

# Untersuchungen von Feststoffproben auf flüchtige Stoffe

Probenahme und Analyse bei CKW-Feststoffuntersuchungen  
Möglichkeiten und Grenzen

Felix Bühler; Bachema AG



11. März 2015; Probenahme & Analytik; Felix Bühler

# Inhalt

- **Wo sind die kritischen Punkte bei Untersuchungen auf leichtflüchtige Stoffe?**
- **Welche Untersuchungsmethoden sind geeignet?**
- **Überlegungen zur Analyse von CKW im Labor**
- **Verantwortung Probennehmer / Labor**

bachema

# CKW - Untersuchungen

## A) Wasser-Analysen

AltIV: Wasseranalysen zur Abklärung eines Handlungsbedarfs nach AltIV

## B) Feststoff-Analysen

TVA: Einstufung in Deponieklassen

Sanierung/Überwachung: räumliche Abgrenzung einer Kontamination

# Kritische Punkte

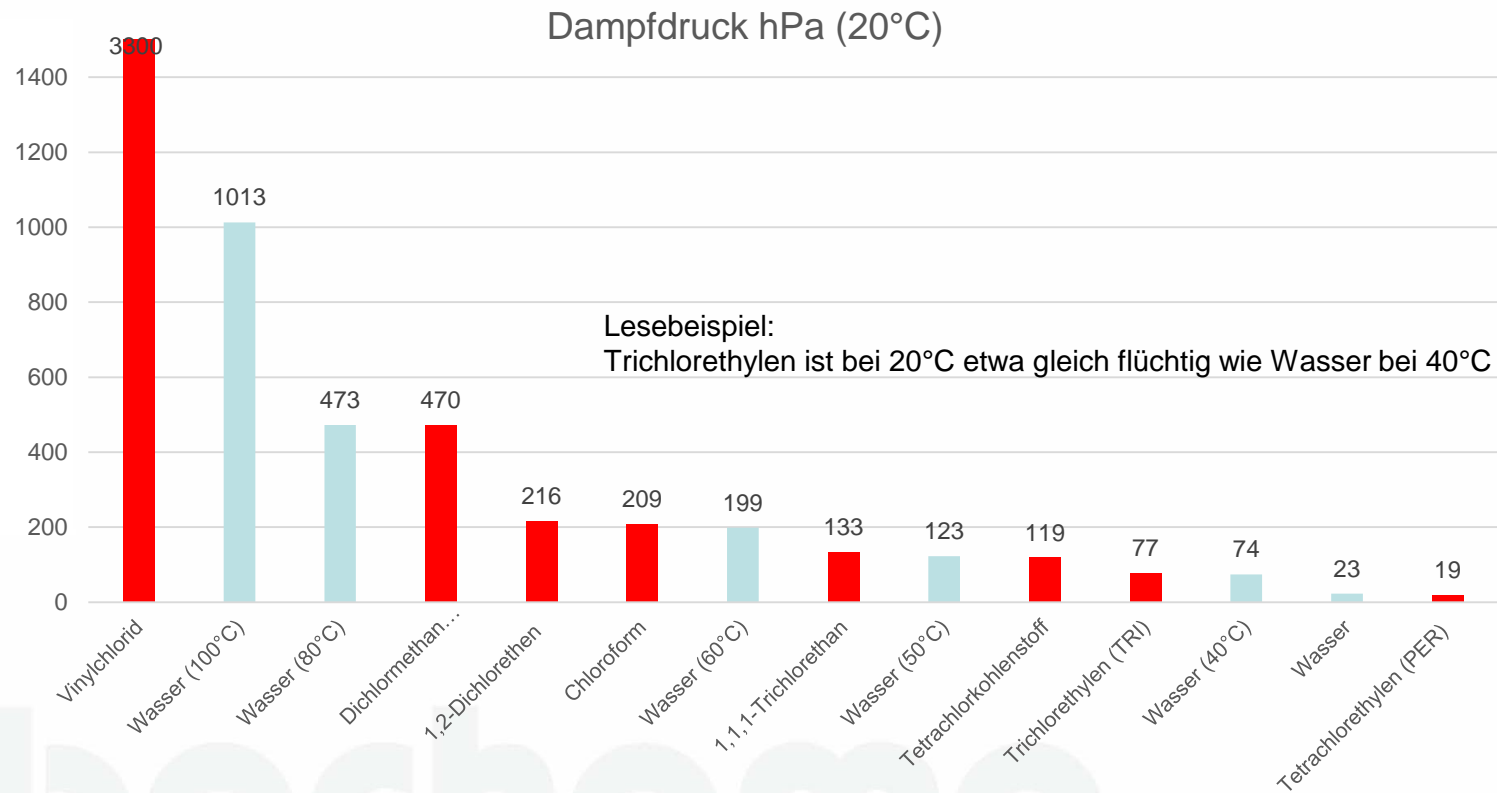
## flüchtige Stoffe

### Problem

Stoffverluste bei Entnahme, Transport und Probenvorbereitung

Feststoff-Proben lassen sich schlecht homogenisieren →  
Unsicherheiten bei der Analyse im Labor

# Stoffeigenschaften



# Probenahme Feststoffe

**Ziel: Entnahme einer repräsentativen  
Teilprobe aus einer zu untersuchenden  
Matrix**

Die entnommene Teil - Probemenge muss in der Beschaffenheit und Zusammensetzung exakt dem zu untersuchenden Material entsprechen.

Vom Zeitpunkt der Entnahme bis zur Messung im Labor darf die Probe nicht verändert werden.



# Probenahme Feststoffe

## Lösungsansätze

zur Vermeidung Stoffverlusten bei Entnahme, Transport und Analyse

1. Vor Ort Überschichten mit Lösung
2. Transport in luftdichten, gekühlten Probengläsern
3. Porenluft



# Vergleich Probenahme-Techniken

Literatur	Porenluft	Vor Ort mit Lösungsmittel überschichten	Originalprobe ins Labor Extraktion im Labor
Verfahren in der Schweiz	x	x	x
BAFU Analysenmethoden & Arbeitshilfe Porenluft			
EPA 5035		Tiefe Konzentration erwartet: Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Lösung  Hohe Konzentration erwartet: Lösungsmittel: Methanol	Bei erwarteter hoher Konzentration ebenfalls möglich
UBA Österreich	x	x	
HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt)		x	
Baden Württemberg (Leitfaden GW-Verunreinigungen durch leichtfl. CKW)			x



# Vergleich Probenahme-Techniken

	Überschichten mit Lösungsmittel vor Ort	Luftdichte Probengläser & gekühlter Transport	Porenluft
