



Vorbereitung von Feststoffproben für chemische Untersuchungen. **Merkblatt 54**



Vorbereitung von Feststoffproben für chemische Untersuchungen.

Merkblatt 54

Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Essen 2006

IMPRESSUM

Herausgeber: Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen (LUA NRW)
Wallneyer Straße 6 • D-45133 Essen
Telefon (02 01) 79 95-0
Telefax (02 01) 79 95-14 46
Email: poststelle@lua.nrw.de

Im Auftrag des Ministeriums für Umwelt und Naturschutz,
Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen

Erarbeitung: Dr. Axel Barrenstein Landesumweltamt NRW
Dr. Ulrich Bartels Staatliches Umweltamt Münster
Dipl.-Ing. Thomas Böhlefeld Staatliches Umweltamt Minden
Dr. Rita Conrady-Pigorsch Staatliches Umweltamt Münster
Dipl.-Ing. Rainer May † Staatliches Umweltamt Minden
Dr. Ingo Müller Landesumweltamt NRW
Dr. Marlies Raudschus Staatliches Umweltamt Lippstadt
Dr. Karin Schäfer Staatliches Umweltamt Düsseldorf

Titelbild: oben: Abbruchsituation, unten: Probenahme im Haufwerk

ISSN 0947-5788 Merkblätter

Informations-
dienste: Aktuelle Umweltdaten aus NRW sowie Informationen
zu Umweltthemen (Wasser, Boden, Luft, Abfall, Altlasten,
Anlagen/Umwelttechnik, Lärm/Erschütterungen, Radioaktivität,
Licht/Elektromog, Gentechnik, Stoffdaten) unter

- www.landesumweltamt.nrw.de

Aktuelle Luftqualitätswerte zusätzlich im

- Telefonansagedienst (02 01) 1 97 00
- WDR-Videotext Tafeln 177 bis 179

Bereitschafts-
dienst: Nachrichtenbereitschaftszentrale des LUA NRW
(24-Std.-Dienst): Telefon (02 01) 71 44 88

Nachdruck – auch auszugsweise – ist nur unter Quellenangaben
und Überlassung von Belegexemplaren nach vorheriger Zustimmung
des Herausgebers gestattet. Die Verwendung für Werbezwecke ist
grundsätzlich untersagt.

Vorwort

Das vorliegende Merkblatt zur Feststoffprobenvorbereitung soll Behörden, Anlagenbetreibern in der Abfallwirtschaft, Untersuchungsstellen und Gutachtern Hinweise zur Feststoffprobenvorbereitung geben, insbesondere für die Fälle, die matrixbedingt Arbeitsvorschriften erfordern, welche von den bestehenden Regelwerken abweichen. Die Abstimmung von Auftraggebern mit den Untersuchungsstellen über die anzuwendenden Probenvorbereitungsverfahren für die Feststoffanalytik soll vereinfacht werden, so dass vergleichbare Untersuchungsergebnisse auch bei komplexen Matrices erzielt werden können.

Untersuchungen auf der Grundlage gleicher Probenvorbereitungsverfahren sind eine notwendige Voraussetzung für genaue, konventionell richtige Analysenergebnisse als Basis jeder qualitativ hochwertigen Messwertbeurteilung.

Ich danke dem Autorenkreis sowie allen weiteren beteiligten Personen für die Erarbeitung des Merkblattes und erinnere überdies an das Engagement des zwischenzeitlich verstorbenen Koautors Herrn Dipl.-Ing. Rainer May vom Staatlichen Umweltamt Minden, der als Mitarbeiter besonders zum Gelingen des Merkblattes beigetragen hat.

Essen 2006



Harald Irmer

Dr.-Ing. Harald Irmer
Präsident des
Landesumweltamtes NRW

Inhalt

Impressum	2	
Vorwort	3	
I.	Vorbemerkungen	7
Teil I	Regelwerke	9
I.1	Regelwerke, Untersuchungszweck und Veranlassung	9
I.1.1	Klärschlammverordnung (AbfKlärV)	9
I.1.1.1	Arbeitschema zur Probenvorbereitung von Klärschlamm und Boden gemäß Klärschlammverordnung	10
I.1.2	Bioabfallverordnung (BioAbfV)	11
I.1.2.1	Arbeitsschema zur Probenvorbereitung gemäß Bioabfallverordnung	12
I.1.3	Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV)	13
I.1.3.1	Probenauswahl und -vorbehandlung	13
I.1.3.2	Arbeitsschema zur Probenauswahl und -vorbehandlung	15
I.1.4	Abfallablagerungsverordnung (AbfAbfV)	18
I.1.4.1	Schritte der Feststoffprobenvorbereitung gemäß Abfallablagerungsverordnung	18
I.1.5	Deponieverordnung (DepV)	18
I.1.5.1	Schritte der Feststoffprobenvorbereitung gemäß Deponieverordnung	19
I.1.6	Altholzverordnung (AltholzV)	19
I.1.6.1	Herstellung der Laborprobe	20
I.1.6.2	Probenvorbereitung	20
I.1.6.2.1	Schritte der Feststoffprobenvorbereitung gemäß Altholzverordnung	20
I.1.7	Versatzverordnung (VersatzV)	21
I.1.7.1	Arbeitsschema zur Probenvorbereitung gemäß Versatzverordnung	25
I.1.8	Anforderungen an die stoffliche Verwertung von mineralischen Abfällen – Technische Regeln –	26
Teil II	Anwendungstechnik	29
II.1.	Probenaufbereitung	30
II.1.1	Fraktionierendes Teilen	30
II.1.2	Kegeln und Vierteln	31
II.2.	Laborprobenvorbereitung	33
II.2.1	Feststoffprobenteilung und -homogenisierung	34
II.2.1.1	Riffelteiler	36
II.2.1.2	Rotationsprobenteiler	36
II.2.2	Feststoffprobenklassierung	37
II.2.2.1	Siebung, Trocken- und Nassverfahren	37
II.2.2.2	Korngrößenfraktionen	39
II.2.2.3	Verfahren zur Siebanalyse und Korngrößenbestimmung	41
II.2.2.4	Pflege von Analysensieben	43
II.2.2.5	Normenüberblick zu Siebbeschaffenheit und Siebvorgaben	43
II.2.3	Feststoffprobenzerkleinerung	44
II.2.3.1:	Feststoffprobenzerkleinerung mittels Brechtechnik	45
II.2.3.2	Feststoffzerkleinerung mittels Schneidtechnik	46
II.2.3.3	Feststoffprobenzerkleinerung mittels Mahltechnik	46
II.2.3.4	Spezielle Probenvorbereitungstechniken	48
II.2.3.5	Materialspezifische Auswahl von Zerkleinerungsgeräten	48
II.3	Analysenprobenvorbehandlung	50
II.3.1	Analysenprobenteilung	50
II.3.2	Analysenprobentrocknung	50
II.3.2.1	Lufttrocknung	51

II.3.2.2	Gefriertrocknung	51
II.3.2.3	Trocknen der Proben in einem Trockenschrank	52
II.3.2.4	Spezielle Trocknungsverfahren mittels chemischer Trocknungsmittelzusätze	52
II.3.3	Probenzerkleinerung	52
II.3.4	Feststoffprobenverdünnung	53
II.3.5	Presslinge	53
II.4.	Aufschlussmethoden	55
II.4.1	Schmelzaufschlüsse	56
II.4.2	Säureaufschlüsse	56
II.4.3	Verbrennungsaufschlüsse	57
II.4.4	Extraktionsmethoden mit anorg. Lösungsmitteln (CO ₂ , N ₂ O)	58
II.4.5	Extraktionsmethoden mit organischen Lösungsmitteln	59
II.4.6	Anorganische wässrige Auszüge	59
II.4.7	Probenvorbereitung für biologische Testverfahren	61
II.5	Allgemeiner Umgang mit Proben	62
II.5.1	Probenstabilisierung	62
II.5.2	Probengefäße	63
II.6.	Allgemeine Arbeitssicherheitsaspekte	63
Teil III	F a l l b e i s p i e l e	65
III.1.	Elektronikschrott	65
III.2	Holz und Holzabfälle	65
III.3	Totalaufschluss von Boden- und Humusproben	68
III.4	Probenvorbereitung und Untersuchung mechanisch-biologisch vorbehandelter Abfälle	69
III.5	Probenvorbereitung von Feststoffen zur Untersuchung auf leichtflüchtige organische Spezies	70
III.6	Cadmiumbestimmung in Kunststoffen	71
III.7	Unterscheidung zwischen Steinkohlenteer und Bitumen	72
Teil IV	A n h a n g	73
IV.1.	Begriffsbestimmungen	73
IV.2	Literaturhinweise	74
IV.3	Abkürzungsverzeichnis	77

I. Vorbemerkungen

Vorgehensweisen zur Untersuchung von Feststoffen aus Abfällen, Altlastenmaterialien und Bodenmaterialien sind an verschiedenen Stellen der Untergesetzlichen Regelwerke zum KrW-/AbfG und zum BBodSchG verankert. Das vorliegende Merkblatt soll als Arbeitshilfe dienen und auch matrix- und parameterbedingte abweichende Arbeitsschritte zur Feststoffprobenaufbereitung von Feldproben sowie der Vorbereitung bzw. Vorbehandlung des Labor- und Analysenprobenmaterials von den bestehenden Regelwerken aufzeigen. Generell ist eine enge Abstimmung zwischen Probennahme, Probenauf- bzw. -vorbereitung und Analytik erforderlich.

Zur Verdeutlichung der Arbeitsweise sind in **Teil I „Regelwerke“** des vorliegenden Merkblatts Ablaufdiagramme dargestellt, die insbesondere vom Anwender in den Untersuchungsstellen als übersichtliche Arbeitshilfe zur regelwerkskonformen labortechnischen Bearbeitung von Feststoffproben genutzt werden können. Auszugsweise sind die Bearbeitungsschritte gemäß

- Klärschlammverordnung (AbfKlärV) für die Teilbereiche Boden und Klärschlamm,
- Bioabfallverordnung (BioAbfV),
- Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) mit den Teilbereichen zur Bestimmung der anorganischen und der organischen Kenngrößen,
- Abfallablagerungsverordnung (AbfAbIV),
- Deponieverordnung (DepV),
- Altholzverordnung (AltholzV),
- Versatzverordnung (VersatzV) und
- Technischer Regeln der LAGA

dargestellt.

Diese Darstellungen dienen auch dem Zweck der Vereinfachung der Probenbearbeitung in den Untersuchungsstellen für z.B. regelwerksübergreifende Materialuntersuchungen. So sind beispielsweise die ersten Bearbeitungsschritte für Untersuchungen gemäß BBodSchV und AbfKlärV im Teilbereich Boden hinsichtlich Homogenisieren und Teilen einheitlich. Das Erkennen von einheitlichen Bearbeitungsschritten kann eine rationelle Feststoffprobenbearbeitung in der Laborpraxis fördern.

Die Materialvielfalt und die große Zahl der zu untersuchenden Komponenten macht es im Einzelfall dennoch gelegentlich erforderlich, von den in den Anhängen der Verordnungen und Regelwerken zitierten - den Regelfall abdeckenden - durch Normen und Richtlinien vorgegebenen Vorgehensweisen begründet abzuweichen. Für die Untersuchung von Feststoffen (festen Abfällen, Altlastenmaterialien und Bodenmaterialien) ist die Anwendung von material- und parameterspezifisch gesicherten Vorgehensweisen für die Analytik unerlässlich, um zu vergleichbaren Messwerten als Bewertungsgrundlage zu gelangen. Für nicht in den Regelwerken enthaltene Fälle liefern die Teile II und III „Anwendungstechnik“ und „Fallbeispiele“ der vorliegenden Informationsschrift praktische Hinweise zur Probenbearbeitung.

Der **Teil II „Anwendungstechnik“** soll insbesondere Arbeitstechniken und Funktionsweisen von Geräten, die in der Feststoffprobenvorbereitung Anwendung finden, verdeutlichen. Ihre Einsatzmöglichkeiten im Rahmen der kombinatorischen Materialvielfalt sollen dem Anwender eine Hilfestellung bei der Auswahl von Techniken, z. B. zur Zerkleinerung von Feststoffen bieten. Einschätzungen zur Reproduzierbarkeit ausgewählter Probenvorbereitungsschritte

werden aufgeführt und liefern Hinweise über die erzielbare Qualität der technischen Arbeitsschritte. Dieser Teil ergänzt und präzisiert somit die in den einschlägigen Regelwerken zitierten Normen DIN ISO 11464 (Probenvorbereitung für physikalisch-chemische Untersuchungen) und DIN ISO 14507 (Probenvorbereitung für die Bestimmung von organischen Verunreinigungen in Böden).

Im **Teil III „Fallbeispiele“** werden beispielhaft Arbeitsschritte zur Untersuchung ausgewählter Feststoffe beschrieben, deren Bestimmungsverfahren praxiserprobt sind, jedoch nicht durch Regelwerke oder Normen abgedeckt werden. Somit bietet die dort beschriebene Probenvorbereitung für anorganisch-chemische Untersuchungen an Holz und Holzabfällen mit anschließender Elementbestimmung mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) ein Beispiel für die Möglichkeit einer schnellen, orientierenden Übersichtsanalytik auf interessierende Spezies.

Über die genannten Zielsetzungen hinaus bietet das vorliegende Merkblatt auch Hilfestellungen für die Untersuchung von Feststoffen auf Parameter, die nicht durch Regelwerke oder das normkonforme Arbeiten abgedeckt werden, aber aufgrund ihrer Umweltrelevanz im Einzelfall häufig qualifiziert untersucht werden müssen.

So wird im Teil III unter „Probenvorbereitung von Feststoffen zur Untersuchung auf leichtflüchtige organische Spezies“ eine Arbeitsweise beschrieben, die u. a. die qualifizierte Bestimmung von Benzol in Feststoffen zulässt. Diese Vorgehensweise gewährleistet als einzige gegenwärtig erprobte und für diese Spezies erarbeitete Methode den weitestgehend verlustfreien Weg von der Feldprobe über die Laborprobe bis zur Analysenprobe.

Das Merkblatt stellt somit eine Arbeitshilfe dar, die den Charakter einer Informationsschrift besitzt, um dem Anwender als Leitfaden zwischen regelwerks- und normkonformen Arbeiten einerseits und den Anforderungen, die sich aus der kombinatorischen Materialvielfalt der Feststoffe und der zu bestimmenden Parametervielfalt andererseits ergeben, zu dienen.

Teil I Regelwerke

I.1 Regelwerke, Untersuchungszweck und Veranlassung

Vorgaben zur Feststoffuntersuchung, insbesondere zur Probenvorbereitung und -vorbehandlung, müssen sich einerseits an den Eigenschaften der Materialien orientieren und andererseits insbesondere auch den Anforderungen der Messgrößen Rechnung tragen. Überdies gilt es die Anforderungen der Verordnungen zu berücksichtigen, um ein qualitativ hochwertiges Untersuchungsergebnis als Bewertungsgrundlage zu erhalten.

I.1.1 Klärschlammverordnung (AbfKlärV)

Die Vorgaben zu Untersuchungen von Klärschlamm und Boden sind im Anhang 1 der AbfKlärV [16] enthalten.

- Klärschlamm: Probenvorbereitung

Die zur Untersuchung gelangende Schlammprobe wird unmittelbar vor der Entnahme einer Teilprobe anhaltend gemischt. Wenn die Gefahr einer Entmischung besteht, ist die Teilprobe während des Mischens zu entnehmen.

Für sämtliche Untersuchungsparameter, die aus der Trockenmasse bestimmt werden, ist eine Teilprobe zu entnehmen, die mindestens ausreicht, um vier parallele Untersuchungen zu gewährleisten.

Für die Gefriertrocknung wird ebenfalls eine Teilprobe entnommen, die mindestens ausreicht, um vier parallele Bestimmungen nach den entsprechenden Abschnitten AbfKlärV durchzuführen.

Die Gefriertrocknung ist so durchzuführen, dass Verdampfungsverluste der zu untersuchenden Stoffe vermieden werden. Insbesondere ist darauf zu achten, dass die Probe während der Gefriertrocknung nicht antaut.

Klärschlämme mit hohem Wassergehalt sollten vor der Gefriertrocknung durch Zentrifugieren teilentwässert werden. Das abgetrennte Zentrifugat soll keine Partikel enthalten.

- Boden: Probenahme und -vorbereitung

Für die Probenahme ist der Zeitraum nach der Ernte bis zur nächsten Klärschlamm-aufbringung zu wählen. Von jedem einheitlich bewirtschafteten Grundstück (z. B. Schlag, Koppel) ist bei der Größe bis zu einem Hektar mindestens eine Durchschnittsprobe zu ziehen. Auf größeren Grundstücken sind Proben aus Teilen von etwa einem Hektar, bei einheitlicher Bodenbeschaffenheit und gleicher Bewirtschaftung aus Teilen von bis zu drei Hektar zu nehmen. Für eine Durchschnittsprobe sind mindestens 20 Einstiche bis zur Bearbeitungstiefe erforderlich. Die Einstiche sind gleichmäßig über die Fläche zu verteilen.

Die Durchschnittsprobe wird an der Luft getrocknet, falls erforderlich zerdrückt, gesiebt (< 2 mm), gemischt und Teilproben nach DIN 38 414, Teil 7 auf eine Korngröße von 0,1 Millimeter zerkleinert.

Zur Beschleunigung der Trocknung kann bei 40 °C im Trockenschrank getrocknet werden.

I.1.1.1 Arbeitsschema zur Probenvorbereitung von Klärschlamm und Boden gemäß Klärschlammverordnung

Die in der Klärschlammverordnung vorgesehenen Arbeitsschritte zur Probenvorbereitung von Klärschlamm und Boden sind zur Verdeutlichung der Vorgehensweise in Abbildung I.1a und Abbildung I.1b schematisch dargestellt.

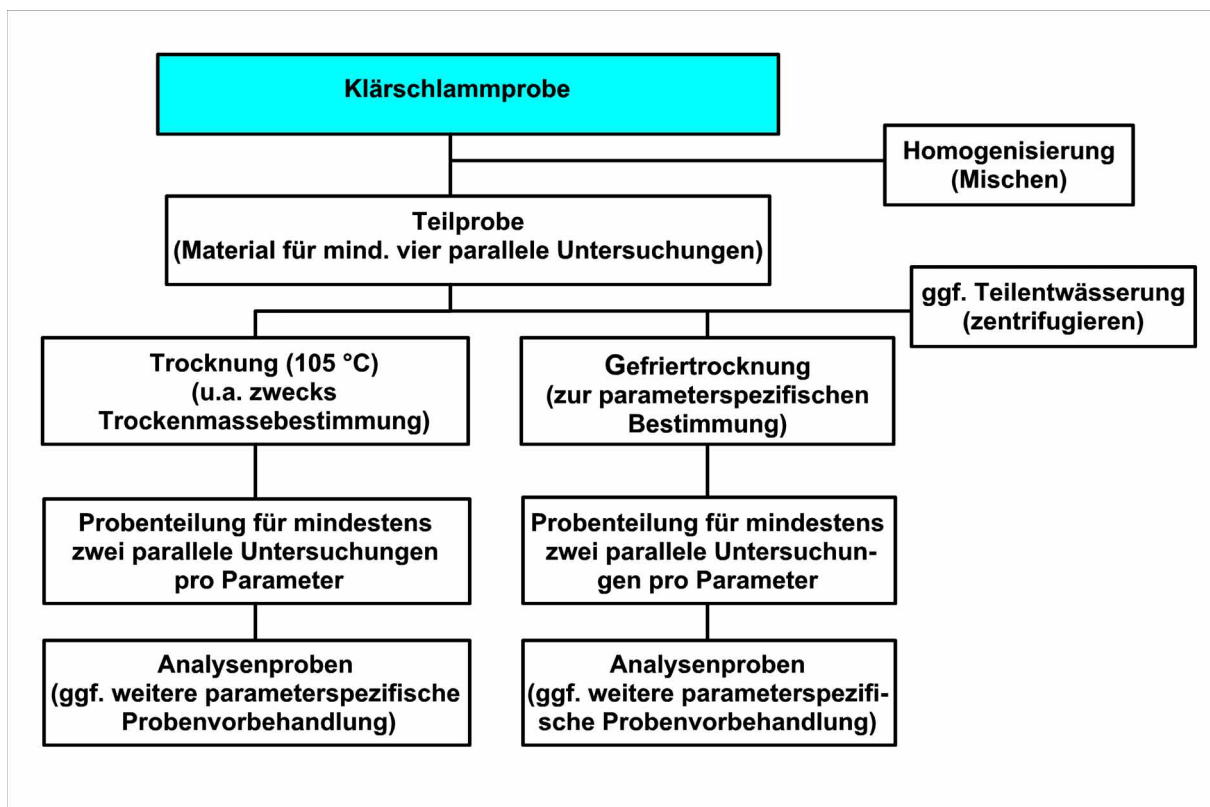


Abbildung I.1a: Schritte der Feststoffprobenvorbereitung von Klärschlamm gemäß Klärschlammverordnung

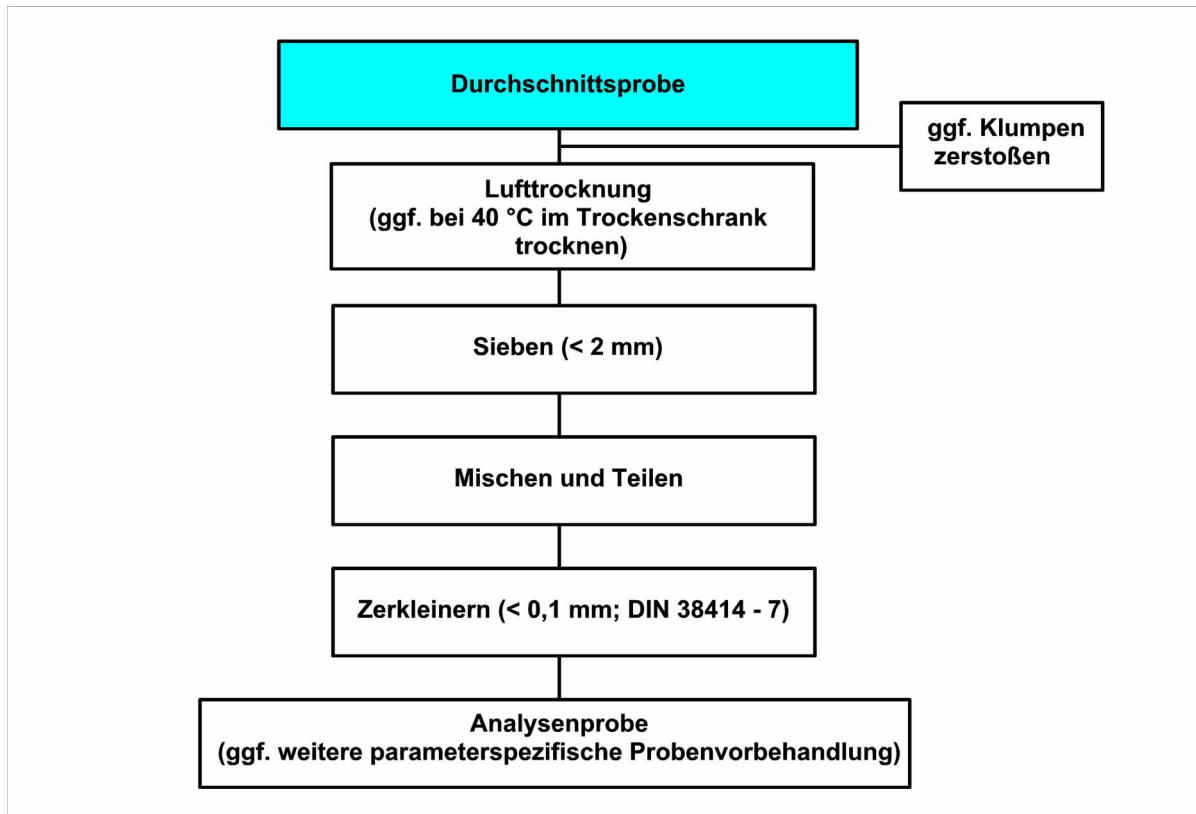


Abbildung I.1b: Schritte der Feststoffprobenvorbereitung von Boden gemäß Klärschlammverordnung

I.1.2 Bioabfallverordnung (BioAbfV)

Der Anhang 3 der BioAbfV [17] enthält die Vorgaben für die Probenahme, Probevorbereitung und Untersuchung von unbehandelten und behandelten Abfällen. Untersuchungsparameter sind ausschließlich Schwermetalle:

Probenvorbereitung

Die zur Untersuchung gelangende Probe wird unmittelbar vor der Entnahme einer Teilprobe sorgfältig gemischt.

