasser unterschieden. Sie beruhen auf der spezifischen Adsorption eines Elements oder einer Gruppe von Elementen an einem Filter (die Probe durchquert einen Filter aus adsorbierendem Material), auf Dünnschichten (der Film mit dem adsorbierenden Material wird während einer gewissen Zeit in die Probe getaucht) oder auf Kunstharz (die Probe wird durch eine Säule geleitet, die adsorbierendes Harz enthält). Die drei Methoden sind in voller Entwicklung. Sie müssen selektiv und häufig auf ergänzende Art, entsprechend dem fraglichen Element und der Analysenmethode für das gesuchte Isotop, angewendet werden (Surbeck, 1995, 2000).

Vakuumentzug

Für die Extraktion von Gasen aus einem Grundwasser verwendet man einen Vakuumentzugsapparat, der wie folgt funktioniert: Das (unter Befolgung der Vorsichtsmassnahmen von § 2.3.2) aus einer Bohrung gepumpte oder aus einer Fassung stammende Wasser wird in eine Vakuumkammer eingespritzt, die es durchläuft und wieder verlässt. Die extrahierten Gase zirkulieren zur Trocknung durch ein Kühlsystem und werden anschliessend in Gasflaschen komprimiert. Um sicherzustellen, dass eine ausreichende Menge an Edelgasen extrahiert wurde, müssen je nach gesuchtem Gas zwischen 1 und 10 m^3 Wasser entgast werden.

3.7 Künstliche Tracer

Markierungsversuche mit künstlichen Tracern erlauben es, Informationen über Fließgeschwindigkeiten und Fließwege von Grundwässern zu erhalten.

3.7.1 Markierungsversuche

Die Durchführung und Interpretation von Markierungsversuchen in der Hydrogeologie werden in Behrens (1988), Behrens et al. (1986), Behrens & Teichmann (1982, 1989), Käss (1998), Parriaux et al. (1988) und Schudel et al. (2002) vertieft behandelt.

Zur Markierung des Wassers existiert eine immer breiter werdende Palette von Substanzen. Die gebräuchlichsten sind:

- **Salze:** unter anderem Natriumchlorid, Kaliumbromid, Kaliumiodid, monohydrisiertes Lithiumhydroxid, Natriumtetraborat (Borax)
- **Fluoreszenzfarbstoffe:** hauptsächlich Uranin, Rhodamine, Eosin, Naphthionat und Pyranin
- **biologische Tracer:** gewisse Bakterien und mehrere Arten von Bakteriophagen (Rossi et al., 1998)
- **künstliche radioaktive Tracer:** zum Beispiel Chrom-51, Brom-82, Technetium-99, Indium-114 und Iod-131. Diese künstlichen Tracer dürfen nur von durch den Strahlenschutz zugelassenen Spezialisten eingesetzt werden. Ihre Verwendung unterliegt zahlreichen amtlichen Genehmigungen.

3.7.2 Probenahme

Die Probenahme für die **Salze** wird in § 3.1 behandelt. Die **radioaktiven Tracer** werden normalerweise im Feld gemessen. Wenn Proben genommen werden müssen, kommt die direkte Probenahme nach § 3.6.2 zur Anwendung. Für die Probenahme bei **biologischen Tracern** gibt § 3.4 alle nötigen Informationen.

Für die **Fluoreszenzfarbstoffe** erfolgt die Probenahme (mindestens 30 ml pro eingesetzten Tracer) auf direkte Art ohne besondere technische Vorsichtsmassnahmen. Es ist jedoch wichtig zu vermeiden, dass die Probe oder die Flasche durch den Tracer selbst verschmutzt werden. Eine solche Verunreinigung kann vor allem während und nach dem Umgang und dem Transport der Tracer in Pulverform (Uranin, Rhodamine usw.)

oder durch unterschiedliche Verschmutzungen infolge der Tracereingabe entstehen. Zur Vorbeugung spült man deshalb die Flasche vor der Entnahme immer ausgiebig mit dem Probenwasser. Die Fluoreszenztracer zerfallen, wenn sie UV-Strahlung ausgesetzt werden. Es ist deshalb wichtig, dass die Proben in lichtundurchlässigen Flaschen, vorzugsweise aus braunem HD-PE oder grauem LD-PE entnommen oder direkt nach der Entnahme lichtgeschützt aufbewahrt werden. Lichtdurchlässige Behälter, die mit Alufolie abgedeckt sind, können ebenfalls verwendet werden. Es empfiehlt sich weiter, die Proben vor Licht geschützt in Kisten aufzubewahren. Auf diese Art können die Proben mehrere Tage gelagert werden. Um bei

der Analyse jede Störung durch Schwebstoffe zu verhindern, werden die Proben im Labor filtriert (0.45 µm).

Die Entnahme bei einem Markierversuch mit **Bakteriophagen** erfolgt mit den gleichen Behältern wie für die Fluoreszenztracer. Es ist jedoch unbedingt erforderlich, dass die Proben kühl (max. 8 °C) und vor Licht geschützt transportiert und gelagert werden. Sie müssen im Labor so rasch als möglich (innerhalb von max. 60 Stunden) analysiert werden.

4 Feldmessungen und -analysen

Die Feldmessungen und -analysen werden aus den folgenden Gründen vorgenommen:

- Der zu messende Parameter ist nicht stabil. In der Probe kann sich sein Wert im Laufe der Zeit verändern. Dies ist bei der Temperatur, beim pH, beim Redox-Potenzial (Eh), bei den flüchtigen Substanzen, bei den gelösten Gasen sowie bei den chemischen Elementen in Übersättigung der Fall.
- Die Messung ist relativ einfach, rasch und billig. Dies ist typischerweise bei der Temperatur, der elektrischen Leitfähigkeit, dem pH, dem Redox-Potenzial und dem gelösten Sauerstoff der Fall.
- Das Ergebnis der Messung oder der Analyse muss rasch vorliegen, um die laufenden Arbeiten steuern zu können.
- Das Messresultat erlaubt die unmittelbare Aufdeckung gewisser Abweichungen in der Wasserzusammensetzung (z.B. ungewöhnlich hohe Mineralisation). Eine Anpassung der Untersuchungen kann so unverzüglich vorgenommen werden.

Die Feldmessungen umfassen die Messung von Schüttung und/oder Wasserspiegel, die Messung am Entnahmeort von physikalischen Parametern wie der Temperatur und der Trübung und von physikalisch-chemischen Parametern wie der elektrischen Leitfähigkeit, des pH, des Redox-Potenzials und dem gelösten Sauerstoff.

Die Feldanalysen betreffen die Bestimmung von chemischen Wasserinhaltsstoffen mit Hilfe von speziell für den Feldeinsatz entwickeltem Analysenmaterial, das traditionelle Analysentechniken mit tragbaren und feldtauglichen Apparaten zum Einsatz bringt, oder mit Techniken, die speziell für einen raschen und einfachen Einsatz entwickelt wurden (Analysenkits).

4.1 Messungen und Beobachtungen

Die folgenden Abschnitte beschreiben die Verfahren zur Feldmessung der Parameter: Ruhewasserspiegel, Schüttung, Temperatur, elektrische Leitfähigkeit, pH, Redox-Potenzial), gelöster Sauerstoff und Trübung. Ein Abschnitt ist der organoleptischen Einschätzung und anderen allgemeinen Beobachtungen der Probenahmestelle und ihrer Umgebung gewidmet. Schliesslich wird das Thema der Tiefenprofile mittels Multiparametersonden angesprochen.

4.1.1 Wasserspiegel

Der Ruhewasserspiegel eines Grundwasserleiters ist häufig das einzige direkt gemessene Element, das eine Beschreibung seines hydrologischen Zustands zum Zeitpunkt der Probenahme erlaubt. Im Allgemeinen erfolgt die Wasserspiegelmessung mit Hilfe eines der folgenden Geräte:

Techniken für die Wasserspiegelmessung	Vorsichtsmassnahmen
Feste oder bewegliche Messlatte , die die Ablesung der Kote der Wasseroberfläche einer Quelle oder eines untiefen Brunnens in Relation zu einer feststehenden Bezugshöhe ermöglicht.	<ul style="list-style-type: none"> • Bezugshöhe im Plan und im Probenahmeprotokoll immer genau festlegen.
Lichtlot mit Messband , das beim Kontakt mit dem Wasser ein optisches und/oder akustisches Signal gibt.	<ul style="list-style-type: none"> • Funktionskontrolle des Lichtlots vor der Messkampagne (Batterien, Birne, Messband usw.). • Bei Vorhandensein eines Ölfilms auf der Wasseroberfläche, der ein Lichtlot verschmutzt, eine Brunnenpfeife oder eine Zweiphasensonde benutzen.
Brunnenpfeife mit Messband . Die Pfeife besteht aus einem Metallrohr von 5 bis 10 cm Länge, das unten offen und oben beinahe vollständig geschlossen ist. Wenn das Rohr in die Wasseroberfläche eindringt entweicht die eingeschlossene Luft durch die kleine Öffnung oben und erzeugt ein pfeifendes Geräusch.	<ul style="list-style-type: none"> • Die Methode ist nur anwendbar, wenn die Umgebungsgerausche diejenigen der Pfeife nicht übertönen. • An belasteten Standorten für jede Messstelle eine separate Pfeife verwenden, um eine Verunreinigung durch die Pfeife zu vermeiden.

Die angegebenen Methoden sind auf die Messung von subartesischen Wasserspiegeln anwendbar. Bei artesischen Brunnen oder Bohrungen erfolgt die Messung der hydrostatischen Höhe mit Hilfe von Drucksonden oder Manometern.

Es können auch andere Systeme eingesetzt werden, wie feste oder bewegliche **Ultraschallsysteme** für die Messung von Tiefen kleiner als 20 m, feste oder bewegliche **Drucksonden** für die Messung von Tiefen von mehr als 300 m oder **Zweiphasensonden**, die die

Niveaubestimmung sowohl eines auf dem Wasser schwimmenden Ölfilms wie auch des Wassers selbst erlauben.

4.1.2 Schüttung

Es handelt sich hier um einen wichtigen Parameter, da er Informationen zur Charakteristik des hydrogeologischen Systems (Quellergiebigkeit) oder zu den Probenahmebedingungen (im Fall des Pumpens) liefert.

Techniken für die Schüttungsmessung	Vorsichtsmassnahmen
<p>Messung mittels eines Gefässes. Man misst die genaue Zeit T, um das Volumen V des Gefässes zu füllen, und berechnet die Fließrate $Q = V/T$. Es ist möglich, nur einen Teil des Wasserzutritts zu messen und diese Fließrate dann mit einem den Umständen angepassten Faktor zu multiplizieren.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Einen genügend grossen Behälter benutzen, um Messfehler bei der Füllzeitmessung zu reduzieren. • Wenn nötig den Wasserzutritt umleiten, um die Messbedingungen zu verbessern.
<p>Messung durch Füllen der Brunnstube. Nach dem teilweisen Entleeren der Brunnstube misst man die Wiederanstiegszeit zwischen zwei Höhenmarken. Das Wasservolumen zwischen diesen Höhenmarken wird durch die Messung der Dimensionen der Brunnstube bestimmt.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Das für die Ausmessung der fraglichen Brunnstube nötige Material mitnehmen. • Ein maximales Höhenintervall auswählen, das aber von der Schüttung nicht beeinflusst wird.
<p>Chemische Messung. Es sind zwei Messtechniken möglich: die Messung mit konstanter Einspeismenge, die für bescheidene Schüttungen ($< 10 \text{ l/s}$) interessant ist, und die Messung durch punktuelle Eingabe für eine breite Skala von Fließraten bis zu mehreren m^3/s. Für die Eingabe benutzt man normalerweise NaCl, manchmal andere Salze (F^- oder Br^-) oder auch Farbstoffe. Diese Technik wird auch zur Quantifizierung der In- und Exfiltration von Flüssen in oder aus Grundwasserleitern verwendet. Es wird die Fließrate im Feld berechnet, um abzuschätzen, ob der Wert plausibel ist.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Jede Messung mindestens einmal wiederholen, um einen Fehler wegen schlechter Eingabe der Chemikalie zu vermeiden. • Die Messung auf einem Abschnitt des Wasserlaufs machen, der keine Zu- und Abflüsse aufweist. • Das eingegebene Produkt muss sich sofort mit dem Wasser vermischen und von der Strömung mitgenommen werden. Keine zu schwere Salzlösung eingeben, da diese auf den Grund des Wasserlaufs absinkt. • Bei der Eingabe mit konstanter Einspeismenge muss die Tracerkonzentration vor dem Messpunkt auf der gesamten Fließbreite homogenisiert sein.
<p>Tauchstab nach Jens. Er dient der Messung von kleinen Wasserläufen und besteht aus einem vertikalen, skalierten Stab von etwa 1.2 m Höhe, der mit einem an einer freien Achse am oberen Ende montierten horizontalen Griff versehen ist. Für die Messung taucht man den Stab bis etwa 1 cm über den Grund in die Strömung, indem man den Griff senkrecht zur Fließrichtung des Wassers hält. Die Messung der Strömungsgeschwindigkeit erfolgt über die Einstellung von skalierten Gegengewichten, bis dass der Stab in der Strömung senkrecht gehalten werden kann. Die Messung der Strömungskraft an mehreren Stellen auf einem Querprofil erlaubt die Bestimmung der Fließrate des Wasserlaufs durch Integration.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Die Strömung muss auf dem gesamten ausgewählten Messprofil laminar sein. • Das Messprofil auf einem geraden und wenn möglich gleichförmigen Abschnitt des Wasserlaufs wählen. • Der Tauchstab muss strikte in der Vertikalen gehalten und eingestellt werden. • Bei der Messung muss das untere Ende des Stabs den Grund des Profils streifen, darf ihn aber nicht berühren oder durch irgend einen Gegenstand zurückgehalten werden, um eine Unterschätzung der Fließrate zu vermeiden.

Techniken für die Schüttungsmessung	Vorsichtsmassnahmen
Messung mit Drehflügel oder Ultraschall-Durchflussmesser. Diese Technik wird für die Messung von hohen Fließraten bei Quellen, in Kanälen und in Wasserläufen angewendet.	<ul style="list-style-type: none"> • Einen Abschnitt des Wasserlaufs auswählen, der leicht zu messen und wenig anfällig auf Profilveränderungen im Laufe der Zeit ist. • Periodische Kontrolle der Geräteeichung.
Das Flowmeter. Es handelt sich um ein System, das in einer Bohrung die Fließgeschwindigkeit misst, die in die Fließrate umgewandelt werden kann.	<ul style="list-style-type: none"> • Diese Technik wird von Spezialfirmen für spezifische Anwendungen gebraucht, die über den Rahmen dieser Praxishilfe hinausgehen.
Visuelle Schätzung der Fließrate. In der Praxis lässt sie sich für einen Fließabschnitt aus der gegebenen Oberfläche und der mittleren Fließgeschwindigkeit abschätzen. Die Letztere kann mit Hilfe eines Schwimmkörpers abgeschätzt werden, dessen Fortbewegungsgeschwindigkeit auf der Wasseroberfläche man misst.	<ul style="list-style-type: none"> • Diese Methode ist wenig zuverlässig, aber wenn keine andere Messung möglich ist, so ist eine Schätzung der Fließrate mit einem Fehler von 50% immer noch besser als gar keine Messung. Die Messung wiederholen und neben dem Resultat vermerken, dass es sich um eine visuelle Schätzung handelt.
Andere. Es existieren verschiedene andere Systeme, wie Überläufe, Wasseruhren, Induktions- oder Ultraschall-Flowmeter, Flügelradsonden und Hitzepuls-Flowmeter usw., die die Messung der Fließrate in Leitungen oder in der Kanalisation erlauben.	<ul style="list-style-type: none"> • Zu ihrer Verwendung sei auf die Spezialliteratur verwiesen, z.B. DFI (1983), Landeshydrologie (1982).

4.1.3 Temperatur

Die Wassertemperatur [°C] ist ein sehr nützlicher Parameter für die hydrogeologische Beurteilung. Sie ist für die Bestimmung der chemischen Gleichgewichte zwischen den verschiedenen vorhandenen Substanzen (Ionen, undissoziierte Moleküle, Gase, Feststoffe) nötig. Es lassen sich daraus Informationen über die Tiefe

der unterirdischen Fließwege, die Verweilzeit des Wassers im Grundwasserleiter, seine Herkunft und das mögliche Vorhandensein von Verschmutzungen oder menschlichen Einflüssen ableiten. Gewöhnlich misst man ebenfalls die Lufttemperatur (oder besser, man macht Angaben zur mittleren Tagestemperatur am Messtag), was im Nachhinein erlaubt, die Klimabedingungen bei der Probenahme zu überprüfen und mögliche Anomalien in den Resultaten zu erklären.

