

**Empfehlungen zur Entnahme
von Feststoffproben
für die Analyse
auf leichtflüchtige Verbindungen
im Altlastenbereich**

- August 2002 -

Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg
Abteilung 4 — Wasser und Altlasten

IMPRESSUM

Herausgeber Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg

76157 Karlsruhe · Postfach 21 07 52
<http://www.lfu.baden-wuerttemberg.de>

Bearbeitung Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg
Abteilung 4 — Wasser und Altlasten
Frieder Kern

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einführung	3
2	Geltungsbereich	3
3	Geräte zur Probennahme	4
4	Ort der Probennahme	5
5	Verfahrensbeschreibung	6
	5.1 Konservierung	6
	5.2 Konservierungsmittel	6
	5.3 Interne Standards	6
	5.4 Bezugsgrößen	6
6	Vorgehensweise bei der Probennahme	7
	6.2 Probennahme	7
	6.3 Probennahmeprotokoll	7
	6.4 Probenlagerung	8
7	Behandlung im Labor	8
	7.1 Probenaufbereitung	8
	7.2 Qualitätssicherung	9
8	Literatur	10

1 Einführung

Bei Bodenproben besteht die Gefahr, dass sich die zu untersuchenden leichtflüchtigen Analyten während der Probennahme und dem Transport ins Untersuchungslabor verflüchtigen. Derzeit werden zur Entnahme von Bodenproben verschiedene Verfahren angewandt. In Studien der HLUG [1] und der LFU [2] wurde erkannt, dass dabei erhebliche Minderbefunde vorkommen können. Aus diesem Grunde können die Ergebnisse von Bodenuntersuchungen, die mit unterschiedlichen Methoden entnommen werden, nur eingeschränkt miteinander oder mit Werten anderer Vorschriften verglichen werden.

Mit nachfolgender Handlungsempfehlung soll dieser Zustand verbessert werden. Sie betrifft die Entnahme und Vorbereitung von Bodenproben aus Altlasten, Altlastverdachtflächen und Schadensfällen für die nachfolgende chemisch-physikalische Analyse im Labor. Bei sorgfältiger Anwendung können damit hinreichend sichere Analyseergebnisse als Grundlage für Wertevergleiche untereinander oder nach BBodSchV gewonnen werden. Dabei galt es einen praxisnahen Kompromiss zwischen Minimierung von Analytverlusten und hoher Praktikabilität zu finden. Grundlage für diese Empfehlung ist eine Methode, die von Preuss und Attig bereits im Jahre 1986 [3] beschrieben wurde.

Für besondere Fragestellungen oder wissenschaftliche Untersuchungen können weitergehende oder aufwändigere Entnahme- und Behandlungsverfahren bei der Entnahme von Proben erforderlich werden.

Danksagung — Dem Arbeitskreis *Analytik — Untersuchungsmethoden — Bewertung des altlastenforums* Baden-Württemberg sei an dieser Stelle für seine Mitarbeit und vielen sachdienlichen Hinweise gedankt.

2 Geltungsbereich

Diese Empfehlung gilt insbesondere für Bodenproben zur Bestimmung der darin enthaltenen Konzentrationen an Aromaten (BTEX) und leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen (LHKW) bei der Erkundung von Altlasten und Altlastenverdachtsflächen. Für andere leichtflüchtige Analyten kann die Empfehlung sinngemäß angewendet werden.

Die nachfolgend beschriebene Entnahmemethode eignet sich nur für die originalfeuchte Ausgangsprobe, deren maximale Korngröße ca. 2 mm nicht überschreitet. Bei Böden mit größerem Korndurchmesser, insbesondere bei sandig kiesigen Böden, ist diese Art der Probennahme problematisch. Für die Untersuchung solcher Böden sind Spezialverfahren erforderlich.

Die Empfehlungen zur Größe des Probengefäßes, zur Probenmenge und zur Menge des Konservierungsmittels sind Mindestgrößen, die aufeinander abgestimmt sind. Bei Verwendung größerer Probengefäße sind Probenmenge und Menge des Konservierungsmittels entsprechend zu erhöhen.