Für die Untersuchungsparameter, die aus der Trockenmasse bestimmt werden, wird eine Teilprobe entnommen, die mindestens ausreicht, um vier parallele Untersuchungen zu gewährleisten. Diese Teilprobe wird in Anlehnung an DIN 38414, Teil 2 (Ausgabe November 1985) bei 105° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Für die Bestimmung des Glühverlustes und der Schwermetallgehalte werden feste Bioabfälle auf eine Korngröße von < 0,25 Millimeter zerkleinert.

Für die Untersuchungsparameter, die aus der Frischmasse bestimmt werden, wird ebenfalls eine Teilprobe entnommen, die mindestens ausreicht, um vier parallele Untersuchungen zu gewährleisten. Feste Teilproben werden durch ein Sieb mit der Maschenweite 10 Millimeter gesiebt, und der Siebdurchgang wird für die Untersuchungen verwendet.

I.1.2.1 Arbeitsschema zur Probenvorbereitung gemäß Bioabfallverordnung

Die in der Bioabfallverordnung [17] vorgesehenen Arbeitsschritte zur Probenvorbereitung sind zur Verdeutlichung der Vorgehensweise in der Abbildung I.2 schematisch dargestellt.

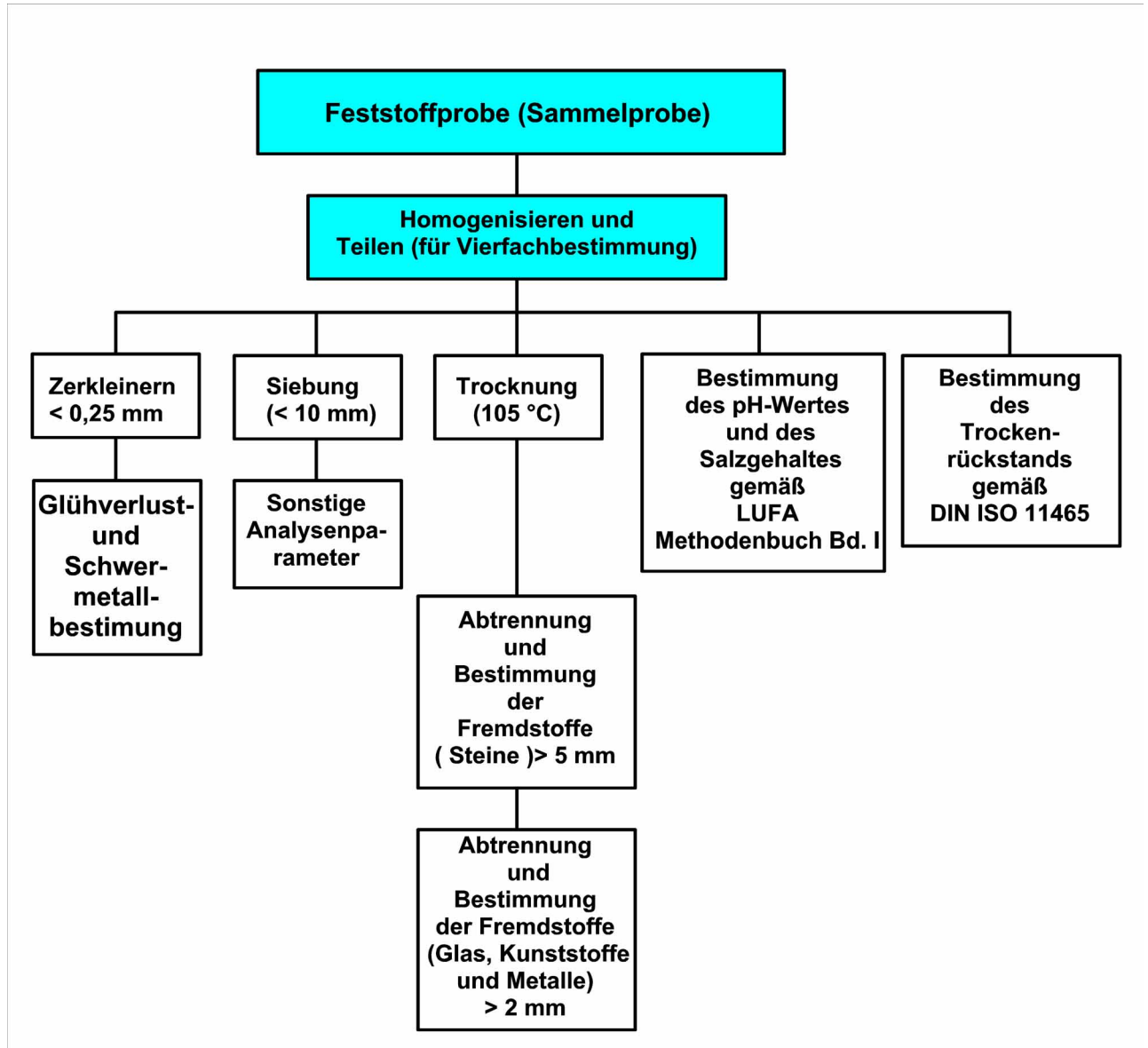


Abbildung I.2: Schritte der Feststoffprobenvorbereitung gemäß Bioabfallverordnung

Die Gefahrenbeurteilung von Stadtböden ist mit einer aufwändigeren Einzelfallbetrachtung verbunden, als die Beurteilung von natürlichen Böden: Die Feinbodenfraktion muss nach BBodSchV auf jeden Fall analysiert werden. Werden in der orientierenden Untersuchung im Feinboden die Prüfwerte der BBodSchV überschritten, so ist der Gefahrenverdacht dem Grunde nach bestätigt, unabhängig von der Schadstoffsituation im Grobboden. Eine weitergehende Sachverhaltsermittlung in der Detailuntersuchung (vgl. LUA Merkblätter Band 22) muss dann letztlich über das Vorliegen einer schädlichen Bodenveränderung entscheiden. Erst hier sind die für die Prüfwerte zugrunde gelegten Kriterien und Konventionen der Standardszenarien (Exposition, Stoffspezifik, Resorptionsverfügbarkeit,...) für den vorliegenden Einzelfall (Fein- und Grobboden) zu überprüfen.

Der gerade in Stadtböden regelmäßig vorhandene Grobbodenanteil und mögliches Fremdmaterial ist vor der Analyse, möglichst schon bei der Probenahme zu beurteilen. In der Ansprache von Stadtböden versierte Probenehmer sind in der Lage, die Substrate des Grobbodens so hinreichend zu charakterisieren, dass zusammen mit einer organoleptischen Prüfung eine Entscheidung getroffen werden kann, ob in der Grobfraction ein relevanter Schadstoffverdacht besteht. In der orientierenden Untersuchung wird eine Beurteilung des Grobbodens nur dann notwendig, wenn nicht schon aufgrund der Schadstoffgehalte im Feinboden eine Detailuntersuchung vorzunehmen ist. Die den Prüfwerten und Maßnahmenwerten in der BBodSchV zugrunde liegenden Konventionen (Standardszenarien im Hinblick auf Exposition, Stoffspezifik, Resorptionsverfügbarkeit, u. a.) sind zwar auf den Feinboden bezogen, in der orientierenden Untersuchungsphase erscheint es dennoch angemessen, die Grobfraction hilfsweise anhand der Prüf- und Maßnahmenwerte für Feinboden zu beurteilen. Besteht für den Grobboden kein Schadstoffverdacht oder liegen die Analysenergebnisse unter den Prüf- und Maßnahmenwerten, ist der Gefahrenverdacht ausgeräumt.

Ergeben sich hingegen Hinweise auf ein Schadstoffpotential im Grobboden z. B. durch Überschreitung der Prüf- und Maßnahmenwerte, sollte die nachfolgend notwendige Überprüfung und Anpassung der Annahmen z. B. bezüglich der Exposition, Stoffspezifik und Resorptionsverfügbarkeit in der Detailuntersuchung erfolgen, um den Aufwand in der Orientierungsphase in Grenzen zu halten.

Oftmals wird in der Praxis an die Untersuchungsstellen der Wunsch herangetragen, die Bodenprobe ungetrennt, d. h. als Mischproben aus Fein- und Grobfraction zu analysieren. Das Analyseergebnis dieser Mischprobe ergibt zwar mit dem „Gesamtschadstoffgehalt“ ggf. nützliche Informationen, vernachlässigt aber, dass es im Hinblick auf eine Gefahrenbeurteilung große Unterschiede zwischen Grob- und Feinfraktion gibt. Ob die Schadstoffe im Feinboden oder im Grobboden vorliegen, spielt dabei z. B. im Hinblick auf die Schadstoffexposition eine erhebliche Rolle. Ein Verzicht auf die Trennung in die Fein- und Grobfraction spart zwar evtl. Kosten für die Analytik, mit diesem Mittelwert ist allerdings eine fachgerechte pfadspezifische Gefahrenbeurteilung nach BBodSchV nicht mehr möglich.

Zusammenfassend sind folgende Fallgestaltungen im Hinblick auf die Schadstoffgehalte in der orientierenden Untersuchung von Böden denkbar:

1. Feinboden **überschreitet** die Prüfwerte, unabhängig von der Situation im Grobboden
→ Detailuntersuchung notwendig

2. Feinboden **unterschreitet** die Prüfwerte

- a) Grobboden ohne Belastungsverdacht oder Analysenwerte unterhalb der Prüf- und Maßnahmenwerte der BBodSchV für Feinboden, Fremdmaterial nicht vorhanden oder ohne Hinweise auf erhebliches Schadstoffpotential
→ Gefahrenverdacht ausgeräumt
- b) Grobboden mit erkennbaren Hinweisen auf erhebliches Schadstoffpotential
→ Detailuntersuchung notwendig
- c) Fremdmaterial mit erkennbaren Hinweisen auf erhebliches Schadstoffpotential
→ Detailuntersuchung notwendig

I.1.3.2 Arbeitsschema zur Probenauswahl und –vorbehandlung

Die kombinatorische Materialvielfalt der Feststoffe und die breite Palette der zu analysierenden anorganischen und organischen Spezies kann in der Regel nicht von allen in der BBodSchV zitierten Normen und Vorgehensweisen abgedeckt werden. Die in der BBodSchV vorgesehenen Arbeitsschritte sind zur Verdeutlichung der Vorgehensweise in den Abbildung I.3a und Abbildung I.3b verändert dargestellt.

Abbildung I.3a zeigt beispielhaft die Vorgehensweise für die Probenbearbeitung zur Bestimmung der königswasserlöslichen Anteile anhand eines aus Grob- und Feinanteil bestehenden Probenmaterials mit Fremdstoffen.

Abbildung I.3b zeigt einen bewährten Schritt der Probenvorbereitung von Feststoffprobenmaterialien zur Untersuchung org. Inhaltsstoffe. Grundlage für diese Vorgehensweise bildet die E DIN ISO 14507, die insbesondere hinsichtlich der Trocknungsschritte für die anschließend zu bestimmenden org. Stoffgruppen unterschiedliche Arbeitsweisen aufzeigt. Der hier beschriebene und erprobte Weg dient nicht nur der Vereinheitlichung, sondern trägt auch zur Vergleichbarkeit von Messergebnissen bei.

ANMERKUNG: Der Anhang 1 der BBodSchV sieht die Bildung von Rückstellproben aus „repräsentativen Teilen der im Feld entnommenen Proben“ vor. Ergänzend hierzu wird in den schematisch dargestellten Vorgehensweisen der Abbildung I.3a und 3b die Bildung von Rückstellproben aus homogenisierten Labor- und Analysenprobenmaterialien empfohlen, da dieses für analytisch-chemische Nachuntersuchungen zweckmäßig und bewährte Laborpraxis ist, um zu vergleichbaren konventionell richtigen Untersuchungsergebnissen zu gelangen.

Grundlage für die Bearbeitung von Feststoffen bildet die in der BBodSchV beschriebene Vorgehensweise. Abweichende Arbeitsschritte sind stets zu begründen und für die Bewertung zu dokumentieren.

I.1.3 Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV)

Der Anhang 1 der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) [14] sieht unter „3. Untersuchungsverfahren zu Probenauswahl und -vorbehandlung“ folgende Vorgehensweise vor:

Die Probenvorbehandlung, einschließlich der Trocknung des Probenmaterials erfolgt für die Bestimmung physikalisch chemischer Eigenschaften und die Bestimmung anorganischer Schadstoffe nach DIN ISO 11464 (12/96). Für organische Schadstoffe ist Entwurf DIN ISO 14507 (2/96) anzuwenden [14].

I.1.3.1 Probenauswahl und -vorbehandlung

Bei Böden und Bodenmaterial ist grundsätzlich eine Auftrennung in Grob- und Feinanteil erforderlich. Die Trennung hat über ein Sieb mit der Maschenweite von 2 mm in die Fraktion < 2 mm (Feinanteil) und > 2 mm (Grobanteil) Korndurchmesser zu erfolgen. Verklumpungen sind zu zerkleinern, wobei aber geringstabile Aggregate (z.B. Carbonat-, Eisen-Konkretionen, Bims) möglichst nicht zerbrochen werden sollen. Beide Fraktionen sind zu wägen, zu beschreiben und zu dokumentieren, und deren Trockenmasseanteil ist zu bestimmen. Der Feinanteil ist zu homogenisieren und zu untersuchen. Bestehen Anhaltspunkte für einen erhöhten Schadstoffgehalt der Fraktion > 2 mm, ist diese Fraktion zu gewinnen und nach Vorzerkleinerung und Homogenisierung ebenfalls zu untersuchen. Im Probenmaterial enthaltene Fremdmaterialien sind erforderlichenfalls getrennt zu untersuchen und bei der Bewertung zu berücksichtigen. Repräsentative Teile der im Feld entnommenen Proben sind als Rückstellproben aufzubewahren. Art und Umfang der Rückstellung sind nach den Erfordernissen des Einzelfalls zu vereinbaren [14].

Erläuternde Hinweise

Fremdmaterialien in Böden zu definieren, ist bei der Fülle der vorkommenden natürlichen und technogenen Substrate nicht einfach. Was in natürlichen Böden als Fremdmaterial anzusprechen wäre (z. B. Schlacke oder Bauschutt), hat in Stadtböden oftmals Substratcharakter. Helfen kann hier nur die Definition, dass alle erkennbaren Materialien, die nur vereinzelt anzutreffen sind und nicht mehr in der Substratansprache berücksichtigt werden, als Fremdmaterialien bezeichnet werden. Nach dem AK BODENSYSTEMATIK (1998) [24] finden Skelettanteile unter 2% generell keinen Eingang in die Substratnomenklatur, Ausnahmen bilden der Carbonat- und der Kohlegehalt (Nennung ab 0,5%). Als Fremdmaterialien könnten demnach Materialien bezeichnet werden, die weniger als 2% des Bodens ausmachen. Diese Materialien finden allerdings üblicherweise nicht den

Weg in die Laborprobe. In aller Regel findet eine Selektion bereits bei der Probennahme statt. Hier werden oftmals Fremdmaterialien ab einer bestimmten Korngröße z. B. durch die eingesetzte Probenahmetechnik nicht erfasst (Größtkornproblematik). So finden sich in Proben aus Rammkernsondierungen in der Regel Materialien wie Glas- oder PET-Flaschen, Tüten, Getränkedosen o. ä. systembedingt nicht wieder. Aber auch bei Aufgrabungen werden diese Materialien vom Probenehmer oftmals bereits im Gelände aussortiert, sollten aber zumindest im Probennahmeprotoll dokumentiert werden. Insofern ist es eher die Regel, dass Fremdmaterialien im Labor nicht mehr angetroffen werden.

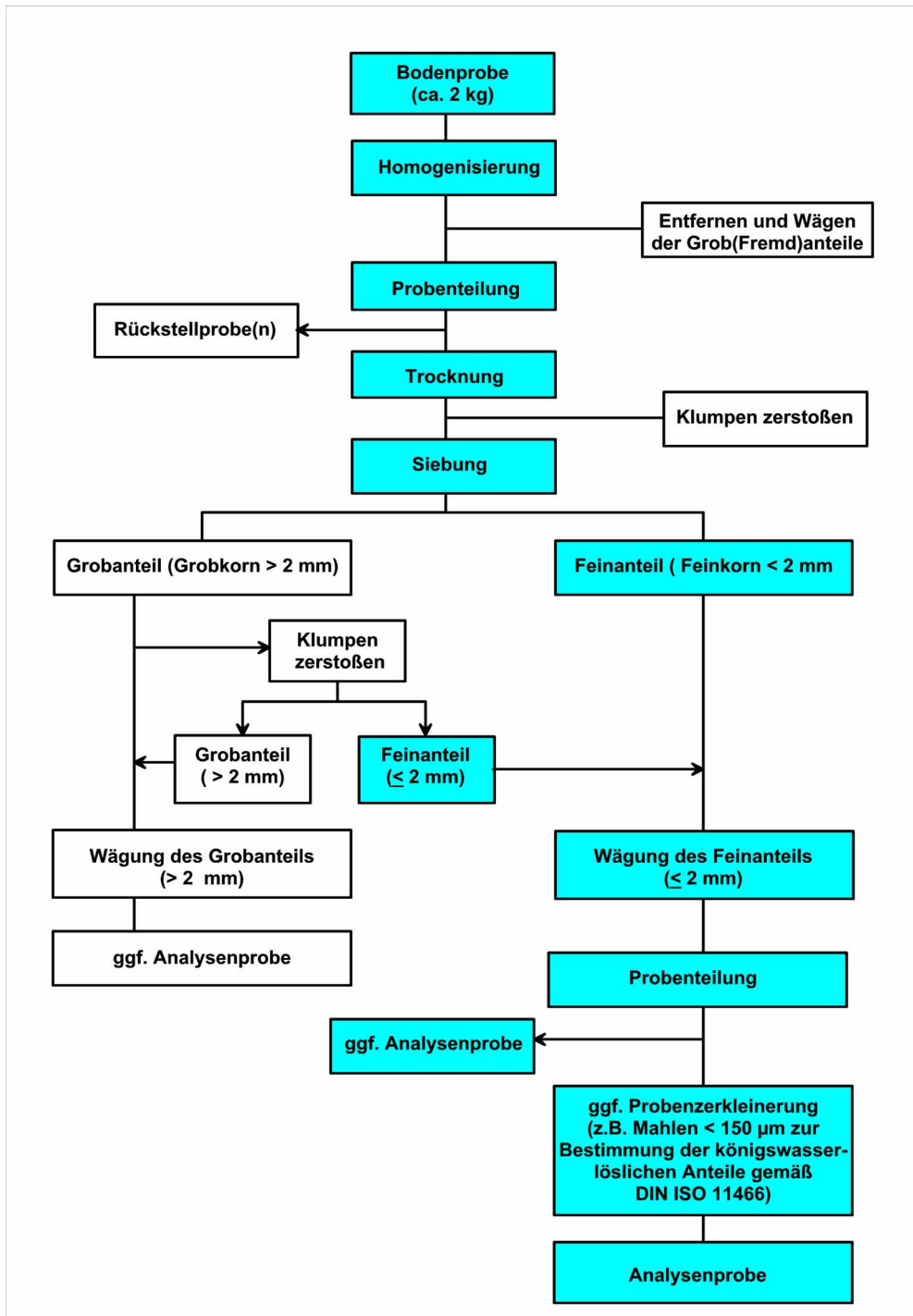


Abbildung I.3a: Schritte der Probenvorbereitung von Boden, Bodenmaterialien und sonstigen Materialien im Sinne der BBodschV für die Bestimmung anorganischer Stoffe und physikalisch-chemischer Kenngrößen (in Anlehnung an DIN ISO 11464) verändert nach [4]

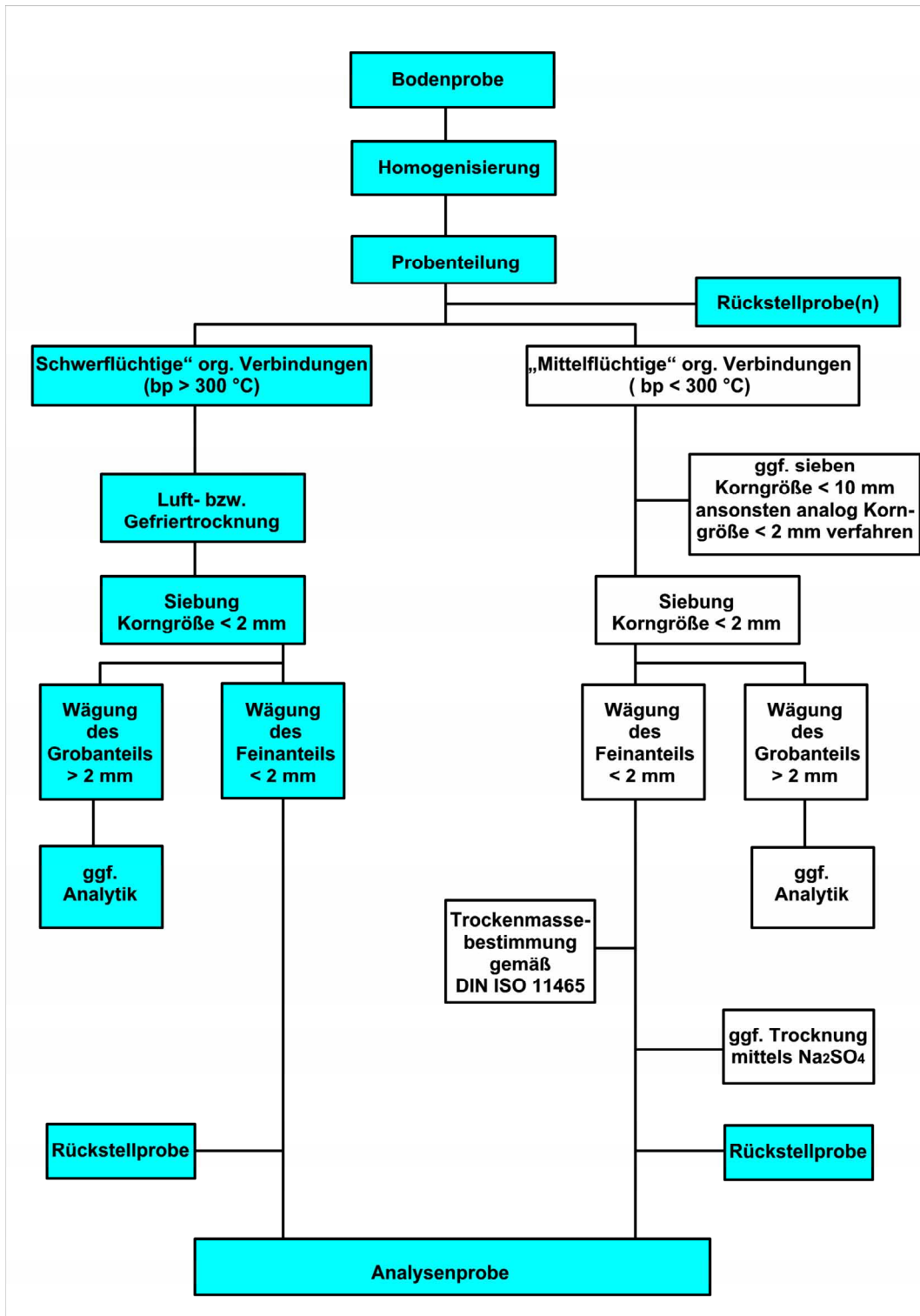


Abbildung I.3b: Schritte der Probenvorbereitung von Boden, Bodenmaterialien und sonstigen Materialien im Sinne der BBodSchV für die Bestimmung organischer Stoffe analog E DIN ISO 14507 (02/96) verändert nach [4]

I.1.4 Abfallablagerungsverordnung (AbfAbIV)

Der Anhang 4 der Abfallablagerungsverordnung (AbfAbIV) [13] sieht unter „2.5.4 Probenaufbereitung“ folgende Vorgehensweise vor:

Zur Probenaufbereitung ist die Originalprobe in ihrer Gesamtheit auf < 10 mm zu zerkleinern. Gegebenenfalls können Störstoffe (Glas, Steine und Metalle) vor dem Zerkleinern ausgeschleust werden. Ihre Massenanteile sind bei der Auswertung des Versuchs zu berücksichtigen.