<b>Probemenge</b>	Ca. 1 – 50 g pro Probe Repräsentativität schlecht gewährleistet	50 – 500 g pro Probe. Im Labor wird davon eine Teilprobe zu 20 bis 50 g entnommen	Beprobung einer grösseren Fläche; Systemgrenze nicht genau definiert.
<b>Aufwand</b>	Probenahme. Mittlerer Aufwand Labor: klein	Probenahme. Mittel Labor klein; automatisierbar	Probenahme. Aufwand gross Labor: mittlerer Aufwand
<b>Reproduzierbarkeit Homogenisierung</b>	Verhältnis Probe zu Lösungsmittel variiert von Probe zu Probe; dieser Einfluss ist unbekannt. Unterschiedliche Kontaktzeiten (Extraktionsdauer) Homogenisierung der Probe nicht möglich. Eine Bestimmung von anderen Stoffen ist in dieser Probe nicht möglich. Wegen der eher kleinen Einwaage ist der Einfluss durch Heterogenität gross.	Standardisiertes Vorgehen im Labor möglich. Verhältnis Probe/LM ist konstant Normierte Extraktionszeiten. Die Entnahme einer homogenen Teilprobe ist nur begrenzt möglich. Aus dem restlichen Probematerial kann eine Nachanalyse ausgeführt werden. Das restliche Probematerial kann zusätzlich für Analysen auf weitere Stoffe verwendet werden.	Nicht notwendig
<b>Arbeitssicherheit</b>	Grosse Mengen an potentiell öko-toxikologisch bedenklichen Stoffen werden ins Feld mitgenommen. Die verwendeten Lösungsmittel sind meist gut brennbar (Transportvorschriften beachten!)	Im Labor sind die Arbeitssicherheitsvorschriften gut einhaltbar und kontrollierbar; der Umgang mit brennbaren Flüssigkeiten gehört zum Stand der Technik	Toxisches Lösungsmittel CS <sub>2</sub>
<b>Handling im Labor</b>	Vervollständigen der Extraktion: -Schütteln, Ultraschallbehandlung -Verdünnung -Messung (GC-MS oder GC-ECD)	-Entnahme & Einwaage einer Teilprobe -Zugabe des Lösungsmittels -Schütteln, Ultraschallbehandlung -Verdünnung -Messung (GC-MS oder GC-ECD)	Extraktion der Aktivkohle mit CS <sub>2</sub> !; sehr flüchtige Anteile können wegen Störungen durch das Lösungsmittel nur schlecht erfasst werden.
<b>Einfluss auf das Ergebnis</b>	Es wird angenommen, dass nach Zugabe des LM zur Probe keine flüchtigen Stoffe in die Gasphase entweichen.	Ein „Verdampfen“ der flüchtigen Stoffe aus der Probe (und Porenwasser) in die Gasraumphase über der Probe ist möglich.	Generelle Übersicht über Belastungssituation; Räumliche Abgrenzung nur schlecht möglich