3 Geräte zur Probennahme

Für die Entnahme von Probenmaterial werden folgende Geräte benötigt:

- Metallischer Probenstecher mit Ausstoßzylinder (vgl. Bild 1): Der Außendurchmesser des Probenstechers muss geringer sein als der Innendurchmesser des nachfolgend beschriebenen Schraubdeckelglases für den Probentransport.
Alternativ kann eine geeignete und entsprechend vorbereitete Kunststoffspritze verwendet werden. Gegebenenfalls sind Wechselwirkungen zwischen dem Kunststoffmaterial und den Analyten zu beachten.
- Reinigung des Probenstechers:
 - o Zellstofftücher,
 - o Wasser, bei starker Verschmutzung ggf. mit etwas Aceton.Die Reinigung der Kunststoffspritze entfällt bei einmaliger Verwendung.
- Schraubdeckelglas:
 - o fabrikneu,
 - o Volumen ca. 30 ml,
 - o Höhe ca. 75 mm,
 - o Außendurchmesser ca. 27 mm,
 - o Innendurchmesser der Einfüllöffnung ca. 17 mm,
 - o PTFE-beschichteter Deckel,
 - o einzeln oder als Charge gleichartiger Gläser vorverwogen, wobei die Standardabweichung der Masse kleiner als 5% relativ sein muss,
- Kühleinrichtung, z. B. Kühltasche mit Akku.