Als Probenmenge ist im Anhang 4 unter 1.2.2 (AbfAbIV) folgendes vorgesehen:
Je Einzelprobe 1000 g bzw. 1000 ml, es sei denn, die große Stückigkeit des Abfalls erfordert eine größere Probenmenge.

I.1.4.1 Schritte der Feststoffprobenvorbereitung gemäß Abfallablagerungsverordnung

Die in der Abfallablagerungsverordnung vorgesehenen Arbeitsschritte der Probenvorbereitung sind zur Verdeutlichung der Vorgehensweise in der Abbildung I.4 schematisch dargestellt.

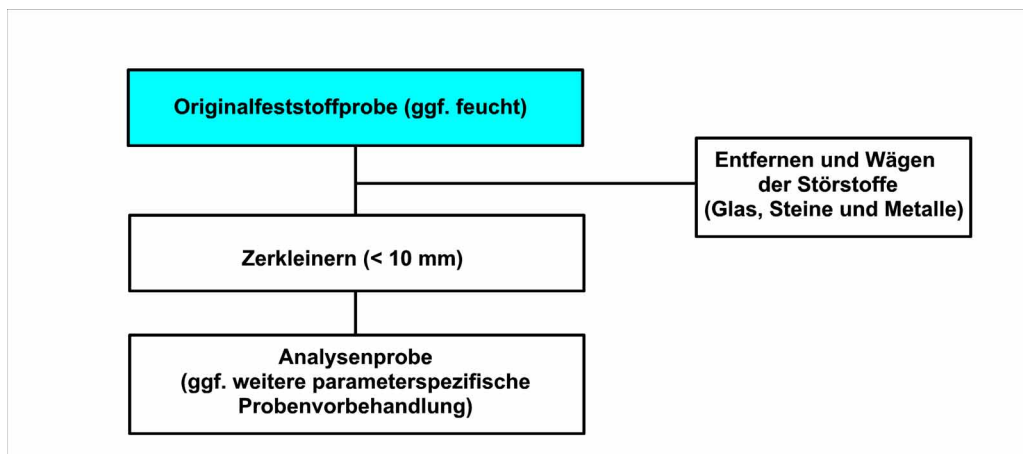


Abbildung I.4: Schritte der Feststoffprobenvorbereitung gemäß Abfallablagerungsverordnung

I.1.5 Deponieverordnung (DepV)

Der Anhang 4 der Deponieverordnung (DepV) [15] sieht unter 3.1.1 Probenvorbereitung zur Bestimmung der Gesamtgehalte im Feststoff (3.1) die Probenvorbereitung wie folgt vor:

Die Probe von festen Abfällen ist durch Vierteln, Brechen und Mahlen so aufzubereiten, dass aus einer Ausgangsprobe von 5 bis 50 kg eine homogene Probe von 1000 g gewonnen wird.

Die Probe von pastösen und schlammigen Abfällen ist durch Kollern so aufzubereiten, dass aus einer Ausgangsprobe von 5 bis 50 kg eine homogene Probe von 1000 g gewonnen wird.

Zur Probenmenge verweist die DepV auf die Nr. 1.2 der AbfAbIV, wo für die Probenmenge folgendes vorgesehen ist:

Je Einzelprobe 1000 g bzw. 1000 ml, es sei denn, die große Stückigkeit des Abfalls erfordert eine größere Probenmenge.

I.1.5.1 Schritte der Feststoffprobenvorbereitung gemäß Deponieverordnung

Die in der Deponieverordnung vorgesehenen Arbeitsschritte sind zur Verdeutlichung der Vorgehensweise in der Abbildung I.5 schematisch dargestellt.

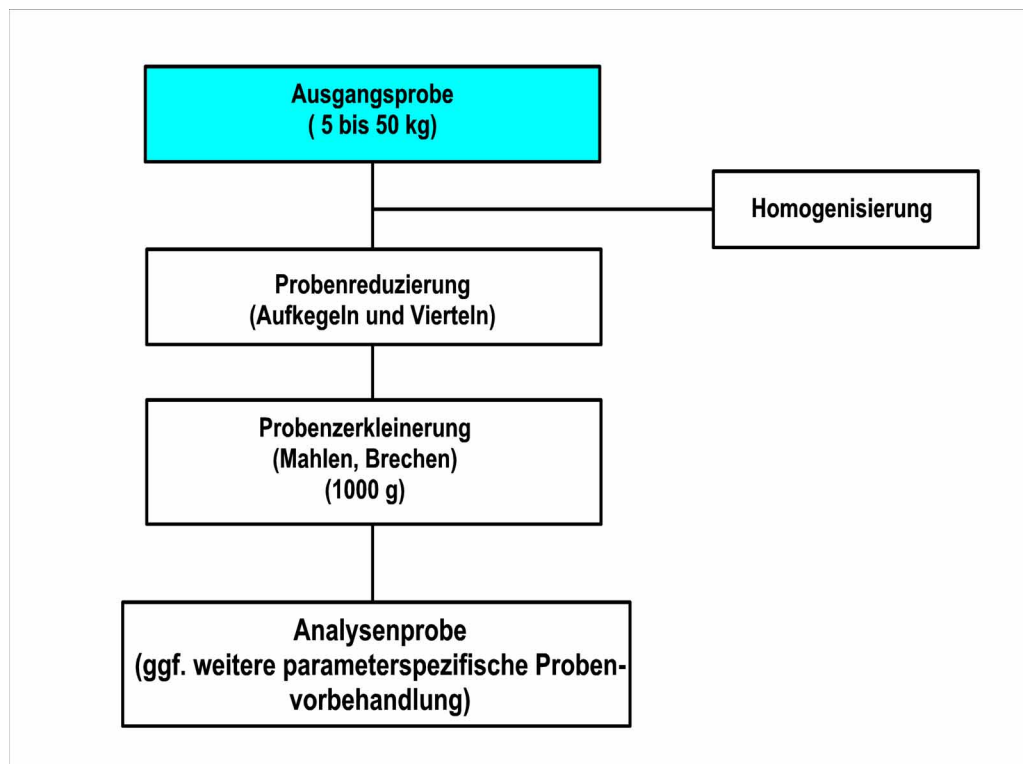


Abbildung I.5: Schritte der Feststoffprobenvorbereitung gemäß Deponieverordnung

I.1.6 Altholzverordnung (AltholzV)

Die Altholzverordnung (AltholzV) [11] sieht in Anhang IV (zu § 6) unter 1.2 (Herstellung der Laborprobe) und 1.3 (Probenvorbereitung) die hier unter 1.6.1 und 1.6.2 beschriebenen Arbeitsschritte vor.

I.1.6.1 Herstellung der Laborprobe

Je zu untersuchender Charge ist eine Laborprobe für die analytischen Untersuchungen zu erstellen. Dazu werden Einzelproben auf einer sauberen, glatten Unterlage zu einer Mischprobe vereinigt und durch wiederholtes Umsetzen homogenisiert. Aus der Mischprobe ist eine Laborprobe von 500 g mit geeigneten Probenteilern oder durch Aufkegeln und Vierteln nach DIN 51701 Teil 3 (Ausgabe August 1985) zu entnehmen. Die Laborprobe ist nach Trocknung zu teilen. Eine Hälfte der Laborprobe ist als Rückstellprobe zu verwenden. Diese ist mit Datum und Analysennummer zu kennzeichnen und mindestens sechs Monate aufzubewahren.

I.1.6.2 Probenvorbereitung

Die für die Analyse aufzubereitende Laborprobe soll lufttrocken sein. Feuchtes Material ist vor der Aufbereitung an einem gut belüfteten Platz oder in einem Labortrockenschrank (Trocknungstemperatur max. 40 °C) zu trocknen. Die Laborprobe wird in einer geeigneten Mühle (Kreuzschlag- oder Schneidmühle) gegebenenfalls unter flüssigem Stickstoff auf eine Korngröße von < 2 mm gemahlen.

I.1.6.2.1 Schritte der Feststoffprobenvorbereitung gemäß Altholzverordnung

Die in der Altholzverordnung vorgesehenen Arbeitsschritte der Probenvorbereitung sind zur Verdeutlichung der Vorgehensweise in der Abbildung I.6 dargestellt.

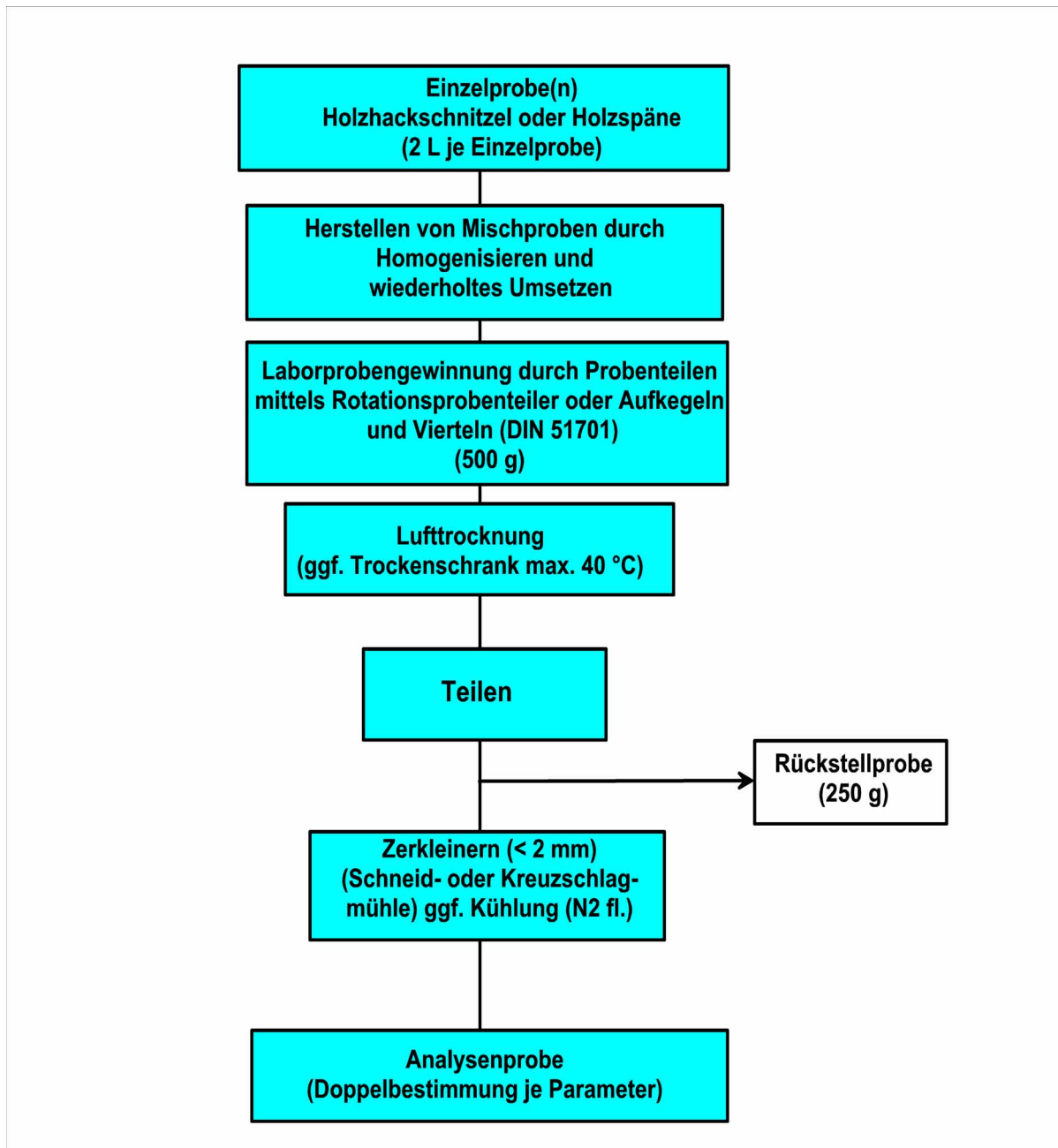


Abbildung I.6: Schritte der Feststoffprobenvorbereitung gemäß Altholzverordnung

I.1.7 Versatzverordnung (VersatzV)

Die Verordnung über den Versatz von Abfällen unter Tage (Versatzverordnung) vom 24.07.2002 [12] sieht in der Anlage 3 (zu § 4 Abs. 4) unter 1.2 „Probenbehandlung“ die hier wiedergegebenen Schritte zu Konservierung, Transport und Lagerung, Gewinnung der Analysenprobe und Probenvorbereitung usw. vor.

Probenbehandlung

Konservierung, Transport und Lagerung

Die Aufbewahrung von Proben vor Ort, während des Transports und im Labor ist Teilschritt der Untersuchung und daher bis ins Detail zu planen, mit großer Sorgfalt durchzuführen und zu dokumentieren.

Für Transport und Lagerung sind geeignete, dicht schließende Gefäße erforderlich. Sie sind vor dem Einsatz sorgfältig zu reinigen. Die Gefäße müssen so beschaffen sein, dass eine Beeinflussung der Probe durch Bestandteile des Gefäßmaterials ausgeschlossen ist. Soll sich die Analyse lediglich auf anorganische Inhaltsstoffe erstrecken, so können auch Gefäße aus Kunststoff verwendet werden.

Für die Bestimmung leichtflüchtiger Komponenten sind die Einzelproben vor Ort bereits entsprechend der jeweiligen Analysenmethode zu behandeln.

Die Veränderung lichtempfindlicher Parameter ist durch Aufbewahrung in dunklen Gefäßen zu minimieren. Das Probenmaterial ist sofort nach der Entnahme in die dafür vorgesehenen Gefäße zu überführen. Beim Transport ins Labor sind die Proben zu kühlen und im Dunklen aufzubewahren.

Die Proben sind im Labor umgehend zur Analyse vorzubereiten, da viele Inhaltsstoffe Umwandlungsprozessen unterworfen sind. Sofern eine sofortige Untersuchung nicht möglich ist, ist in Abhängigkeit von den zu untersuchenden Stoffen eine geeignete Aufbewahrungsform für die aufbereitete Probe zu wählen.

Gewinnung der Analysenprobe und Probenvorbereitung

Zur Probenvorbereitung gehören die Vorgänge des Mischens, Trocknens, Siebens und Zerkleinerns der Proben. Wie bei der Lagerung der Proben ist auch hier darauf zu achten, dass diese nicht durch äußere Einflüsse in ihrer chemischen Beschaffenheit verändert werden.

Verfahren der Probenvorbereitung in Abhängigkeit von der Beschaffenheit (Korngröße) des zu untersuchenden Materials sind in der LAGA-Richtlinie PN 2/78 zusammengestellt.

Spezielle Anforderungen an die Aufbereitung der Proben enthalten auch die folgenden Ausführungen.

Für die als Versatzmaterial vorgesehenen Abfälle gilt grundsätzlich, dass das Material in der Kornverteilung zu untersuchen ist, in der es verwertet werden soll.

Bestimmung der Gesamtgehalte

Aufbereitung der Probe durch Teilung, Brechen und Mahlen, um von 5 bis 50 kg 50 g homogenes Material zu erhalten.

Arsen und Metalle

Nach DIN 38414, Teil 7 (Ausgabe Januar 1983) ist zunächst ein Teil der zu untersuchenden Probe (siehe 1.2.2) zu trocknen und analysenfein zu mahlen (mindestens 50 g Trockenmasse < 0,2 mm).

Die Bestimmung des säurelöslichen Anteils an Arsen und Metallen erfolgt in Lösung nach Durchführung eines Königswasseraufschlusses gemäß DIN 38414, Teil 7.

Organische Inhaltsstoffe

Die Bestimmung der organischen Stoffe erfolgt in der Regel aus der Originalprobe. Die weitere Behandlung der Proben richtet sich nach den Vorschriften in den Anhängen 2 und 3 für die einzelnen Stoffe und Beschaffenheitsmerkmale.

Bestimmung des eluierbaren Anteils

Die Herstellung des Eluats erfolgt nach DIN 38414, Teil 4 (Ausgabe Oktober 1984) oder dem Trogverfahren nach LAGA Richtlinie EW 98 T (Stand Dezember 2001) mit den folgenden Abweichungen:

Bei den Untersuchungen zur Auslaugbarkeit der zu prüfenden Inhaltsstoffe ist in der Regel das Material in dem Zustand zu eluieren, in dem es verwertet werden soll. Eine Zerkleinerung darf im Einzelfall nur insoweit vorgenommen werden, wie es für die Durchführung der Untersuchungen unbedingt notwendig ist. Der Wassergehalt und die Korngrößenverteilung der zur Auslaugung vorgesehenen Probe sind an einer Parallelprobe nach Trocknung bei 105 °C entsprechend DIN 38414, Teil 2 (Ausgabe November 1985) zu ermitteln.

In Abhängigkeit vom Größtkorn der zu untersuchenden Originalprobe ist die Probenmenge für die Elution wie folgt zu wählen:

Größtkornanteil	(mehr als 5 %)	erforderliche Probenahmemenge
> 0 mm	< 2 mm	rund 100 g
> 2 mm	< 11,2 mm	rund 200 g
> 11,2 mm	< 22,4 mm	rund 1 000 g
> 22,4 mm		rund 2 500 g

Das Verhältnis Wasser/Feststoff beträgt in jedem Fall 10 : 1. Die Elution mehrerer Teilproben ist zulässig; vor der Weiterbearbeitung sind dann die Teileluate zu vereinigen. Zur Elution ist das Wasser/Feststoff-Gemisch 24 Stunden zu schütteln. Dabei muss sichergestellt sein, dass die gesamte Probenmenge ständig bewegt wird und Kornverfeinerungen möglichst vermieden werden (empfohlen wird eine Schüttel-Frequenz zwischen 10 und 100 Schwingungen pro Minute).

Andere Elutionsverfahren, wie das Perkolationsverfahren oder Lysimeterversuche, sind im Rahmen der Untersuchungen nicht erforderlich.

Zur Eluatgewinnung und -weiterbehandlung sind grundsätzlich Geräte aus Glas, als Elutionsflüssigkeit ist demineralisiertes Wasser zu verwenden.

Im Einzelfall kann auch eine zusätzliche Elution im sauren oder basischen Bereich in Abhängigkeit von den am Verwertungsort vorherrschenden hydrochemischen Verhältnissen erforderlich sein. In jedem Fall ist eine Elution mit dem am Verwertungsort vorkommenden Grubenwasser durchzuführen, da hiervon abhängig ist, wie groß der Anteil des Feststoffes ist, der möglicherweise in Lösung geht. Das Grubenwasser kann durch eine synthetisch hergestellte Flüssigkeit, die in ihrer chemischen Zusammensetzung dem vorkommenden Grubenwasser entspricht, ersetzt werden.

Die Trennung von Feststoff und Eluat muss unmittelbar nach Beendigung der Elution erfolgen. Sollen organisch-chemische Parameter bestimmt werden, ist diese Trennung nicht durch Filtration, sondern durch Zentrifugieren zu bewerkstelligen.

Kann die weitere Bearbeitung und Analyse des Eluats nicht unmittelbar im Anschluss an die Elution erfolgen, ist eine Lagerung des Eluats möglich, sofern die in den DIN-Verfahren zur Bestimmung der einzelnen Inhaltsstoffe genannten Konservierungsmaßnahmen durchgeführt werden.

I.1.7.1 Arbeitsschema zur Probenvorbereitung gemäß Versatzverordnung

Die in der Versatzverordnung vorgesehenen Arbeitsschritte zur Probenvorbereitung sind zur Verdeutlichung der Vorgehensweise in der Abbildung I.7 schematisch dargestellt.