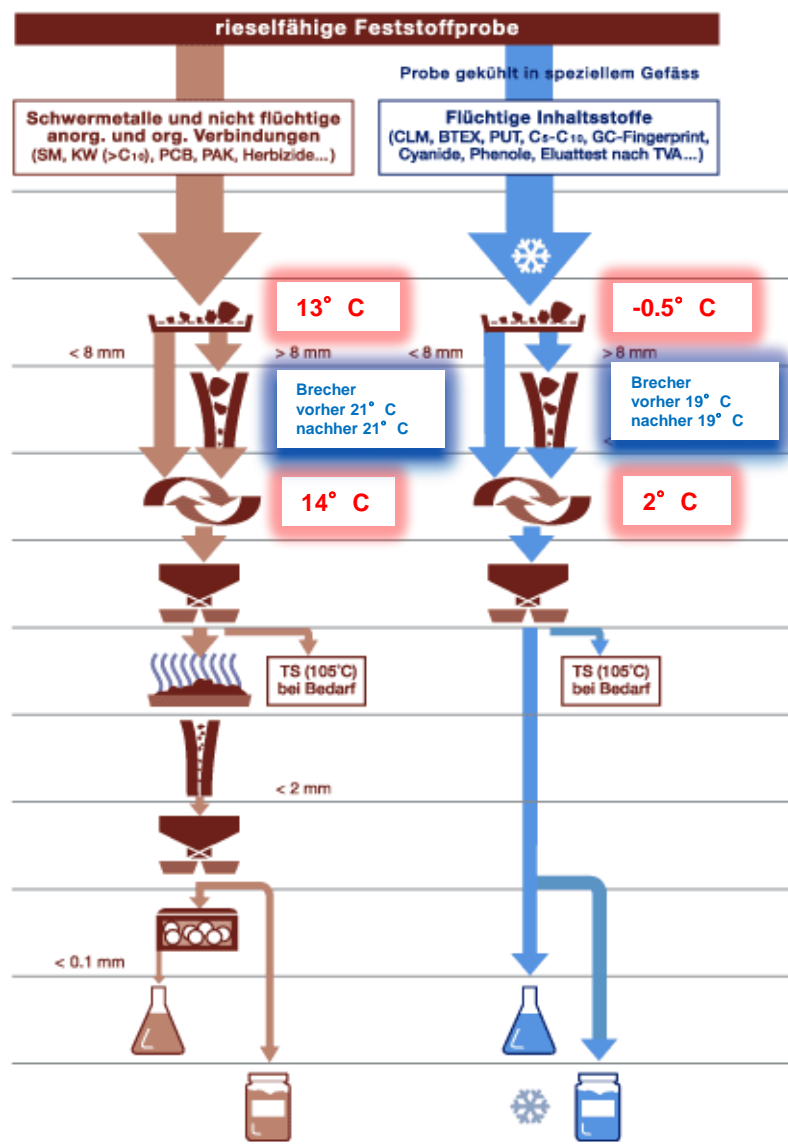
# Analyse - Probenvorbereitung

Bei einer CKW-Analyse wird rund 20 – 50 g Material eingewogen.