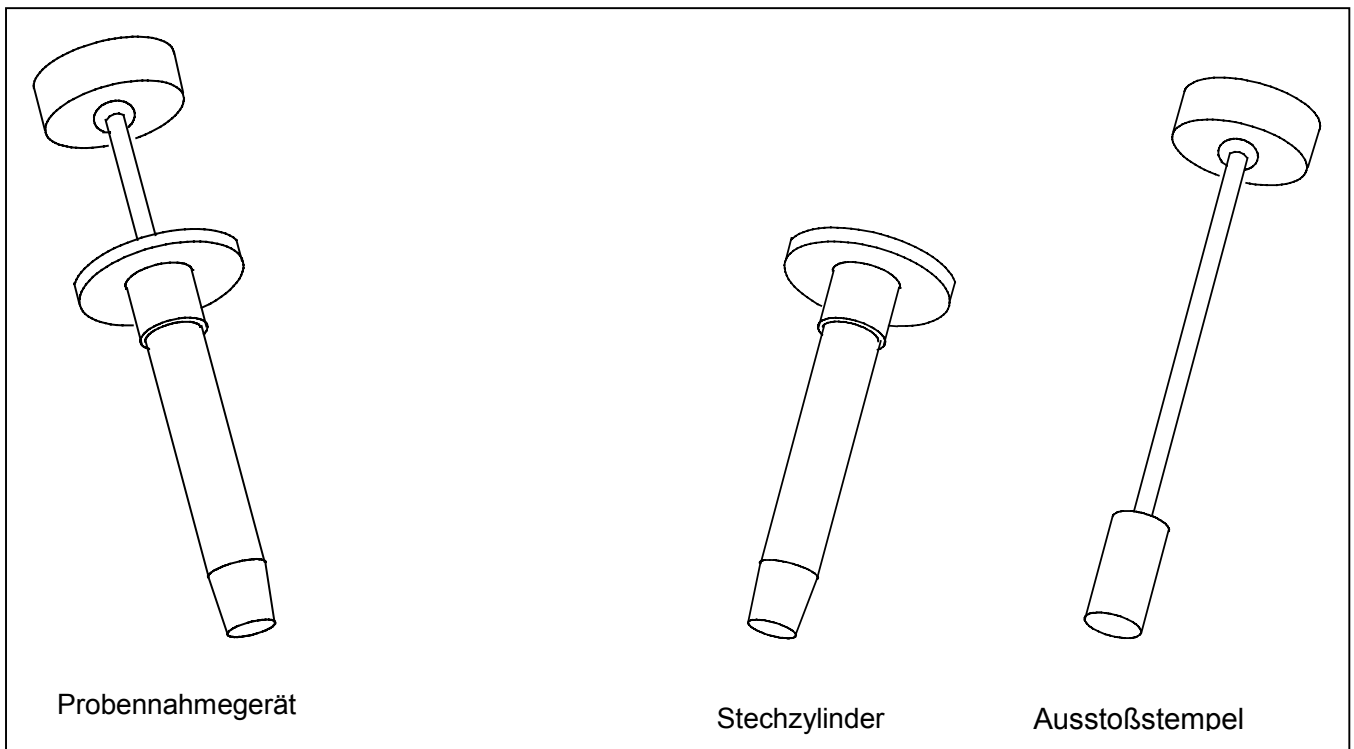


Bild 1: Metallischer Probenstecher mit Ausstoßeinrichtung

4 Ort der Probennahme

Schadstoffe können punktförmig oder flächig als Gas, Lösung oder Phase in den Untergrund eingetragen werden. Abhängig von den Boden- und Schadstoffeigenschaften verbreiten und verändern sie sich im Untergrund unterschiedlich. Vorgänge, die zu einer räumlichen Ausbreitung und Vergleichmäßigung der Schadstoffkonzentration führen könnten, wie Diffusion oder Mischung, sind im Untergrund im Gegensatz zu anderen Umweltmedien wie dem Wasser oder der Luft stark eingeschränkt, weil beispielsweise (1) der Porendurchmesser gering ist, (2) die Poren nicht miteinander verbunden sind oder (3) Sorptionskräfte einer Schadstoffausbreitung entgegenstehen. Infolgedessen sind Schadstoffgehalte im Untergrund häufig heterogen verteilt. Bei Entnahme von Bodenproben ist dies zu beachten. Untersuchungen belegen, dass die Entnahmestelle innerhalb eines Bohrkerns oder einer Schürfgrube einen wesentlichen Einfluss auf das Messergebnis haben kann

Bei der Beurteilung von schädlichen Bodenveränderungen interessieren je nach Fragestellung entweder Höchstwerte oder Mittelwerte der Stoffbelastung. Höchstwerte können bei der Beurteilung der akuten Toxizität oder bei der Eignung von Sanierungsmaßnahmen interessieren. Mittelwerte können bei der Beurteilung möglicher Umweltauswirkungen interessieren. Mischproben zur Bestimmung von Mittelwerten sind bei Proben mit leichtflüchtigen Analyten nur mit den Einschränkungen nach Ziff. 6.2 möglich.

Viele Schadstoffkontaminationen sind organoleptisch nicht oder nicht sicher erkennbar. Für viele umweltrelevante Schadstoffe sind jedoch Analysemethoden verfügbar, mit denen Belastungen im Untergrund wenigstens qualitativ oder halbquantitativ erkannt werden können. Deshalb können zur Festlegung des Orts der Probennahme, je nach Analyt und ortsspezifischer Fragestellung Voruntersuchungen, z. B. mit dem PID, FID, Sensoren oder feldfähigem GC, geeignet sein.