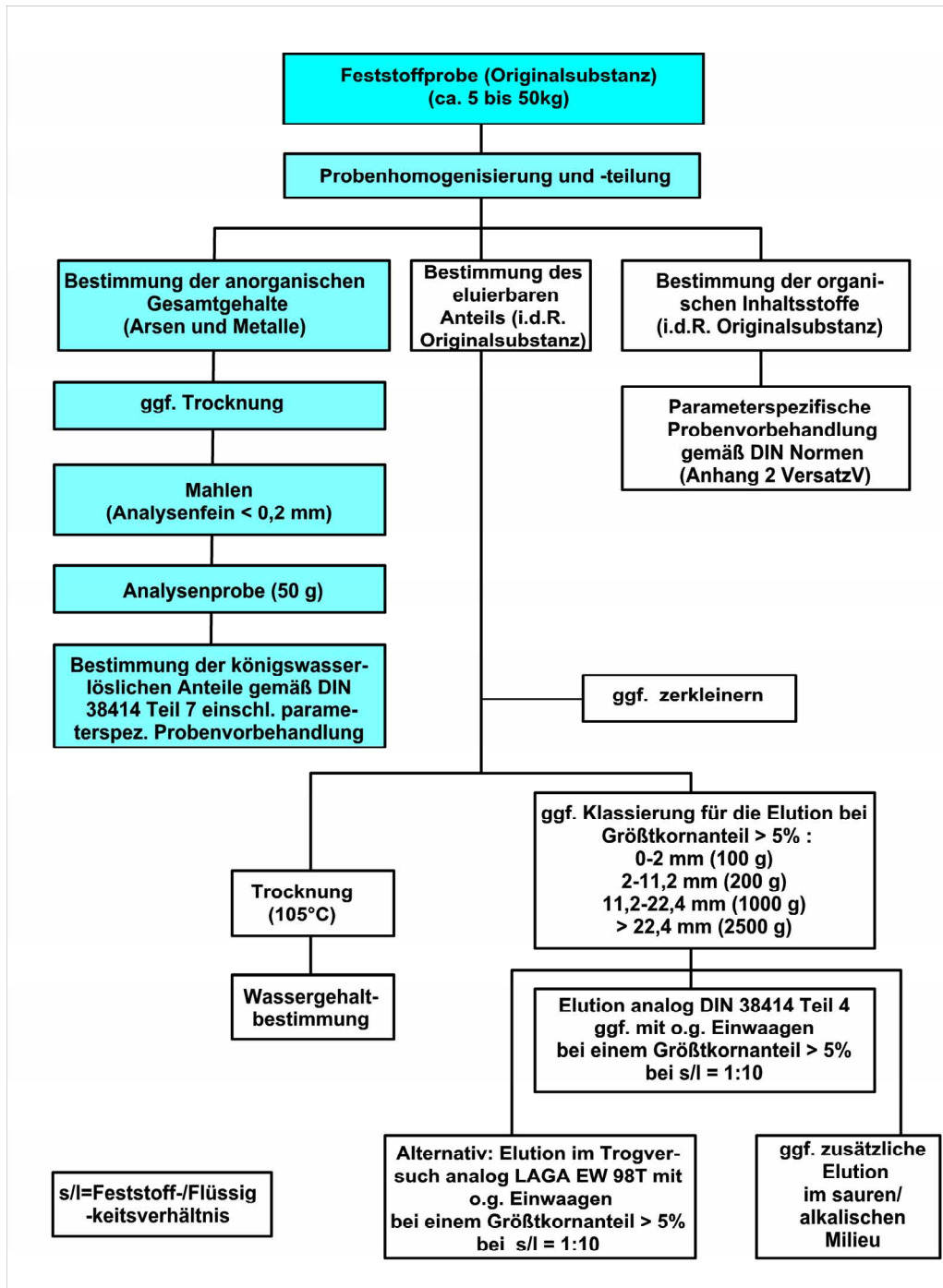


Abbildung I.7: Schritte der Feststoffprobenvorbereitung gemäß Versatzverordnung

I.1.8 Anforderungen an die stoffliche Verwertung von mineralischen Abfällen – Technische Regeln – Teil III: Probenahme und Analytik („Technische Regeln der LAGA“)

Untersuchung der Proben

Für die von den Technischen Regeln erfassten Abfälle gilt grundsätzlich, dass das Material in der Kornverteilung zu untersuchen ist, in der es verwertet werden soll.

Eine Ausnahme von der vorstehend genannten Regelung stellt Bodenmaterial dar, das bei Untersuchungen vor dem Aushub gewonnen wurde, um mögliche Belastungen des auszuhebenden Bodens zu erkennen. Bei natürlichem Boden wird lediglich die Kornfraktion unter 2 mm der Analyse zugeführt. Dazu ist die Probe in der Regel nach Lufttrocknung zu sieben und der Anteil an größerem Material nach Bestimmung seines Massenanteils zu verwerfen, sofern dieses nur aus festem, nicht porösem Gesteinsmaterial besteht. Bei Bodenaushub mit mineralischen Fremdbestandteilen (Bauschutt, Schlacke, Ziegelbruch) ist in Abhängigkeit von der vorgesehenen Verwertung das vorliegende Korngrößengemisch nach Kornfraktion zu untersuchen.

Bodenmaterial

Probenmenge

Die notwendige Probenmenge richtet sich gemäß DIN 18123 (Stand 11/96) nach dem Größtkorn und muss ausreichen, um nach sachgerechter Probenvorbereitung die Laboruntersuchung sowie gegebenenfalls die Bereitstellung von Rückstellproben zu gewährleisten. Eine Abstimmung mit der Untersuchungsstelle sollte erfolgen.

Grobmaterialien (Materialien > 2 mm) und Fremdmaterialien, die möglicherweise Schadstoffe enthalten oder denen diese anhaften können, sind aus der gesamten Probenmenge zu entnehmen und gesondert der Laboruntersuchung zuzuführen. Ihr Massenanteil an dem zu beprobten Bodenhorizont bzw. der Schichteinheit ist zu ermitteln und zu dokumentieren.

Bei großen Probenmengen wird auf einer Stahlplatte durch Aufkegeln und Vierteln das Bodenmaterial homogenisiert und die Menge soweit reduziert, dass die entstehende Laborprobe etwa 2000 g umfasst. Können bestimmte Untersuchungen von vornherein ausgeschlossen werden, z.B. bei spezifischem Verdacht, kann auf 500 g reduziert werden. Bei einem Material mit einem hohen Grobanteil sollte die Entnahmemenge 5000 g umfassen, um die Anteile > 2 mm (z.B. Ziegelsteine oder andere mineralische Fremdbestandteile) mit genügender Genauigkeit bestimmen zu können.

Die in den Anforderungen an die stoffliche Verwertung von mineralischen Abfällen - Technische Regeln - Teil III: Probenahme und Analytik [44] vorgesehenen Arbeitsschritte zur Probenvorbereitung sind zur Verdeutlichung der Vorgehensweise in der Abbildung I.8a und Abbildung I.8b schematisch dargestellt.

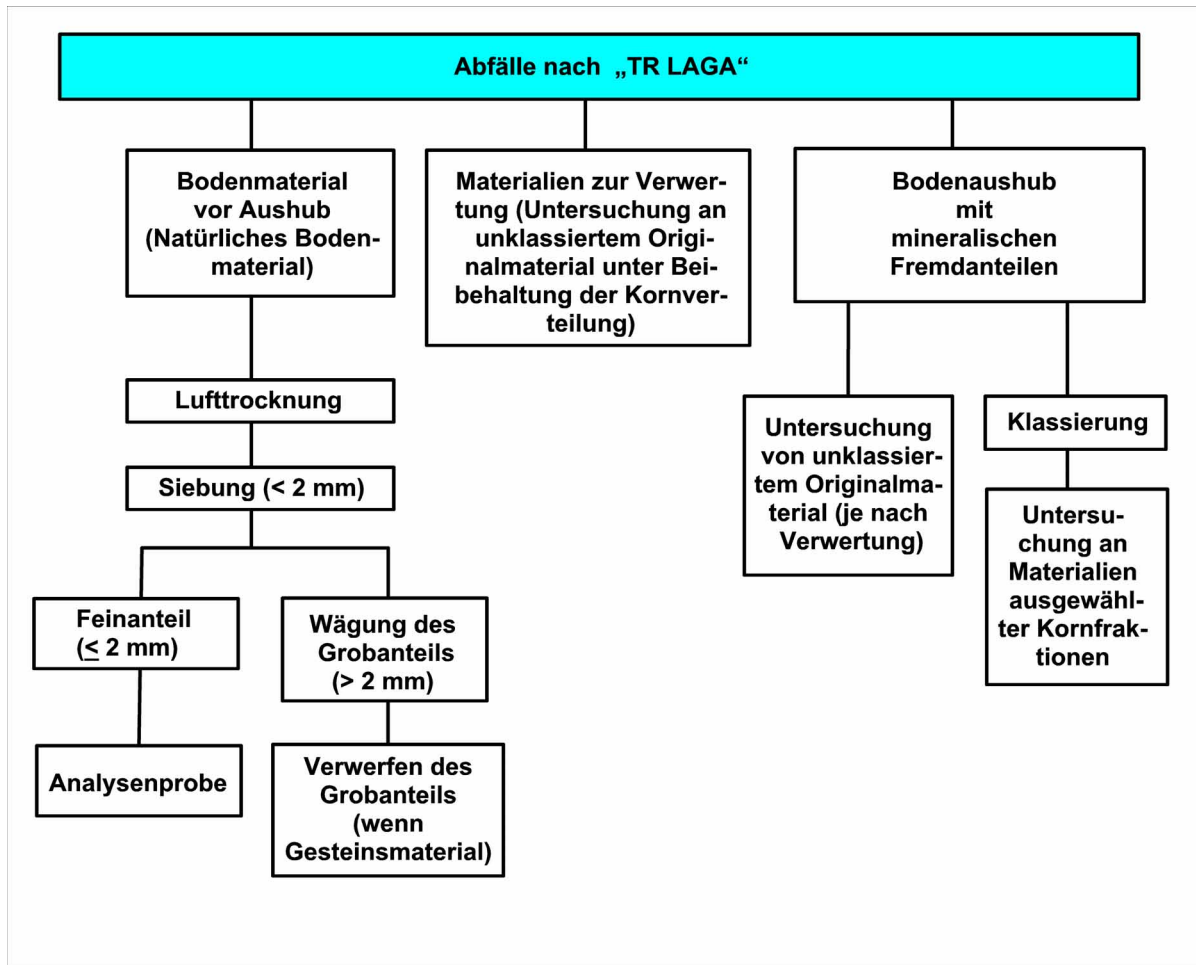


Abbildung I.8a: Schritte der Feststoffprobenvorbereitung nach Teil III „Probenahme und Analytik; Technische Regeln der LAGA gemäß vorgeschriebener Vorgehensweise zur „Untersuchung der Proben“

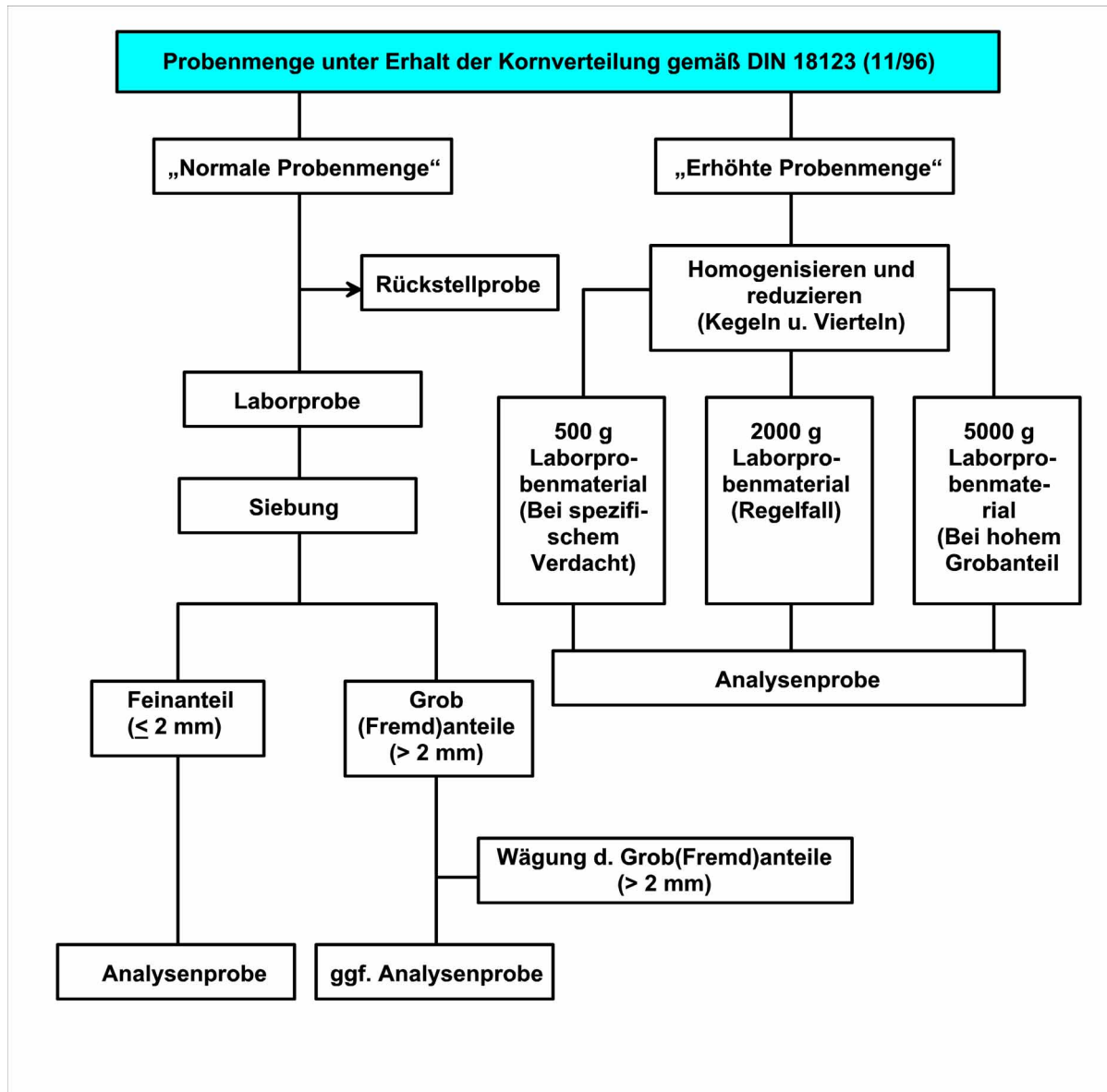


Abbildung I.8b: Schritte der Feststoffprobenvorbehandlung gemäß Teil III „Probenahme und Analytik; Technische Regeln der LAGA hinsichtlich der für Laboruntersuchungen zu Grunde zu legenden Probenmenge

Teil II Anwendungstechnik

Grundlage jeder qualitativ hochwertigen Feststoffuntersuchung ist neben der Probennahme insbesondere die Probenaufbereitung bzw. -vorbereitung. In diesen Teilbereichen gemachte Fehler führen zu Fehlbeurteilungen und sind durch die Analytik nicht auszugleichen.

Bei der Untersuchung von Feststoffen (festen Abfällen, Bodenmaterialien mit schädlichen stofflichen Bodenveränderungen und Altlastenmaterialien) ist die Anwendung von Konventionenmethoden als spezifischer Vorbereitungsschritt für die Analytik unerlässlich um zu vergleichbaren Messwerten als Bewertungsgrundlage zu gelangen (gesetzlich geregelter Bereich). In der Praxis findet sich überdies häufig Untersuchungsbedarf an Materialien, die nicht durch Regelwerke abgedeckt sind. In diesen Fällen dient das vorliegende Merkblatt als Arbeitshilfe.

Streuungen von Messergebnissen sind insbesondere bei der Feststoffuntersuchung matrixspezifisch zu beurteilen, da sie aufgrund der inhomogenen Stoffverteilung und Heterogenität der Matrix trotz qualitativ hochwertiger Feststoffprobenvorbereitungsschritte in der Regel höher als bei der Untersuchung wässriger Medien liegen.

Das vorliegende Merkblatt gibt Hinweise zur Feststoffprobenvorbereitung für feste Abfälle, Altlastenmaterialien sowie Bodenmaterialien mit schädlichen stofflichen Verunreinigungen, Schlämmen und Sedimenten. Der Anwendungsbereich erstreckt sich nicht auf Bodenmaterialien, die hinsichtlich ihres Nährstoffgehaltes zu untersuchen sind.

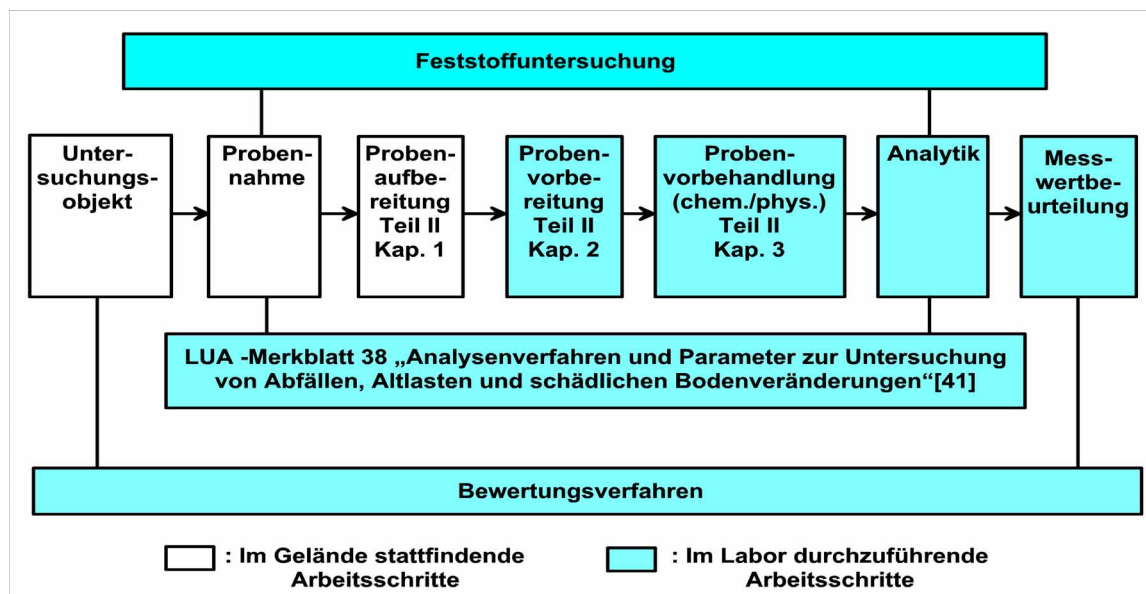


Abbildung II.1: Teilschritte der Feststoffuntersuchung als integraler Bestandteil der Bewertung eines Szenarios

Die in Abbildung II.1 verwendeten Begrifflichkeiten der Gelände- und Labortätigkeiten sind im vorliegenden Merkblatt in Anlehnung an [37] folgendermaßen zu verstehen:

Probenaufbereitung

Arbeitsschritte im Technikum oder Gelände. Hierunter ist die Behandlung zu verstehen, die für das Trennen von Proben erforderlich ist, wie zum Beispiel Separieren, Sichten, Klassieren und so weiter.

Probenvorbereitung

Arbeitsschritte im Labor. Hierzu gehört das Mischen, Homogenisieren, Teilen, Reduzieren, Trocknen, Sieben gegebenenfalls Zerkleinern einer Probe bis die erforderliche Menge zur Analyse vorliegt.

Probenvorbehandlung

Arbeitsschritte im Labor. Sammelbegriff für alle Verfahren, die notwendig sind, um aus einer Laboratoriumsprobe eine Analysenprobe für chemische, physikalische oder biologische Analysen bzw. Untersuchungen herzustellen. Probenvorbehandlung umfasst z.B. auch Sortieren, Mischen, Teilen, Trocknen, Zerkleinern. Konservierung erlaubt die Durchführung der nachfolgenden Untersuchungen, Analysen oder die Langzeit-Aufbewahrung.

II.1 Probenaufbereitung

Zur Probenaufbereitung zählt die Gewinnung einer oder mehrerer Laborproben. Die Verfahren der Probenreduzierung mit Hilfe des Teilerkreuzes bzw. des fraktionierenden Teilens fallen unter die Rubrik der Probenaufbereitung und erfolgen in der Regel im Gelände. Am Ende erhält man eine Laborprobe. Weitere sich anschließende Arbeitsschritte dienen ausschließlich einer fragestellungsspezifischen Vorbereitung der Laborprobe. Die Gewinnung der Laborprobe (Teilprobe) für beispielsweise GC-Untersuchungen gehört zur Feststoffprobenvorbereitung, notwendige sich anschließende Extraktionsschritte hingegen zur Probenvorbehandlung, die der Gewinnung der Analysenprobe dient.

II.1.1 Fraktionierendes Teilen

Fraktionierendes Teilen (auch fraktionierendes Schaufeln genannt) ist ein Verfahren zum Einengen einer Probe, das die Misch- oder Sammelproben in eine Anzahl von Teilproben etwa gleicher Menge (Masse, Volumen) aufteilt, von denen eine (oder mehrere) als Laborprobe zurückgehalten werden. Dazu ist die ungefähre Menge der Misch- / Sammelprobe zu bestimmen und ebenso die Anzahl N der Teilproben, in die sie aufzuteilen ist.

Schaufelweise ist der Probe Material zu entnehmen und reihum jeder Teilprobe hinzuzufügen, bis die gesamte Materialmenge aufgebraucht ist (vgl. Abbildung II.2).

Nachdem die Probenmenge in gleich große Portionen aufgeteilt ist, sollte jede Teilprobe die notwendige Endprobenmenge enthalten, so dass die entstehende Laborprobe (Teilprobe) das Mindestvolumen gemäß Tabelle II.1 umfasst. Von diesen Teilproben werden eine oder mehrere als Laborprobe ausgewählt, die restlichen Haufen sind zu verwerfen.

Diese Methode der Probenverjüngung ist nur bei Probenmengen bestimmter Größe und weitgehend homogenem Material sinnvoll anwendbar. Bei geringeren Probenmengen können nach der Homogenisierung die Teilproben auch durch alternierendes Schaufeln bzw. abwechselndes Befüllen von 2 Probenbehältern halbiert werden.

Der notwendige Zeitaufwand und die Leistungskenndaten dieser Teilungstechnik sind in Tabelle II.2 wiedergegeben.

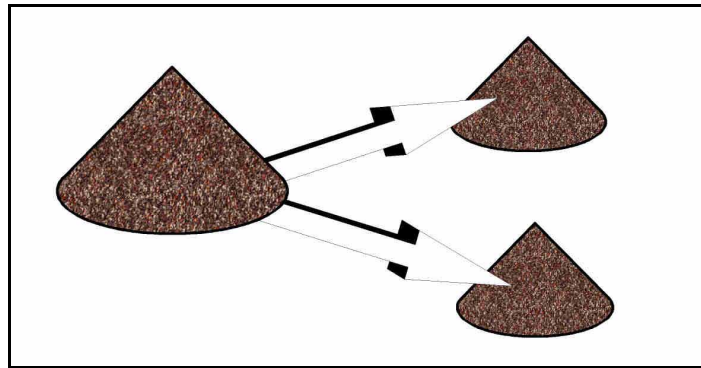


Abbildung II.2: Schematische Darstellung des Prozesses des fraktionierenden Teilens

Tabelle II.1: Mindestvolumen der Einzel- und Laborprobe in Abhängigkeit von der Korngröße/ Stückigkeit

Maximale Korngröße/Stückigkeit [mm]	Mindestvolumen der Laborprobe [L]
< 2	1
>2 bis < 20	2
> 20 bis < 50	4
> 50 bis < 120	10
>120	Stück = Laborprobe

II.1.2 Kegeln und Vierteln

Für Probengut von unterschiedlicher Konsistenz (trocken, insbesondere feucht und nicht rieselfähig) eignet sich die Probenteilung nach dem „Kegelverfahren“ als Probenaufbereitungsmethode im Gelände (vgl. Abbildung II.3).