Techniken für die Temperaturmessung	Vorsichtsmassnahmen
Alkohol- oder Quecksilberthermometer. Bei der Messung und Ablesung muss die Zwiebel des Thermometers dauernd im Wasser sein, um eine Fehlablesung zu vermeiden. Die Messung kann als beendet angesehen werden, wenn zwei Ablesungen innert 15 Sekunden den gleichen Wert zeigen. Das verwendete Thermometer sollte eine Ablesegenauigkeit von 0.1 °C erlauben. Die Abweichung im Verhältnis zu einem Eichthermometer für übliche Temperaturmessungen ist regelmässig zu bestimmen.	<ul style="list-style-type: none"> • Auf dem Messprotokoll den abgelesenen Wert und den im Vergleich zum Eichthermometer korrigierten Wert eintragen. • Ein Quecksilberthermometer nur mit speziellem Metallschutz benutzen, um ein Zerschlagen des Instruments und eine Verschmutzung der Umgebung zu verhindern. • Das Instrument während der Messung vor der Sonneneinstrahlung schützen.
Temperatursonde. Die Elektronik wandelt das Signal des Thermistors oder des Thermoelements der Sonde um und zeigt den gemessenen Wert an. Das Sondenkabel ermöglicht eine grosse Bewegungsfreiheit. Es wird empfohlen, die Messungen mit Geräten durchzuführen, die über eine speziell für Messungen im Wasser entwickelte Kombisonde für elektrische Leitfähigkeit und Temperatur verfügen.	<ul style="list-style-type: none"> • Die Genauigkeit der Temperatursonde regelmässig mit Hilfe eines Referenzthermometers kontrollieren. • Der Sensor der Sonde muss dicht sein. Das Eindringen von Wasser in die elektrischen Anschlüsse des Sensors stört die Messungen.

4.1.4 Elektrische Leitfähigkeit

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit [$\mu\text{S}/\text{cm}$] bezogen auf eine Referenztemperatur erlaubt die Abschätzung der Gesamtmineralisation eines Wassers aufgrund der Tatsache, dass die darin vorhandenen Ionen es elektrisch leitfähig machen. Die Gesamtmineralisation [mg/l] eines Wassers entspricht etwa seiner elektrischen Leitfähigkeit [$\mu\text{S}/\text{cm}$ bei $25\text{ }^\circ\text{C}$] multipli-

ziert mit A, wobei A für die Mehrheit der natürlichen Grundwässer zwischen 0.55 und 0.75 liegt (Freeze & Cherry, 1979; Matthes, 1972). Die Leitfähigkeit hängt von der Temperatur ab und muss immer auf eine Referenztemperatur korrigiert werden. Der internationale Standard ist $25\text{ }^\circ\text{C}$ (abgekürzt K_{25}), aber viele verwenden noch die Korrektur auf $20\text{ }^\circ\text{C}$ (abgekürzt K_{20}). Dies ist besonders im SLMB der Fall. Die Berechnung der Temperaturkorrektur ist in Anhang 4 angegeben.

Techniken für die Messung der Leitfähigkeit	Vorsichtsmassnahmen
<p>Leitfähigkeitsmessgerät mit automatischer Temperaturkorrektur. Die aktuellen Apparate sind mit Leitfähigkeits- und Temperatursensoren ausgerüstet, die in einer schlagfesten Kunststoffsonde untergebracht sind. Sie liefern Werte, die automatisch auf die Referenztemperatur korrigiert sind.</p> <p>Wenn der Wasserzutritt für die Messung nicht zugänglich ist, entnimmt man in einem geeigneten Gefäss eine Probe von mindestens 250 ml, spült die Sonde ein erstes Mal, wartet den Temperatúrausgleich ab, verwirft die Probe und entnimmt eine weitere für die Messung. Dabei muss rasch vorgegangen werden, um mögliche Fällungsvorgänge und Temperaturänderungen in der Probe zu vermeiden. Die Messung mit einer anderen Probe wiederholen. Der Unterschied zwischen den beiden Messungen sollte 4% nicht überschreiten.</p> <p>Die Messung wird verfälscht, wenn die Wasserströmung zu stark ist, da sich Turbulenzen im Messbereich der Sonde einstellen.</p> <p>Gewöhnlich prüft und eicht man ein Leitfähigkeitsmessgerät mit Hilfe einer 0.01-molaren KCl-Lösung, die einer Leitfähigkeit von $1413\ \mu\text{S}/\text{cm}$ bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ entspricht.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Funktionsfähigkeit des Geräts vor jeder Messkampagne prüfen; Batteriezustand kontrollieren. • Kontrollieren, ob die Sonde gut mit dem Messgerät verbunden ist und ob die Anschlüsse nicht oxidiert sind. Es handelt sich dabei um eine der häufigsten Fehlerquellen. • Für eine optimale Messgenauigkeit das Gerät auf den kleinstmöglichen Messbereich einstellen, der eine Ableseung der Leitfähigkeit des zu messenden Wassers erlaubt. • Bei der Messung die Sonde vollständig ins Wasser eintauchen und langsam umrühren; vermeiden, dass das Umrühren zur Bildung von Luftblasen an der Sonde führt, da dies Messfehler bewirken könnte. • Die Sonde muss lange genug eingetaucht sein, damit sich ein Temperaturgleichgewicht einstellt. • Wenn die Messungen in einem verschmutzten Wasser durchgeführt werden müssen, auf dem ein Ölfilm schwimmt, die Probe durch Siphonieren oder Absaugen mittels eines unter den Ölfilm getauchten Schlauchs entnehmen, um ein ölfreies Wasser zu erhalten und so eine Verschmutzung der Sonde zu vermeiden.
<p>Leitfähigkeitsmessgerät ohne Temperaturkorrektur. Die Geräte der älteren Generation und günstige Geräte liefern einen Leitfähigkeitswert des Wassers ohne Korrektur auf eine Referenztemperatur.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Gleiche Vorsichtsmassnahme wie oben. • Gleichzeitig die Wassertemperatur messen. • Die Temperaturkorrektur rechnerisch vornehmen (Anhang 4).

4.1.5 pH

Der pH charakterisiert den Säure- oder Basengehalt einer wässrigen Lösung ($\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ausgedrückt in Mol pro Liter). Es handelt sich um einen Hauptparameter für die Berechnung der thermodynamischen Gleichgewichte, dessen Messung aber

heikel ist. Der pH ist empfindlich auf viele Phänomene wie Temperaturschwankungen, Entgasung, Oxidation, Ausfällung von unlöslichen Verbindungen usw. Wenn der pH nicht zum Zeitpunkt der Entnahme und an Ort und Stelle gemessen wird, so besteht das Risiko, dass ein später im Labor erhaltener Wert an Bedeutung verliert.

Techniken für die Messung des pH	Vorsichtsmassnahmen
<p>pH-Meter. Es existieren zahlreiche Typen von Geräten und Elektroden. Die herkömmlichen Geräte sind mit einer Elektrode mit interner Referenz ausgerüstet. Sie enthält meistens eine periodisch zu ersetzende 3-molare KCl-Lösung.</p> <p>Vor der Durchführung einer Messung ist es unerlässlich, das pH-Meter mit zwei Pufferlösungen zu eichen, deren pH bekannt ist und die die pH-Bandbreite der zu messenden Wässer einschliessen (z.B. pH 7.0 und pH 10.0 für eher basische sowie pH 7.0 und pH 4.0 für eher saure Wässer). Die Eichverfahren sind in den Gebrauchsanleitungen der Geräte genau festgelegt. Bei einem manuellen pH-Messgerät wird folgendermassen vorgegangen:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Den Wählschalter auf « pH » stellen. • Den Temperaturregler auf die Temperatur der Puffer einstellen. • Die Elektrode mit deionisiertem Wasser abspülen, mit einem saugfähigen Papier abtupfen, dann in den Puffer mit pH 7.0 tauchen und langsam bewegen. • Sobald sich die Anzeige stabilisiert hat, den pH-Wert mit dem Regler «pH» oder «ΔpH», je nach Gerät, auf den Wert des Puffers einstellen. • Die Elektrode mit deionisiertem Wasser abspülen, mit einem saugfähigen Papier abtupfen, dann in den zweiten Puffer tauchen und langsam bewegen. • Sobald sich die Anzeige stabilisiert hat, den pH-Wert mit dem Regler «Steigung» oder «mV/pH», je nach Gerät, auf den Wert des Puffers einstellen. • Die Elektrode mit deionisiertem Wasser abspülen, den Temperaturregler auf die Temperatur des Wassers einstellen; das pH-Meter ist dann bereit für den Gebrauch. <p>Wenn die Messung nicht in fliessendem Wasser gemacht werden kann, muss eine Probe in einem Gefäss von mindestens 250 ml genommen werden, um die Elektrode zu spülen und sie das chemische und thermische Gleichgewicht erreichen zu lassen. Die Anzeige des pH-Meters muss stabil sein. Für die definitive Messung wird das Wasser erneuert. Während der Messung bewegt man die Elektrode langsam in der Flüssigkeit. Es dauert gewöhnlich 1 bis 3 Minuten, bis sich der Messwert stabilisiert.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Vor der Eichung überprüfen, ob die Pufferlösungen ihre Haltbarkeitsdauer nicht überschritten haben (siehe Gebrauchsanweisung des Lieferanten). • Für die Eichung werden die Pufferlösungen in Flaschen von 50 ml umgefüllt. Wenn das Gerät nicht über eine automatische oder manuelle Temperaturkorrekturmöglichkeit verfügt, müssen die Puffer auf die Temperatur des zu messenden Wassers gebracht werden (in einem Kübel oder in der Fassung). Der pH des Puffers ist temperaturabhängig. Man muss deshalb die Temperatur des Puffers unmittelbar vor der Eichung messen, den entsprechenden pH-Wert auf der Tabelle der pH-Werte in Abhängigkeit von der Temperatur (auf der Pufferflasche aufgedruckt) ablesen und ihn als Eichwert benützen. • Zwischen jedem Eichvorgang muss die Elektrode mit deionisiertem Wasser abgespült und dann mit einem saugfähigen Papier abgetupft werden. • Zwischen jeder Messreihe die Elektrode in ihrer mit einer speziellen Lösung (normalerweise 3-molares KCl) gefüllten Schutzkappe aufbewahren. • Da der pH empfindlich auf Phänomene wie Entgasung, Oxidation, Ausfällung oder Temperaturschwankungen in der Probe ist, muss die Messung in einem Gefäss sofort durchgeführt werden. • Die Elektrode muss regelmässig gepflegt und dann ersetzt werden, wenn die Stabilisierungszeit zu lang wird. Es ist darum wichtig, die Anweisungen des Lieferanten zu jeder Elektrode zu beachten. • Die Glaselektroden sind sehr empfindlich! • Die gängigen Elektroden sind für eine hohe Ionenstärke konzipiert; für gering-mineralisierte Wässer (Leitfähigkeit < 500 µS/cm) müssen Elektroden verwendet werden, die speziell für diese Einsatzbedingungen ausgelegt sind. • Achtung: Die Puffer mit pH 4.0 sind tendenziell schlechter haltbar als die anderen.
<p>pH-Meter mit Mikroprozessor. Die modernen Geräte sind mit einer automatischen Temperaturkorrektur und kombinierten pH-Temperatur-Elektroden ausgerüstet, die einen stossgesicherten Mantel haben. Die modernen Elektroden haben eine Stabilisierungszeit in der Grössenordnung von 1 Minute. Ihr Innenelektrolyt muss nicht</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Die oben beschriebenen Vorsichtsmassnahmen müssen eingehalten werden. • Dieser Gerätetyp ist mit einem Mikroprozessor ausgerüstet und ermöglicht zahlreiche Anwendungen. Zur Eichung und Messung muss die Gebrauchsanleitung befolgt werden.

Techniken für die Messung des pH	Vorsichtsmassnahmen
mehr ersetzt werden. Die Messung erfolgt wie oben angegeben.	<ul style="list-style-type: none"> • Achtung: Die Lebensdauer einer Elektrode ist beschränkt. Sie hängt von der Verwendung und den gemessenen Flüssigkeiten ab.
Kits für die pH-Messung. Solche Kits sind einfach anzuwenden und erlauben die Bestimmung des pH durch Kolorimetrie mit einer Genauigkeit von 0.2 bis 0.5 Einheiten, je nach dem verwendeten Reagens.	<ul style="list-style-type: none"> • Sehr praktisch für Messungen in gering-mineralisierten Wässern (< 100 µS/cm).
pH-Papier. Gibt nur einen schwachen Hinweis, der für natürliche Wässer zu ungenau ist.	<ul style="list-style-type: none"> • Zu meiden.

4.1.6 Redox-Potenzial

Der Wert des Oxidations-Reduktions-Potenzials (= Redox-Potenzial oder Eh) [mV] muss mit Vorsicht

interpretiert werden. Wenn auch nur semiquantitativ, so ist dieser Wert interessant für die Abschätzung, ob ein Milieu oxidierend oder reduzierend ist.

Techniken für die Messung des Redox-Potenzials	Vorsichtsmassnahmen
Die Messung des Redox-Potenzials erfolgt mit einem pH/mV-Meter und einer Platinelektrode. Messung. Die Messung erfolgt vorzugsweise in der Quelle oder in einer grossvolumigen Probe (> 1 l) direkt nach der Entnahme (die Empfehlungen des § 2.3.2 beachten). Die Elektrode während der Messung langsam im Wasser bewegen. Der angezeigte Wert $E_{h_{gem}}$ entspricht dem Redox-Potenzial, das zwischen der Messelektrode und einer Referenzelektrode auftritt. Um das reale korrigierte Redox-Potenzial zu erhalten, muss dem angezeigten Wert das Potenzial E_0 der Referenzelektrode hinzugefügt werden. Für eine Kalomel-Elektrode gilt: E_0 (Kalomel) = 241.5–0.76 (T-25) [mV] T [°C] = Wassertemperatur E_h [mV] = $E_{h_{gem}} + E_0$	<ul style="list-style-type: none"> • Die zu treffenden Vorsichtsmassnahmen sind gleich wie diejenigen für die pH-Messung. • Vor der Messung muss das Gerät mit einer Pufferlösung mit bekanntem Redox-Potenzial geeicht werden. • Die Wassertemperatur muss gemessen werden. Sie wird für die Berechnung des Redox-Potenzials benötigt. • Der gemessene Wert des Redox-Potenzials muss mit Vorsicht interpretiert werden, da er selten dem Nernst'schen Potenzial für Redox-Reaktionen entspricht. Selbst semiquantitativ ist der Eh-Wert von Interesse für die Abklärung, ob ein Milieu oxidierend oder reduzierend ist. • Es existieren ausser der Kalomel-Elektrode noch andere, und es ist stets die Korrekturformel anzuwenden, die der Lieferant angibt.

4.1.7 Gelöster Sauerstoff

Die Messung des gelösten Sauerstoffs [mg/l oder % Sättigung] ist wichtig, denn sie erlaubt Angaben

betreffend den Abbau von organischen Substanzen (biochemische Reaktionen), die Herkunft des Wassers, die mögliche Mobilisierung von gewissen Metallen usw. (siehe auch § 3.5.1).

Techniken für die Messung von gelöstem Sauerstoff	Vorsichtsmassnahmen
Das Messgerät ist ein tragbares Oximeter. Die Messmethode basiert auf der Elektrolyse, die zwischen einer Silberanode und einer Goldkathode stattfindet. Die gängigsten Geräte erlauben die Messung der folgenden Parameter: <ul style="list-style-type: none"> • Konzentration an gelöstem O_2 (mg/l) 	<ul style="list-style-type: none"> • Vor der Durchführung einer Messreihe muss das Oximeter entsprechend der Gebrauchsanleitung geeicht werden. • Während der Messung muss eine natürliche oder künstliche schwache Wasserströmung von ungefähr 10 cm/s vorhanden sein, die eine kontinuierliche Erneuerung

Techniken für die Messung von gelöstem Sauerstoff	Vorsichtsmassnahmen
<ul style="list-style-type: none"> • relative Sättigung an gelöstem O₂ (%), die von Druck und Temperatur abhängt • Temperatur (°C) <p>Messung. Die Elektrode wird in die Quelle oder in ein Gefäss getaucht, in dem das Wasser stetig wirbelfrei erneuert wird. Für eine Probe entnimmt man im Minimum 1 Liter (vgl. § 2.3.2) und führt die Messung unverzüglich durch. Die Stabilisierungszeit für die Messung beträgt etwa 1 Minute.</p>	<p>des gelösten Sauerstoffs in der Nähe der permeablen Membran der Elektrode sicherstellt. Bei stehendem Wasser muss die Elektrode mit einer entsprechenden Geschwindigkeit darin bewegt werden.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Achtung: Jeglicher Gasaustausch ist zu vermeiden (§ 2.3.2). • Im Fall einer Druckänderung (Wechsel in der Höhe oder im Luftdruck) muss das Oximeter neu geeicht werden.

4.1.8 Trübung

Die Trübung ist mit dem Gehalt an nicht gelösten Feststoffen im Wasser (organische Teilchen, Tone, Kolloide, Silte, Algen, Mikroorganismen usw.) verbunden. Sie ist ein wichtiger Parameter in der Qualitätskontrolle des Wassers. Entsprechend den gegenwärtigen Standards wird sie mit Infrarot-Photometrie bei einer Wellenlänge von $\lambda = 860$ nm gemessen (ISO-Norm 7027). Am gebräuchlichsten ist jedoch die Messung gemäss den Standards der US EPA mit weissem Licht (Wolfram-Lampe). Die kontinuierliche Messung dieses Parameters im Grundwasser kann eine temporäre Beeinträchtigung der Wasserqualität nachweisen, die mit Erosionsphänomenen, der Hochwasserintensität

oder der Stärke des Pumpens zusammenhängt. Die Masseinheit ist die NTU (= Nephelometric Turbidity Unit), wenn die Eichung mittels sekundären Standards gemacht wird, oder die FTU (= Formazine Turbidity Unit), wenn die Eichung mit Hilfe von aus Formazin hergestellten Standards erfolgt. Die Formazin-Einheit wird in der Literatur (SLMB) auch als TE/F (Trübungseinheit / Formazin) angegeben. Es existieren zahlreiche ältere Einheiten, die andere Standards benutzen. Da die Messungen immer mit einem standardisierten, aber willkürlichen Eichmass durchgeführt werden, bildet die Trübung keine kohärente physikalische Messgrösse. Es ist deshalb nicht möglich, die mit unterschiedlichen Standards gemachten Messungen genau umzurechnen.