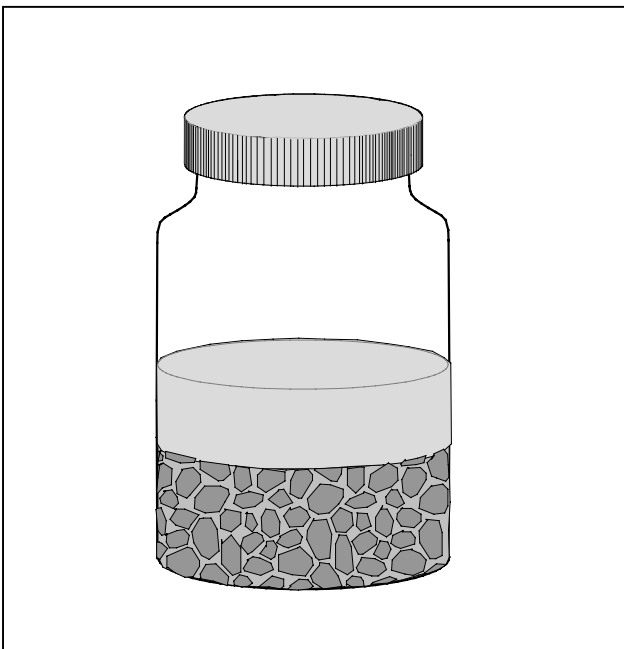


Bild 2: Schraubdeckelglas mit konservierter Bodenprobe

5 Verfahrensbeschreibung

Wegen der begrenzten Lagerfähigkeit des Probenmaterials sowie wegen der Art der Konservierung und des inneren Standards ist die Probennahme unbedingt mit dem Untersuchungslabor rechtzeitig vorher abzustimmen.

5.1 Konservierung

Es gibt verschiedene Methoden, um Verluste an leichtflüchtigen Verbindungen zu minimieren. Vergleichsmessungen [1, 2] ergaben, dass die sofortige Konservierung am Ort der Probennahme mit einem geeigneten Lösemittel die zuverlässigste Methode ist und die besten Wiederfindungsraten ergibt. Andere Methoden, wie unkonservierte Aufbewahrung in Glasampullen oder gekapselten Stechzylindern, hatten je nach Analyt und Lagerbedingungen deutliche Minderbefunde und sind deshalb abzulehnen.

5.2 Konservierungsmittel

Das zur Konservierung und Extraktion verwendete Lösemittel muss prinzipiell folgende Eigenschaften erfüllen [4]:

- gute Löslichkeit für die Analyten,
- gute Benetzung der Feststoffpartikel,
- vollständige Mischbarkeit mit Wasser,
- relativ geringer Dampfdruck,
- keine Störung des Chromatogramms,
- Verfügbarkeit in blindwertfreier Qualität,
- geringe Toxizität und Umweltbeeinträchtigung.

Ein optimal geeignetes Lösemittel ist derzeit nicht bekannt. Folgende Lösemittel erscheinen, teilweise unter Hinnahme von Nachteilen, prinzipiell geeignet [4]:

- Methanol (Nachteil: relativ hoher Dampfdruck und kann im Chromatogramm stören),
- Methylglykol (Nachteile: nicht blindwertfrei verfügbar und höhere Toxizität als Methanol),
- Propanol (Nachteil: kann im Chromatogramm stören),
- Propylencarbonat (Nachteil: ungebräuchlich, keine Toxizitätsdaten verfügbar).

5.3 Interne Standards.

Als interne Standards zur Kalibrierung und Qualitätskontrolle der Analyse eignen sich deuterierte Verbindungen, wie:

- Toluol-d₈,
- 1,2 Dichlorethan d₄
- Ethylbenzol d₁₀.

oder andere Verbindungen, wie:

- 4-Bromfluorbenzol
- Trichlorbrommethan.

Der interne Standard wird in der Höhe der relevanten Konzentration, z. B. 1 mg/kg für BTEX und LHKW zugegeben.

5.4 Bezugsgrößen

Die Schadstoffkonzentration des Bodens ist auf das Trockenraumgewicht zu beziehen. Bei Bodenproben, die mit Lösemittel konserviert wurden, ist der rechnerische Bezug zur Trockensubstanz nicht möglich. Deshalb muss für die Bestimmung der Trockensubstanz eine separate Probe entnommen werden, die kühl und verschlossen gelagert, nicht jedoch besonders konserviert werden muss.

6 Vorgehensweise bei der Probennahme

6.1 Vorbereitung

Die voraussichtliche Anzahl an Probengefäßen muss vorbereitet werden:

1. Kennzeichnung (Gefäßnummer),
2. Vorlage von **10 ml Lösemittel** mit internem Standard gem. Ziff. 5.2 und 5.3,
3. Bestimmung des Gewichts von Gefäß und Lösemittel,
4. Gekühlte Aufbewahrung unter 10 °C bis zum Einsatz.

Die Vorbereitung der Gefäße muss zeitnah bis max. 5 Tage vor dem jeweiligen Einsatz erfolgen. Sie wird zweckmäßigerweise im Labor vorgenommen.