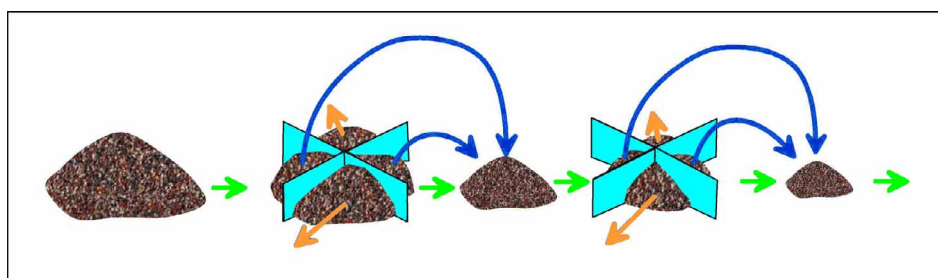


Abbildung II.3: Prinzip der Probenteilung nach dem Kegelverfahren

Das Probengut wird durch mehrmaliges Umschaufeln auf einen Kegel gemischt. Der Kegel, zusammengesetzt aus einer entsprechenden Anzahl von Einzelproben bei der Probenahme, wird durch Rühren mit dem Schaufelstiel von Innen nach Außen zu einem flachen Kegeltumpf ausgebreitet und mit einem Teilungskreuz in vier Viertel geteilt (vgl. Abbildung II.3). Zwei gegenüberliegende Viertel werden verworfen.

Die verbleibenden zwei Viertel werden erneut durch mehrmaliges Aufkegeln gemischt und wie vorab beschrieben geteilt. Der Vorgang wird so oft wiederholt, bis das erforderliche Min-

destprobenvolumen erhalten ist (vgl. Tab.1). Die Probenteilung gelingt mit einer Genauigkeit von ca. 5%.

Das Mindestvolumen der Laborprobe unter Berücksichtigung der maximalen Korngröße/Stückigkeit ist bei der Probenahme und allen weiteren im Gelände durchzuführenden Probenaufbereitungsschritten zu beachten, da ausreichendes Material für die anschließenden Laboruntersuchungen einschließlich Rückstellproben zur Verfügung stehen muss.

Tabelle II.2: Verfahrenskenndaten zum Fraktionierenden Teilen ermittelt an Glasabfällen verändert nach [3]

Teilung Nr.	Ausgangansprobe; Masse: 40 kg Probenviertelung (Gewinnung zweier Teilproben)		Ausgangansprobe; Masse: 20 kg Probenhalbierung (Gewinnung zweier Teilproben)	
	Teilprobe 1	Teilprobe 2	Teilprobe 1	Teilprobe 2
1	9,96	10,02	9,95	10,06
2	10,30	9,7	11,36	8,61
3	10,02	9,98	8,98	11,04
4	9,37	10,63	10,19	9,76
5	10,22	9,79	10,30	9,71
6	10,29	9,70	10,11	9,86
7	9,78	10,22	10,00	10,03
8	9,46	10,46	9,68	10,32
9	10,15	9,83	9,03	10,97
10	10,19	9,81	10,33	9,68
Arithm. Mittel	9,97	10,01	9,74	10,31
Standardabweichung	0,34	0,32	0,44	0,41
Variationskoeffizient [%]	3,37	3,24	4,5	4,0
Zeitbedarf der Pro- benteilung [min]	15		10	

II.2. Laborprobenvorbereitung

Zu den Methoden der Feststoffprobenvorbereitung der Laborprobe(n) zählen u. a. die Arbeitsschritte der

- Probenhomogenisierung
- Probenteilung
- Probenzerkleinerung (z.B. Brechen und Mahlen)
- Probenklassierung (Sieben)

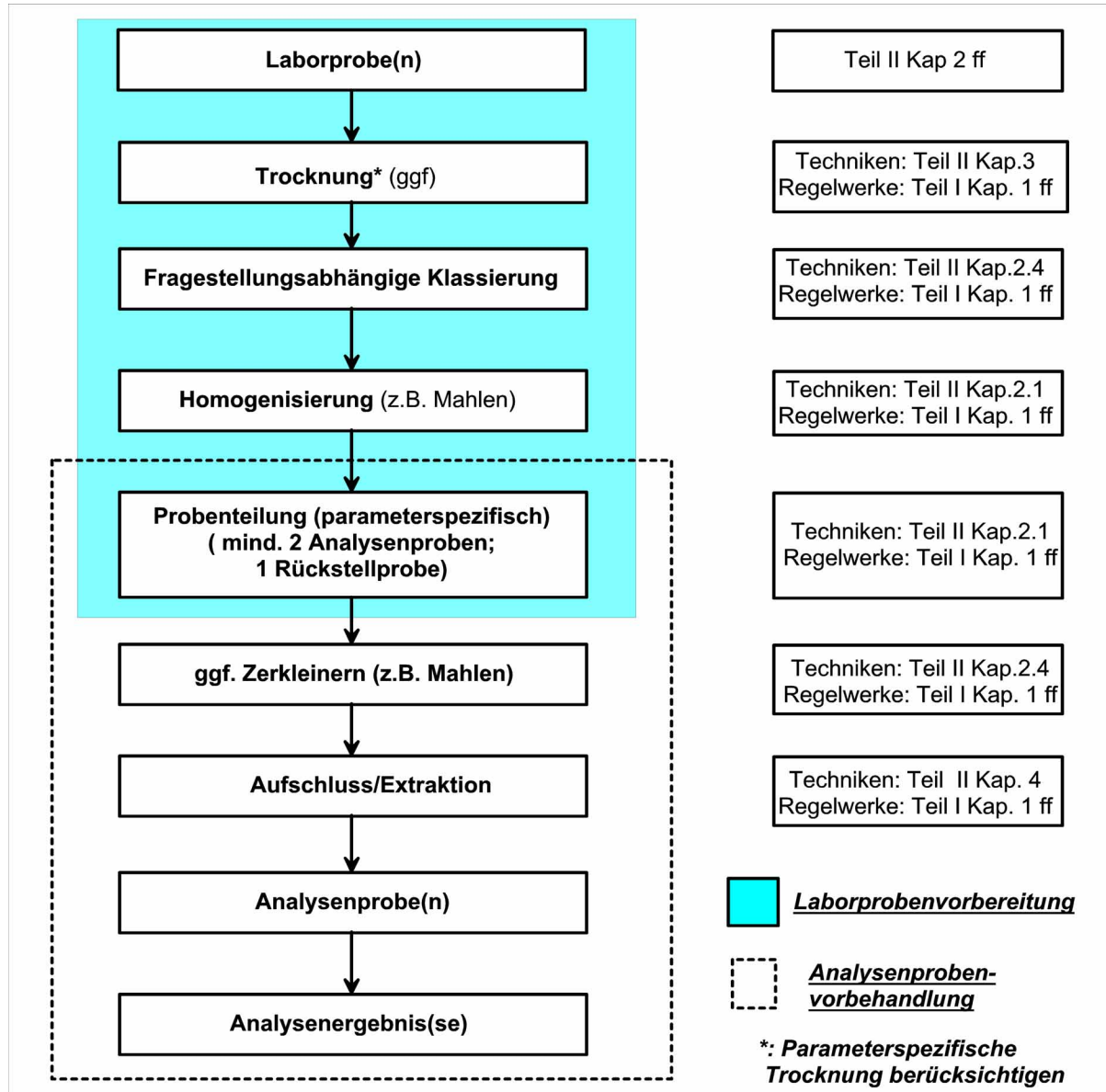


Abbildung II.4: Ablaufschema zur Laborprobenbearbeitung

II.2.1 Feststoffprobenteilung und -homogenisierung

Die im Folgenden beschriebenen Probenteilungsprozesse sollten, wenn möglich, zugleich zur Probenhomogenisierung der Laborprobe dienen. Durch mehrmaliges Teilen mittels Riffelteiler ($n = 5$) und Wiederausammenführen der Teilproben gelingt in der Regel eine ausreichende Homogenisierung der Feststofflaborprobe (vgl. Tab. 3b). Ein sechster „Probendurchgang“ dient im Anschluss der Materialaliquotierung von rieselfähigen und nicht rieselfähigen Materialien.

Bei rieselfähigen Materialien erfolgt in einem ersten Arbeitsgang (Homogenisierungsschritt) ein z.B. 5-maliges Teilen mittels Riffelteiler und anschließendem Zusammenführen des Materials. Die anschließende Probenteilung mittels Rotationsprobenteiler dient dann der Gewinnung von Einzelproben (Analysenproben) für die Analytik.

Die Varianz des Gesamthomogenisierungs- und -teilungsprozesses beträgt ca. 10 %. Einen Überblick über Probenteilungsmethoden und deren Anwendungsbereiche liefert Tabelle II.4.

Untersuchungen zur Genauigkeit von Feststoffprobenhomogenisierungs- und -teilungstechniken an realen MKW- belasteten Feststoffen sind den Tabelle II.3b und II.3c nach [6] zu entnehmen. Die in der Tabelle II.3a wiedergegebenen Kenndaten (Abweichungen vom Mittelwert) wurden hingegen an idealen festen Materialien nach [1] ermittelt.

Tabelle II.3a: Reproduzierbarkeiten von Feststoffprobenteilungssystemen verändert nach [1]

Probenteilertyp	Abweichung vom Mittelwert [%]
Teilerkreuz	3,5-5
Riffelteiler	3-5
Rotationsteiler	<0,5

Tabelle II.3b: Kenndaten zur Probenhomogenisierungs- und -teilungstechnik am Beispiel von MKW-Analyseergebnissen an Altlastenmaterialien verändert nach [6]

Proben Nr.	Messwert der Einzelprobe [mg/kg]
1	5700
2	5550
3	5250
4	6300
5	6400
6	5800
7	4900
8	4900
9	5400
10	5600
11	4700
12	6100
13	5800
14	4900
15	5000
Varianz [%]	9,8

Tabelle II.3c: Kenndaten zur Feststoffprobenteilung von MKW-belasteten Altlastenmaterialien mittels Rotationsprobenteiler verändert nach [6]

Proben Nr.	Messwert der Einzelprobe [mg/kg]
1	5300
2	5000
3	6300
4	5600
5	4700
6	6000
7	5200
8	5100
Varianz [%]	9,8

Tabelle II.4: Übersicht über einige Probenteilungsmethoden verändert nach [31]

Teilungsmethode	max. Sammelprobenumfang	min. Teilprobenumfang	Obere Stückigkeit (Korngröße)	Teilungsverhältnis	Bemerkungen/ Stoffeigenschaften
Alternierendes (teilendes) Schaufeln, von Hand	bis zu einigen Tonnen	Bis zu 10g bei Verwendung eines Spatels	etwa 100 mm	1:2 bis 1:10	trockenes bis klebendes Gut; Feldmethode; geringer apparativer Aufwand
Alternierendes (teilendes) Schaufeln mechanisch	Bis zu einigen 1000 t	Bis zu einigen Tonnen bei kleiner Schaufel	etwa 300 mm	1:2 bis 1:10	trockenes bis klebendes Gut; mechanischer Greifer erforderlich
Kegeln und Vierteln	Bis 1m ³	ca. 200g	etwa 10 mm	1:2	saubere ebene Fläche erforderlich
„abgeflachter Rechteckhaufen“	Einige m ³	ca. 200g	etwa 30 mm	etwa < 1: 5	trockenes bis klebendes Gut; im Feld geeignet
Riffelteiler	100g bis einige 100kg	bis zu einigen Gramm	etwa 15 mm	1 : 2	trockenes bis feuchtes Gut
Rotationsprobenteiler	Je nach Größe einige g bis einige kg	einige zehntel Gramm	Einige mm	In der Regel 1 : 8	trockenes Gut

II.2.1.1 Riffelteiler

Das Material wird aus einem Behälter gleichmäßig und durch mehrere Durchlässe, die in entgegengesetzter Richtung angeordnet sind, wechselseitig in zwei Auffangbehälter geleitet, wodurch die Halbierung des Probengutes bewirkt wird. Eine Seite stellt mit dem Auffangbehälter den Verwurf, die andere die weiter zu teilende Probe dar (vgl. Abbildung II.5).

Im Riffelteiler ist darauf zu achten, dass kein Material in den Schlitten zurückgehalten wird. Die Korngröße/Stückigkeit des Materials und die Geräteschlitzweite müssen auf einander abgestimmt sein, da die Wahl des Riffelteilers von der Korngröße des zu teilenden Gutes abhängt. Orientierungswerte sind der Tabelle II.5 zu entnehmen

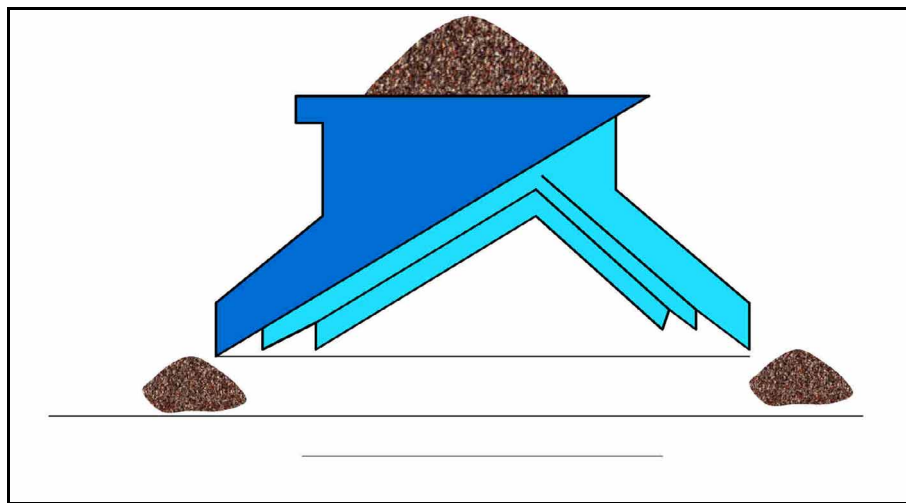


Abbildung II.5: Prinzipskizze Riffelteiler

Tabelle II.5: Größe des Riffelteilers in Abhängigkeit von der Korngröße des zu teilenden Gutes nach [2]

Korngröße [mm]	Größe	Schlitzweite [mm]
16 – 22,4	50	50
10 – 16	30	30
5 – 10	20	20
2,8 – 5	10	10
< 2,8	6	6

II.2.1.2 Rotationsprobenteiler

Der Rotationsprobenteiler (Abbildung II.6) eignet sich zum Teilen und Reduzieren von rieselfähigem, fein- bis mittelgroben Feststoffen im Labor. Die Aufgabekorngröße sollte 10 mm nicht überschreiten. Je nach Größe des zur Verfügung stehenden Gerätes kann die Aufgabemenge 5 L bis max. 30 L betragen. Die Anzahl der erhaltenen Teilproben (Analysenproben) richtet sich ebenfalls nach dem Gerätetyp. In der Regel beträgt die Anzahl der Teilmengen in Abhängigkeit vom Gerätetyp 6, 8 oder 10.

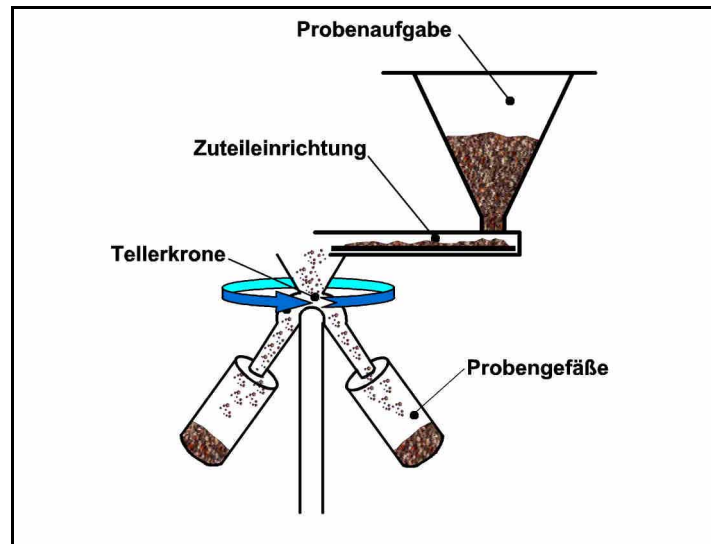


Abbildung II.6: Prinzipskizze Rotationsprobenteiler

Der Rotationsprobenteiler zeichnet sich durch eine hohe Teilgenauigkeit aus. Sie beträgt bei rieselfähigem idealem Material etwa 0,5 %. Bei rieselfähigen Abfallproben wird in der Regel eine Genauigkeit von etwa 10 % erreicht.

Beim Rotationsprobenteiler gelangt das Probengut aus einem Aufgabetrichter und einer elektromagnetisch betriebenen Zuteilrinne über eine Teilerkronen in eine vorgegebene Anzahl von „Ausläufen“ mit aufgeschraubten Probengefäßen aus Glas, die unter dem gleichmäßig zugeführten Probenmaterialstrom gedreht werden. Diese Technik erlaubt eine Probenteilung nach zufallsbedingten Gesetzmäßigkeiten.

II.2.2 Feststoffprobenklassierung

Unter Feststoffprobenklassierung versteht man die Aufteilung eines grobdispersen Feststoffgemisches in definierte Korngrößenfraktionen. Zu analytischen Zwecken werden in der Regel nur wenige Klassen oder Fraktionen benötigt (siehe II.2.2.2). Viele Regelwerke fordern die Untersuchung an einem Material definierter Korngröße, sei es zur Vergleichbarkeit oder unter der Annahme erhöhter Schadstoffgehalte einer bestimmten Fraktion (meist am Feinstkorn). Dies wird erreicht nach Sortierung, (Aussondern, mengenmäßige Erfassung, getrennte Untersuchung oder auch nur Dokumentation von Störstoffen oder Überkörnern) Trocknung und Zerkleinerung, im Allgemeinen durch Siebung. Zur Bestimmung der physikalischen Eigenschaften eines Feststoffgemisches wie Boden oder Sediment, sind jedoch häufig sieben oder mehr Fraktionen erforderlich (siehe II.2.2.2).

II.2.2.1 Siebung, Trocken- und Nassverfahren

Durch Siebung erreicht man die Trennung eines grobdispersen Feststoffgemisches nach Durchtritt durch einen Siebboden (Abbildung 7) mit definierten, annähernd quadratischen Öffnungen (Maschenweite) bei meist horizontaler Kreisbewegung des Siebes.



Abbildung II.7: Analysensieb, Foto: StUA Minden

Nach VDI Richtlinie 2031 wird bei der manuellen Siebung der Siebsatz (Deckel, Siebe und Boden) mit einer Hand gefasst und unter Neigung von 100– 200 ungefähr 120-mal pro Minute gegen die andere Hand geschlagen. Viermal pro Minute wird dabei der Siebsatz in waagerechte Lage um 90 Grad gebracht und gegen den Siebrahmen geklopft.

Da das Ergebnis stark von der Siebdauer und der Siebbewegung abhängig ist, werden für reproduzierbare Siebungen mechanische Einrichtungen, die Siebmaschinen eingesetzt. Zu unterscheiden sind Nass- und Trockensiebung (Abbildung II.9; Abbildung II.8). Diese sind vom Prinzip her gleich, nur in der Handhabung und im Arbeitsaufwand gibt es Unterschiede.

Die Auswahl des Verfahrens hängt von der Neigung zur Klumpenbildung des Siebgutes ab. Ist diese gering, wird das einfache Verfahren der Trockensiebung eingesetzt. Sollen mehrere Siebfraktionen gewonnen werden, beginnt man zuerst mit dem feinsten und zuletzt mit dem größten Sieb, um den Abrieb bei der Siebung nicht dem feinen Durchgang zuzuordnen. Erhalten werden hierbei Fraktionen von ca. 10 mm bis < 63 µm.



Abbildung II.8: Siebmaschine, Foto: StUA Minden; mit freundlicher Genehmigung der Fa. Retsch

Für die Feinstsiegung, hier wird häufig Klumpenbildung und lästige elektrostatische Haftung beobachtet, führt die Nasssiegung zum Erfolg. Das Siebgut wird hierbei von oben mit Wasser besprüht, die Anziehungskräfte dabei aufgehoben. Das Feingut wird besser vom Grobkorn getrennt und schneller durch die Sieböffnung gespült. Kombinationen mit Ultraschall sind erhältlich.



Abbildung II.9: Nasssiebmaschine, Foto: StUA Minden; mit freundlicher Genehmigung der Fa. Retsch

Die Nasssiegung wird eingesetzt für den Bereich von 3 mm bis $< 20 \mu\text{m}$ mit Ultraschallunterstützung bis $< 5 \mu\text{m}$.

Analysensiebe müssen der Norm DIN ISO 3310 Teil 1,2 und 3, ältere der Norm DIN 4188 entsprechen.

Zur Vermeidung von Probenverfälschung im Spurenbereich werden für die nachfolgende Untersuchung auf anorganische Parameter Kunststoffsiebe, für die auf organische Parameter Metallsiebe empfohlen.

II.2.2.2 Korngrößenfraktionen

In zahlreichen Regelwerken und Vorschriften werden Siebungen auf eine definierte Korngrößenfraktion (Analysefeinheit) gefordert (vgl. Tabelle II.6). Teilweise muss diese Siebung an einer Teilprobe, die selbst nicht untersucht werden darf, erfolgen (Testsiebung nach der Vermahlung).