Techniken für die Messung der Trübung	Vorsichtsmassnahmen
<p>Die Messung wird mit einem Turbidimeter, auch Nephelometer genannt, ausgeführt. Es handelt sich um ein spezielles Photometer, das die Intensität des von der Probe gestreuten Lichts misst, wobei das Streulicht auf einer Achse gemessen wird, die 90° zum eingestrahlt Licht liegt.</p> <p>Messung. Gewöhnlich wird die Probe in eine Messzelle gebracht, die aus einer Glasküvette mit quadratischem Querschnitt besteht. Die Messung kann auch an Wasser gemacht werden, das durch eine Zelle fliesst.</p> <p>Entsprechend den Geräten und der gewünschten Bandbreite der Messung wird die Eichung mit 1, 2 oder 3 Standards verschiedener Konzentration gemacht. Die mit Formazin hergestellten Standards sind nicht haltbar. Deshalb sind auf dem Markt nur die viel stabileren Sekundärstandards erhältlich, die aber auf der Vergleichbasis der Formazinstandards hergestellt werden.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Darauf achten, dass zwischen der Probe und dem Gerät kein Temperaturunterschied besteht, weil sich sonst auf der Aussenseite der Messzelle ein Beschlag bilden könnte. • Die Messzelle muss vor dem Füllen innen und aussen sorgfältig gereinigt werden. Das Äussere der Zelle darf weder durch Wassertropfen noch andere Spuren verschmutzt sein. • Darauf achten, dass sich keine Gasblasen in der Probe befinden. • Sobald die Messzelle gefüllt ist, muss die Messung rasch durchgeführt werden, bevor sich Schwebstoffe absetzen können. • Das Lichteinlass- und das Messfenster des Geräts müssen vor Verschmutzungen und Staub geschützt und regelmässig gereinigt werden.

4.1.9 Organoleptische Einschätzung

Die organoleptische Prüfung des Wassers bezieht sich auf seine Farbe, seine Klarheit oder auf die Art und Stärke einer allfälligen Trübung sowie die Art und

Menge einer allfälligen Ablagerung. Geschmack und Geruch bei der Eigentemperatur des Wassers werden ebenfalls kontrolliert. Das SLMB schlägt vor, im Zweifelsfall die Prüfung zu wiederholen, nachdem das Wasser auf 40 °C erwärmt wurde.

Einschätzung der organoleptischen Parameter	Vorsichtsmassnahmen
<p>Die Farbe. Es handelt sich darum, visuell den Ton, die Intensität und die allfällige zeitliche Entwicklung der Färbung einzuschätzen. Ein Trinkwasser darf keine bestimmte Färbung aufweisen (farblos).</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Um dies zu bewerkstelligen, ist es nützlich, über ein Glasgefäss zu verfügen, in dem die Wasserschicht mindestens 10 cm beträgt und das sich vor eine weisse Fläche stellen lässt.
<p>Das Aussehen der Oberfläche. Man kann einen Ölfilm, schwebendes Material, Schaumbildung usw. beobachten.</p>	
<p>Die Klarheit. Ein Wasser lässt sich als klar bezeichnen, wenn es absolut durchsichtig und frei von Schwebstoffen ist. Man schätzt die Klarheit durch Prüfung des Wassers in einem Glasgefäss, das vor eine Lichtquelle gestellt wird.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Es kommt vor, dass sich durch Entgasung im Wasser feine Blasen bilden. Das Wasser darum vor einer erneuten Schätzung einige Minuten ruhen lassen.
<p>Die Trübung. Sie wird durch sehr feines, suspendiertes mineralisches oder organisches Material hervorgerufen. Man schätzt sie gleich wie die Klarheit (siehe oben). Ein Wasser, das die geringste Trübung aufweist, kann offensichtlich nicht als klar beurteilt werden. Die beiden Eigenschaften schliessen sich gegenseitig aus.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Die Farbe und Stärke der Trübung beschreiben, indem beispielsweise angegeben wird, durch welche Wasserschicht die Form eines Objekts erkennen lässt. • Siehe ebenfalls weiter oben (Anwesenheit von Luftblasen).
<p>Die möglichen Ablagerungen oder Schwebstoffe. Es handelt sich um von blossen Auge sichtbare Schwebstoffe, z.B. Teilchen von organischem Material oder Silte, sowie solche, die sich auf dem Gefässboden ablagern.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Die Beschaffenheit, Farbe und Menge der Schwebstoffe und der Ablagerungen beschreiben. • Ebenfalls die Ablagerungen beschreiben, die sich beispielsweise auf dem Grund einer Brunnstube befinden.
<p>Der Geruch. Man beschreibt die Art und Intensität des Geruchs, z.B. fauliger Geruch, erdiger Geruch, Geruch nach Chemikalien, der an Chlor, H₂S (faule Eier), Kohlenwasserstoffe usw. erinnert. Ein Trinkwasser darf keinen bestimmten Geruch aufweisen (= geruchlos).</p>	<ul style="list-style-type: none"> • In einer Fassung oder Bohrung können Gerüche, die vom Material der Installationen ausgehen, diejenigen des Wassers überdecken oder die Wahrnehmung des Wassergeruchs verfälschen. • Den Geruch deshalb in einer belüfteten Umgebung ohne besondere Geruchsquellen einschätzen. • Die Sinne gewöhnen sich rasch an einen Geruch, der erste Eindruck muss darum festgehalten oder die Einschätzung nach einer gewissen Zeit wiederholt werden.
<p>Der Geschmack. Man schätzt die Art und Intensität des Geschmacks so ein, wie es ein Verkoster tun würde. Ein Trinkwasser darf keinen besonderen Geschmack aufweisen.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Bei einem potenziell verschmutzten Wasser vorsichtig sein.

4.1.10 Beobachtungen an der Probenahmestelle

Die Beobachtungen an der Probenahmestelle und ihrer Umgebung können wertvolle Hinweise liefern, die es erlauben, die Interpretation der Analysen zu verfeinern, die Bedingungen der Probenahme besser zu verstehen und die nötigen Massnahmen zu ergreifen, um den Fortbestand der Probenahmestelle zu sichern oder einfach eine Beeinträchtigung der Wasserqualität zu vermeiden. Ohne Anspruch auf Vollständigkeit seien unten stehend einige grundsätzliche Beobachtungspunkte aufgezählt:

- **Zustand der Probenahmestelle:** Sauberkeit, Vorhandensein von Abfällen oder von unerwünschten Materialien, Abnutzung oder Korrosion an Metallteilen oder Mauerwerk der Einrichtung, verschiedene Veränderungen oder allfällige Schäden seit dem letzten Besuch des Orts, Schadhaftheit der Tür, des Deckels, des Vorhängeschlosses usw.
- **Ablagerungen und Verkrustungen:** chemische Verkrustungen in den Leitungen oder Installationen wie ausgefälltes Material (Farbe, Form, Konsistenz, Menge), Organismen wie Algen, Schimmelpilze, Mikroorganismen, Tiere (Menge, Ort, Auswirkungen), durch das Wasser mittransportierte Substanzen, die auf der Wasseroberfläche schwimmen oder am Grund abgelagert sind, Sedimente usw.
- **Mischwässer:** Mischung von Wässern verschiedener Zuflüsse, Überläufe, Eindringen von Oberflächenwasser usw.
- **Umgebung der Probenahmestelle:** Seit dem letzten Besuch eingetretene Veränderungen, landwirtschaftliche Arbeiten (Pflügen, Düngen), Erdarbeiten (verschiedene Grabungsarbeiten, Verlegung von Leitungen, Entwässerungen usw.), Bauarbeiten, Abstellplätze für Material oder Maschinen, ungewöhnliche Oberflächennutzung usw.
- **Klimatische Bedingungen während der Entnahme:** mittlere Lufttemperatur (§ 4.1.3), Niederschlagsverhältnisse, Sonnenexposition der Probenahmestelle usw.

4.1.11 Tiefenprofile

Unter einem Tiefenprofil (englisch: log) versteht man die Messung der Veränderung eines oder mehrerer Wasserparameter in Relation zur Tiefe in einer Bohrung, einem Brunnen oder einem See. Es wird mit Hil-

fe von Sonden ausgeführt, die für starke Druckunterschiede ausgelegt sind und die an einem Kabel auf die gewünschte Tiefe abgelassen werden. Gewöhnlich werden Multiparametersonden verwendet, um die Anzahl Fahrten möglichst gering zu halten, da diese in einer Bohrung zu einer Durchmischung des Wassers führen. Parameter wie die Temperatur, die elektrische Leitfähigkeit, der pH, der gelöste Sauerstoff, die Trübung und die Strömungsgeschwindigkeit (Flow-Meter) werden am häufigsten in Tiefenprofilen gemessen.

Die Tiefenprofile von Temperatur und elektrischer Leitfähigkeit sind für die üblichen hydrogeologischen Untersuchungen besonders geeignet. Für Messungen bis 100 oder 200 m Tiefe bleibt die Gerätschaft tragbar, zuverlässig und günstig. Bei statischem Grundwasser empfiehlt es sich, das Tiefenprofil während der Einfahrt in die Bohrung aufzunehmen, um einen Informationsverlust wegen der durch die Sondenbewegung hervorgerufenen Vermischung des Wassers zu vermeiden.

Wenn gepumpt wird liefern chemische Tiefenprofile wertvolle Angaben zu den Charakteristiken der verschiedenen Wasserzuflüsse in einer Bohrung.

Tiefenprofile, die dazu dienen, in einer Bohrung die Zusammensetzung und Struktur des durchteuften Untergrunds zu bestimmen, werden hier nicht behandelt.

4.2 Feldanalysen

Zahlreiche qualitative und quantitative Analysen können dank spezieller miniaturisierter und an die Feldbedingungen angepasster Ausrüstungen direkt nach der Entnahme rasch vor Ort durchgeführt werden. Sie sind nützlich für die Vorabklärung einer Verschmutzung oder die Suche nach einem Verunreinigungsherd. Sie erlauben auch die Konzentrationsbestimmung bei verschiedenen instabilen Substanzen. Die Feldanalysen implizieren häufig die Verwendung von vereinfachten Geräten und Methoden sowie prekäre Analysenbedingungen. Man muss deshalb damit rechnen, dass die Resultate dieser Analysen weniger genau sind als Laboranalysen.

Entsprechend der angewendeten Methode werden zwei Analysekategorien unterschieden:

- **Quantitative Analysen, die nach einem offiziell anerkannten Verfahren** mit Hilfe von autonomen und leicht transportierbaren Apparaten durchgeführt werden. Diese Methoden werden im Labor angewendet und sind Gegenstand ausführlicher Beschreibungen in den offiziellen Methodensammlungen wie dem Schweizerischen Lebensmittelbuch (SLMB, 1999), den Methoden der EPA, den EU-Normen, den DIN-Normen in Deutschland, den Normen der AFNOR (1997) in Frankreich, den Richtlinien für die Untersuchung von Abwasser und Oberflächenwasser des Eidgenössischen Departements des Innern (EDI, 1983) oder den Analysemethoden für Feststoff- und Wasserproben aus belasteten Standorten und Aushubmaterial (BUWAL, 2000a).
- **Analysen nach nicht offiziell anerkannten Verfahren**, die aber einfach durchzuführen sind und quantitative bis semiquantitative Resultate liefern. Es handelt sich dabei um Analysen, die mit Hilfe von Kits gemacht werden.

Die wichtigsten im Feld angewendeten Analysemethoden sind die Titration, die Kolorimetrie, die Photometrie und die Potenziometrie. Sie bedingen häufig die Verwendung von Reagenzien. Letztere müssen zuverlässig sein und dürfen ihre Haltbarkeitsdauer nicht überschritten haben.

4.2.1 Die Titration

Zur Messung werden schrittweise genaue Mengen eines Reagens zugefügt, das mit der zu analysierenden Substanz reagiert. Im Moment, in dem die zu analysierende Substanz vollständig verbraucht ist, erreicht man den Gleichgewichtspunkt, der das Ende der Titration bestimmt. Dieser Gleichgewichtspunkt kann beispielsweise einem vorgegebenen pH-Wert oder dem Farbumschlag eines Indikators entsprechen. Die Menge an verbrauchtem Reagens ermöglicht die Berechnung der Konzentration der zu analysierenden Substanz. Die Bedienung eines Titrimeters, das die schrittweise und genaue Zugabe des Reagens erlaubt, ist einfach. Die folgenden Parameter können beispielsweise durch Titration im Feld bestimmt werden: Gesamthärte, tem-

poräre Härte (Anhang 3), Karbonathärte, freie Kohlensäure, Chloride, Chromate und gelöster Sauerstoff.

4.2.2 Die Kolorimetrie

Die Zugabe eines spezifischen Reagens zur Probe bewirkt eine Farbreaktion mit der zu analysierenden Substanz, deren Intensität von der Konzentration der Substanz abhängt. Diese Färbung wird mit Hilfe eines Kolorimeters gemessen oder von bloßem Auge abgeschätzt. Durch Vergleich mit einer Farbskala wird die Beobachtung in eine Konzentration umgesetzt. Das gleiche Prinzip kommt zur Anwendung, wenn einige Tropfen der Probe auf ein Papier oder ein Stäbchen gebracht werden, das das Reagens in fester Form enthält (Indikatorpapiere, Analysenstäbchen).

4.2.3 Die Photometrie

Durch Zugabe eines Reagens zur Probe wird die zu analysierende Substanz in eine solche umgewandelt, die Licht einer spezifischen Wellenlänge λ absorbiert. Die Photometrie basiert auf der Messung dieser Lichtabsorption, die proportional zur Konzentration der Substanz ist (Gesetz von Lambert-Beer). Das Photometer besteht aus einem Satz von Filtern oder Monochromatoren, mit denen die Wellenlänge λ gewählt werden kann, einer Glas- oder Quarzküvette für die Probe und einem Detektorsystem, das die Intensität des (durch die Probe) durchstrahlenden Lichts im Verhältnis zur einstrahlenden Lichtintensität misst. Die Intensität des durchstrahlenden Lichts wird in der Achse des einstrahlenden Lichts gemessen. Feldphotometer ermöglichen eine rasche Messung der Konzentration von zahlreichen anorganischen und organischen Substanzen.

4.2.4 Die Potenziometrie

Die direkte Konzentrationsmessung von Kationen und Anionen ist mit Hilfe eines Ionometers und spezifischen Sonden möglich, die die Aktivität des zu messenden Ions in ein elektrisches Potenzial umwandeln. Das Messsystem besteht aus einer Messelektrode (oder ionenselektiven Elektrode) und einer Referenzelektrode. Eine ganze Reihe von Ionen und Substanzen, wie Kalium, Natrium, Fluoride, Chloride, pH und gelöster Sauerstoff, können so analysiert werden. Je nach Art

der zu messenden Ionen besteht die spezifische Membran der Messelektrode aus einem schwer löslichen Salz des zu messenden Ions (Feststoffelektrode), aus einem in PVC polymerisierten Ionentauscher (Matrixelektrode), aus Glas (Glaselektrode) oder aus einem gasdurchlässigen Plastikmaterial (gasempfindliche Elektrode). Es sei daran erinnert, dass die Reaktion der Membranelektroden nur von der Konzentration der gelösten Ionen abhängt und nicht von der Konzentration derjenigen, die in anderer chemischer Form auftreten.

Für jede Messreihe muss die Elektrode mit einer Eichlösung bekannter Konzentration kalibriert werden. Die Gebrauchsanleitungen der verschiedenen ionenselektiven Elektroden sind sehr ausführlich und beschreiben klar die diversen Eich- und Analysenverfahren sowie die bei Gebrauch, Unterhalt und Lagerung zu treffenden Vorsichtsmaßnahmen.

4.2.5 Die Fluorimetrie

Die Fluorimetrie basiert auf der Eigenschaft gewisser Moleküle, Licht einer bestimmten Wellenlänge, Excitationswellenlänge λ_{EX} genannt, zu absorbieren und ein schwächeres Licht auf einer Emissionswellenlänge λ_{EM} abzustrahlen, die höher ist als λ_{EX} . Bestimmte Substanzen können so bei Einstrahlung von unsichtbarem Licht (UV-Licht) sichtbares Licht abstrahlen. Dies ist besonders beim Uranin, bei den Rhodaminen, beim Eosin und beim Naphthionat der Fall, die für die Markierung von Grundwässern verwendet werden. Die Messung ihrer Konzentration erfolgt mit einem Filter- oder Spektrofluorimeter. Das Gerät besteht aus zwei Filtersätzen (Filterfluorimeter) oder zwei Monochromatoren (Spektrofluorimeter), um die Excitations- und die Emissionswellenlänge auszuwählen. Die Probe befindet sich in einer Glas- oder Quarzküvette mit quadratischem Querschnitt. Die Intensität der von der fluoreszierenden Substanz emittierten Strahlung wird mit einem Photomultiplier gemessen, der senkrecht zur Excitationsstrahlenrichtung angeordnet ist. Die Konzentration der fluoreszierenden Substanz wird durch Vergleich mit der Emissionsintensität eines Eichstandards bestimmt.