6.2 Probennahme

Grundsätzlich ist bei Entnahme der Probe und Überführung in das Probenglas möglichst zügig vorzugehen, damit Verluste weitgehend vermieden werden. Insbesondere muss unnötige Erwärmung der Probe vermieden werden.

Vom frischen Bohrkern sind die Randbereiche abzuschälen. Bei frischen Schürfgruben ist die Grubenwand abzustechen. Unmittelbar danach sind mit dem Probenstecher aus dem inneren Bereich des Bohrkerns bzw. aus der frischen Grubenwand mindestens **10 g Probenmaterial** (entsprechend ca. 8 ccm) zu entnehmen. Grobbestandteile wie Kiesel, Fels, Wurzelwerk und sonstige Fremdkörper sollen hierbei nicht erfasst werden.

Das Probenmaterial ist mit dem Ausstoßzylinder in das vorbereitete Probengefäß zu überführen. Dieses ist unmittelbar danach dicht zu verschließen. Dabei ist auf peinlichste Sauberkeit des Glasrandes und des Innendeckels zu achten.

Die Probengefäße müssen bei unter 10 °C und lichtgeschützt ins Labor transportiert werden.

Der Probenstecher ist für die erneute Probennahme gründlich zu reinigen. Dazu können Wasser und Reinigungstücher verwendet werden, bei starker Verschmutzung ggf. mit etwas Aceton. Bei einmaliger Verwendung von Probenstechern oder entsprechend vorbereiteter Einwegspritzen entfällt diese Reinigung.

Mit dem beschriebenen Verfahren können **feldfrische Stich- bzw. Einzelproben** entnommen werden. Die Herstellung von **Mischproben** ist eingeschränkt möglich, wenn die Probenmenge von mindestens 10 g durch mehrmaliges Einstechen gewonnen wird.

Die Masse der feuchten Bodenprobe wird durch Zurückwiegen des verschlossenen Probengefäßes ermittelt.

Zur Bestimmung der Trockensubstanz und gegebenenfalls weiterer nichtflüchtiger Analyten ist aus dem inneren Bereich des Bohrkerns nahe der ersten Entnahmestelle weiteres Probenmaterial zu entnehmen und in eine Weithalsflasche zu füllen.

6.3 Probennahmeprotokoll

Das Probennahmeprotokoll muss sicherstellen, dass die Art der Probennahme und –vorbehandlung später lückenlos nachvollziehbar ist. Deshalb sind alle wichtigen Tätigkeiten, wichtige Beobachtungen und die äußeren Randbedingungen zu dokumentieren. Wichtig ist beispielsweise, wie oft eingestochen wurde, um die Probenmenge von ca. 10 g zu gewinnen.

Bei der Beschreibung der Probennahme kann auf diese Empfehlung verwiesen werden. Sofern danach vorgegangen wird, brauchen nur die wichtigen Kenngrößen, wie:

- Konservierungsmittelart und –menge,
 - Abweichungen von der Regel mit Begründung und
 - besondere Auffälligkeiten
- dargestellt werden.

Wichtige und zu protokollierende äußere Randbedingungen sind in der Regel die Witterungsbedingungen bei Probennahme, wie:

- Temperatur,
- ungefähre Windrichtung und –geschwindigkeit und
- Niederschlag.

Die Bodenproben sind verbal entsprechend DIN 4022 Blatt 1 hinsichtlich Bodenart, -zusammensetzung, Korngrößen und Farbe zu beschreiben.

Die Richtigkeit des Probennahmeprotokolls hat der Verantwortliche mit Datum und Unterschrift zu bestätigen.

Das Muster für ein Probennahmeprotokoll ist als Anlage 1 beigelegt.

6.4 Probenlagerung

Die überschichtete, gekühlt und lichtgeschützt gelagerte Probe sollte innerhalb von **14-Tagen** analysiert werden.

7 Behandlung im Labor

Nachfolgend werden nur die prinzipielle Behandlung im Labor und die dabei zu beachtenden wichtigen Randbedingungen aufgeführt. Eine ausführliche Darstellung von Analyse und Qualitätssicherung enthält das Handbuch des HLUg [4].