Tabelle II.6: Überblick über Materialtypen- und Korngrößen im Zusammenhang mit regelwerkskonformen chemischen Feststoffuntersuchungen

Regelwerk	Probenmaterial	Vorbehandlung	Korngrößenfraktionen
Klärschlammverordnung (AbfklärV)	Boden		$< 2 \text{ mm}$
	Schlamm	Mahlen	$< 100 \mu\text{m}$ (Teilmenge nicht untersuchen)

Regelwerk	Probenmaterial	Vorbehandlung	Korngrößenfraktionen
Bioabfallverordnung (BioAbfV)	Boden		< 2 mm
	Bioabfall		< 0,25 mm
Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV)	Bodenmaterial	sortieren und sieben	< 2 mm
	Bodenmaterial	für KW*-Aufschluss	< 150 µm
Abfallablagerungsverordnung	für TOC		< 10 mm
	für Gasbildungsvermögen	< 0,2 mm	
Deponieverordnung (DepV)			Verweis auf Einzelvorschrift
Verordnung über die Entsorgung von Altholz			< 2 mm
Verordnung über den Versatz von Abfällen unter Tage	Feststoff	Arsen und Metalle	< 0,2 mm
Digitale Bodenbelastungskarte (kein Regelwerk)	Acker-, Grünlandboden	Vorsiebung < 2mm	(parameterabhängig) < 150 µm, < 100 µm < 2 mm
	Waldoberboden	Vorsiebung < 2mm	(parameterabhängig) < 150 µm, < 100 µm < 2mm
	Waldauflage	Vorsiebung < 2mm	(parameterabhängig) < 150 µm, < 100 µm < 2 mm
Technische Regeln für die Verwertung mineralischer Reststoffe/ Abfälle, LAGA	Boden	< 2 mm	
	alle Anderen		< 2 mm
Eluate nach 38414-S4			< 10 mm
KW-Aufschluss nach DIN 11512-16	Bodenverbesserungsmittel und Kultursubstrate		< 500 µm
KW-Aufschluss nach DIN 38414 – S 7			< 0,1 mm

*: KW: Kurzform für "Königswasser"

Die bei mineralischen Straßenbaustoffen verwendeten Korngrößen und Siebschnitte entsprechen im allgemeinen nicht denen der in der Bodenkunde bzw. Geologie üblichen Klassierschritte und Maschenweiten der Siebe. Eine Auflistung üblicher technischer Analysensiebe zur Untersuchung von mineralischen Straßenbaustoffen ist der Tabelle II.7 zu entnehmen.

Tabelle II.7: Übersicht über gängige Analysensiebe zur Untersuchung von mineralischen Straßenbaustoffen

Nennöffnungsweite der Analysensiebe [mm]		Gerundete Werte ¹⁾ [mm]	Gesteinskörnungen					
			Beton	Asphalt	Tragschichten			
					ungebunden		hydraulisch gebunden	bitumengebunden
					Kies	Schotter		
0,063	Nach DIN 4188 Teil 1	0,063	X		X	X	X	
0,09		0,09		X				X
0,125		0,125	X					
0,25		0,25	X	X	X	X	X	X
0,5		0,5	X		X			
0,71		0,71		X		X	X	X
1		1	X		X			
2	2	X	X	X	X	X	X	
4	Nach DIN 4188 Teil 2	4	X		X		X	
5		5		X		X		X
8		8	X	X	X	X	X	X
11,2		11		X		X		X
16		16	X	X	X	X	X	X
22,4		22		X		X		X
31,5		32	X	X	X	X	X	X
45		45			X	X	X	X
56		56			X	X	X	
63		63	X					
90	90	X						

1) Die gerundeten Werte dürfen für die Kurzbezeichnung der Kornklasse und der Korngruppe/Lieferkörnung verwendet werden.

II.2.2.3 Verfahren zur Siebanalyse und Korngrößenbestimmung

Zur Beschreibung der korngrößenmäßigen Zusammensetzung eines Feststoffgemisches und damit der Qualität und der physikalischen Eigenschaften dient die Siebanalyse. In der Probe befindet sich eine Menge von Partikeln (Teilchen, Körner), die in der Regel unterschiedlich groß sind. Da meist nicht jeder Partikel einzeln vermessen werden kann, teilt man sie in Größenklassen ein und bestimmt jeweils den Mengenanteil. Bei der Siebanalyse wird die Klasseneinteilung (Klassierung) durch Siebung vorgenommen. Hierzu werden mehrere genormte Analysensiebe, geordnet nach zunehmender Maschenweite, auf einen Auffangboden gesetzt. Auf das oberste Sieb mit der größten Maschenweite wird die evtl. durch Teilung, Trocknung und Zerkleinerung gewonnene Analysenprobe gegeben.

Die Aufgabenmenge darf nicht zu groß sein und sollte der Siebfläche, der Maschenweite und dem Siebgut entsprechen (DIN 66165). Der Siebsatz wird für eine bestimmte Zeit in Bewegung gesetzt. Die geeignete Siebrichtung oder Hubgröße (Plansiebung: horizontal kreisend, Wurfriechung: senkrecht stoßend) verzögert ein Verstopfen der Siebe und minimiert die Zerkleinerung durch Abrieb.

Eine einheitliche Siebdauer macht auch Proben mit Abrieb vergleichbar. Die auf den Siebböden und Auffangböden befindlichen Siebfractionen werden mengenmäßig durch Wiegen erfasst und ihre Anteile ins Verhältnis zur Aufgabenmenge gesetzt.

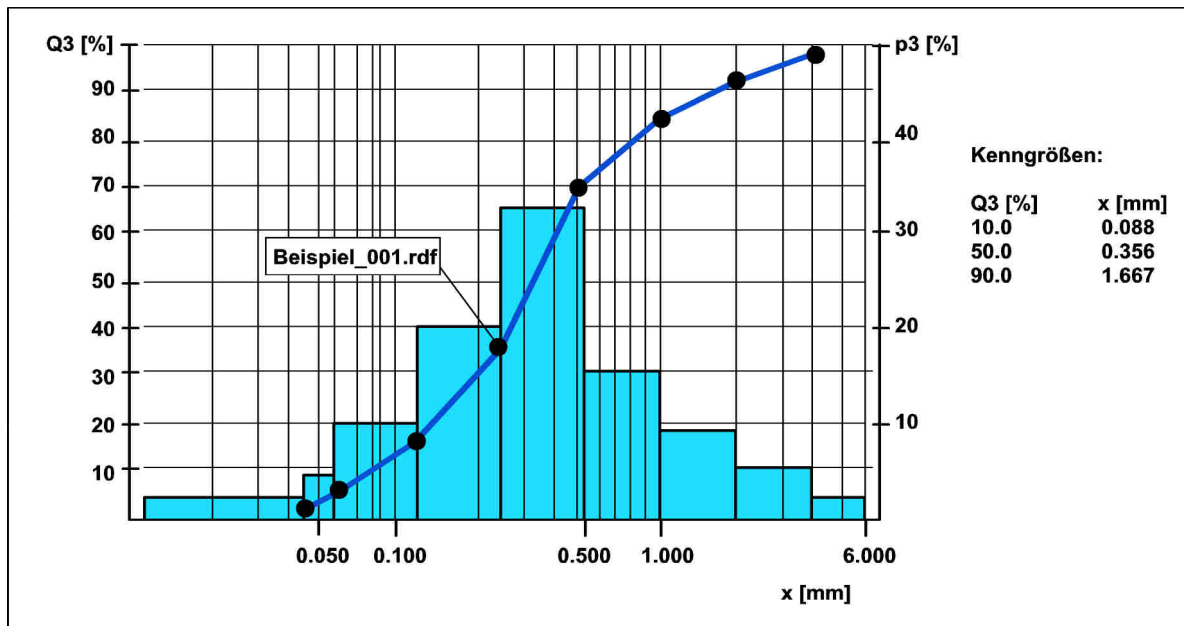


Abbildung II.10: Diagramm einer Kornverteilung (Summenkurve und Häufigkeitsverteilung), Quelle: StUA Minden

Nach der Siebanalyse kann das Siebgut, gegebenenfalls nach Trocknung beim Nasssiebverfahren, weiteren Untersuchungen zugeführt werden:

Verteilung der Korngrößen innerhalb einer Siebfraction z.B. < 100 µm > 63 µm oder physikalischen Untersuchungen (vgl. Abbildung II.10).

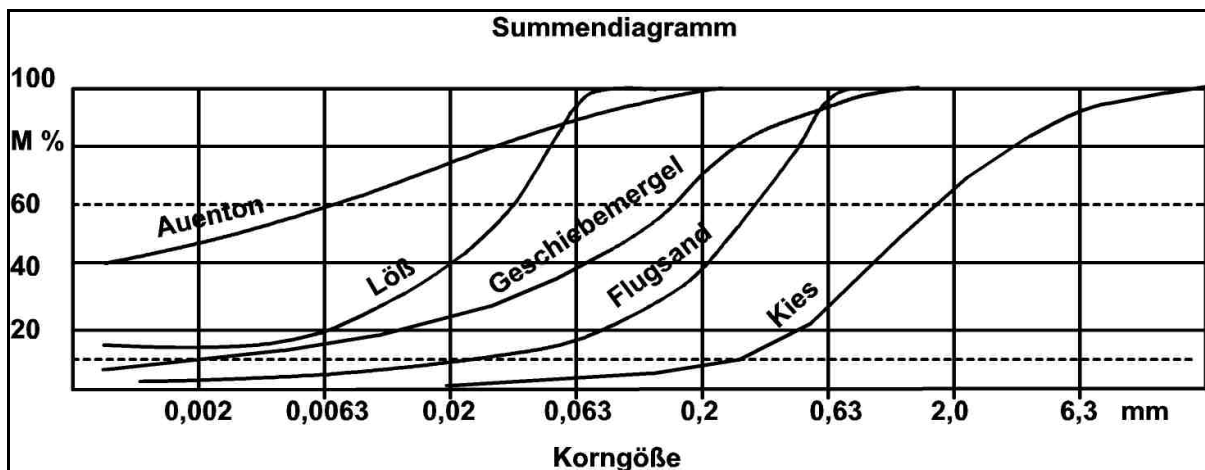


Abbildung II.11: typische Siebanalyse, Quelle: StUA Minden

Korngrößenbestimmung

Die einfachste Methode zur Korngrößenbestimmung ist die unter Punkt II.2.2.2 beschriebene Siebanalyse. Als weitere Methoden zur Charakterisierung kommen hierzu die

- Sedimentationsverfahren z. B. Pipettanalyse

- Zählverfahren, optisch z. B. Mikroskopie, Partikelmessgeräte über die Sinkgeschwindigkeit
Digitale Bildverarbeitung,
Lichtbeugung, Laserbeugung
- Zählverfahren, elektrisch z. B. Coulter-Counter-V

in Frage.

Mit diesen Methoden lassen sich auch die Zusammensetzungen der Korngrößenverteilung innerhalb einer Siebanalysenfraction bestimmen. Die modernen optischen Verfahren zeichnen sich durch geringen Zeitbedarf aus und liefern Aussagen über die Partikelformen. Eine ausreichende Analysenprobe liefert jedoch nur die Siebanalyse (Abbildung II.11).

II.2.2.4 Pflege von Analysensieben

Analysensiebe sind Präzisionsinstrumente und bedürfen eines besonderen pfleglichen Umgangs [38]. Es empfiehlt sich, die Siebe vor dem ersten Einsatz und nach jedem Gebrauch zu reinigen. Bei Maschenweiten unter 500 µm sollten Siebe in einem Ultraschallbad ohne die Dichtungsringe unter Zusatz eines geeigneten Reinigungshilfsmittels gereinigt werden. Nach Vorspülung mit Leitungswasser wird mit destilliertem Wasser gespült. Danach werden die Siebe optisch auf Sauberkeit geprüft und getrocknet. Bei der Trocknung, günstig ist ein warmer Luftstrom, sollte die Temperatur 80 °C nicht überschreiten. Siebe mit Kunststoffgewebe sollen bei Raumtemperatur trocknen. Vor jeder Benutzung und nach jeder Reinigung sind die Siebe auf Beschädigung zu prüfen.

Grober Umgang z.B. beim manuellen Sieben oder bei der Probenaufgabe kann zur Veränderung der empfindlichen Gewebe führen. Auf das Siebgut darf kein Druck während der Siebung und auch nicht bei der Reinigung ausgeübt werden. Grenzkörner, das sind im Siebgewebe eingeklemmte Partikel, werden von der Gewebeunterseite her zum Austreiben vorsichtig mit einem flachen, weichen Pinsel betupft oder flach bestrichen. Die Brauchbarkeit zweifelhafter Siebgewebe kann mit Referenzmaterialien überprüft werden.

II.2.2.5 Normenüberblick zu Siebbeschaffenheit und Siebvorgaben

Die im folgenden aufgeführten Normen liefern Hinweise zur Siebbeschaffenheit, zur Siebanalyse und Verfahren zur Bestimmung der Korngrößenverteilung basierend auf einer Zusammenstellung gemäß [38].

DIN 3310-1,-2,-3	Sieben und Siebbeschaffenheit
DIN 18123	Trockensiebung, Baugrunduntersuchung
DIN 19623	Trockensiebung, Filtersande und Filterkiese
DIN 19683-1	Nasssiebung, Prüfung von Böden
DIN 66165-1	Siebanalyse, Grundlagen
DIN 66165-2	Siebanalyse, Durchführung
DIN ISO 2395	Analysensiebe und Siebanalyse, Begriffe
DIN ISO 11277	Partikelgrößenverteilung in Mineralböden
ISO 2591-1	Prüfsieben; Teil 1: Verfahren unter Verwendung von Prüfsieben aus Siebgeweben und Siebblechen

II.2.3 Feststoffprobenzerkleinerung

Für die Zerkleinerung von Feststoffen stehen Geräte zur Verfügung, die nach den Prinzipien Druck, Schlag, Reibung, Scherung und Schneiden arbeiten. Die Anforderung an die Zerkleinerungstechnik ergibt sich aus den Materialeigenschaften des Probengutes. Faserige Materialien erfordern meist die Anwendung von Schneidtechniken, während harte Feststoffe mittels Brech-, Schlag- und Schertechniken zerkleinert werden können.

Die anschließende Analytik bestimmt die Materialausführung der Zerkleinerungsgeräte. Kontaminationen des Probenmaterials sind durch die Auswahl geeigneter Zerkleinerungswerkstoffe zu minimieren. Bei Stahlausführungen sind z.B. Kontamination mit Fe, Cr und Ni nicht auszuschließen. Um mögliche Kontamination durch das Werkzeugmaterial experimentell bestimmen zu können, müssen artgleiche Proben mit bekannter Zusammensetzung zerkleinert und auf die interessierenden Parameter untersucht, so dass der Blindwert bestimmt werden kann.

Für Mahlprozesse ist insbesondere Wolframcarbid vielseitig einsetzbar. Bei bestimmten Ausführungen kann es dennoch zu Kontamination mit Kobalt kommen. Achat hingegen besteht zu 99,9 % aus SiO₂, ist sehr abriebfest, härter als Stahl und chemisch resistent. Eine Werkstoffübersicht liefert Tabelle II.8. Hinweise zu Zerkleinerungsgeräten unter Berücksichtigung der Materialeigenschaften des zu bearbeitenden Probengutes sind in Tabelle II.9 zu finden.

Tabelle II.8: Werkstoffübersicht nach [18]

Bezeichnung	Inhaltsstoffe der Mahlwerkzeuge
Edelstahl	Fe, Cr, Ni
Manganstahl	Fe, Mn
Keramik	Al ₂ O ₃
Korund	Al ₂ O ₃
Wolframcarbid	WC
Siliziumcarbid	SiC
Siliziumnitrid	Si ₃ N ₄
Achat	SiO ₂
Sand, Glasperlen	SiO ₂
Titan	Ti
Zirkoniumoxid	ZrO ₂
Polyamid	C, N, H
Polyurethan	C, N, H

Tabelle II.9: Beispiele für Zerkleinerungsgeräte und deren Merkmale verändert nach [32]

Gerätetyp	Materialeigenschaften	Aufgabekorngröße	Charge bzw. Durchsatz	Erreichbare Endfeinheit
Backenbrecher	sehr hart (spröde), hart, mittelhart	150 mm	0,1-600 kg/h	1,00 mm
Schlagkreuzmühle	hart (spröde), mittelhart	20 mm	0,05-80 kg/h	0,1 mm
Schlagrotormühle	mittelhart, weich	20 mm	0,05-360 kg/h	0,06 mm
Schneidmühle	elastisch, weich, faserig	80 mm	0,05-120 kg/h	< 0,50 mm
Ultrazentrifugalmühle	mittelhart, weich, faserig, elastisch	10 mm	20-500 ml	< 0,04 mm
Labor-Mörsermühle	sehr hart, hart, mittelhart, weich	12 mm	20-1000 ml	0,001 mm
Scheiben-Schwingmühle	sehr hart, hart, mittelhart	20 mm	20-250 ml	< 0,020 mm
Planeten-Schnellmühle	sehr hart, hart, mittelhart, weich, faserig	8 mm	5-250 ml (4x)	< 0,001 mm
Fliehkraft-Kugelmühle	sehr hart, hart, mittelhart, weich	8 mm	5-250 ml (4x)	0,001 mm
Schwingmühle	sehr hart, hart, weich	6 mm	0,5-15 ml (2x)	0,001 mm

II.2.3.1 Feststoffprobenzerkleinerung mittels Brechtechnik

Diese Technik wird für die Vorzerkleinerung großer spröder Probenstücke genutzt und führt zu grobzerkleinerten Materialien.

Backenbrecher

Arbeitsweise:

Die Laborprobe wird in einem abgeschlossenen Brechraum durch hohen Druck zwischen zwei Brechplatten zerkleinert.

Anwendungsbereich:

Aufgabegröße, Durchsatz und Endfeinheit sind gerätespezifisch. Bei einer maximalen Aufgabegröße von beispielsweise 95 mm kann der maximale Durchsatz 200 kg/h mit einer Endfeinheit von 1 mm betragen. Der Backenbrecher ist für alle harten und spröden Materialien geeignet. Feuchte, faserige oder zähe Stoffe sollten nicht mit der Brechtechnik vorbereitet werden.

Anwendungsbeispiele:

Kohle, Schlacke, Straßenaufbruchstoffe, auch Holz

Reiß- und Brechmühle

Arbeitsweise:

Das Mahlgut wird zwischen zwei gegeneinander wirkenden, innen verzahnten Mahlscheiben durch Druck und Scherung zerkleinert.

Anwendungsbereich:

Harte Probenstücke von bis zu 20 mm können auf 0,1 mm zerkleinert werden.

Schlagkreuzmühle

Arbeitsweise:

Das Mahlgut wird zwischen Schlagkreuz, gezahnten Mahleinsatz und Bodensieb durch Schlag, Prall und Scherwirkung zerkleinert. (Erhältlich sind ebenfalls Geräte mit kombinierten Zerkleinerungstechniken.)

Anwendungsbereich:

Weiche und mittelharte Stoffe.

II.2.3.2 Feststoffzerkleinerung mittels Schneidtechnik

Schneidmühlen sind notwendig für weiches bis mittelhartes Mahlgut, faserige Materialien und Kunststoffe. Die Schneidtechnik liefert feinzerkleinertes Probematerial.

Schneidmühlen

Arbeitsweise:

Die Mahlprobe wird mit Messern bis zur gewünschten Endfeinheit zerschnitten. Die Anordnung der Schneidwerkzeuge variiert.

Anwendungsbereich:

Papier, Komposte, Kunststofffolien, Textilien; Stücke von bis zu 80 mm können auf etwa 0,1 mm zerkleinert werden.

II.2.3.3 Feststoffprobenzerkleinerung mittels Mahltechnik

Für die Herstellung sehr feiner Korngrößen sind geeignete Mühlen erforderlich (vgl. Tabelle II.9 und Tabelle II.10).

Blindwerte:

Hinsichtlich der Kontaminationsproblematik wird auf die Tabelle II.8 in Kapitel II.2.3 „Feststoffprobenzerkleinerung“ verwiesen.

Reinigen:

Um Verschleppungen zu vermeiden, ist zwischen jedem Mahlvorgang die Mahlgarnitur zu reinigen. Die Gerätekonfiguration sollte dies durch leichte Zugänglichkeit der Werkzeuge unterstützen. In einfachen Fällen genügt eine Reinigung mit Ethanol oder der Verzicht auf

die erste Fraktion des neuen Mahlgutes. Gründliche Reinigung erzielt man durch das Mahlen von Quarzsand und anschließendem Waschen mit heißem Wasser.

Verspröden:

Um das Schmelzen und Verkleben weicher Materialien während des Mahlvorgangs zu verhindern, können diese mit

- flüssigem Stickstoff
- Trockeneis

oder durch vorheriges Tiefgefrieren behandelt werden. Der Reinigungsaufwand ist aufgrund dessen erheblich zu verringern.

Mahlhilfen

sollen statische Aufladungen und/oder das Zusammenbacken des zu mahlenden Gutes verhindern. Das Mahlen in einer Suspension erfordert eine geschlossene Apparatur und Trocknung. Graphit wirkt antistatisch und als Schmiermittel.

Verluste:

Der Mahlprozess führt i. d. R. zu Verlusten an LHKW, BTXE, Hg, MKW usw., so dass diese Probenvorbereitungstechnik nicht uneingeschränkt auf alle Feststoffproben anwendbar ist. Hier sind die zu bestimmenden Analysenparameter vorab zwingend zu berücksichtigen.

Anwendungsgrenze:

Materialien mit duktilen Metallkörnern sind nicht aufmahlbar.

Mörsermühle

Arbeitsweise:

Die Mahlprobe wird ähnlich wie ein Handmörser durch Druck und Reibung zwischen Pistill und Mörserschale zerkleinert.

Anwendungsbereich:

Erze, Kohle, Asche, Holz, Sekundärbrennstoffe. Bei einer Aufgabegröße des Stückguts von 6 – 8 mm Stückigkeit kann eine Endfeinheit von 10 – 20 µm erreicht werden. Die Mörsermühle ist bis auf sehr harte und zähe Materialien universell einsetzbar. Durch Verspröden beispielsweise mit flüssigen Stickstoff können auch weiche, zähe, schmelzende Materialien gemahlen werden.

Scheibenschwingmühle

Arbeitsweise:

Der Mahlkörper einer Scheibenschwingmühle besteht aus horizontal gelagerten Ring und Kern, die beim Mahlvorgang zur Rotation gebracht werden. Das Mahlgut wird durch Schlag und Reibung zerkleinert.

Anwendungsbereich:

Die Aufgabegröße und Endfeinheit liegen in der Größenordnung der Mörsermühle. Die Scheibenschwingmühle wird bei sehr harten und spröden Feststoffen eingesetzt.

Temperaturempfindliche und zähe Materialien bereiten Probleme.

Kugelmühle

Arbeitsweise:

Ein Mahlbecher ist drehbar auf einer rotierenden Trägerscheibe angebracht. Mahlkugeln zerkleinern das Probengut durch eine Kombination von Reibung und Schlag.

Anwendungsbereich:

Die Aufgabegröße liegt in der Größenordnung der Mörsermühle, die Endfeinheit liegt aber $< 1 \mu\text{m}$. Planetenkugelmühlen werden also für die Feinstzerkleinerung eingesetzt, z.B. für Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) (vgl. Kapitel II.3.5 Presslinge).

II.2.3.4 Spezielle Probenvorbereitungstechniken

Bodendeglomerator

Arbeitsweise:

Rotierende Bürsten deglomerieren Bodenproben und bewegen gleichzeitig Partikel entlang eines 2 mm Lochbleches.

Anwendungsbereich:

Untersuchungen von Bodenproben gemäß Bundes-Bodenschutz- und -Altlastenverordnung sowie in Anlehnung an die Klärschlamm-Verordnung (AbfKlärV).

II.2.3.5 Materialspezifische Auswahl von Zerkleinerungsgeräten

Für das Gelingen der Feststoffprobenzerkleinerung ist eine material- und endfeinheitsorientierte Auswahl der Zerkleinerungsgeräte unerlässlich. Eine Auswahlhilfe liefert Tabelle II.10 modifiziert nach [40].