Für die Feldmessung einiger Fluoreszenztracer existieren gegenwärtig zwei Methoden:

- das Durchflussfluorimeter (GGUN-FL, Groupe de Géomagnétisme de l'Université de Neuchâtel, Schnegg & Doerflinger, 2000) sowie
- das Lichtleiterfluorimeter, das In-situ-Messungen in Brunnen, Piezometerrohren und Bohrungen erlaubt (Braczewski et al., 1992)

Wenn die Probe mehrere schwer zu differenzierende Tracer enthält, oder wenn Huminsäuren vorhanden sind, die bei der Analyse mit den Fluoreszenztracern interferieren, so können diese Probleme mit einer hoch entwickelten Labortechnik, der Hochdruck-Flüssigchromatographie mit Fluoreszenzdetektor (HPLC-FL), überwunden werden (Lutz & Parriaux, 1988).

4.2.6 Analysenkits

Die sehr zahlreichen Kits für Schnellanalysen, die auf dem Markt erhältlich sind, verwenden auf die eine oder andere Art eine der oben beschriebenen Methoden. Sie erlauben es, einfach, rasch und mit bescheidenen Kosten ein sehr breites Spektrum von im Wasser enthaltenen Substanzen zu analysieren. Die mit diesen Methoden gewonnenen Resultate sind je nach angewendetem Verfahren und Gerät mehr oder weniger genau. Sie ersetzen keine Laboruntersuchungen wenn es darum geht, auf Grund der Analysen wichtige Entscheidungen zu treffen.

Die Anwendung dieser Techniken kann sich in den folgenden Fällen als nützlich erweisen:

- wenn die Analysenresultate rasch bekannt sein müssen und keine Möglichkeit zu einem Rückgriff auf Laboruntersuchungen besteht;
- wenn der Messbereich und die Genauigkeit der Technik im Verhältnis zu den erwarteten Resultaten zufriedenstellend sind;
- wenn die gemessene Probe innerhalb der technischen Grenzen der Methode zufriedenstellt (Temperatur, pH, andere gelöste Stoffe, die beeinflussen könnten usw.);
- wenn die Analyse nicht unbedingt mit Hilfe einer offiziell anerkannten Methode und/oder eines akkreditierten Labors durchgeführt werden muss.

Diese Techniken sind in ständiger, rascher Entwicklung begriffen. Ihre Anwendung stösst jedoch an verschiedene Grenzen, in Anbetracht deren elementare Vorsichtsmassnahmen ergriffen und die Angaben in den Gebrauchsanleitungen strikte befolgt werden müssen. Es sind vor allem die Interferenzen mit anderen in der Probe vorhandenen Substanzen, die die Zuverlässigkeit der Resultate vermindern. Ein wichtiger Punkt, der berücksichtigt werden muss, ist die begrenzte

Haltbarkeit der Reagenzien, die vor der Verwendung eines Kits immer kontrolliert werden muss.

Man unterscheidet verschiedene Arten von Kits, die einen einzelnen oder eine Kombination von Tests enthalten (Tabelle 3), je nach dem Zweck, zu dem das Kit entwickelt wurde (z.B. Analyse von Trinkwasser, Abwasser, Schwimmbadwasser usw.).

Tabelle 3: Testarten nach Analysenkit

Test	P/S	T	K	PM	IM
Azidität		X			
Alkalinität		X			
Aluminium (Al ³⁺)	X		X	X	
Ammonium (NH ₄ ⁺)	X		X	X	
Arsen (As ³⁺)	X				
BTEX					X
Cadmium (Cd ²⁺)				X	
Calcium (Ca ²⁺)	X	X	X	X	
Chlor (Cl ⁻)	X	X	X	X	
Chrom (Cr)	X		X	X	
Cyanid (CN ⁻)	X		X	X	
DOC				X	
Eisen (Fe ^{2+/3+})	X		X	X	
Fluor (F ⁻)				X	
Gesamthärte	X	X			

Test *	P/S	T	K	PM	IM
Gesamtstickstoff				X	
Kalium (K ⁺)	X		X	X	
Karbonathärte	X	X			
Kupfer (Cu ²⁺)	X		X	X	
Magnesium (Mg ²⁺)	X				
Mangan (Mn)			X	X	
Nitrat (NO ₃ ⁻)	X		X	X	
Nitrit (NO ₂ ⁻)	X		X	X	
PAK					X
pH	X		X		
Phenole				X	
Phosphat (PO ₄ ³⁻)	X		X	X	
Sauerstoff gel. (O ₂)		X	X		
Sulfat (SO ₄ ²⁻)			X	X	
Sulfid (SO ₂)	X	X			

P/S = Test mit Indikatorpapier oder -stäbchen und Vergleich mit einer Farbskala
(vorwiegend qualitativer oder semiquantitativer Test)

T = Test mit Titration (quantitativer Test)

K = Test mit Kolorimetrie und Vergleich mit blossem Auge oder Kolorimeter (semiquantitativer oder quantitativer Test)

PM = Test mit Photometrie (quantitativer Test)

IM = Test mit immunologischer Reaktion und Vergleich mit blossem Auge oder Kolorimeter
(vorwiegend qualitativer oder semiquantitativer Test)

5 Qualitätssicherung und Qualitätskontrolle

Die Qualitätssicherung (QS) besteht aus einer Reihe von Vorgehensgrundsätzen, die es bei richtiger Anwendung erlauben, eine Arbeit und Daten bekannter und vertretbarer Qualität zu liefern. Diese Grundsätze beinhalten die Organisation der Arbeit, die Beachtung der Verfahrensanleitungen der verschiedenen Techniken sowie das reibungslose Funktionieren der Massnahmen betreffend Arbeitsqualitätskontrolle. Das Ziel der Qualitätssicherung ist es, sicherzustellen, dass die Daten repräsentativ, vollständig, genau und nach dem Stand der Technik gewonnen worden sind.

Die Qualitätskontrolle (QK) besteht aus einer Reihe von technischen Verhaltensanweisungen, die darauf abzielen, die Qualität und die Reproduzierbarkeit der technischen Arbeiten wie Probenahme, Probenlagerung sowie Messungen und Analysen im Feld und im Labor zu kontrollieren.

Betreffend die Grundwasserprobenahme müssen die folgenden wichtigsten Punkte gemäss den Grundsätzen der Qualitätssicherung ausgeführt werden:

- Die Planung der Probenahmekampagne (§ 2.2).
- Die Befolgung der Empfehlungen und praktischen Verhaltensregeln für die Wahl der Methoden, der Geräte und des für die Entnahme, die Vorbehandlung, die Abfüllung, die Lagerung und den Transport nötigen Materials (Kap. 2).
- Die Befolgung der Empfehlungen und praktischen Verhaltensregeln für die Durchführung der Probenahme und der Feldmessungen (Kap. 2, 3 und 4).
- Die schriftliche Dokumentation aller Feldmessungen und Arbeitsschritte in einem Probenahmeproto-

koll. Diese Dokumentation muss eine effiziente Kontrolle jedes aufgeführten Punkts zulassen. Anhang 2 zeigt ein Probenahmeprotokoll, das es erlaubt, die wichtigsten Schritte der Vorbereitung der Probenahmestelle, der Probenahme, der Vorbehandlung und der Lagerung bis zur Weitergabe der Probe ans Labor zu verfolgen.

Im Rahmen der Grundwasserprobenahme kann die Qualitätskontrolle durch die Anwendung von Kontrollen ausgeübt werden, wie:

- die wiederholte Probenahme an bestimmten Probenahmestellen zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der gesamten Probenahmeabläufe,
- die Verwendung von Proben bekannter Konzentration (Feld-Blindproben), die dieselbe Behandlung durchmachen wie die Grundwasserproben, um den Einfluss der verschiedenen Massnahmen (Kontakt mit dem Probenahmematerial wie Pumpe, Leitungen, Behälter, Filtration, Ansäuerung usw.) auf die Konzentration der zu analysierenden Substanzen zu prüfen,
- die Verwendung von «Transport-Blindproben» zur Prüfung des Einflusses der Lagerungs- und Transportbedingungen auf die Konzentration der zu analysierenden Substanzen.

Ein Qualitätskontrollplan kann auch für das Labor vorgesehen werden, um die Genauigkeit der Analysen zu prüfen (z.B. indem Standards mit einer dem Labor unbekanntem Konzentration in eine Probenserie eingefügt werden) oder um die Reproduzierbarkeit zu verifizieren (z.B. indem Doppelproben mit verschiedener Nummer in eine Probenserie eingefügt werden).

Anhänge

Anhang 1: Flaschen, Volumen, Vorbehandlung und Lagerung der Proben

Flaschen, Volumen, Vorbehandlung und Lagerung der Proben							
Parameter	Vorsichtsmassnahmen ⁽¹⁾	Flaschen ⁽²⁾	Volumen [ml]	Art der Vorbehandlung ⁽³⁾	Lagerung ⁽⁴⁾	Analysenmethode ⁽⁵⁾	Bemerkungen
Physiko-chemische Parameter							
pH	A, B ₊	G oder P	1000 ⁽⁷⁾	-	< 12 h	pH-Meter	
elektrische Leitfähigkeit	A	G oder P	100	-	7 T (2–5 °C)	*	* Konduktometrie
Trübung	A, D, E ₍₊₎	G oder P	100	-	2 T (2–5 °C)	Turbidimeter	
Farbe	A, D, F	G oder P	500	-	1 T (2–5 °C)		
Trockenrückstand	A, B, D; E ₊	G oder P	100	-	1–2 T (2–5 °C)	Evaporation	
Mineralische Bestandteile							
Kationen			min. 250 ⁽⁶⁾				
Lithium (Li ⁺)	A, C _c	G oder P	50	(F), A: HNO ₃	7 T (2–5 °C)	(AAS), ICP	
Natrium (Na ⁺)	A	G oder P	50	A: HNO ₃	7 T (2–5 °C)	IC	
Kalium (K ⁺)	A	G oder P	50	A: HNO ₃	7 T (2–5 °C)	IC	
Magnesium (Mg ²⁺)	A, D, E _(c)	G oder P	50	(DF), A: HNO ₃	1–7 T (2–5 °C)	IC	vs Karbonatminerale über-sättigte Wässer konditionieren
Calcium (Ca ²⁺)	A, B ₍₊₎ , D, E _(c)	G oder P	50	(DF), A: HNO ₃	1 T (2–5 °C)	IC	
Strontium (Sr ²⁺)	A, C _c	G oder P	50	(F), A: HNO ₃	7 T (2–5 °C)	(AAS), ICP	
Barium (Ba ²⁺)	A, C _c	G oder P	50	(F), A: HNO ₃	7 T (2–5 °C)	(AAS), ICP	
Ammonium (NH ₄ ⁺) + Ammoniak (NH ₃)	A, B ₊ , D _(+c)	G oder P	50	A: H ₂ SO ₄	12 h (2–5 °C)	Kol.	NH ₃ (flüchtig) vorherrschend bei pH > 9
Anionen			min. 250 ⁽⁶⁾				
Hydrogenokarbonat (HCO ₃ ⁻)	A, B ₍₊₎ , D, E _(c)	G oder P	100	(DF)	1 T (2–5 °C)	Titr.	vgl. Härten
Nitrat (NO ₃ ⁻)	A, D _(+c)	G oder P	50	A: H ₂ SO ₄ , Fo	1 T (2–5 °C)	IC	stabilisieren, wenn Lagerung > 1 T
Nitrit (NO ₂ ⁻)	A, B, D ₊	G oder P	50		< 1 T (2–5 °C)	Kol., IC	
Orthophosphat (PO ₄ ³⁻)	A, C, D _(+c)	G oder P	50	(F)	1 T (2–5 °C)	Kol., IC	Filtration für gelöste Spezies
Phosphat gesamt	A, C, D _(+c)	G oder P	50	A: HNO ₃	1 T (2–5 °C)	Kol.	
Sulfat (SO ₄ ²⁻)	A, B ₍₊₎ , E ₍₊₎	G oder P	50	-	7 T (2–5 °C)	IC	
Sulfit (SO ₃ ²⁻)	A, B, D, E	G oder P	50	Fixation EDTA *	[2 T (2–5 °C)]	Kol.	* 0.025% EDTA
Sulfid (S ²⁻)	A, B _{(+f)c}	G	min. 250	DF, C ₄ H ₆ O ₄ Zn, B (pH = 9)	[7 T (2–5 °C)]	Kol.	wenn pH < 7, auf pH 8 einstellen; filtrieren, fixieren
Fluorid (F ⁻)	A	G oder P	100	-	7 T (2–5 °C)	IS (IC, Kol.)	kein PTFE verwenden
Chlorid (Cl ⁻)	A	G oder P	50	-	30 T (2–5 °C)	IC	
Bromid (Br ⁻)	A, F ₊	G oder P	50	-	1–7 T (2–5 °C)*	IS, IC	* vor Licht geschützt
Iodid (I ⁻)	A, F ₊	G	50	B (pH = 11)	1 T (2–5 °C)*	IS, IC	* vor Licht geschützt
Härten			min. 250 ⁽⁶⁾				
Karbonathärte	A, B ₍₊₎ , D, E _(c)	G oder P	100	(DF), A: HNO ₃	1 T (2–5 °C)	Titr. (Berechn.)	vs Karbonatminerale über-sättigte Wässer konditionieren
Gesamthärte	A, B ₍₊₎ , D, E _(c)	G oder P	100	(DF), A: HNO ₃	1 T (2–5 °C)	Titr. (Berechn.)	

Flaschen, Volumen, Vorbehandlung und Lagerung der Proben							
Parameter	Vorsichtsmassnahmen (1)	Flaschen (2)	Volumen [ml]	Art der Vorbehandlung (3)	Lagerung (4)	Analysenmethode (5)	Bemerkungen
Spuremetalle und Oxoanionen			min. 50 (6)				
Fe, Mn	A, B ₊ , C, E _{+(c)(f)} oder (f)(c)	P	50	(F), A: HNO ₃	[>30 T (2-5 °C)]	AAS, ICP	
Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Cd, Sn, Pb	A, C _{+(c)(f)} oder (f)(c)	P	10/Param.	(F), A: HNO ₃	[>30 T (2-5 °C)]	AAS, ICP	
Hg	A, C _{+(f)c}	P	10	(F), A: HNO ₃	[>30 T (2-5 °C)]	AAS, ICP	Behälterkontrolle (8)
Al, Cr, As, Se	A, C _{+(c)(f)} oder (f)(c)	P	10/Param.	(F), A: HNO ₃	[>30 T (2-5 °C)]	AAS, ICP	
Cr(VI), Sb	A, C _{+(c)(f)} oder (f)(c)	P, G	10	Stabilisation *	2 T	Kol.	* vgl. Labor
B	A, E ₍₊₎	P	50	A: HNO ₃	7 T (2-5 °C)	ICP, IC, *	* auch AAS
Undissoziierte Bestandteile			min. 250 (6)				
Silizium (SiO ₂)	A, E ₍₊₎	G oder P	50	-	7 T (2-5 °C)	Kol.	
Organische Summenparameter			min. 250 (6)				
TOC	A, B, C ₊ , D _{+(c)}	G	100	A oder C	1 T (2-5 °C)	CO ₂	
DOC	A, B, C ₊ , D _{+(f,c)}	G	100	F + A oder C	1 T (2-5 °C)	CO ₂	
CSB	A, C, F ₊	G oder (P)	100	A: H ₂ SO ₄ oder C	1 T (2-5 °C); [5 T]	O ₂	
BSB ₅	A, F	G oder (P)	100	-	1 T (2-5 °C)	Resp.	
Oxidierbarkeit (KMnO ₄)	A, B ₍₊₎ , D	G oder P	100	A*: H ₂ SO ₄ oder C	1 T (2-5 °C)	Kol.	* auf pH ≤ 1
Kohlenwasserstoffe gesamt	A ₊ , B ₊ , F ₊	G _L	1000	A*: HCl	1 T (2-5 °C)	IR	* auf pH = 2 + 4 g/l NaCl
AOX	A ₊ , B _{+(c)} , C ₊ , D ₊ , F ₊	G	100	A: HNO ₃	3 T (2-5 °C)	Coulometrie	
Phenole gesamt (Phenolindex)	A, B, C ₊ , D _{+(c)} , F ₊	G	500	CuSO ₄ und A *	1 T (2-5 °C)	Kol.	* pH ≤ 3 oder B: pH > 11
Organische Verbindungen			min. 500 (6)				
aliphatische Kohlenwasserstoffe	A ₊ , B ₊ , C ₊ , D ₊ , F ₊	G _L	1000	E	1 T (2-5 °C)	GC	
VOC (flüchtige organische Verb.)	A ₊ , B ₊ , D ₊ , F ₊	G _L	100	-	1 T (2-5 °C)	GC	
BTEX	A ₊ , B _{+(c)} , C ₊ , D ₊ , F ₊	G _L	100	E	2 T (2-5 °C)	GC, HPLC	
MTBE	A ₊ , B ₊ , D ₊ , F ₊	G	100	-	1 T (2-5 °C)	GC	
PAK, Öle und Fette	A ₊ , B ₊ , C ₊ , D ₊ , F ₊	G _L	1000	E	1-2 T (2-5 °C)	GC, HPLC	
HKW	A ₊ , B _{+(c)} , C ₊ , D ₊ , F ₊	G _L	1000	E	1 T (2-5 °C)	GC	
FHKW	A ₊ , B _{+(c)} , C ₊ , D ₊ , F ₊	G _L	100	E	1 T (2-5 °C)	GC	
aromatische Halogenverbindungen	A ₊ , B _{+(c)} , C ₊ , D ₊ , F ₊	G _L	100	E	1 T (2-5 °C)	GC, HPLC	
PCB	A, C ₊ , D, F ₊	G	1000	E	7 T (2-5 °C)	GC, HPLC	
Pestizide	A, C ₊ , D, F ₊	G	2000	-	7 T (2-5 °C)	HPLC, GC	
aromatische Nitroverbindungen	A, B, C ₊ , D ₊ , F ₊	G	1000	E	2 T (2-5 °C)	GC, HPLC	
EDTA, NTA	A ₊ , C ₊ , D ₊	P*	500	A: HCl	1 T (2-5 °C)	GC, HPLC	* ohne Detergentien gewaschen!
Phenole und Chlorphenole	A, B ₊ , C ₊ , D _{+(c)} , F ₊	G	500	A: H ₃ PO ₄ à pH 3*	1 T (2-5 °C)	HPLC, GC	* mit CuSO ₄ stabilisiert
Phthalate	A, C ₊ , D	G (8)	1000	E	7 T (2-5 °C)	GC, HPLC	
aromatische Amine	A, B ₊ , C ₊ , D ₊ , F ₊	G	1000	E	2 T (2-5 °C)	GC, HPLC	
benzylierte Triazole	A, C ₊ , D	G	1000	(E)	2 T (2-5 °C)	GC, (HPLC)	
Halogensäuren	A, C ₊ , D ₊	G	1000	(E)	2 T (2-5 °C)	Kol., (HPLC)	
Cyanide	A, B, C ₊ , E _{+(c)} , F ₊	P oder G	500	B (pH ≥ 9)*	[7 T (2-5 °C)]	Kol., (IC)	* mit Labor absprechen