- Für eine repräsentative Probe darf die Maximalkorngrösse 1 – 2 mm betragen
- Grobkörniges Material muss zerkleinert (gebrochen) werden



**Was passiert bei der Probenvorbereitung  
(Brechen im Backenbrecher auf < 2 mm)?**



# Analyse - Probenvorbereitung

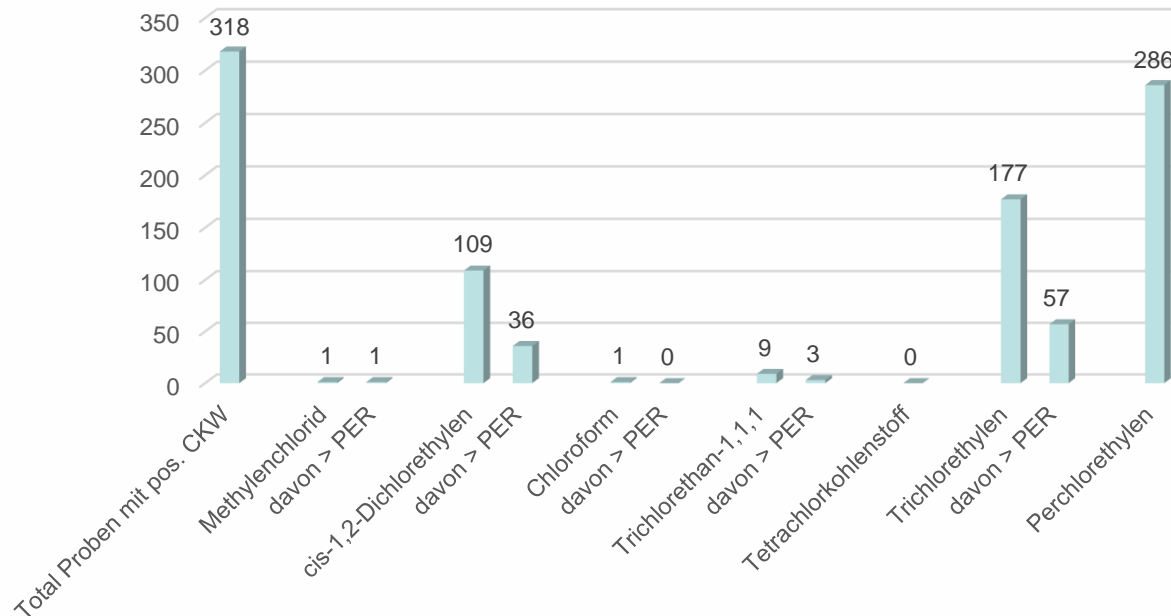
## Brechen im Backenbrecher auf <2mm

Verweilzeit der Probe im Backenbrecher: jeweils ca. 1.5 Minuten

Material / Probe	Temperatur vor Brechen ° C	Temperatur nach Brechen ° C	Bemerkung
Backenbrecher	20° C	20° C	Keine Erwärmung
Probe kühl gelagert	13° C	13.5° C	Keine signifikante Erwärmung
Probe gefroren	-0.5° C	1.8° C	Nur sehr geringe Erwärmung der Probe

→ Die Homogenisierung der Probe im Labor (manuelles Homogenisieren, Brechen <2mm,) führt nur zu einer sehr geringen Erwärmung der Probe. Ein signifikanter Schadstoffverlust durch diesen Analysenschritt ist bei korrekter Durchführung nicht sehr wahrscheinlich

## CKW-Nachweise in Feststoffproben



**Anzahl untersuchter Feststoffproben: 618**

- davon Proben mit positivem CKW-Nachweis: **318 (52 %)**

- davon Proben ohne TRI und PER: **11 (3.5%)** (8 nur cis-1.2-DCE; 3 nur 1.1.1-Tri)