Tabelle II.10: Materialspezifische Auswahlhilfe für Zerkleinerungsgeräte verändert nach [40]

	Backenbrecher	Schlagkreuzmühle	Schneidmühle	Messermühle	Mörsermühle	Scheibenschwingmühle	Kugelmühle
Aufgabegröße [mm] (gerätespezifisch)	35 - 150	15	80 x 60	10 - 40	8 - 10	15	4 - 10
Endfeinheit (geräte- und zeitabhängig)	0,5 - 5	0,1	0,25 - 20	0,3	0,001 - 0,003	0,004	0,001
Baustoffe (Beton, Ziegelbruch)	+	+	-	-	+	+	+

	Backen- brecher	Schlag- kreuz- mühle	Schneid- mühle	Messer- mühle	Mörser- mühle	Schei- ben- schwing- mühle	Kugel- mühle
Bodenmaterialien, Klärschlamm, Kompost		+	-	+	+	+	+
Glas- und Keramikabfälle	+	+	-	-	+	+	+
Siedlungsabfälle	-	+	+	-	+	-	+
Holzabfälle*	+	+	+	-	+	+	+
Papierabfälle	-	+	-	-	+	+	+
Elektronikschrott, Kabelabfälle, Shredderleichtfraktion	-	+	+	-	+	-	-
Kunststoff- und Gummiabfälle	-	-	+	-	+	-	-
Mineralische Abfälle, Gesteine	-	++	-	-	+	+	+
Pflanzenmaterialien	-	-	+	+	+	+	+
Kohle und Koks	++	++	+	-	+	+	+

++: gut geeignet; +: geeignet; -: ungeeignet; *: trockenes nicht-faseriges Material

II.3 Analysenprobenvorbehandlung

Die Proben sind in den vorausgegangenen Arbeitsschritten, der Probenkonsistenz angepassten Verfahren, homogenisiert, zerkleinert, separiert, gesichtet, und klassiert (gesiebt) worden. (siehe Kapitel II.2)

Für die nachfolgende Analytik muss die angelieferte Laborprobe jedoch weitere Vorbereitungsschritte durchlaufen, wie Teilen, Trocknen, Mahlen, Aufschließen oder Extrahieren.

II.3.1 Analysenprobenteilung

Mit den meisten analytischen Techniken können nur kleine Mengen einer Probe untersucht werden, obwohl die angelieferte Probe relativ groß ist. Daher muss die homogenisierte Probe nochmals geteilt werden. Hierbei sind unter Berücksichtigung der Beschaffenheit der Probe, z.B. Korngröße, aliquote Einzelproben herzustellen.

Der Anteil des zur Untersuchung gelangenden Feinmaterials an der Gesamtprobe ist abzuschätzen und im Analysenbericht anzugeben (ggf. an einer Parallelprobe durchführen). Grobbestandteile werden bei der Analyse nicht berücksichtigt und sind vorher auszusortieren, soweit das nicht schon geschehen ist.

Bei sehr homogenen und auch rieselfähigen Materialien genügt oft ein mechanisches Durchmischen der Proben. Zu bevorzugen sind jedoch Probenteiler im Labormaßstab, wie Riffelteiler oder Rotationsteiler. Da die meisten Rotationsteiler Gefäße aus Glas benutzen, wird hierdurch einer Verfälschung der Probe durch andere Materialien vorgebeugt.

Hierfür wird die gesamte vorbehandelte Probe in den Laborteiler gegeben und in die benötigte Anzahl von Analysenproben aliquotiert. Eine Rückstellprobe ist zu berücksichtigen.

II.3.2 Analysenprobentrocknung

Vor der eigentlichen Vorbehandlung werden Feststoffproben in der Regel getrocknet. Hierzu bieten sich parameter- oder auch matrixspezifische Verfahren an (z.B. für Boden, Abfall, Brennstoffe).

Da die Wahl des Trocknungsverfahrens sehr starken Einfluss insbesondere auf die Wiederfindungsrate von leichtflüchtigen Komponenten hat, ist für organische Inhaltsstoffe vor allem die Gefriertrocknung die Methode der Wahl. Alternativ sind auch chemische Trocknungsverfahren anwendbar, z.B. die Trocknung mittels Verreibung mit Natriumsulfat oder Aluminiumoxid, wenn Wasserspuren die nachfolgende Analytik nicht beeinträchtigen.

In der Bodenuntersuchung wird traditionell die Lufttrocknung für anorganische und schwerflüchtige organische Parameter bevorzugt. Diese Vorgehensweise führt zu konventionell richtigen Untersuchungsergebnissen, so dass bei Anwendung desselben Verfahrens vergleichbare Ergebnisse erhalten werden.

Trocknen mittels höherer Temperaturen bedingt immer Verluste an leichtflüchtigen Stoffen und ist daher im allgemeinen nur anorganischen Inhaltsstoffen vorbehalten.

II.3.2.1 Lufttrocknung

Die Lufttrocknung erfolgt in Anlehnung an [35,36].

Vor der eigentlichen Vorbehandlung werden Feststoffproben in der Regel getrocknet. Feuchte Bodenproben sollen möglichst nicht über längere Zeit gelagert werden (Gefahr der Schimmelbildung!). Wo es sich dennoch nicht vermeiden lässt, sollen die Lagerverhältnisse kühl (etwa 3 - 4° C) und dunkel sein. Proben bei - 20°C einzufrieren hat sich bewährt. Die Art der Trocknung hängt von der Fragestellung ab.

- Im einfachsten Fall werden die Proben auf Tischen oder Regalen großflächig verteilt an der Luft getrocknet. Die Unterlage muss kontaminationsfrei sein.
- In speziellen Fällen werden die Proben in einem Umlufttrockenschrank bei vorgegebener Zeit und Temperatur getrocknet. Bei Proben mit hohem organischen Anteil (z. B. Wurzeln) lassen sich diese besser vom mineralischen Anteil abtrennen.

So gelten bei forstlichen Proben die folgenden Bedingungen:

Tabelle II.11: Trocknungsbedingungen zur Vorbereitung forstlicher Proben

Material	Trockenzeit [h]	Trocknungstemperatur [°C]	Anmerkungen
Humus	48	60	Bei höheren Temperaturen besteht die Gefahr der Zersetzung/Verflüchtigung von Stickstoffverbindungen.
Mineralboden	48	40	Bei höheren Temperaturen besteht die Gefahr der Veränderungen an Tonmineralstrukturen, die sich auf das Austauschverhalten auswirken.
Nadel-/Blattproben	48	60	

II.3.2.2 Gefriertrocknung

Für die Gefriertrocknung wird ein Teil der Laborprobe in das Gefriertrocknungsgerät eingebracht. Dabei sind die Vorgaben des Geräteherstellers zu beachten.

Die Probe wird bei Tiefsttemperaturen, die sich durch das Anlegen eines sehr niedrigen Druckes mittels einer Vakuumpumpe ergeben, getrocknet.

Empfehlenswerte Temperatur: -54 °C (Gefrieren) und 10 °C (Haupttrocknung).

Es empfiehlt sich, die Proben vorzufrieren, um die Dauer der Gefriertrocknung zu verkürzen. Bei wässrigen Schlämmen kann z.B. die Trocknungszeit zwischen 36 und 96 Stunden liegen.

Gefriergetrocknetes Material ist stark hygroskopisch, daher muss es in einem Exsikkator mit Trockenmittel aufbewahrt und unverzüglich analysiert werden. Falls die Dauer bis zur Untersuchung der Probe mehr als 2h beträgt, ist eine Nachtrocknung des Materials mit Natriumsulfat anzuraten.

Anmerkung:

Sowohl bei leichtflüchtigen organischen Inhaltsstoffen als auch bei den als schwerflüchtig bekannten polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) kann es zu Verlusten kommen.

II.3.2.3 Trocknen der Proben in einem Trockenschrank

Die Probe wird in einer Porzellanschale 24 h in einem Trockenschrank bei 105 °C (nach DIN 38409 Teil 1 bzw. DIN ISO 11465) getrocknet.

Die Lufttrocknung von Bodenproben kann zur Verkürzung der Trockenzeit bei moderaten Temperaturen (z.B. 40°C) ebenfalls in einem Trockenschrank durchgeführt werden. (siehe Teil I, Kapitel 1.1)

Anmerkung:

Es ist zu berücksichtigen, dass leichter flüchtige, vor allem organische Inhaltsstoffe verloren gehen können.

II.3.2.4 Spezielle Trocknungsverfahren mittels chemischer Trocknungsmittelzusätze

Bei hygroskopischen Proben aus der Gefriertrocknung hat sich der Zusatz von getrocknetem (Entfernung des Kristallwassers) Natriumsulfat (Na_2SO_4) bewährt. Das Salz wird mit der Probensubstanz innig verrieben, bis diese rieselfähig ist. Flüchtige Stoffe bleiben weitgehend erhalten.

Eine weiteres Trockenmittel, besonders zur Untersuchung organischer Substanzen, ist hochgeglühtes Aluminiumoxid (Al_2O_3).

II.3.3 Probenzerkleinerung

Für die Herstellung von Analysenproben reicht es aus, das Analysengut mit Backenbrecher, Schneidmühle, Messermühle zu zerkleinern, da hier eine gewisse Stückigkeit die realen Verhältnisse beim Auslaugen besser simulieren soll.

Für die Analyse von Spurenstoffen ist es jedoch fast immer notwendig, die getrockneten Proben nochmals sehr fein zu mahlen, um auch die bei der Trocknung sich bildenden Inkrustierungen aufzubrechen. Für die verschiedenen Aufschlussmethoden muss eine Probe jedoch voll-ständig in eine definierte aufschließbare Form gebracht werden. Zu grobes Material kann durch Einschlüsse Verluste bedingen. Man benutzt die in Tabelle 9 genannten Labormühlen, die zu einer Korngröße von 0,001 mm und kleiner führen.

Besonders bewährt haben sich Fliehkraftkugelmøhlen oder Planetenkugelmøhlen, die für unterschiedlichste Materialien einsetzbar sind und auch ein Nassmahlen oder ein Mahlen unter Schutzatmosphäre erlauben.

Die einzelne Laborprobe ist dabei vollständig der Møhle zu entnehmen und bildet dann die Einzelprobe für die nachfolgende Analytik. Diese Probe wird je nach Analysenverfahren nochmals aliquotiert.

II.3.4 Feststoffprobenverdünnung

Diese Methode kann bei allen organischen und anorganischen Parametern angewandt werden, bei denen Aluminium(oxid) nicht stört. Dazu wird eine bestimmte Menge an hochgegløhtem Aluminiumoxid mit einer größeren, gewogenen Probenmenge innig vermischt, dann ein kleineres Aliquot abgewogen und analysiert. Von Vorteil ist dabei, dass sogar Verdünnungsreihen aufgestellt werden können.

Beispiel:

Die Bestimmung des Summenparameters TOC (gesamter organischer Kohlenstoff) wird in einem Feststoff-TOC-Gerät durchgeführt, das im unteren Spurenbereich misst. Bei Proben mit hohem organischen Anteil müssten diesem dann Probemengen im Milligrammbereich zugeführt werden. Dieses gelingt aus der Originalsubstanz nur mit großem Wägefehler. Die vorherige Verdünnung der Feststoffprobe ist zwingend erforderlich.

Für spezielle Zwecke lassen sich Feststoffproben mittels Schmelzaufschluss (z.B. Lithiumtetraborat) gleichzeitig lösen und verdünnen (siehe Kapitel II.4.1)

Organische Proben lassen sich mit Baumwollzellulose (Linters) verdünnen. [22]

II.3.5 Presslinge

Pressen von Feststoffproben für die Röntgenfluoreszenzanalyse in Anlehnung an [26, 30].

Bei der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) kann im einfachsten Fall an der originalen Feststoffsubstanz gemessen werden. Wegen der großen Inhomogenitäten der Probenoberfläche lassen sich so aber meist nur qualitative Ergebnisse erzielen (Elementscreening).

Die Herstellung von Schmelztabletten für die RFA wird in Kapitel II.4.1 behandelt.

Daneben bietet sich die Herstellung von Presstabletten aus der zuvor feingemahlene Substanz an. Es werden eine elektrohydraulische Presse und ein Pressgesenk benötigt:

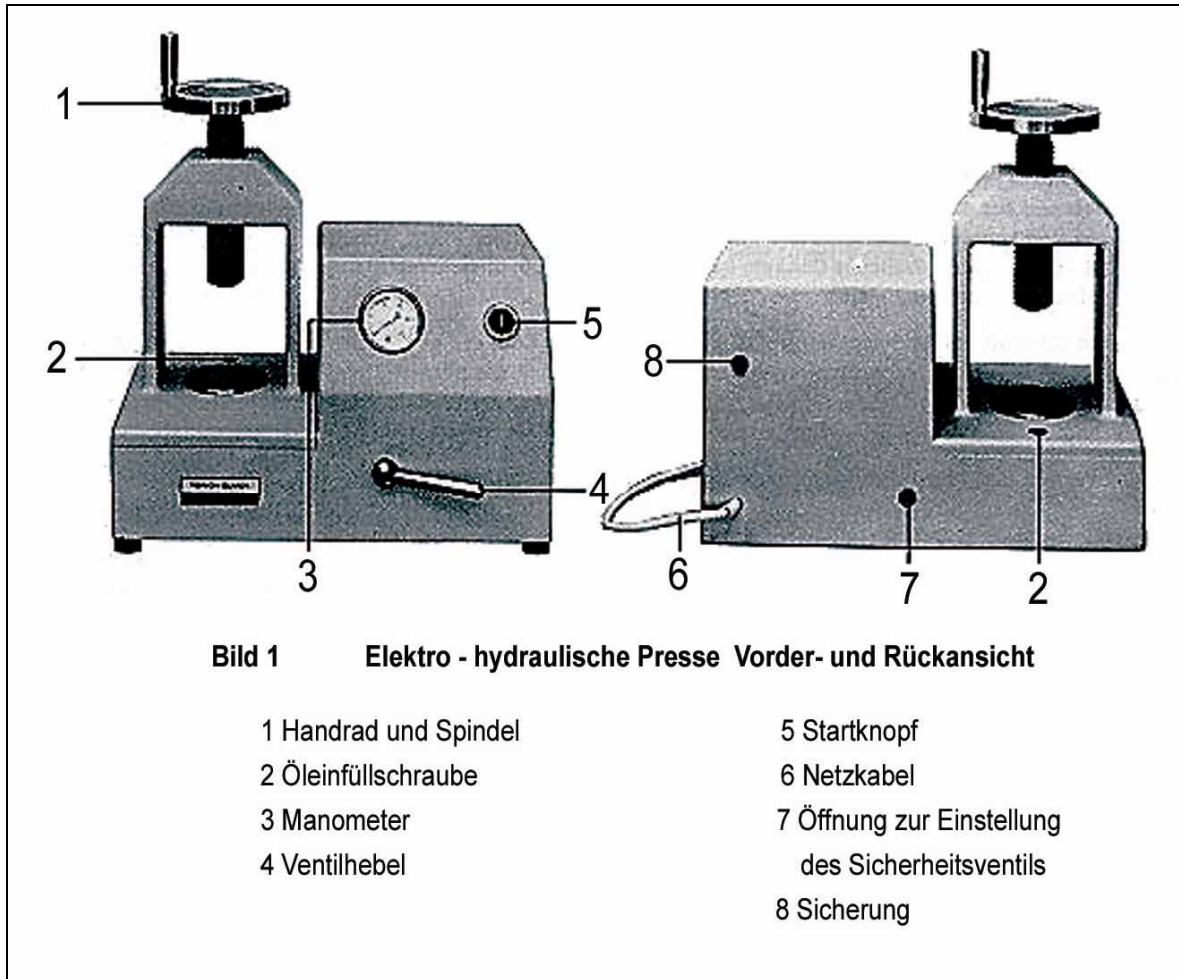


Abbildung II.12: Pressvorrichtung zur Herstellung von Presslingen,
Quelle: Foto StUA Münster

Die Abbildung II.12 zeigt eine einfache IR-Pressen zur Herstellung von Proben-tabletten. Die Handhabung erfolgt gerätespezifisch nach Herstellerrichtlinien. Der Kern der Presse besteht aus dem Pressgesenk. Seine Bestandteile sind nachfolgender Skizze zu entnehmen.

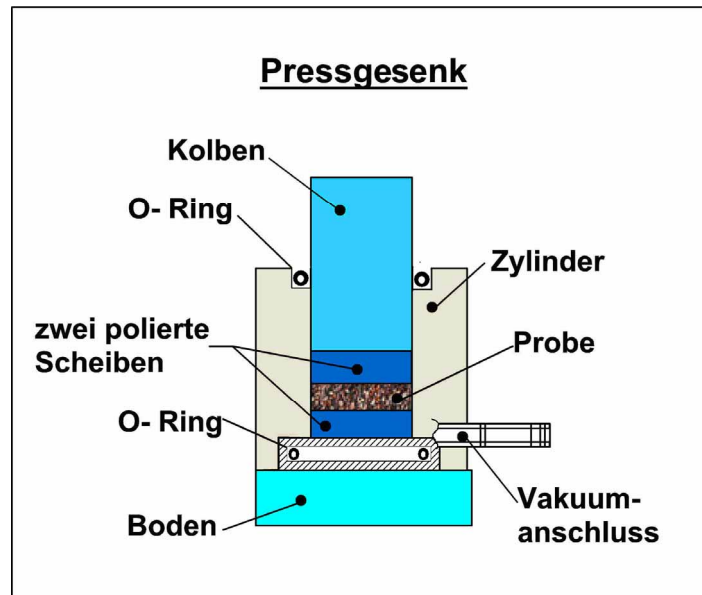


Abbildung II.13: Pressgesenk, Quelle: Skizze StUA Münster

Die trockenen Proben liegen in gemahlener oder vergleichbar feiner Form vor. Grundsätzlich gilt hier: je feiner die Mahlung, desto besser das Analysenergebnis, ideal wäre eine Korngröße $< 80 \mu\text{m}$.

Für die Tablette werden etwa 4 g Probenmaterial benötigt. Vor dem Einwägen der Probe wird die vorhandene Probe in einem Becherglas gut durchmischt und anschließend mit etwa 1 g Bindemittel (Hoechst-Wachs C) vermengt. Die genaue Dosierung von Probe und Bindemittel hängt von den Dimensionen des jeweiligen RFA-Gerätes und seiner Kalibrierung ab. Bei organischen oder harzhaltigen Proben (Holz, Blätter, Nadeln) kann häufig auf das Bindemittel verzichtet werden.

Der Tablettenpressling wird unter hohem Druck (etwa 16 Mg) hergestellt. Seine Oberfläche muss glatt, aber nicht glänzend und homogen aussehen. Außerdem dürfen keine mechanischen Beschädigungen erkennbar sein.

II.4 Aufschlussmethoden

Ziel des Aufschlusses ist das Überführen schwerlöslicher Substanzen in säure- oder wasserlösliche Verbindungen. Das Aufschlussverfahren richtet sich nach dem aufzuschließenden Stoff und der Matrix.

Aufschlüsse werden im Allgemeinen in zwei Stufen durchgeführt. Die erste Stufe besteht in der Zerstörung der organischen Anteile und dem Auflösen des mineralischen Restes durch aggressive Medien. In der zweiten Stufe wird der aufgeschlossene Rückstand in geeigneten Flüssigkeiten aufgenommen, die für den weiteren Analysengang geeignet sind.

II.4.1 Schmelzaufschlüsse

Alkalische Schmelzaufschlüsse werden zum Lösen hochschmelzender Materialien (Erze, Legierungen) eingesetzt. Sie ermöglichen auch die Bestimmung von Elementen wie Hf oder Zr, deren Verbindungen nasschemischen Aufschlussmethoden nicht oder nur schwer zugänglich sind.

Aufgrund der hohen anzuwendenden Temperaturen können aber flüchtige Elemente wie Pb, Zn, Sn, Sb, Hg, As, Cd verloren gehen. Das ist im Einzelfall zu berücksichtigen und zu prüfen.

Schmelzaufschlüsse sind in der Regel wenig oder ungeeignet für Methoden der AAS und ICP. Die Schmelze muss mit Säuren gelöst werden. Wegen der hohen Salzkonzentration und der damit verbundenen Matrixprobleme in der Messlösung sind größere Verdünnungen notwendig, so dass die Bestimmung von Spurenelementen häufig nicht mehr möglich ist.

Die eigentliche Domäne der Schmelzaufschlüsse liegt in ihrer Kombination mit der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA). Hierbei wird die möglichst feingemahlene Probe mit Lithiumtetraborat oder einem anderen Schmelzmittel innig vermischt und in einem Platintiegel bei ca. 1500° C vollständig und homogen geschmolzen. Im Handel sind spezielle Schmelzaufschlussapparaturen und Platingeräte erhältlich.

Die homogenisierte Schmelze wird in eine kreisrunde Platinschale mit absolut glatter Oberfläche gegossen und allmählich abgekühlt. Dabei entsteht eine glasartige, klare, homogene und ebene Tablette, die grundsätzlich für die Elementbestimmung ab Element 11 mittels Röntgenfluoreszenzanalyse geeignet ist. Der hohe Überschuss an Bor und Lithium stört hier nicht, da sie leichter sind als Natrium. [19]

In den letzten Jahren hat eine klassische Schmelzaufschluss- und Anreicherungsverfahren an Aktualität gewonnen: die Nickelsulfidokimasie zur Bestimmung von Platingruppenmetallelementen aus KFZ-Katalysatoren in Straßenstaub und Wegrändern. Dabei wird die Probe, die Pt, Pd, Rh im Pico- und Nanogrammbereich enthält, mit einer Borax/Sodamischung aufgeschmolzen, der Nickel und Schwefel beigefügt sind. In der abgekühlten Schmelze, befindet sich ein Nickelsulfidregulus, in dem die Platinmetalle angereichert und von ihrer Ursprungsmatrix getrennt sind. Dieser lässt sich in Säuren lösen und ermöglicht die Bestimmung der Metalle mit der Graphitrohr-AAS. [20, 21]

II.4.2 Säureaufschlüsse

Säureaufschlüsse werden im allgemeinen bei hohen Temperaturen in zwei Reaktionsschritten durchgeführt. Zunächst muss die organische Matrix zerstört werden. Dafür kommen Stoffe mit hohem Oxidationspotential in Frage, wie zum Beispiel Salpetersäure, Perchlorsäure, einzeln oder in Gemischen und nicht selten unter Zusatz von Wasserstoffperoxid, Salzsäure oder Schwefelsäure. Reicht die Säurestärke nicht für die Auflösung der verbleibenden mineralisch-silikatischen Anteile aus, setzt man häufig noch Flußsäure hinzu.

Je nach Fragestellung unterscheidet man zwischen

- extraktiven Säureaufschlüssen, wobei ein mineralischer Rest der Probe ungelöst bleibt, der bei der anschließenden Elementbestimmung nicht berücksichtigt wird. Am häufigsten ist der Königswasseraufschluss.

und

- Totalaufschlüssen unter Verwendung von Salpetersäure/Flusssäure und/oder Perchlorsäure.