Flaschen, Volumen, Vorbehandlung und Lagerung der Proben							
Parameter	Vorsichtsmassnahmen ⁽¹⁾	Flaschen ⁽²⁾	Volumen [ml]	Art der Vorbehandlung ⁽³⁾	Lagerung ⁽⁴⁾	Analysenmethode ⁽⁵⁾	Bemerkungen
Gelöste Gase							
O ₂ , N ₂ , CO ₂ , CH ₄ , H ₂	A ₊ , B ₊ , C ₊ , D ₊	GA / EZ	1000	-	> 7 T	GC	
O ₂ (nach der Methode von Winkler)	A ₊ , B _{+c}	G	200–300	RW 1+2	[> 30 T]	Tit.	
H ₂ S	A, B _{+(f)c}	G	≥ 250	*	[7 T (2–5 °C)]	Kol.	* vgl. Sulfide
He, Ne, Ar, Kr, Xe (Edelgase)	A ₊ , B ₊ , C ₊	KR	10–50	-	> 7 T (≤ 20 °C)	GC	
Keime							
			min. 250				
aerobe mesophile Keime *	A ₊ , D ₊	P oder G	1	SF	< 1 T (2–5 °C)	KK	* oder «Gesamtkeimzahl»
Escherichia coli (E. coli)	A ₊ , D ₊	P oder G	100	SF	< 1 T (2–5 °C)	KK	
Enterokokken	A ₊ , D ₊	P oder G	100	SF	< 1 T (2–5 °C)	KK	
Salmonellen	A ₊ , D ₊	P oder G	5000	SF	< 1 T (2–5 °C)	KK	
Isotope							
Isotope des Wassermoleküls							
Sauerstoff-18 (¹⁸ O)	A, C ₊	G (P)	100	-	> 30 T	MS/SZ	
Deuterium (² H)	A, C ₊	G (P)	100	-	> 30 T	MS/SZ	
Tritium (³ H)	A, C ₊	G (P)	100–1000	-	> 30 T	MS/SZ	
Isotope mineralischer Herkunft							
¹⁸ O [NO ₃ ⁻]	A, C ₊ , D _{+(c)}	G	10 mg N	(A, Fo)		MS/SZ	
³⁴ S [SO ₄ ²⁻]	A, C ₊	P	5000		> 30 T	MS/SZ	
¹⁸ O [SO ₄ ²⁻]	A, C ₊	P	5000		> 30 T	MS/SZ	
¹³ C [CO ₂]	A ₊ , B _{+c} , C	G	5 mg C	NaOH / BaCl ₂	[> 30 T]	MS/SZ	
¹⁴ C [CO ₂]	A ₊ , B _{+c} , C	P	5000	NaOH / Ba(OH) ₂	[> 30 T]	AMS/LLC	
¹⁵ N [NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺]	A, B ₊ , C ₊ , D ₊	G	10 mg N			MS/SZ	
³⁶ Cl [Cl ⁻]	A	P	5000		> 30 T	AMS	
⁸⁷ Sr / ⁸⁶ Sr [Sr ⁺]	A, C	P	500		> 30 T	MS/SZ	
Isotope der Edelgase							
³ He / ⁴ He	A ₊ , B ₊ , C ₊	KR	10–50		> 7 T	MS/SZ	
³⁹ Ar / ⁸⁵ Kr	A ₊ , B ₊ , C ₊	EZ	≥ 5000 l	Vakuum	> 30 T	LLC	Dichtigkeit des Systems
Isotope radioaktiver Zerfallsketten							
²²⁶ Ra / ²²⁸ Ra	A	Filter	~1500 l	MnO ₂	< 7 T	SZ	Adsorption auf Filter MnO ₂
²²² Rn	A ₊ , B ₊ , C ₊	G	20			SZ	Septum PTFE + Silikon
²³⁴ U / ²³⁶ U / ²³² Th / ²³⁴ Th	A	P	5–20 l	HNO ₃ konz.	< 7 T	SZ	16 ml HNO ₃ /Probe
Künstliche Tracer							
Bakteriophagen	A ₊ , D ₊	P	30–50		< 3 T (2–5 °C)	KK	
Salze von Li, Na, K, F, Cl, Br, I...	*	G oder P	50	-	7 T (2–5 °C)	Cl	* vgl. mineral. Bestandteile
Fluoreszenzfarbstoffe	A ₊ , C ₊ , F ₊	P	30–50	F	< 7 T	Fl	vor Licht schützen

Legende zur Tabelle von Anhang 1

(1) Vorsichtsmassnahmen während der Probenahme:

Buchstabe: A: einer Verunreinigung der Probe während der Behandlung vorbeugen (§ 2.3.1)

B: einer Veränderung der Gehalte an gelösten Gasen und flüchtigen Verbindungen vorbeugen (§ 2.3.2)

C: den Adsorptionsphänomenen und den chemischen Reaktionen an Oberflächen vorbeugen (§ 2.3.3)

D: der Veränderung des Wassers durch biologische Aktivitäten vorbeugen (§ 2.3.4)

E: der Ausfällung übersättigter Verbindungen vorbeugen (§ 2.3.5)

F: den Konzentrationsveränderungen durch Lichteinfluss vorbeugen (Entnahme und Lagerung, § 2.3.6)

Indizes: ohne Index: empfohlene Vorsichtsmassnahmen während der Probenahmearbeiten und bei den Lagerungsbedingungen

+: Vorsichtsmassnahme immer unerlässlich; (+): in gewissen Fällen unerlässlich

c: chemische Vorbehandlung immer unerlässlich; (c): in gewissen Fällen unerlässlich

f: Filtration immer unerlässlich; (f): in gewissen Fällen unerlässlich

(2) Flaschen: GA = Glasampulle, Röhrchen, Flasche oder Gasmaus; EZ = Edelstahlzylinder;

P = Polyethylen hoher Dichte (HD- PE) und ebenfalls PET für anorganische Stoffe; KR = Kupferröhrchen;

G = Glas; G_L = Glas, mit Lösungsmittel gespült

(3) Vorbehandlung: A = Ansäuerung auf pH ≤ 2 mit Hilfe von HCl (Salzsäure), HNO₃ (Salpetersäure), H₃PO₄ (Phosphorsäure) oder H₂SO₄ (Schwefelsäure); B = Alkalinisierung; C = Einfrieren; C₄H₆O₄Zn = Fixierung mit Zinkacetat; CuSO₄ = Stabilisation mit Kupfersulfat; DF = Druckfiltration (ohne Gasaustausch); E = Extraktion mit Lösungsmittel oder auf einer Patrone; F = Filtration; Fo = biologische Inaktivierung mit Formalin; NaOH = Stabilisation mit Natriumhydroxid; RW 1+2 = Reagens nach Winkler 1 + 2; SF = sterile Flasche;

(4) Lagerung: normale Lagerungsdauer des Parameters in der Probe, ohne Zugabe einer Konditionierungslösung und ohne Extraktion, aber unter Einhaltung der Lagerungstemperatur. Werte in [] = Lagerungsdauer des Parameters in der stabilisierten Probe (Vorbehandlung unerlässlich)

(5) Analysenmethode: AAS: Atomabsorptionsspektrometrie; AMS = Massenspektrometrie mit Partikelbeschleuniger;

CO₂ = Messung des CO₂ durch Oxidation oder Verbrennung der organischen Substanzen; FI = Fluorimetrie;

GC = Gaschromatographie; HPLC = Hochdruck-Flüssigchromatographie; IC = Ionenchromatographie;

ICP = induktiv gekoppeltes Plasma mit Massenspektrometrie; IR = Infrarotspektrometrie; IS = ionenselektive Elektrode;

KK = Anlegen einer Keimkultur; Kol. = Kolorimetrie; LLC = Zerfallszählung auf geringer Stufe (low level counting);

MS = Massenspektrometrie; Resp.: Respirometrie; SZ = Szintillationszähler; Titr. = Titration.

(6) Grössenordnung: Das genaue Volumen wird durch das Labor angegeben.

(7) Volumen: Dieses Volumen reicht grundsätzlich für die physikalisch-chemischen Parameter und die Analyse der Anorganika aus, mit Ausnahme der Spurenmetalle, die im Allgemeinen in speziell vorbehandelten Flaschen entnommen werden.

(8) Mit Blindproben überprüfen, dass das Behältermaterial die Proben nicht verunreinigt.

Die für die Probenahme verantwortliche Person muss immer vorgängig mit dem Labor, das die Analysen durchführt, Kontakt aufnehmen, um die Fragen der Entnahmearart, der Probenmenge, der Flaschen, der Vorbehandlung, der Lagerung (Abgabefristen) usw. zu klären.

Eine sehr umfassende Liste der Vorbehandlungstechniken und der Lagerungsbedingungen für die Proben gibt die ISO-Norm 5667-3 (1994).

Anhang 2: Grundwasserprobenahmeprotokoll

allgemeine Angaben zur Probenahmestelle:
 Name / Nr. der Probenahmestelle:
 Quelle Piezometer, Bohrung Fassung
 Wasserleitung andere:
 Name des Grundwasserleiters:
 Ort / Gemeinde:
 Koordinaten:
 Höhenkote Gelände: m ü. M.
 Höhenkote des Entnahmepunkts: m ü. M.

Angaben zur Probenahme:
 Datum und Uhrzeit der Probenahme:
 ausgeführt durch (Person[en], Büro usw.):
 Projekt:
 Auftraggeber:
Witterungsverhältnisse:
 schön bedeckt Regen Schnee
 Gewitter/Sturm Lufttemperatur: °C

Angaben zum Brunnen, zur Bohrung oder zum Piezometer:
 Innendurchm. Verrohrung/Filterrohr: mm
 Verrohrungsart: Stahl Edelstahl PE PVC
 Referenzhöhe:
 Vollrohr: von bis m unt. Ref.
 Filterrohr: von bis m unt. Ref.
 Ruhewasserspiegel: m unt. Ref.
 Wasservolumen in der Verrohrung: Liter
 vorgängige Erneuerung des Wassers durchgeführt: ja nein
 Wenn ja: Datum, Uhrzeit, Volumen:

Angaben zur Pumpe:
 Pumpentyp:
 Ansaugtiefe: m unt. Referenzhöhe
Steigleitung: Stahl Edelstahl PE PVC
 PTFE andere:
 Durchm. innen: mm, aussen: mm
Angaben zum Probennahmematerial
 Art des benutzten Materials:
 Material des Entnahmeschlauchs:
 Reinigung zwischen den Proben:
 Bemerkungen und Planskizze auf der Rückseite

Messungen während der Probenahme:

Pumpbeginn: Datum: Uhrzeit: Wasserspiegel: m unt. Ref.

Zeit	Wsp. unt. Ref. [m]	Rate [l/min.]	gepumptes Volumen [l]	T° [°C]	LF (.....°C) [µS/cm]	pH	O ₂ [mg/l]	Bemerkungen (Trübung, Farbe, Geruch usw.)
								← Entnahme

Entnahme: Herkunft der Flaschen: Flaschen gereinigt durch:

Probe Nr.	Volumen	Flaschentyp	Filtration	Konservierung	blasenfrei	zu messende Parameter

Messungen nach der Probenahme: Pumpdauer total: h Wasserspiegel: m unt. Ref.

Probentransport: (Bedingungen, T°)

Probenlagerung: (Ort, Dauer, T° ...)

Ablieferung der Proben: . Labor: Datum: Uhrzeit: Visum:

Anhang 3: Bestimmung der Alkalinität und der Härte durch Titration

Definitionen

Als **Gesamthärte** eines Wassers wird sein Gesamtgehalt an Erdalkali-Ionen bezeichnet, insbesondere an Calcium (Ca^{2+}) und Magnesium (Mg^{2+}), aber auch an Strontium (Sr^{2+}) und Barium (Ba^{2+}). Sie wird bestimmt durch Komplexometrie mittels Natrium-EDTA oder durch Berechnung ausgehend vom Gehalt an Erdalkali-Ionen.

Die **Karbonathärte** entspricht der Menge an Erdalkali-Ionen, die sich mit den Bikarbonat-Ionen (HCO_3^-), auch «Hydrogenkarbonat»-Ionen genannt, verbinden können. Sie wird manchmal auch **vorübergehende Härte** genannt, weil die Bikarbonat-Ionen während des Kochens in Form von unlöslichen Erdalkali-Karbonaten ausfallen, was die Wasserhärte herabsetzt.

Die **Resthärte** oder **bleibende Härte** repräsentiert den Anteil an Erdalkali-Ionen, der dem Gehalt des Wassers an anderen als den Bikarbonat-Ionen entspricht, insbesondere Chlorid (Cl^-), Nitrat (NO_3^-) und Sulfat (SO_4^{2-}). Sie ergibt sich aus der Differenz zwischen der Gesamthärte und der Karbonathärte.

Die **Alkalinität** entspricht dem Gehalt an Bikarbonat-Ionen HCO_3^- . Andere Bezeichnungen für die Alkalinität sind «Säureverbrauch» oder «m-Wert». Sie wird durch alkalimetrische Titration bestimmt (vgl. weiter unten).

In Calcium- und/oder Magnesiumkarbonatwässern ist die Karbonathärte, ausgedrückt z.B. in meq/l, gleich dem Gehalt an HCO_3^- -Ionen in derselben Einheit. Es gibt jedoch Wasser, die eine hohe Alkalinität und eine geringe Karbonathärte aufweisen. Dies ist besonders bei den Natrium-Bikarbonatwässern der Fall.

Einheiten

Es existiert eine Vielzahl an Härteeinheiten:

- Grad französische Härte ($^{\circ}\text{F}$, in der deutschen Literatur manchmal auch fH),
- Grad deutscher Härte ($^{\circ}\text{D}$, in der deutschen Literatur häufig dH),
- Milliäquivalent pro Liter (meq/l, in der deutschen Literatur auch mval/l),
- Millimol pro Liter (mmol/l),
- Äquivalente ausgedrückt in Milligramm CaCO_3 pro Liter (mg/l CaCO_3 oder auch mg CaCO_3 /l) usw.

Beziehungen zwischen den Härteeinheiten: Ausgehend davon, dass das $^{\circ}\text{F}$ definitionsgemäss 10 mg/l CaCO_3 , das $^{\circ}\text{D}$ 10 mg/l CaO, das Molekulargewicht von CaCO_3 100, das von CaO 56 und das von HCO_3^- 61 entspricht, kann man die folgenden Beziehungen zwischen den Härteeinheiten aufstellen:

Für die Angabe in CaCO_3 gilt: 2 meq/l = 1 mmol/l = 10 $^{\circ}\text{F}$ = 5.6 $^{\circ}\text{D}$ = 100 mg/l CaCO_3

Für die Bikarbonat-Ionen (HCO_3^-) gilt: 1 meq/l = 1 mmol/l = 61 mg/l HCO_3^-

In Deutschland und in der Schweiz ist die offizielle Einheit mmol/l. Das $^{\circ}\text{F}$ wird in Frankreich und in der gängigen Praxis ebenfalls in der Schweiz verwendet. Die Angabe in mg/l CaCO_3 ist in den USA gebräuchlich.

Die $^{\circ}\text{F}$, $^{\circ}\text{D}$ und mg/l CaCO_3 sind nur für die Härteangabe und den Vergleich der Werte untereinander brauchbar. Zur Berechnung von Ionenbilanzen oder chemischen Gleichgewichten müssen die Härte und der Hydrogenkarbonatgehalt gleich wie die Konzentrationen der anderen Ionen in meq/l oder mmol/l ausgedrückt werden.

Das SLMB stuft die Wässer nach ihrer Gesamthärte wie folgt ein:

Gesamthärte [mmol/l]	Gesamthärte [°F]	Bezeichnung
0–0.7	0–7	sehr weich
0.7–1.5	7–15	weich
1.5–2.5	15–25	mittelhart
2.5–3.2	25–32	ziemlich hart
3.2–4.2	32–42	hart
> 4.2	>42	sehr hart

Diese Art der Einstufung ist von Land zu Land verschieden.