7.1 Probenaufbereitung

Zur Extraktion wird das Lösemittel-Bodengemisch mindestens 2 h bei Raumtemperatur geschüttelt. Danach lässt man die Feststoffphase absitzen.

Ein Teil des Überstandes wird gaschromatographisch mit einem der folgenden Verfahren analysiert:

- statische Dampfphaseanalyse (DEV F4 und DEV F9),
- Dynamische Dampfphaseanalyse (DEV F19 — Entwurf),
- nach Extraktion mit Pentan (DEV F4 und DEV F9),
- Solid Phase Micro-Extraction (SPME).

Die Identifizierung der Verbindungen erfolgt entweder:

- nach Detektion am massenselektiven Detektor an Hand der Übereinstimmung der Massenspektren von Kalibrier- und Probenlösung in gewissen Grenzen oder
- nach Detektion mit unspezifischen Detektoren, z. B. ECD, FID, an Hand der Übereinstimmung der Retentionszeiten von Kalibrier- und Probenlösung auf zwei GC-Säulen unterschiedlicher Polaritäten.

Eine ausführliche Analysenmethode ist in erwähntem Handbuch der HLUG [4] beschrieben. Die Verdünnung des Extraktionsmittels durch den Wassergehalt des Probenguts ist in der Auswertung zu berücksichtigen. Die Auswerteformel ist daher wie folgt zu ergänzen [5]:

$$C_{iOS} = \frac{C_{iW} (V_E + V_{WP}) V_W}{v_a m_B}$$

mit

C_{iOS}	Konzentration des jeweiligen Analyten in der Originalsubstanz in <i>mg/kg OS</i>
C_{iW}	ermittelte Konzentration des jeweiligen Analyten <i>i</i> in der wässrigen Zwischenlösung in $\mu\text{g/l}$ Wasser
V_E	Volumen des Extraktionsmittels in <i>ml</i>
V_{WP}	Volumen des Wasseranteils in der Probe in <i>ml</i>
V_W	Volumen es aufgestockten blindwertfreien Wassers in <i>ml</i>
v_a	Aliquote des Extraktes zur Aufstockung des blindwertfreien Wassers in μl
m_B	Masse des eingewogenen Bodens, Originalsubstanz in <i>g</i>

Anschließend erfolgt die Umrechnung in Trockensubstanz wie in erwähntem Handbuch der HLUG [4] angegeben.

Wenn der Wassergehalt 10 % (*m/m*) übersteigt, dann greift die Verdünnung bereits in die erste signifikante Ziffer des Analysenergebnisses ein.

7.2 Qualitätssicherung

Alle wichtigen Randbedingungen der Probennahme sind zu dokumentieren. Das Muster eines Probennahmeprotokolls ist als Anlage 1 beigefügt.

Mit jeder Probenserie wird der Blindwert des Extraktionsmittels und das zur Vorlage verwendete Wasser kontrolliert.

Die Extraktion und Aufarbeitung der Probe wird durch Zugabe eines geeigneten internen Standards gem. Ziff. 5.3 zum Extraktionsmittel überwacht. Die Wiederfindungsrate des internen Standards über das Gesamtverfahren wird ermittelt. Dabei ist zu beachten, dass die korrekte Sollkonzentration bezogen auf Trockensubstanz bzw. auf Frischsubstanz verwendet wird.

Ein unabhängig hergestellter Kalibrierstandard, wird mit jeder Probenserie mitanalysiert.

In der Laboranalytik übliche Qualitätskontrollmaßnahmen müssen durchgeführt werden, insbesondere Ermittlung und Kontrolle der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen, des linearen Arbeitsbereichs, sowie das Führen von Regelkarten für die Qualitätskontrolllösungen und regelmäßige Überprüfung der Wiederfindungsraten.

Für jede Probe erfolgt eine Plausibilitätsbetrachtung, z. B. Vergleich mit organoleptischem Befund oder weiteren Analysenergebnissen aus dem Probenmaterial.