→ **96% aller positiven CKW-Feststoffproben enthalten Trichlorethylen und/oder Perchlorethylen. Das sind die analytisch am wenigsten problematischen Stoffe.**

→ **Aber: entspricht das auch der Realität?**


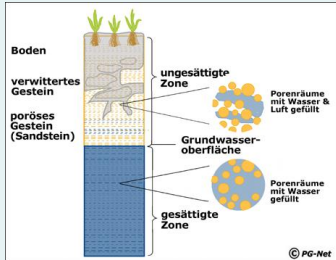
→ **zu Vergleichen mit eingesetzten Mengen an CKW**

# Verantwortung Berater / Probennehmer


Aktion	Kritische Punkte	Massnahme
Probenahme aus Bohrungen / Rammkernsondierungen	Erwärmung an der Grenzschicht Probe-Bohrer	Beprobung des inneren Kerns
Probenahme aus Baggerschlitzten 	Aus Schlitzwand Arbeitssicherheit!	Alternative:  Beprobung direkt aus der Baggerschaufel  Aber: lange Kontaktzeit der Probe mit Umgebungsluft
Minimale Probemenge 	Minimale Probemengen im Verhältnis zur maximalen Korngrösse der Probe sind in BAFU Analysenmethoden beschrieben.	Beprobung Feinanteil.  Umrechnung auf Gesamtgehalt durch Abschätzung des Anteils an Grobfraktion

bachema

# Verantwortung Berater / Probennehmer

Aktion	Kritische Punkte	Massnahme
<b>Protokollierung</b> 	<p>Alle Probenahmedetails (inkl. Beschreibung der Probenmatrix, Wetterbedingungen, organoleptische Befunde, Probengefässe etc.) sind für die spätere Interpretation der Befunde zwingend notwendig.</p>	<p>Detaillierte Protokollierung der Probenahme</p>
<b>Berücksichtigung Untergrund / verschiedene Probenmatrix</b>	<p>Material mit wenig organischem Kohlenstoff (z.B. kiesiges Material) absorbiert organische Stoffe schlecht. Entsprechend können bei kiesigen Stoffen schnell Stoffverluste bei der Entnahme resultieren.</p>	<p>Die Proben sind unmittelbar nach Entnahme in luftdicht verschliessbare Behälter abzufüllen und bis zur Analyse kühl zu lagern (4°C); (siehe unten)</p>
<b>Probenahme in ungesättigter oder gesättigter Zone</b> 	<p>3-Phasen System: Feststoff, Porenwasser, Porenluft.</p> <p>Im ungesättigten Bereich ist die Schadstoffverteilung in der Regel im Gleichgewicht in diesen drei Phasen. Im gesättigten Bereich kann, je nach Dynamik, das Gleichgewicht möglicherweise (noch) nicht eingestellt sein.</p>	<p>Bei der Laboranalyse wird die gesamte Menge des in der Probe vorhandenen Stoffes bestimmt und auf den Gehalt im Feststoffanteil, bezogen auf das Trockengewicht der Probe, hochgerechnet.</p> <p>Keine Unterscheidung, ob der Stoff an den Feststoff gebunden (adsorbiert) oder im Porenwasser gelöst ist</p>