Bestimmung der Alkalinität eines Wassers durch Titration

Die Bestimmung des Gehalts an Hydrogenkarbonat-Ionen (HCO_3^-) erfolgt durch eine alkalimetrische Titration, die auf der Neutralisierung des HCO_3^- (schwache Base) durch eine starke Säure basiert. Diese Reaktion wird von einer kontinuierlichen Veränderung des pH begleitet, die ihr Maximum in dem Moment erreicht, in dem sich die Säure und das Hydrogenkarbonat im stöchiometrischen Gleichgewicht befinden, d. h. am Äquivalenzpunkt, der einem pH von 4.3 entspricht.

Analysenverfahren nach SLMB (Methode 27A/35)

1. Das pH-Meter mit Pufferlösungen pH 7 und 4 eichen.
2. 100 ml der Probe in ein Becherglas pipettieren und die Elektrode des pH-Meters darin eintauchen.
3. Titration der Probe mit HCl 0.1 N unter Umrühren.
4. Die Titration bei pH 4.3 abbrechen. Wenn der Säureverbrauch kleiner als 2 ml ist, die Titration mit HCl 0.02 N wiederholen.
5. Der pH von 4.3 ist erreicht, wenn dieser Wert bei abgestelltem Rührer während 2 Minuten stabil bleibt.

An Stelle eines pH-Meters kann ein Indikator verwendet werden, der bei pH 4.3 umschlägt (z.B. Methylorange).

Berechnung des Alkalinität und der Konzentration der Hydrogenkarbonat-Ionen

$$m = \frac{1000 \cdot a \cdot c}{V} \quad \text{und} \quad [\text{HCO}_3^-] = m - 0.05$$

wo: m = Alkalinität [mmol/l]

$[\text{HCO}_3^-]$ = Konzentration der Hydrogenkarbonat-Ionen [mmol/l]. **Achtung:** Die obgenannte Formel ist nur für Wässer mit einem pH ≤ 8.2 gültig!

a = für die Titration verbrauchte Salzsäure [ml]

c = Konzentration der Salzsäure [mmol/l]

V = Probenvolumen [ml]

0.05 = Alkalinität von destilliertem Wasser bis pH 4.3 («Blindwert») [mmol/l]

Bestimmung der Gesamthärte eines Wassers durch Titration

Analysenverfahren nach SLMB (Methode 27A/34)

1. Nach der Bestimmung der Alkalinität (siehe oben) werden der Probe 10 ml Borat-Pufferlösung und 2 Tropfen Indikatorlösung (Eriochromschwarz T) zugegeben.
2. Die Probe sofort mit Natrium-EDTA-Lösung 0.02-molar bis zum Farbumschlag von violett auf reinblau titrieren. In der Nähe des Umschlagpunkts ist langsam zu titrieren.
3. Der Umschlag ist scharf, sofern in der zu untersuchenden Wasserprobe auch etwas Magnesium-Ionen enthalten sind, was in der Regel bei natürlichen Wässern der Fall ist. Sollte eine Wasserprobe keine Magnesium-Ionen enthalten, so wird ihr eine Messerspitze Mg-EDTA zugegeben.

Berechnung der Gesamthärte

$$\text{Gesamthärte} = \frac{20 \cdot a \cdot f}{V} \text{ [mmol/l]}$$

wo: a = verbrauchte Na-EDTA-Lösung 0.02-molar [ml]

f = Faktor der Na-EDTA-Lösung 0.02-molar

V = Probenmenge [ml]

Bestimmung der zusätzlichen Parameter durch Titration

Die für die Titration der Alkalinität und der Gesamthärte verwendeten Gerätschaften erlauben auch die Bestimmung des Calciums (SLMB, Methode 27A/14). In der Folge kann der Magnesiumgehalt (unter Vorbehalt der Anwesenheit von Strontium und Barium) aus der Differenz zwischen der Gesamthärte und dem Calciumgehalt berechnet werden (SLMB, Methode 27A/15).

Anhang 4: Temperaturkorrektur bei der elektrischen Leitfähigkeit

Formel nach Rommel (1980)

Die Temperaturkorrektur bei der elektrischen Leitfähigkeit wird wie folgt berechnet:

$$\chi_R = \chi \cdot \frac{1}{1 + \frac{\alpha_R}{100} \cdot (\theta - \theta_R)} \quad \text{mit} \quad \alpha = \frac{\Delta\chi}{\Delta\theta \cdot \chi_R} \cdot 100$$

wo: χ_R = elektrische Leitfähigkeit bei Referenztemperatur

χ = elektrische Leitfähigkeit bei Messtemperatur

α = Temperaturkoeffizient definiert als Variation der elektrischen Leitfähigkeit der Lösung für eine Abweichung von 1°K von der Referenztemperatur, ausgedrückt in % pro °K (siehe untenstehende Tabelle)

θ = Messtemperatur

θ_R = Referenztemperatur

Die nachfolgende Tabelle gibt die Entwicklung der normierten elektrischen Leitfähigkeit und des Temperaturkoeffizienten in natürlichen Wässern an, gültig für elektrische Leitfähigkeiten zwischen 50 und 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Temperatur	$\frac{\chi}{\chi_{20}}$	α_{20} [% pro °K]	$\frac{\chi}{\chi_{25}}$	α_{25} [% pro °K]
0 °C	0.582	2.09	0.522	1.91
5 °C	0.679	2.14	0.608	1.96
10 °C	0.781	2.19	0.700	2.00
15 °C	0.888	2.24	0.796	2.04
20 °C	1.000	2.28	0.896	2.08
25 °C	1.116	2.32	1.000	2.10
30 °C	1.235	2.35	1.107	2.14
35 °C	1.357	2.38	1.217	2.17

Formel nach Bühler (1975)

Die Korrektur der elektrischen Leitfähigkeit auf eine Temperatur von 20 °C wird mit der folgenden Gleichung ausgeführt, nach **SLMB** (Kap. 27A, § 4):

$$\chi_{(20^\circ\text{C})} = \chi_{(t)} \cdot f \quad [\mu\text{S}/\text{cm}]$$

wo: $\chi_{(20^\circ\text{C})}$ = spezifische Leitfähigkeit bei 20 °C

$\chi_{(t)}$ = spezifische Leitfähigkeit bei der Messtemperatur t

f = Temperaturkorrekturfaktor, berechnet wie folgt:

$$f = 1.721183 - t \cdot 0.05413696 + t^2 \cdot 0.0011484224 - t^3 \cdot 0.00001226563$$

Anhang 5: Hinweisparameter für mögliche Verschmutzungen

Modifiziert nach DVWK, 1992 und 1994

Art der Verschmutzung	mögliche Hinweisparameter *
alle Arten von Verschmutzung	pH, Temperatur, elektrische Leitfähigkeit, gelöster Sauerstoff, Alkalinität
Landwirtschaft:	
landwirtschaftlich genutzte Flächen	Cl, NO ₃ , SO ₄ , Ca, K, NH ₄ , Pestizide, Bakterien
Baumschulen	NO ₃ , DOC, Pestizide
Tierhaltung	NH ₄ , NO ₂ , NO ₃ , Sulfide, Fe, DOC, BSB ₅ , Bakterien
Weideflächen	NO ₃ , DOC, BSB ₅ , Bakterien
Verkehr:	
Strassen	Cl, Ca, Mg, Na, NH ₄ , B, Ba, Br, Cd, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, U, V, Zn, DOC, MTBE, Pestizide
Flughäfen (Start- und Landebahnen)	NO ₃ , NH ₄ , DOC, Harnstoff, Diethylenglykol, Propylenglykol
Bahnhöfe und Gleiskörper	aliphatische KW (C ₅ -C ₁₀), BTEX, chlorierte KW, SAK 254, Pestizide
Siedlungsgebiete:	
Städte	Cl, SO ₄ , NH ₄ , NO ₃ , B, DOC, BSB ₅ , wichtigste KW, CKW
Friedhöfe	NO ₃ , K, Hg, DOC, BSB ₅ , Pestizide, Desinfektionsmittel
Abwasserreinigungsanlagen	Cl, NO ₂ , NO ₃ , SO ₄ , K, NH ₄ , B, DOC, BSB ₅ , chlorierte Kohlenwasserstoffe
belastete oberirdische Gewässer	Cl, B, DOC, chlorierte Kohlenwasserstoffe
Mülldeponien	Cl, HCO ₃ , NO ₂ , NO ₃ , SO ₄ , Ca, K, Mg, Na, NH ₄ , B, Br, Fe, Mn, Cr, Cu, Ni, Rb, Zn, DOC, BSB ₅ , BTEX, PAK, AOX, FHKW, Phenole, Cyanide
Militär:	
militärische Anlagen	As, Cu, Pb, DOC, wichtigste KW, CKW, PAK
Schiessplätze	Pb, Sb, As, Ba, Cu, Mn, Ni
Betriebe:	
Kernkraftwerke	Gesamtaktivität, Tritium
ehemalige Gaswerkgelände	Wichtigste KW, BTEX, PAK, Schwermetalle, DOC, AOX, Phenole, Cyanide
Raffinerien und Tankstellen	BTEX, KW, Cl, DOC, Phenole, PAK, AOX, MTBE
chemische Reinigungen	CKW, B
metallverarbeitende Betriebe	NO ₂ , Al, As, Cd, Cr(III), Cr(VI), Cu, F, Fe, Ni, Pb, Zn, CKW, Cyanid
Kadaververwertungsanlagen	DOC, BSB ₅ , CKW
Lebensmittelbetriebe:	
<ul style="list-style-type: none"> • Molkereien • Metzgereien • Zuckerfabriken • Herstellung von Fetten und Ölen • Futtermittelherstellung 	NO ₃ , NO ₂ , NH ₄ , DOC, BSB ₅ Cl, NO ₃ , NO ₂ , NH ₄ , DOC, BSB ₅ DOC, BSB ₅ , CKW DOC, CKW DOC, CKW
Industrie:	
<ul style="list-style-type: none"> • Herstellung von Lösungsmitteln, Farben, organischen Farbstoffen usw. • Herstellung von Zellstoffen und Papieren • Herstellung von Holzfasern • Keramische Industrie • Herstellung von Kunststoffprodukten • Waschmittelherstellung • Pharmaproduktion 	CKW, BTEX, DOC, AOX, Phenole, SAK 254 Cl, SO ₄ , Hg, DOC, BSB ₅ , AOX, Phenole NH ₄ , DOC, BSB ₅ , Phenole Cd, Pb, andere Schwermetalle, DOC, BSB ₅ SAK 254 B, PO ₄ , NTA, EDTA DOC, AOX, SAK 254

* Die rechte Spalte ist eine Liste von möglichen Verschmutzungen ohne rechtlichen Charakter. In der Schweiz müssen Untersuchungen mit Rechtskraft gemäss den gültigen Gesetzen gemacht werden (z.B. Stoffliste nach AltIV für belastete Standorte). Abkürzungen: vgl. Anhang 8.

Anhang 6: Anforderungen und Konzentrationswerte im Grundwasser

nach der GSchV, der Richtlinie zum Schutz des Grundwassers sowie der AltIV

Anforderungen und Konzentrationswerte für Grundwasser			
Parameter	GSchV Anforderungen für Grundwasser ⁽¹⁾	Wegleitung Grundwasserschutz Richtwerte ⁽²⁾	AltIV: Konzentrationswerte für Gewässer ⁽³⁾
Physikalisch-chemische Parameter			
Temperatur [°C]		$\Delta^{(4)} < 3$	
PH		$\Delta^{(4)} < 0.5$	
Trübung [FTU]		1	
Mineralische Bestandteile			
Natrium (Na ⁺) [mg/l]		$\Delta^{(4)} < 25$	
Kalium (K ⁺) [mg/l]		$\Delta^{(4)} < 5$	
Ammonium (NH ₄ ⁺ + NH ₃) [mg NH ₄ ⁺ /l]	0.1 ⁽⁵⁾ 0.5 ⁽⁶⁾	0.1 ⁽⁵⁾ 0.5 ⁽⁶⁾	0.5
Magnesium (Mg ²⁺) [mg/l]		$\Delta^{(4)} < 10$	
Calcium (Ca ²⁺) [mg/l]		$\Delta^{(4)} < 40$	
Barium (Ba ²⁺) [mg/l]		$\Delta^{(4)} < 0.5$	
Cyanide (CN ⁻) [mg CN ⁻ /l]		0.025	0.05
Nitrat (NO ₃ ⁻) [mg NO ₃ ⁻ /l]	25	25	
Nitrit (NO ₂ ⁻) [mg NO ₂ ⁻ /l]		$\Delta^{(4)} < 0.05$	0.1
Orthophosphat (o-PO ₄) [mg P/l]		$\Delta^{(4)} < 0.05$	
Sulfat (SO ₄ ²⁻) [mg SO ₄ ²⁻ /l]	40	40	
Fluorid (F ⁻) [mg/l]		$\Delta^{(4)} < 0.5$	1.5
Chlorid (Cl ⁻) [mg/l]	40	40	
Bromid (Br ⁻) [mg/l]		$\Delta^{(4)} < 0.05$	
Bor (B) [mg/l]		$\Delta^{(4)} < 0.05$	
gelöster Sauerstoff (O ₂) ⁽⁷⁾ [% Sättigung]		> 20%	
Silizium (H ₄ SiO ₄) [mg H ₄ SiO ₄ /l]		$\Delta^{(4)} < 10$	
Spuremetalle			
Mangan gelöst (Mn) [mg/l]		$\Delta^{(4)} < 0.05$ ⁽⁸⁾	
Eisen gelöst (Fe ²⁺) [mg/l]		$\Delta^{(4)} < 0.3$ ⁽⁸⁾	
Kobalt (Co) [µg/l]			2000 (gesamt)
Nickel (Ni) [µg/l]		5 (gelöst) ⁽⁸⁾	700 (gesamt)
Kupfer (Cu) [µg/l]		2 (gelöst) ⁽⁸⁾	1500 (gesamt)
Zink (Zn) [µg/l]		5 (gelöst) ⁽⁸⁾	5000 (gesamt)
Silber (Ag) [µg/l]			100 (gesamt)
Cadmium (Cd) [µg/l]		0.05 (gelöst) ⁽⁸⁾	5 (gesamt)
Zinn (Sn) [µg/l]			20'000 (gesamt)
Quecksilber (Hg) [µg/l]		0.01 (gelöst) ⁽⁸⁾	1 (gesamt)
Blei (Pb) [µg/l]		1 (gelöst) ⁽⁸⁾	50 (gesamt)
Chrom (Cr) [µg/l]		2	
Oxoanionen			
Chrom VI (Cr VI) [µg/l]			20 (gesamt)
Arsen (As) [µg/l]		5	50 (gesamt)
Selen (Se) [µg/l]		5	
Antimon (Sb) [µg/l]			10 (gesamt)

Anforderungen und Konzentrationswerte für Grundwasser			
Parameter	GSchV Anforderungen für Grundwasser ⁽¹⁾	Wegleitung Grundwasserschutz Richtwerte ⁽²⁾	AltIV: Konzentrationswerte für Gewässer ⁽³⁾
Organische Summenparameter			
gelöster organischer Kohlenstoff (DOC) [mg C/l]	2	2	
AOX [$\mu\text{g X/l}$] ⁽⁹⁾	10	10	
AOX inkl. FHKW [$\mu\text{g X/l}$] ⁽⁹⁾		10	
Phenole wasserdampflich [$\mu\text{g /l}$]		5	
Organische Verbindungen			
Aliphatische Kohlenwasserstoffe [$\mu\text{g/l}$]	1 (pro Substanz)	1 (pro Substanz)	2000 (Summe C ₅ -C ₁₀)
Monozyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (BTEX) [$\mu\text{g/l}$]	1 (pro Substanz)	1 (pro Substanz)	
Benzol [$\mu\text{g/l}$]	1	1	10
Toluol [$\mu\text{g/l}$]	1	1	7000
Ethylbenzol [$\mu\text{g/l}$]	1	1	3000
Xylole [$\mu\text{g/l}$]	1	1	10'000
andere Aromaten [$\mu\text{g/l}$]	1 (pro Substanz)	1 (pro Substanz)	
Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) [$\mu\text{g/l}$]	0.1 (pro Substanz)	0.1 (pro Substanz)	
Acenaphten [$\mu\text{g/l}$]	0.1	0.1	2000
Anthracen [$\mu\text{g/l}$]	0.1	0.1	10'000
Benzo(a)anthracen [$\mu\text{g/l}$]	0.1	0.1	0.5
Benzo(b)fluoranthen [$\mu\text{g/l}$]	0.1	0.1	0.5
Benzo(k)fluoranthen [$\mu\text{g/l}$]	0.1	0.1	5
Benzo(a)pyren [$\mu\text{g/l}$]	0.1	0.01	0.05
Chrysen [$\mu\text{g/l}$]	0.1	0.1	50
Dibenzo(a)anthracen [$\mu\text{g/l}$]	0.1	0.1	0.05
Fluoranthen [$\mu\text{g/l}$]	0.1	0.1	1000
Fluoren [$\mu\text{g/l}$]	0.1	0.1	1000
Indeno(1.2.3-cd)pyren	0.1	0.1	0.5
Naphtalin [$\mu\text{g/l}$]	0.1	0.1	1000
Pyren [$\mu\text{g/l}$]	0.1	0.1	1000
andere PAK [$\mu\text{g/l}$]	0.1 (pro Substanz)	0.1 (pro Substanz)	
Flüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe (FHKW) [$\mu\text{g/l}$]	1 (pro Substanz)	1 (pro Substanz)	
Dichlormethan (DCM) [$\mu\text{g/l}$]	1	1	20
Trichlormethan (Chloroform) [$\mu\text{g/l}$]	1	1	40
Tetrachlormethan (TC) [$\mu\text{g/l}$]	1	1	2
1,1-Dichlorethan [$\mu\text{g/l}$]	1	1	3000
1,2-Dichlorethan (DCE) [$\mu\text{g/l}$]	1	1	3
1,1,1-Trichlorethan [$\mu\text{g/l}$]	1	1	2000
1,1,2,2-Tetrachlorethan [$\mu\text{g/l}$]	1	1	1
1,2-Dibromethan (EDB) [$\mu\text{g/l}$]	1	1	0.05
1,2-Dichlorpropan [$\mu\text{g/l}$]	1	1	5
Vinylchlorid [$\mu\text{g/l}$]	1	0.1	0.1
1,1-Dichlorethen [$\mu\text{g/l}$]	1	1	30
1,2-Dichlorethen [$\mu\text{g/l}$]	1	1	50
Trichlorethen (Tri oder TCE)	1	1	70
Tetrachlorethen (Per oder PCE) [$\mu\text{g/l}$]	1	1	40
andere FHKW [$\mu\text{g/l}$]	1 (pro Substanz)	1 (pro Substanz)	