8 Literatur

- [1] Hessisches Landesamt für Umweltschutz und Geologie: Ringversuch LHKW/BTEX im Boden, August 2000
- [2] Berghof . PBU Umweltengineering und Analytik GmbH, Tübingen: Untersuchung von leichtflüchtigen Verbindungen in Bodenproben, unveröffentlichte Studie für die Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg vom 14.08.2001
- [3] Preuß, A. und Attig, R.: Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie 325 (1986), 531
- [4] Hessisches Landesamt für Umweltschutz und Geologie: Handbuch Altlasten Band 7 Teil 4: Bestimmung von BTEX/LHKW in Feststoffen aus dem Altlastenbereich, Wiesbaden 2000
- [5] Baumgarten, D.: Bestimmung von BTEX/ LHKW in Feststoffen aus dem Altlastenbereich – Die Quadratur des Kreises, Fachgespräch Feststoffuntersuchung 2002, BEW Essen
- [6] DEV F4; DIN EN ISO 10 301, (1997-08), Wasserbeschaffenheit – Bestimmung leichtflüchtiger halogener Kohlenwasserstoffe - Gaschromatographische Verfahren
- [7] DEV F9; DIN 38 407-9, (1991-05), Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F); Bestimmung von Benzol und einigen Derivaten mittels Gaschromatographie (F9)
- [8] DEV F 19 (Norm-Entwurf); DIN 38 407-19), (1996-01), Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) – Teil 19; Gaschromatische Bestimmung von ausblasbaren organischen Verbindungen (AOV) nach vorheriger Anreicherung auf einer Falle (F19)

Anlage 1: Protokoll zur Entnahme von Bodenproben zur Analyse von leichtflüchtigen Verbindungen im Altlastenbereich

1	Projekt/Projektnummer	(/)			
2	Bezeichnung der Messstele	()		Name des Büros/Labors ()	
3	Datum, Uhrzeit der Probenahme	()			
4	Probennehmer	()			
5	Probenbezeichnung	()			
B o h r l o c h / B o d e n a r t					
6	Bohrwerkzeug	Rammkernbohrung	()		
7	Bohrlochdurchmesser [mm]	()	()		
8	Tiefe [m]	()			
9	Boherschichtenaufnahme	ohne	nach DIN 4022		
10	Körnung des Bodens [mm]	(ca.)			
11	Kurzbeschreibung des Bodens	()			
P r o b e n n a h m e (A n a l y s e n p r o b e)					
12	Gefäßkennzeichnung	()			
13	Vorlage Lösungsmittel [ml]	(ml)	Methanol	Methylglykol	()
14	Vorlage int. Standard; Soll-Konz. [mg/l]	()	Toluol d8	1,2-Dichlor-ethan d4	()
15	Masse Gefäß inkl. Lösungsmittel [g]	()			
16	Tiefe der Probenentnahme [m]	()			
17	Entnahme mit	Probenstecher	Einwegspritze	()	
18	Anzahl Einstiche	()			
19	Entnahmezeit [min]	ca. 1 min.	ca. 2 min.	ca. 5 min	ca. (min.)
P r o b e n n a h m e (P r o b e z u r T S - B e s t i m m u n g)					
20	Gefäßkennzeichnung	()			
M e t e o r o l o g i s c h e V e r h ä l t n i s s e					
21	Wetter	sonnig	bewölkt	Regen	()
22	Lufttemperatur [°C]	()			
B e m e r k u n g e n u n d b e s o n d e r e V o r k o m m n i s s e					
23	sonstige Bemerkungen, z. B. Reinigung des Probenstechers mit Aceton	()			
P r o b e n t r a n s p o r t u n d - ü b e r g a b e					
24	Transport	gekühlt	dunkel		
25	Besondere Vorkommnisse	()			
26	Übergabe an Probenlager (Datum, Uhrzeit)	(/)			
27	Übergabe an Labor (Datum, Uhrzeit)	(/)			
28	Name des Analysenlabors	()			
29	Unterschriften für die Richtigkeit der Angaben	Probennehmer/in	Probenlager	Labor	