# Verantwortung Berater / Probennehmer

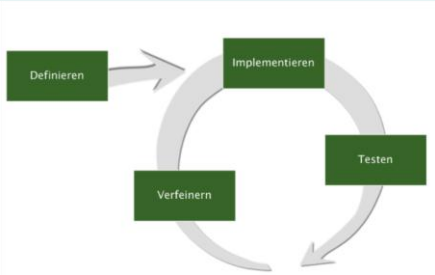













Aktion	Kritische Punkte	Massnahme
<p>Vermeiden von Stoffverlusten beim Transport</p> 	<p>Die Probe darf von der Entnahme bis zur Analyse im Labor nicht verändert werden. Insbesondere ist darauf zu achten, dass kein Verlust an flüchtigen Stoffen durch Ausgasung erfolgt.</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Abfüllen in luftdicht verschliessbare Gefässe (in der Regel Glasgefässe)</li> <li>- Möglichst wenig Gasraum; die Gefässe randvoll befüllen.</li> <li>- Sofortige Kühlung auf 4°C</li> <li>- Transport im gekühlten Zustand</li> </ul> <p>Alternative:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Überschichten der Probe unmittelbar nach Entnahme im Feld mit einem organischen Lösungsmittel</li> <li>- Transport des gekühlten Probe/Lösungsmittelgemisch ins Labor</li> </ul>
<p>Qualitätssicherung Probenahme &amp; Transport</p>	<p>Lückenlose Nachvollziehbarkeit aller Schritte, die einen Einfluss auf die Proben haben (können)</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Schulung/Instruktion der Probennehmer</li> <li>- Kommunikation mit Labor</li> <li>- Nachvollziehbare, lückenlose Protokollierung</li> </ul>



# Verantwortung Labor

Aktion	Kritische Punkte	Massnahme
<p>Probenvorbereitung</p>  	<p>Die Probenvorbereitung (zur Gewinnung einer homogenen, repräsentativen Laborprobe) ist mit einer relativ grossen Unsicherheit behaftet.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Probenvorbereitung: Proben sind schlecht homogenisierbar, da durch mechanisches Bearbeiten Stoffverluste in unbekanntem Ausmass verursacht werden können</li> <li>- Aber (siehe oben) Labormessungen zeigen eine nur geringfügige Erwärmung beim Brechen</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Manuelle Homogenisierung im Labor im so tief wie möglich gekühlten, aber nicht gefrorenen Zustand</li> <li>- Allfälliges grobkörniges Material kann im Labor vom Feinanteil abgetrennt, grob gebrochen und anschliessend wieder mit dem Feinanteil vermischt werden</li> <li>- Keine Feinmahlung der Probe im Labor</li> </ul> <p>Unter der Voraussetzung, dass Schadstoffe an die Matrix-Oberfläche adsorbiert sind, kann nur der Feinanteil beprobt und analysiert werden. Durch Bestimmung der Korngrössenverteilung kann anschliessend auf den Gesamtgehalt in der gesamten Matrix hochgerechnet werden.</p>