Anforderungen und Konzentrationswerte für Grundwasser			
Parameter	GSchV Anforderungen für Grundwasser ⁽¹⁾	Wegleitung Grundwasserschutz Richtwerte ⁽²⁾	AltIV: Konzentrationswerte für Gewässer ⁽³⁾
Aromatische halogenierte Verbindungen			
Chlorobenzol [$\mu\text{g/l}$]		1	700
1,2-Dichlorbenzol [$\mu\text{g/l}$]		1	3000
1,3-Dichlorbenzol [$\mu\text{g/l}$]		1	3000
1,4-Dichlorbenzol [$\mu\text{g/l}$]		1	10
1,2,4-Trichlorbenzol [$\mu\text{g/l}$]		1	400
andere Chlorbenzole		1 (pro Substanz)	
Polychlorierte Biphenyle (PCB) [$\mu\text{g/l}$]			Σ Isomere ⁽¹⁰⁾ : 0.1
Organische Pestizide [$\mu\text{g/l}$]	0.1	0.1 (pro Substanz); 0.5 (Summe)	
Aromatische Nitroverbindungen [$\mu\text{g/l}$]		0.5 (Summe)	
Nitrobenzol [$\mu\text{g/l}$]			10
Dinitrotoluole [$\mu\text{g/l}$]			0.5
4-Nitrophenol [$\mu\text{g/l}$]			2000
2,4-Dinitrophenol [$\mu\text{g/l}$]			50
Verschiedene			
EDTA und Komplexbildner mit analogen Strukturen [$\mu\text{g/l}$]		5 (pro Substanz)	
Nitritotriessigsäure (NTA) [$\mu\text{g/l}$]		3	
Tert-butylmethylether (MTBE) [$\mu\text{g/l}$]		2	200
Phenole und Chlorphenole			
Phenol [$\mu\text{g/l}$]		geruchlos	10'000
2-Chlorphenol [$\mu\text{g/l}$]		geruchlos	200
2,4-Dichlorphenol [$\mu\text{g/l}$]		geruchlos	100
Pentachlorphenol (PCP) [$\mu\text{g/l}$]		0.1	1
2-Methylphenol (o-Kresol) [$\mu\text{g/l}$]			2000
3-Methylphenol (m-Kresol) [$\mu\text{g/l}$]			2000
4-Methylphenol (p-Kresol) [$\mu\text{g/l}$]			200
Phtalate			
Di-(2-ethylhexyl)-phtalat (DEHP) [$\mu\text{g/l}$]		1	
Aromatische Amine [$\mu\text{g/l}$]			
Anilin [$\mu\text{g/l}$]		0.1 (pro Substanz); 0.5 (Summe)	
4-Chloranilin [$\mu\text{g/l}$]		0.1	50
4-Chloranilin [$\mu\text{g/l}$]		0.1	100
Benzylierte Triazole [$\mu\text{g/l}$]		1 (pro Substanz)	
Organische Halogensäuren [$\mu\text{g/l}$]		0.5 (pro Substanz)	

⁽¹⁾ Anforderungen an Grundwässer, die als Trinkwasser genutzt werden oder dafür vorgesehen sind: Anhang 2 der GSchV, § 22

⁽²⁾ Wegleitung Grundwasserschutz (in Vorbereitung)

⁽³⁾ Konzentrationswerte für die Beurteilung der Einwirkungen von belasteten Standorten auf die Gewässer: Anhang 1 der AltIV

⁽⁴⁾ Δ = positive Abweichung im Verhältnis zum natürlichen Zustand

⁽⁵⁾ unter oxidierenden Bedingungen

⁽⁶⁾ unter sauerstofffreien Bedingungen

⁽⁷⁾ bedingt eine Probenahmetechnik, die den Zutritt von O_2 zur Probe verhindert

⁽⁸⁾ für gelöste Schwermetalle, Probenahme ohne Kontamination, Filtration mit $0.45 \mu\text{m}$ und Ansäuerung

⁽⁹⁾ X = Summe der Halogene (Cl + Br + F) normalerweise als Cl angegeben

⁽¹⁰⁾ PCB = Summe der 6 Isomere 28, 52, 101, 138, 153 und 180 multipliziert mit 4.3

Anhang 7: Qualitätsanforderungen an das Trinkwasser in der Schweiz und der EU

A: Mikrobiologie

Qualitätsanforderungen an das Trinkwasser. A: Mikrobiologie						
Mikroorganismus	Einheit ⁽¹⁾	allgemein anerkannter Wert (SLMB)	Schweiz		Europäische Union	
			Toleranzwert (HyV) ⁽²⁾	Grenzwert (HyV) ⁽²⁾	Indikatorparameter ⁽³⁾	Parameterwert ⁽³⁾
Aerobe mesophile Keime (unbehandeltes Trinkwasser)	KBE		100 / ml an der Quelle; 300 / ml im Netz			
Aerobe mesophile Keime (behandeltes Trinkwasser)	KBE		20 / ml nach der Behandlung; 300 / ml im Netz			
Aerobe mesophile Keime (Mineralwasser)	KBE		100 / ml an der Quelle			
Koloniezahl bei 22 °C (Wasser zum Zweck der Abgabe)	Anzahl				ohne anormale Veränderung	
Koloniezahl bei 22 °C (Mineralwasser in Behältern)	Anzahl					100 / ml
Koloniezahl bei 36 °C (Mineralwasser in Behältern)	Anzahl					20 / ml
Escherichia coli	KBE		nn / 100 ml ⁽⁴⁾			
Escherichia coli (Wasser zur Abgabe an den Verbraucher)	Anzahl					0 / 100 ml ⁽⁵⁾
Escherichia coli (Mineralwasser in Behältern)	Anzahl					0 / 250 ml ⁽⁵⁾
coliforme Bakterien (Wasser zur Abgabe an den Verbraucher)	Anzahl				0 / 100 ml ⁽⁵⁾	
Enterokokken	KBE		nn / 100 ml ⁽⁴⁾			
Enterokokken (Wasser zur Abgabe an den Verbraucher)	Anzahl					0 / 100 ml ⁽⁵⁾
Clostridium perfringens (Wasser zur Abgabe an den Verbraucher)	Anzahl				0 / 100 ml ⁽⁵⁾	
Pseudomonas aeruginosa (Mineralwasser)	KBE / Anzahl		nn / 100 ml an der Quelle; nn / 100 ml in den Behältern			0 / 250 ml
Pseudomonas aeruginosa (Trinkwasser in Behältern)	KBE		nn / 100 ml in den Behältern			
Salmonella ssp (Trinkwasser)	KBE			nn / 5 l		

⁽¹⁾ In der Schweiz gilt die Einheit [KBE] = koloniebildende Einheit; in der Europäischen Union benützt man den Ausdruck «Anzahl»; die Einheit hängt von der Analysenmethode ab.

⁽²⁾ HyV: Verordnung des EDI über die hygienischen und mikrobiologischen Anforderungen an Lebensmittel, Gebrauchsgegenstände, Räume, Einrichtungen und Personal (Hygieneverordnung) vom 26.06.95 (Stand 07.05.02)

⁽³⁾ Richtlinie 98/83/EG des Rates der Europäischen Union vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch

⁽⁴⁾ nn = nicht nachweisbar in 100 ml Wasser, an der Quelle sowie im Netz für unbehandeltes Trinkwasser, in den Behältern für Trinkwasser, das in Behältern verkauft wird, sowie an der Quelle und in Behältern für Mineralwasser

⁽⁵⁾ Die europäische Richtlinie unterscheidet nicht zwischen behandeltem und unbehandeltem Wasser.

B: chemische Parameter

Qualitätsanforderungen an das Trinkwasser. B: Chemische Parameter						
Parameter, Substanz	Einheit	Schweiz			Europäische Union	
		allgemein anerkannter Wert (SLMB) ⁽¹⁾	Toleranzwert (FIV) ⁽²⁾	Grenzwert (FIV) ⁽²⁾	Indikatorparameter ⁽³⁾	Parameterwert ⁽³⁾
Organoleptische Parameter						
Farbe		ohne			für die Verbrauchenden	
Geruch		ohne			annehmbar	
Geschmack		ohne			und ohne anormale	
Trübung	FTU	< 0.5 (unbeh. Wasser) < 0.2 (filtriertes Wasser)	1		Veränderung	< 1 (nach Behandlung des Wassers)
Physiko-chemische Parameter						
elektrische Leitfähigkeit	µS/cm	200–800 µS/cm (25 °C)			2500 µS/cm (20 °C)	
PH		> 6.8 und < 8.2			≥ 6.5 und ≤ 9.5	
Temperatur	°C	8–15				
Mineralische Bestandteile						
Aluminium	mg/l	< 0.05	0.2		0.2	
Ammonium (NH ₄ ⁺ + NH ₃)	mg NH ₄ /l	< 0.05 ⁽⁴⁾	0.1 (oxidierende Bed.) 0.5 (anoxische Bed.)		0.5	
Antimon	mg/l					0.005
Silber	mg/l		0.1			
Arsen	mg/l	< 0.002 ⁽⁴⁾		0.05		0.01
Bor	mg/l					1
Cadmium	mg/l	< 0.0005		0.005		0.005
Bromat	mg/l		0.01			0.01
Chlorat	mg/l		0.2			
Chlorit	mg/l		0.2			
freies Chlor	mg/l		0.1			
gebundenes Chlor	mg/l	< 0.2				
Chlorid	mg/l	< 20 ⁽⁴⁾			250	
Chrom(VI)	mg/l	< 0.001 ⁽⁴⁾		0.02		
Chrom	mg/l					0.05 (am Hahn)
Kupfer	mg/l	< 0.005 (an der Quelle) < 0.02 (am Hahn)	1.5			2 (am Hahn)
Cyanide	mg/l			0.05		0.05
Chlordioxid	mg/l		0.05			
Eisen	mg/l	< 0.05 (gelöst) ⁽⁴⁾	0.3 (gesamt)		0.2	
Fluor	mg/l	< 0.5	1.5			1.5
Hydrazin	mg/l			0.005		
Mangan	mg/l	< 0.02 (gelöst) ⁽⁴⁾	0.05 (gesamt)		0.05	
Quecksilber	mg/l	< 0.0001		0.001		0.001
Nickel	mg/l					0.02 (am Hahn)

Qualitätsanforderungen an das Trinkwasser. B: chemische Parameter						
Parameter, Substanz	Einheit	Schweiz			Europäische Union	
		allgemein anerkannter Wert (SLMB) ⁽¹⁾	Toleranzwert (FIV) ⁽²⁾	Grenzwert (FIV) ⁽²⁾	Indikatorparameter ⁽³⁾	Parameterwert ⁽³⁾
Nitrat	mg NO ₃ /l	< 25	40			50
Nitrit	mg NO ₂ /l	< 0.01	0.1			0.5
Ozon	mg/l		0.05			
Phosphat	mg P/l	< 0.05	1 (nur in warmem Trinkwasser)			
Blei	mg/l	< 0.001		0.01		0.01 (ab Hahn)
Kalium	mg/l	< 5				
Selen	mg/l	< 0.001		0.01		0.01
Silikat	mg Si/l		5 (wenn beigefügt)			
Natrium	mg/l	< 20 ⁽⁴⁾			200	
Sulfat	mg/l	< 50 ⁽⁴⁾			250	
Sulfid		organoleptisch nicht wahrnehmbar	organoleptisch nicht wahrnehmbar			
Zink	mg/l	< 0.01 (an der Quelle) < 0.1 (ab Hahn)	5			
Summenparameter						
gelöster organischer Kohlenstoff (DOC)	mg C/l	< 1				
totaler organischer Kohlenstoff (TOC)	mg C/l				ohne anormale Veränderung	
Oxidierbarkeit	mg/l	< 3 (mg KMnO ₄ /l)			5 (mg O ₂ /l)	
Organische Verbindungen						
Ethylendiaminotetraessigsäure (EDTA)	µg/l		5	200		
Nitrilotriessigsäure (NTA)	µg/l		3	200		
Acrylamid	µg/l					0.1
grenzflächenaktive Stoffe	µg/l		100 (gesamt)			
Benzol	µg/l		1			1
Benzo(a)pyren	µg/l	< 0.01				0.01
Bromodichlormethan	µg/l			15		
Vinylchlorid	µg/l					0.5
Dibromchlormethan	µg/l			100		
1,2-Dichlorethan	µg/l			3		3.0
1,1-Dichlorethen	µg/l			30		
1,2-Dichlorethene	µg/l			50		
Dichlormethan	µg/l			20		
Epichlorhydrin	µg/l					0.1
Hexan	µg/l		1000			
Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)	µg/l	< 0.1	0.2 (Σ der 6 ausgewählten Substanzen)			0.1 (Σ d. 4 ausgew. Subst.)

Qualitätsanforderungen an das Trinkwasser. B: chemische Parameter						
Parameter, Substanz	Einheit	allgemein anerkannter Wert (SLMB) ⁽¹⁾	Schweiz		Europäische Union	
			Toleranzwert (FIV) ⁽²⁾	Grenzwert (FIV) ⁽²⁾	Indikatorparameter ⁽³⁾	Parameterwert ⁽³⁾
adsorbierbare halogenierte Kohlenwasserstoffe (AOX)	µg Cl/l	< 5				
flüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe (FHKW)	µg Cl/l	< 1 (Summe) < 0.1 (pro Substanz)	20 (gechlortes Wasser), 8 (aus der Umwelt stammend)			
wasserlösliche Kohlenwasserstoffe	µg/l	< 0.1 (pro Substanz)	1			
schwerlösliche Kohlenwasserstoffe	µg/l	< 2	20			
Pestizide und ähnliche Substanzen	µg/l		0.5 (Summe) 0.1 (pro Substanz)			0.5 (Summe) 0.1 (pro Substanz)
Phenole	µg/l	< 0.5 (pro Substanz)	5 (pro Substanz)			
Phenole wasserdampflich	µg/l	< 5	10 (berechnet als Phenol)			
Tetrachlorethen	µg/l			40		10 ⁽⁶⁾
Tetrachlormethan	µg/l			2		
Tribrommethan	µg/l			100		
1,1,1-Trichlorethan	µg/l			2000		
Trichlorethen	µg/l			70		10 ⁽⁶⁾
Trichlormethan	µg/l			40		
Trihalogenmethane	µg/l					100 (Σ der 4 ausgew. Substanzen)
Radionuklide						
Cäsiumisotope	Bq/l		10 ⁽⁵⁾	1000 ⁽⁵⁾		
Kohlenstoff 14	Bq/l		200 ⁽⁵⁾	10'000 ⁽⁵⁾		
Iodisotope	Bq/l		10 ⁽⁵⁾	500 ⁽⁵⁾		
Plutoniumisotope und Transplutoniumelemente	Bq/l		0.1 ⁽⁵⁾	20 ⁽⁵⁾		
Strontiumisotope	Bq/l		1 ⁽⁵⁾	125 ⁽⁵⁾		
Radionuklide der Uran- und Thoriumreihe	Bq/l			1 (abhängig vom Nuklid) ⁽⁵⁾		
Tritium	Bq/l		1000 ⁽⁵⁾	10'000 ⁽⁵⁾	100	
Gesamtrichtdosis	mSv/J				0.1	

(1) SLMB: Schweizerisches Lebensmittelbuch, Kap. 27A. Trinkwasser, 1999 (Stand Januar 2000)

(2) FIV: Verordnung über Fremd- und Inhaltsstoffe in Lebensmitteln (Fremd- und Inhaltsstoffverordnung), vom 26. Juni 1995, Stand am 22. Februar 2000

(3) Richtlinie 98/83/EG des Rats der Europäischen Union vom 3. November 1998 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch.

(4) Die Geologie kann höhere Werte rechtfertigen.

(5) Betreffend die Radionuklide legt die FIV nicht explizit Werte für Trinkwasser fest. Die hier wiedergegebenen Werte betreffen Lebensmittel im Allgemeinen.

(6) Summe der Konzentrationen von Tetrachlorethen und Trichlorethen.

Verzeichnisse

1 Abkürzungen

AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
AES	Atomemissionsspektrometrie
AFNOR	Association Française de Normalisation
AltIV	Verordnung über die Sanierung von belasteten Standorten vom 26.08.98
AMS	Accelerator mass spectrometry = Beschleuniger-Massenspektrometrie
AOX	Adsorbierbare organische Halogenverbindungen (Angabe in [$\mu\text{g Cl/l}$])
ASTM	American Society for Testing and Materials
BSB ₅	Biochemischer Sauerstoffbedarf über 5 Tage
BTEX	Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylole
BUWAL	Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft
CKW	Chlorierte Kohlenwasserstoffe
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
CT	Carbon tetrachloride = Tetrachlorkohlenstoff oder Tetrachlormethan
DCM	Dichlormethan oder Methylenchlorid
DEHP	Di-(2-ethylhexyl)-phtalat
DIC	Dissolved inorganic carbon = gelöster anorganischer Kohlenstoff
DIN	Deutsche Industrie-Normen
DNAPL	Dense non aqueous phase liquid = dichte, schlecht wasserlösliche Flüssigkeit
DOC	Dissolved organic carbon (gelöster organischer Kohlenstoff)
EDB	1,2-Dibromethan
EDC	1,2-Dichlorethan
EDTA	Ethylendiaminetetraessigsäure
EPA	siehe US EPA
FHKW	Flüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe
FIV	Verordnung über Fremd- und Inhaltsstoffe in Lebensmitteln vom 26.06.95
FTU	Formazin Turbidity Unit (siehe UT/F und TE/F)
GC	Gaschromatographie
GCMS	Gaschromatographie mit Massenspektrometer
GSchG	Gewässerschutzgesetz vom 24.01.91
GSchV	Gewässerschutzverordnung vom 20.10.98
HD-PE	Polyethylen hoher Dichte
HKW	Halogenierte Kohlenwasserstoffe
HPLC	High pressure liquid chromatography = Hochdruck-Flüssigchromatographie
HyV	Hygieneverordnung vom 26.06.95
IC	Ionenchromatographie
ICP	Inductively Coupled Plasma Spectrometry = induktiv gekoppelte Plasmaspektrometrie
ISO	International Standard Organisation
KW	Kohlenwasserstoffe
LCF	Flüssigchromatographie mit Fluorimeter
LD-PE	Polyethylen niedriger Dichte
LLC	Low Level Counting = Zerfallszählung auf niedriger Stufe
LNAPL	Light non aqueous phase liquid = leichte, schlecht wasserlösliche Flüssigkeit
MS	Massenspektrometrie

MTBE	Tert-butylmethylether
NAPL	Non aqueous phase liquid = schlecht wasserlösliche Flüssigkeit
NTA	Nitilotriessigsäure
NTU	Nephelometric Turbidity Unit
PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PCB	Polychlorierte Biphenyle
PCP	Pentachlorphenol
PE	Polyethylen
PER	Perchlorethylen oder Tetrachlorethen (siehe TCE)
PET	Polyethylenterephthalat
PFA	Perfluoralkoxy-Copolymerisat
PP	Polypropylen
PTFE	Polytetrafluorethylen = Teflon™
PVC	Polyvinylchlorid
SAK 254	Spektraler Absorptions-Koeffizient bei der Wellenlänge von 254 nm
SLMB	Schweizerisches Lebensmittelbuch
SGH	Schweizerische Gesellschaft für Hydrogeologie
TCE	Tetrachlorethen oder Perchlorethylen (siehe PER)
TE/F	Trübungseinheit / Formazin (siehe FTU)
TIC	Total inorganic carbon = gesamter anorganischer Kohlenstoff
TOC	Total organic carbon = gesamter organischer Kohlenstoff
TRI	Trichlorethen
US EPA	United States Environment Protection Agency = Umweltamt der Vereinigten Staaten
VOC	Volatile organic compound = flüchtige organische Verbindung
VWF	Verordnung über den Schutz der Gewässer vor wassergefährdenden Flüssigkeiten vom 10.07.98
WHO	World Health Organisation

2 Abbildungen

Abbildung 1	
Schemata der verschiedenen Probennehmer	14
Abbildung 2	
Pumpentypen	17
Abbildung 3	
Dialyse- und Diffusionszellen	19
Abbildung 4	
Durchmesser verschiedener Partikel und Filtrationstechniken	29
Abbildung 5	
Systeme für die Feldfiltration	30

3 Tabellen

Tabelle 1	
Checkliste des für Probenahmen gebräuchlichen Materials	21
Tabelle 2	
Mögliche Effekte der Materialien der Probenahmegeräte auf die Zusammensetzung des beprobten Wassers	24
Tabelle 3	
Testarten nach Analysenkit	56

4 Literatur

- Aeschbach-Hertig, W., Peeters, F., Beyerle, U. & Kipfer, R. (1999): Interpretation of dissolved atmospheric noble gases in natural waters. *Water Resour. Res.* 35, 2779–2792.
- Aeschbach-Hertig, W., Imboden, D.M., Baur, H., Graf, T. & Kipfer, R. (2000): A mass spectrometric system for the analysis of noble gases and tritium from water samples. *Env. Sci. Technol.* 34, 2042–2050.
- AFNOR, Association française de normalisation (1997): *Qualité de l'eau. – Tome 1: Terminologie, échantillonnage et évaluation des méthodes*, 2^{ème} édition. AFNOR, Paris, 376 S.
- APHA (1992): *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 18th ed., American Public Health Ass., Washington D.C.
- ASTM (1986): *Standard guide for sampling groundwater monitoring wells*, D4448-85a. American society for testing and materials, Philadelphia.
- Balderer W. (1985): *Sondierbohrung Böttstein. Ergebnisse der Isotopenuntersuchungen zur hydrogeologischen Charakterisierung der Tiefen Grundwässer*. Bericht NTB 85-06, Nagra, Baden.
- Barber, C. & Briegel, D. (1987): A method for the in-situ determination of dissolved methane in groundwater in shallow aquifers. *Journal of Contaminant Hydrology* 2, 51–60.
- Barcelona, M.J., Helfrich, J.A. & Garske, E.E. (1985): Sampling tubing effects on groundwater samples. *Analytical Chemistry*, 57 (2), 460 et 57 (13), 2752.
- Barczewski, B. & Marschall, P. (1992): Development and application of a lightfibre fluorometer for tracer tests. In: Hötzl, H. & Werner, A. (ed.): *Tracer Hydrology*. Balkema, Rotterdam / Brookfield, 33–39.
- Behrens, H. (1988): Quantitative Bestimmung von Uranin, Eosin und Pyranin in Gemischen mittels Fluoreszenzmessung bei definierten pH-Werten. *Steir. Beitr. Hydrogeol.*, 39, 117–129.
- Behrens, H., Leibundgut, Ch., Theodoratos, P. & Vitoriu-Georgouli, A. (1986): Tracing with fluorescent tracers. *Steir. Beitr. Hydrogeol.*, 37, 235–247.
- Behrens, H. & Teichmann, G. (1982): Neue Ergebnisse über den Lichteinfluss auf Fluoreszenztracer. *Beitr. Geologie Schweiz – Hydrol.*, 28 (I), Kümmerly + Frey, Bern, 64–77.
- Behrens, H. & Teichmann, G. (1989): Lichtempfindlichkeit von Pyranin, Uranin und Eosin in Abhängigkeit vom pH-Wert. – *Jahresber. 1988*, Inst. Hydrol. Neuherrberg, GSF-HY, 38/88, 235–242.
- Bührer, H. (1975): *Z. Hydrol.* 37, 332–346
- BUWAL, Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (2003): *Probenahme von Grundwasser bei belasteten Standorten. Altlasten – Gefährdungsabschätzung*. Vollzug Umwelt, BUWAL, Bern, 28 S.
- BUWAL, Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (2000a): *Analysenmethoden für Feststoff- und Wasserproben aus belasteten Standorten und Aushubmaterial*. Vollzug Umwelt, BUWAL, Bern, 53 S.
- BUWAL, Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (2000b): *Pflichtenheft für die technische Untersuchung von belasteten Standorten*. Vollzug Umwelt, BUWAL, Bern, 24 S.
- BUWAL, Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (1996): *NTA dans les eaux*. Schriftenreihe Umweltschutz Nr. 264, BUWAL, Bern, 65 S.
- Clark, P. & Fritz, P. (1997): *Environmental isotopes in hydrogeology*. – Lewis Publishers, New York.
- Davis, G.B., Barber, C., Briegel, D., Power, T.R. & Patterson, B.M. (1992): Sampling groundwater quality for inorganics and organics – Some old and new ideas. *Proc. International Drill'92 Conf.*, Perth W.A., oct. 1992, 24.1–24.9.
- Dehnert, J., Kuhn, K., Freyer, K. & Treutler, H.C. (2000): Überwachung des hydraulischen Kriteriums bei der Grundwasserprobenahme. *Wasser und Abfall* 1–2, 2000, 24–30.
- DVWK, Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau (1990): *Einflüsse von Messstellen-ausbau und Pumpenmaterialien auf die Beschaffenheit einer Wasserprobe – Mitteilungen* 20, 141 S.
- DVWK, Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau (1991): *Grundwasser Redox-*

- Potenzialmessung und Probenahmegeräte – I. Redoxpotenzial Messungen im Grundwasser. II. Grundwasser-Entnahmegereäte. Schriften 84. Verlag P. Parey, Hamburg, 182 S.
- DVWK, Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau (1992): Entnahme und Untersuchungsumfang von Grundwasserproben. DK 556.32.001.5, DK 543.3.053. Regeln zur Wasserwirtschaft 128. Verlag P. Parey, Hamburg, 36 S.
- DVWK, Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau (1994): Grundwasser-meßgeräte. Schriften 107. Verlagsgesellschaft Gas und Wasser mbH, Bonn, 241 S.
- EDI (1983): Richtlinien für die Untersuchung von Abwasser und Oberflächenwasser. Eidgenössisches Departement des Innern, Bern.
- Freeze, R.A. & Cherry, J.A. (1979): Groundwater. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 604 S.
- Fritz, P. & Fontes, J.Ch. (ed.) (1980): Handbook of Environmental Isotope Geochemistry vol. 1 – The Terrestrial Environment. Elsevier, Amsterdam.
- Gillham, R.W. & O'Hannesin, S.F. (1994): Enhanced degradation of halogenated aliphatics by zero-valent iron. *Ground Water* 32(6), 958–967.
- Herzog, B., Pennino, J. & Nielsen, G. (1991): Practical handbook of ground-water monitoring. In David M. Nielsen, Ed., Lewis Publishers, Chelsea.
- IAEA (ed.) (1992): Isotopes of Noble Gases as Tracers in Environmental Studies, Proceedings of a consultants meeting, Vienna.
- ISO, 5667-2 (1991): Qualité de l'eau – Echantillonnage – Partie 2: Guide général sur les techniques d'échantillonnage. Org. Internat. de normalisation, Genève, 10 S.
- ISO, 5667-3 (1994): Qualité de l'eau – Echantillonnage – Partie 3: Guide général pour la conservation et la manipulation des échantillons. Org. internat. de normalisation, Genève, 29 S.
- ISO, 5667-11 (1993): Qualité de l'eau – Echantillonnage – Partie 11: Guide général pour l'échantillonnage des eaux souterraines. Org. Internat. de normalisation, Genève, 10 S.
- Käss, Werner (1998) Tracing technique in geohydrology. A.A. Balkema, Rotterdam, xvi + 581 p., 276 fig., 40 tabl., CD-ROM, 17,5 x 25 cm. ISBN 90-5410-444-9.
- Kemmer, F.N. (1979): Manuel de l'eau. Tech. & Doc., Lavoisier, Paris.
- Landeshydrologie (1982): Handbuch für die Abflussmengenmessung. – Schweizerisches Bundesamt für Umweltschutz, Mitteilung Nr. 4, Bern.
- Lutz, Th. & Parriaux, A. (1988): The Identification of Uranine in Natural Water by High Performance Liquid Chromatography (HPLC). – Steir. Beitr. z. Hydrogeologie, 39, S. 141–147, Graz.
- Mazor, E. (1991): Applied chemical and isotopic groundwater hydrology. – Open University Press, Buckingham, UK, 275 S.
- Matthess, G. (1972): Die Beschaffenheit des Grundwassers. Lehrbuch der Hydrogeologie, Bd 2. Gebr. Borntraeger, Berlin / Stuttgart.
- Moser, H. & Rauert, W. (1980): Isotopenmethoden in der Hydrogeologie, Lehrbuch der Hydrogeologie, Band 8. Gebr. Borntraeger, Berlin / Stuttgart.
- Parriaux, A. & Bensimon, M. (1990): Some rules for the design and the management of observation networks for groundwater resources. *Memoires of the 22nd Congress of IAH, Lausanne Vol. XXII*, 719–727.
- Parriaux, A., Liskay, M., Müller, I. & della Valle, G. (1988): Leitfaden für den Gebrauch künstlicher Tracer in der Hydrogeologie. *Schweiz. Geol. Ges.*, 51 S.
- Patterson, B.M., Power, T.R. & Barber, C. (1993): Comparison of two integrated methods for the collection and analysis of volatile compounds in ground water. *GWMR* 1993, 118–123.
- Pearson, F.J., Balderer, W., Loosli, H.H., Lehmann, B.E., Matter, A., Peters, T.J., Schmassmann, H. & Gautschi, A. (1991): Applied Isotope Hydrogeology – A Case Study in Northern Switzerland, *Studies in Environmental Science* 43, Elsevier, Amsterdam.
- Rodier, J. (1984): L'analyse de l'eau – Eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer. Bordas, Paris.
- Rommel, K. (1980): Die kleine Leitfähigkeits-Fibel – Einführung in die Konduktometrie für Praktiker. WTW GmbH, Weilheim, Deutschland.
- Ronen, D., Magaritz, M. & Levy, I. (1986): A multi-layer sampler for the study of detailed hydrochemical profiles in groundwater. *Wat. Res.* 20 (3), 311–315.

- Rossi, P., Dörfliger, N., Kennedy, K., Müller, I. & Aragno, M. (1998): Bacteriophages as surface and groundwater tracers. – *Hydrology and Earth System Sciences*, 2(1), 101–110.
- Scalf, M.R., McNabb, J.F., Dunlap, W.J., Cosby, R.C. & Freyberger, J. (1981): Manual of groundwater sampling procedures. NWWA/EPA series, National Water Well Association, Dublin.
- Schnegg, P. & Doerfliger, N. (2000): An inexpensive flow-through field fluorometer – Description de la méthode. <http://www-geol.unine.ch/geomagnetisme/tract.html>.
- Schudel, B., Biaggi, D., Dervej, T., Kozel, R., Müller, I., Henning Ross, Y. & Schindler, U. (2002): Praxishilfe. Einsatz künstlicher Tracer in der Hydrogeologie. – Schweizerische Gesellschaft für Hydrogeologie, 80 S.
- Selent, K.D. & Grupe, A. (1998): Die Probenahme von Wasser, ein Handbuch für die Praxis. R. Oldenbourg Verlag, München, Wien, 242 S.
- Sherwood Lollar, B., Frappe, S.K. & Weise, S.M. (1994): New sampling devices for environmental characterisation of groundwater and dissolved gas chemistry (CH₄, N₂, He). *Environ. Sci. Technol.* 28 (13), 2423–2427.
- SLMB, Schweizerisches Lebensmittelbuch (1999): Kap. 27A. Trinkwasser (Stand Januar 2000).
- Steinmann, P. & Shotyk, W. (1996): Sampling anoxic pore waters in peatlands using «peepers» for in-situ filtration. *Fresenius J. Anal. Chem.* 354, 709–713.
- Stute, M. & Schlosser, P. (2000): Atmospheric noble gases. In: Cook, P. & Herczeg, A.L. (ed.): *Environmental tracers in subsurface hydrology*. Kluwer Academic Publishers, Boston, 349–377.
- Surbeck, H. (1996): A Radon-in-water monitor based on fast gas transfer membranes. Int. conf. Technologically enhanced natural radioactivity (TENR) caused by non-uranium mining. October 16–19 1996, Szczyrk, Poland.
- Surbeck, H., (1995): Determination of natural radionuclides in drinking water; a tentative protocol. *The Science of the Total Environment* 173/174, 91–99.
- Surbeck, H., (2000): Alpha spectrometry sample preparation using selectively adsorbing thin films. *Applied Radiation and Isotopes* 53, 97–100.
- Thierrin, J., Davis, G.B. & Barber, C. (1995): A ground water tracer test with deuterated compounds for monitoring in-situ biodegradation and retardation of aromatic hydrocarbons. *Ground Water* 33 (3), 469–475.
- US EPA (1991): *Ground Water Monitoring*, chapter 11 of SW-846 U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C.
- Vuataz F.-D. & Bianchetti G. (1992): *Protocole d'échantillonnage et de mesures des eaux*, 2^e éd. Rapport CRSFA 92.21, 17 S., non publié.
- WHO, World Health Organization (1993): *Guidelines for Drinking Water Quality*, Vol. 1 – Recommendations. WHO, Geneva, 129 S.
- WHO, World Health Organization (1997): *Guidelines for Drinking Water Quality*, Vol. 3 – Survey and control of community supplies. WHO, Geneva, 238 S.
- Wilson, N. (1995): *Soil and ground water sampling*. – CRC Lewis Publishers, Boca Raton / London / Tokyo, 188 S.
- Wittwer, C. (1986): *Sondierbohrungen Böttstein, Weiach, Riniken, Schafisheim, Kaisten, Leuggern – Probenahmen und chemische Analysen von Grundwässern aus den Sondierbohrungen*. Nagra Technischer Bericht NTB 85-49, Nagra, Baden.