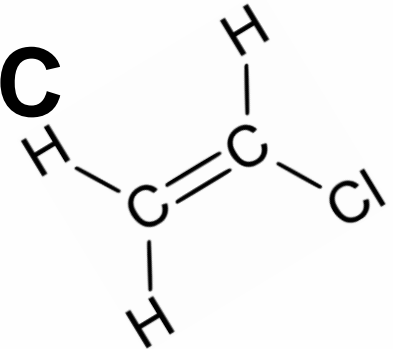
# Verantwortung Labor

Aktion	Kritische Punkte	Massnahme												
<p>Laboranalyse</p> <p>Validierung des Verfahrens</p>  <table border="1" data-bbox="262 896 645 1253"> <tbody> <tr> <td></td><td><b>Grobe Fehler</b> (Kein Treffer)</td><td>Präzision schlecht: Die Treffer sind weit verstreut Richtigkeit schlecht: Die Treffer liegen vom Zentrum weit entfernt</td></tr> <tr> <td></td><td><b>Zufälliger Fehler</b></td><td>Präzision schlecht: Keine groben Fehler, allerdings liegen die Treffer weit verstreut. Richtigkeit gut: Im Mittel liegen die Treffer gleichmässig um das Zentrum verteilt.</td></tr> <tr> <td></td><td><b>Systematischer Fehler</b></td><td>Präzision gut: Alle Treffer liegen dicht beieinander Richtigkeit schlecht: Obwohl alle Treffer dicht beieinander liegen, ist das Ziel (Sollwert) trotzdem verfehlt.</td></tr> <tr> <td></td><td><b>Ergebnis sehr gut</b></td><td>Präzision gut: Alle Treffer liegen dicht beieinander Richtigkeit gut: Alle Treffer liegen dicht um das Zentrum, also um den Sollwert</td></tr> </tbody> </table>		<b>Grobe Fehler</b> (Kein Treffer)	Präzision schlecht: Die Treffer sind weit verstreut Richtigkeit schlecht: Die Treffer liegen vom Zentrum weit entfernt		<b>Zufälliger Fehler</b>	Präzision schlecht: Keine groben Fehler, allerdings liegen die Treffer weit verstreut. Richtigkeit gut: Im Mittel liegen die Treffer gleichmässig um das Zentrum verteilt.		<b>Systematischer Fehler</b>	Präzision gut: Alle Treffer liegen dicht beieinander Richtigkeit schlecht: Obwohl alle Treffer dicht beieinander liegen, ist das Ziel (Sollwert) trotzdem verfehlt.		<b>Ergebnis sehr gut</b>	Präzision gut: Alle Treffer liegen dicht beieinander Richtigkeit gut: Alle Treffer liegen dicht um das Zentrum, also um den Sollwert	<p>Jedes Analyseverfahren ist zu validieren. Die Validierungsdaten erlauben Rückschlüsse auf die Eignung einer Methode für die entsprechende Fragestellung.</p> <p>Aber bei flüchtigen Stoffen stellen sich folgende Probleme :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- schwierige Validierung des Gesamtverfahrens (inkl. Aufbereitung/Extraktion), da keine Referenzmaterialien vorhanden sind</li> <li>- Ringversuche werden kaum angeboten - wenig Vergleichsmöglichkeiten mit Drittlabors, da keine homogenen Referenzproben zur Verfügung stehen</li> </ul> <p>Fazit: Die Analyse im Labor ist mit einer relativ grossen Unsicherheit behaftet.</p>	<p>Zur Gewährleistung repräsentativer, nachvollziehbarer und vergleichbarer Resultate sind definierte Analysenvorschriften (BAFU Methodensammlung) anzuwenden.</p> 
	<b>Grobe Fehler</b> (Kein Treffer)	Präzision schlecht: Die Treffer sind weit verstreut Richtigkeit schlecht: Die Treffer liegen vom Zentrum weit entfernt												
	<b>Zufälliger Fehler</b>	Präzision schlecht: Keine groben Fehler, allerdings liegen die Treffer weit verstreut. Richtigkeit gut: Im Mittel liegen die Treffer gleichmässig um das Zentrum verteilt.												
	<b>Systematischer Fehler</b>	Präzision gut: Alle Treffer liegen dicht beieinander Richtigkeit schlecht: Obwohl alle Treffer dicht beieinander liegen, ist das Ziel (Sollwert) trotzdem verfehlt.												
	<b>Ergebnis sehr gut</b>	Präzision gut: Alle Treffer liegen dicht beieinander Richtigkeit gut: Alle Treffer liegen dicht um das Zentrum, also um den Sollwert												

# Verantwortung Labor

Aktion	Kritische Punkte	Massnahme
<p>Qualitätssicherung Laboranalytik</p> 	<p>Die Schadstoffe müssen mittels geeigneter Untersuchungsmethode zweifelsfrei identifiziert und quantifiziert werden.</p>	<ul style="list-style-type: none"><li>- Verfahren muss (mit obigen Einschränkungen) validiert sein</li><li>- Laboratorien, die nach einem definierten Q-Managementssystem arbeiten (zB ISO 17025), verfügen in der Regel über das notwendige Wissen zur Analyse solcher Proben</li><li>- Enge Zusammenarbeit mit dem Altlasten-Bearbeiter / Probenehmer ist wichtig (vor allem beim Verfahren der vor-Ort-Überschichtung mit einem Lösungsmittel)</li></ul>

# Problemstoff Vinylchlorid VC



- VC ist bei 20° C gasförmig → extrem flüchtig
- Kanzerogen
- Meist nicht Quelle des Schadstoffherdes, sondern Abbauprodukt von CKW (in Einzelfällen aus PVC-Produktion)
- Schlecht adsorbierbar → Mit Porenluft / Adsorption an Aktivkohle) kaum erfassbar
- Im Grundwasser: tiefer Grenzwert (0.1 µg/l) → nahe an der Bestimmungsgrenze

## Lösungsansätze

- Gasmessung direkt vor Ort
- direktanzeigende Gasmessverfahren (Dräger-Röhrchen)
- Sammlung der Porenluft in Gasmäusen