Alle Aufschlüsse können in offenen Systemen unter normalem Außendruck durchgeführt werden. Besser sind in der Regel aber Aufschlüsse in geschlossenen Systemen unter hohem Druck, da hier einerseits extremere Reaktionsbedingungen vorgegeben, andererseits aber auch Elementverluste vermieden werden können.

Kommerziell sind hierfür

- Mikrowellenaufschlussapparaturen
- thermische Druckaufschlussapparaturen

erhältlich.

Neben der optimalen Wahl der Aufschlussreagenzien, der Aufschlusszeiten und der Druck- und Temperaturverhältnisse ist für das Analysenergebnis die Wahl der richtigen Aufschlussgefäße von Bedeutung. Neben Teflon als dem meist eingesetzten Material bieten sich auch Gefäße aus Quarz oder speziellen Kohlenstoffverbindungen an.

Säureaufschlüsse sind für die anschließende Bestimmung nahezu aller Metalle und einiger Nichtmetalle (S, P) mittels AAS- bzw. ICP- Methoden geeignet.

II.4.3 Verbrennungsaufschlüsse

Verbrennungsaufschlüsse [23] in einer Sauerstoffatmosphäre haben einen beschränkten Anwendungsbereich. Sie eignen sich für die anschließende Bestimmung von Nichtmetallen (Schwefel, Chlor, Brom, Jod, ggf. auch Fluor, Phosphor, Bor) aus organischen Matrices.

Geräte sind im Fachhandel erhältlich. Es kommen zwei methodische Varianten in Frage:

- Verbrennung im offenen System in der Knallgasflamme
- Wickbold-Aufschluss
- Verbrennung in einer geschlossenen Sauerstoffatmosphäre
- Schöninger Aufschluss
- Kalorimetrische Bombe

Dabei wird die organische Substanz mittels reinem Sauerstoff bzw. Knallgas (O_2/H_2) verbrannt. Die zu bestimmenden Nichtmetallelemente bilden säurebildende Gasmoleküle (wie SO_2 , HCl , HBr , usw.), die dann von einer meist schwach alkalischen wässrigen Lösung absorbiert werden. Daraus kann anschließend sofort die Elementbestimmung erfolgen, z.B. mittels Ionenchromatographie oder photometrischer Verfahren.

Die Verbrennung im offenen System eignet sich für größere Probenmengen und –serien, ist aber auch insgesamt in Beschaffung und Betrieb teurer und nicht vor Elementverlusten geschützt.

Die Verbrennung im geschlossenen System eignet sich dagegen eher für kleine Serien bzw. für mikroanalytische Untersuchungen (z.B. Halogenbestimmung in PVC).

In der Normung wird der Wickbold-Aufschluss trotz gewisser Nachteile häufig favorisiert.

Aufschlusskennndaten sind in der Tabelle II.12a und Tabelle II.12b vergleichend gegenübergestellt.

Tabelle 12a: Aufschlussmethodenvergleich nach [23]

Probentyp	Schöninger-Verbrennung [mg Cl/kg TS]	Wickbold-Verbrennung [mg Cl/kg TS]	Wickbold-Minderbefund [%]
Altholz (Dachstuhl)	1.933	1.701	12
Altholz H-6-1	8.752	7.850	10,3
PVC (Fensterrahmen)	437.262	418.445	4,3
Fichtennadeln ICP F.97.1	359	317	11,4
Fichtennadeln ICP F.97.2	266	227	14,7
Fichtennadeln ICP F.97.3	731	645	11,8
Fichtennadeln ICP F.97.4	120	134	11,7
Fichtennadeln ICP F.97.5	71	69	2,8

Tabelle 12b: Aufschlussmethodenvergleich an zertifizierten Standards nach [23]

Zertifizierter Standardert	Sollwert [mg Cl/kg TS]	Gefunden (Schöninger-V.) [mg Cl/kg TS]	Gefunden (Wickbold-V.) [mg Cl/kg TS]
BCR 100 (beech leaves)	1.490 + 60	1.504	1.274
BCR 101 (spruces needles)	688 + 23	673	610
NIST 1515 (apple leaves)	579 + 23	491	285

II.4.4 Extraktionsmethoden mit anorg. Lösungsmitteln (CO₂, N₂O)

Hierbei wird die Feststoffprobe unter Druck mit einem überkritischen Gas (in den meisten Fällen CO₂, aber auch N₂O oder andere Gase) beschickt und die zu analysierende Substanz extrahiert. Diesen Zweck erfüllen die sogenannte SFE-Geräte (Super Fluid Extraction). Zur Durchführung der Extraktion sind die jeweiligen Empfehlungen des Herstellers zu beachten. Die Verwendung von komprimierten Gasen als Lösungsmittel ermöglicht vor allem eine praktisch rückstandsfreie Trennung von Extrakt und Probe. Im überkritischen Zustand haben die Gase eine den organischen Lösungsmitteln vergleichbare Extraktionsfähigkeit, die durch Einstellung von unterschiedlichen Temperaturen und Drücken sowie durch Modifier (z.B. Methanol) der Aufgabe angepasst werden kann.

II.4.5 Extraktionsmethoden mit organischen Lösungsmitteln

Zur Bestimmung organischer Stoffe ist in den meisten Fällen eine Extraktion der Originalprobe erforderlich. Der Extrakt wird weiterverarbeitet (z.B. derivatisiert) und dann mittels eines Gaschromatographen, eines HPLC-Gerätes oder eines Massenspektrometers auf die zu untersuchenden Substanzen detektiert.

Für organische Stoffe verwendet man in fast allen Fällen relativ leicht flüchtige, unpolare Lösungsmittel, um eine gute Abtrennung des Extraktes vom Rückstand zu gewährleisten. Außerdem sollen die Lösungsmittel den Vorgaben von Arbeits- und Umweltschutz genügen und in hochreiner Qualität erhältlich sein.

In der Spurenanalytik nimmt man daher beispielsweise folgende Lösungsmittel für die Extraktion folgender Gruppen organischer Stoffe:

- Leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe (CKW): z.B. n-Pentan
- Schwerflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe (PCB) : n-Pentan oder n-Hexan
- Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) (mittels HPLC): Tetrahydrofuran (THF) oder Cyclohexan
- Kohlenwasserstoffe (KW): n-Heptan oder Aceton/ n-Heptan

zum Teil unter Beifügung von Lösevermittlern wie Aceton oder Dimethylformamid (DMF).

Die genauere Beschreibung der Extraktionsverfahren ist den einzelnen Ausgaben der Normen von CEN oder DIN zu entnehmen.

II.4.6 Anorganische wässrige Auszüge

Die im folgenden beschriebenen Methoden für wässrige Auszüge sind beispielhaft für die Vielzahl von Elutionsverfahren angeführt. Sie sind auch in der „Arbeitshilfe Sickerwasserprognose bei orientierenden Untersuchungen“ [7] zitiert.

Ammoniumnitrat-Extrakt

Der Ammoniumnitrat-Extrakt wurde zur Bestimmung von pflanzenverfügbaren Schwer- und Halbmetallen auf landwirtschaftlich genutzten Böden entwickelt. Im Gegensatz zum Bodensättigungsextrakt und S4-Eluat wird nicht mit reinem Wasser, sondern mit einer Ammoniumnitratlösung extrahiert. Die experimentelle Vorgehensweise ist in der DIN 19730 (Stand: Juni 1997) „Bodenbeschaffenheit - Extraktion von Spurenelementen mit Ammoniumnitratlösung“ niedergelegt.

Bodensättigungsextrakt

Der Bodensättigungsextrakt ist bei Bodenverunreinigungen mit anorganischen Schadstoffen anwendbar. Gemäß der BBodSchV können die im Bodensättigungsextrakt ermittelten Stoffkonzentrationen mit der Stoffkonzentration im Sickerwasser am Ort der Probennahme ansatzweise gleichgesetzt werden (Anhang 1 Nr. 3.3 BBodSchV). Der Nachweis für eine generelle Gleichsetzbarkeit der Schadstoffkonzentrationen im Bodensättigungsextrakt und im Sickerwasser steht allerdings noch aus. Vergleichende Untersuchungen erbrachten widersprüchliche Ergebnisse [8, 9, 10].

Beim Bodensättigungsextrakt ist die gewinnbare Eluatmenge vergleichsweise gering sowie der Arbeits- und Zeitaufwand für die Durchführung relativ hoch. Der Bodensättigungsextrakt ist bei sehr grobkörnigen Böden verfahrensbedingt nicht anwendbar .

Elution mit Wasser

Das Eluat gemäß DIN 38414 Teil 4 (S4-Eluat) bzw. DIN EN 12457 Teil 4 kann zur Abschätzung der Freisetzbarkeit anorganischer Schadstoffe eingesetzt werden. Der Filtrationsschritt wird bei Untersuchungen von Altlastenmaterialien gemäß Anhang 1 Nr. 3.1.2 BBodSchV durchgeführt. Bei Abfalluntersuchungen gemäß DIN 38414 Teil 4 bzw. DIN EN 12457 Teil 4 ist der Filtrationsschritt gemäß Anhang E der DIN EN 12457 Teil 4 durchzuführen.

Bericht aus der Praxis: Beim „S4-Eluat“ ist das Verhältnis Wasser zu Boden wesentlich größer als beim Bodensättigungsextrakt. Dies kann zu niedrigeren Schadstoffkonzentrationen im Eluat als beim Bodensättigungsextrakt führen. Auf der anderen Seite ist beim „S4-Eluat“ die mechanische Beanspruchung während der Untersuchung sehr groß, so dass neue Phasengrenzflächen entstehen können. Die dadurch bedingte verstärkte Freisetzung von Schadstoffen kann unter Umständen dazu führen, dass im S4-Eluat höhere Schadstoffkonzentration auftreten als im Bodensättigungsextrakt.

Tabelle II.13 zeigt eine Übersicht der einzusetzenden Körnungen bzw. Stückigkeiten bei unterschiedlichen Elutionstests mit wässrigen Medien.

Tabelle II.13: Kenndatenbersicht der Elutionsmethoden

Norm/Richtlinie	Stufigkeit des Verfahrens	Feststoff-/Flüssigkeitsverhältnis	Korngröße/Stückigkeit	Bemerkung
DIN EN 12457 Teil 1	1	1 : 2	< 4 mm	Ohne oder mit Korngrößenreduzierung
DIN EN 12457 Teil 2	1	1 : 10	< 4 mm	Ohne oder mit Korngrößenreduzierung
DIN EN 12457 Teil 3	2	1 : 2; 1 : 8	< 4 mm	Ohne oder mit Korngrößenreduzierung
DIN EN 12457 Teil 4	1	1 : 10	< 10 mm	Ohne oder mit Korngrößenreduzierung
LAGA EW 98 S	1	1 : 10	Originalsubstanz	Bei Bedarf zerkleinern, wenn Korngröße > 40mm
LAGA EW 98 p (pH-stat-Versuch)	1	1 : 10	Originalsubstanz	Bei Bedarf zerkleinern, wenn Korngröße > 10mm
LAGA EW 98 T (Trogversuch)	1	1 : 10	Originalsubstanz	Unzerkleinert, grobkörnig bzw. monolitische Prüfkörper

II.4.7 Probenvorbereitung für biologische Testverfahren

In Anlehnung an [33, 34] sind Vegetation, größere Bodentiere, Wurzeln und Steine zu entfernen bevor der feldfrische Boden durch ein Sieb von 5 mm Maschenweite gegeben wird (Nitri-fikation: 2 mm). Falls der Boden zu feucht zum Sieben ist, sollte er möglichst in einem schwachen Luftstrom ausgebreitet werden (vgl. II.3.2.1), um ein gleichmäßiges Trocknen zu erleichtern. Der Boden sollte zerkrümelt und häufig umgewendet werden, um ein übermäßi-ges Austrocknen der Oberfläche zu verhindern. Es sollte nicht stärker getrocknet werden als für das Sieben unbedingt erforderlich. Besteht der Verdacht, dass an größeren Bestandteilen, die abgeseibt würden, signifikante Schadstoffmengen adsorbiert sind, sollten diese, ggf. nach Zerkleinerung, mit getestet werden.

Generell gilt für die Bodenlagerung, dass nur gesiebte Proben gelagert werden sollten und die Lagerung im Dunkeln erfolgen sollte. Ferner darf der Boden nicht austrocknen oder sich wäh-rend der Lagerung voll Wasser saugen.

- Für mikrobiologische Untersuchungen sollten die Bodenproben möglichst bald nach der Probennahme aufbereitet werden. Eine Probenlagerung bei 4 ± 2 °C ist für die Be-stimmung der potentiellen Ammoniumoxidation und der mikrobiellen Atmung maxi-mal 3 Monate möglich. Die Proben, mit denen mikrobiologische Untersuchungen durchgeführt werden sollen, sollten nicht übereinander gelagert werden, und Luftzutritt ist zu gewährleisten.
- Der Boden für die terrestrischen Untersuchungen mit Pflanzen und Regenwürmern sollte maximal 3 Monate bei 4 ± 2 °C gelagert werden.
- Die Eluatherstellung für die aquatischen Tests sollte unmittelbar nach dem Sieben er-folgen. Kann eine Überprüfung nicht innerhalb von 7 Tagen erfolgen (Lagerung der Eluate bei 4 ± 2 °C im Dunkeln), muss die Aufbewahrung bei -18 °C erfolgen.

Während der Lagerung können auch geringfügige Eingriffe (z.B. Öffnen eines Gefäßes, kurz-fristige Schwankungen der Temperatur) große Auswirkungen auf die Stabilität der Proben haben.

Probenlagerung

Grundsätzlich sollte von jeder Probe vor der Lagerung bekannt sein, ob sie flüchtige Inhalts-stoffe enthält und wie hoch ihre mikrobielle Aktivität ist. Insofern bietet es sich an, VOC-Analysen und Bodenatmungsmessungen für jeweils zu untersuchende Probenarten bzw. Standorte durchzuführen und aus diesen Messergebnissen Grenzen der Lagerungsfähigkeit abzuleiten.

Problematisch ist vor allem die Lagerung von Bodenproben, deren toxikologische Kenndaten vor Lagerung im Bereich der Schwellenwerte liegen, da es hier nach Lagerung zu anderen Bewertungen kommen kann.

Bei der Bodenatmung ist die Intensität der Veränderungen stark von der Nährstoffsituation abhängig (Nitrat, Phosphat, leicht verwertbare C-Quellen).

Für die Lagerung wird idealerweise eine Lagerungstemperatur von -18 °C und Lagerung in Glas-Flaschen empfohlen. Eine Lagerung in flüssigem Stickstoff ist eine mögliche Alternati-ve, jedoch auf Grund der Kosten und der praktischen Handhabung nicht unbedingt vorzuzie-hen. Proben, die mit organischen Verbindungen belastet sind, sollten nicht in Polyethylen-Flaschen gelagert werden, da hier mit Sorptionseffekten zu rechnen ist.

Da es nach wie vor eine hohe Variabilität beim Umgang mit Proben gibt, ist eine Standardisierung der Lagerungsbedingungen anzustreben, und eine exakte Dokumentation aller die Probe beeinträchtigenden Bedingungen ist notwendig.

Tabelle 14: Benötigte Mengen gesiebter Proben

Testverfahren	Probemenge [kg TS]	Bemerkungen
Ökotoxikologische und genotoxikologische Untersuchung von Eluaten (incl. Eluat-Extrakterstellung)	1	
Pflanzenwachstumshemmtest	2	gilt für eine Testspezies und Töpfe mit $\varnothing = 9$ cm, H = 11 cm
Bodenatmungskurven	1	Hinweise des Messgeräteherstellers beachten!
Potentielle Ammoniumoxidation	0,5	
Regenwurmtest	6	
Collembolen	0,5	

II.5 Allgemeiner Umgang mit Proben

Die Aufbewahrung vor Ort, während des Transports und im Labor ist ein wichtiger Teilschritt der Untersuchung und daher bis ins Detail zu planen, mit großer Sorgfalt durchzuführen und zu dokumentieren. Probennahme, Probentransport und Probenlagerung haben so zu erfolgen, dass eine Beeinflussung der chemischen, physikalischen und biologischen Beschaffenheit des Probenmaterials durch Arbeitsverfahren und/oder –materialien sowie aus den Lagerbedingungen soweit wie möglich ausgeschlossen sind. Unter Einwirkung von Luftsauerstoff, Licht, Wärme, durch Rütteln während des Transports und letztlich durch längere Lagerung können Veränderungen der Probensubstanz eintreten, so dass die Untersuchungsergebnisse verfälscht werden.

Die Proben sollen daher unverzüglich gekühlt und lichtgeschützt zur Untersuchungsstelle transportiert werden. Die Zeitspanne zwischen Probennahme und Analyse ist so kurz wie möglich zu halten.

II.5.1 Probenstabilisierung

Feststoffproben können nicht konserviert werden. Bei höheren Außentemperaturen, vor allem im Transportfahrzeug, müssen aktive Kühleinrichtungen oder Kühlboxen mit Kühlelementen eingesetzt werden. Für die Bestimmung leichtflüchtiger Verbindungen (z.B. LHKW, BTEX) sind die Proben vor Ort bereits entsprechend der jeweiligen Analysenmethode zu behandeln (vgl. „HLUG-Methode“ [42]). So können die Proben z.B. vor Ort im Probengefäß mit einem geeigneten Lösemittel, meist das nachfolgende Extraktionsmittel, überschichtet werden. Ist im Labor eine umgehende Analyse nicht möglich, sollte bei Gefahr starker mikrobieller Zersetzung die Probe bei -18°C bis -20°C eingefroren werden. Schonendes Auftauen innerhalb von 24 h bei unter 20°C ist hierbei erforderlich. Das Einfrieren und Auftauen ist zu doku-

mentieren. Die Veränderung lichtempfindlicher Parameter ist durch Aufbewahrung in dunklen Gefäßen zu minimieren, Umhüllung mit Alufolie ist hier sehr wirksam.

II.5.2 Probengefäße

Probenbehälter müssen so beschaffen sein, dass Kontaminationen und Adsorptionen durch Bestandteile des Behältermaterials ausgeschlossen sind. Sie müssen vor Gebrauch sorgfältig gereinigt werden – Einwegbehältnisse haben sich bestens bewährt. Die Behälter sollten in der Regel dicht verschließbar sein und möglichst einen Lichtausschluss gewährleisten. Sie sollten randvoll gefüllt werden, um einen Dampfraum zu vermeiden. Proben die zur Gasentwicklung neigen dürfen nicht festverschlossen werden. Hier wie auch zur Analyse auf anorganische Inhaltsstoffe sollten Kunststoffgefäße z.B. Weithals PE-Flaschen verwendet werden. Reißfeste PE-Gefrierbeutel und Einwegkunststoffdeckelschalen sind ebenfalls geeignet. Für die Untersuchung auf organische Parameter sind Aluminium-, Edelstahl und Braunglasweithalsflaschen mit Schliffstopfen zu empfehlen. Größere Mengen, die sich z.B. aus der Heterogenität des Materials oder der zur beprobenden Menge ergeben, können in Kunststoffeimern mit Deckel oder Metalldeckelfässern abgefüllt werden.

II.6 Allgemeine Arbeitssicherheitsaspekte

Bei Feststoffen, Abfällen und Böden hat man es mit sehr unterschiedlichen Materialien zu tun.

Jeder, der mit der Analyse von Abfällen und Schlämmen befasst ist, muss sich der typischen Risiken dieser Stoffe bewusst sein, unabhängig vom zu untersuchenden Parameter. Abfälle und Schlämme können gefährliche und entzündbare Substanzen enthalten. Sie können auch pathogene Keime, die zu biologischen Aktivitäten führen können, beinhalten. Daraus folgt die Empfehlung, bei diesen Proben mit besonderer Sorgfalt vorzugehen.

Gase, die durch biologische Aktivität entstehen, sind potentiell entzündbar und setzen verschlossene Flaschen unter Druck. Explodierende Gefäße können infektiöse Splitter und /oder pathogene Aerosole freisetzen.

Es sind daher die entsprechenden Sicherheitsmaßnahmen zu treffen, wie sie z.B. in der Biostoffverordnung oder in der VO zum Umgang mit gefährlichen Arbeitsstoffen beschrieben sind.

Teil III Fallbeispiele

III.1 Elektronikschrott

Die Ermittlung von Stoffgehalten in Elektronikschrott beruht im Wesentlichen auf dem Prinzip der Probenahme, Probenzerkleinerung und der Probenteilung. Angelehnt an den technologischen Aufbereitungsprozess von Elektronikschrott zur Rückgewinnung und Bestimmung von Edelmetallgehalten [5] ergibt sich folgende Vorgehensweise:

- a) Die Gesamtmenge der Laborprobe wird z.B. mit einer Rotorschere auf eine Kantenlänge < 30 mm zerkleinert. Aus diesem Material wird mit Hilfe eines entsprechenden Drehrohrteilers eine Teilmenge von ca. 10% als Rohprobe 1 gewonnen.
- b) Diese Rohprobe 1 wird anschließend auf eine Kantenlänge von etwa < 10 mm zerkleinert. Mit Hilfe eines zweiten Teilungsschrittes wird ebenfalls eine Teilmenge von ca. 10% als Aliquot gewonnen, so dass eine Rohprobe 2 zur weiteren Probenvorbereitung zur Verfügung steht.
- c) Mit Hilfe einer Prallmühle wird die Rohprobe 2 auf < 4 mm zerkleinert; in der Regel beträgt die mittlere Korngröße dann ca. 0,5 mm. Von dieser Elektronikschrott-Fraktion ($< 0,5$ mm) wird anschließend unter erneuter Verwendung eines Drehrohrteilers die Analysenprobe als Aliquot gewonnen.

III.2 Holz und Holzabfälle

Holz als universelles, vielseitig und in großen Mengen eingesetztes Naturprodukt ist zugleich auch Recycling- und Abfallstoff. Vor dem Hintergrund gesetzlicher Auflagen bei der Verwertung von Gebraucht- und Resthölzern (Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz) wird die Kenntnis von Schadstoffen in Holz und Holzprodukten und ihrer Stoffflüsse während der Holznutzungsphasen immer zwingender [1, 3, 4]. Einen besonderen Fall stellt das Element Chlor dar. Vergleichende analytisch-chemische Untersuchungen (Schöniger-Veraschung, Wickboldt-Verbrennung, Ionenchromatographie) haben gezeigt, dass die Schöniger-Veraschung vorteilhaft ist [23].

Für die schnelle Übersichtsanalytik von toxischen und nicht-toxischen Elementen, z.B. zur Ermittlung der Hintergrundbelastung in hiesigen Holzarten, dienen Untersuchungen mittels energiedispersiver Röntgenfluoreszenzspektroskopie (ED-RFA) [43]. Die Kenntnis von Hintergrundbelastungen ist für die Formulierung von rechtlichen Anforderungen an die Behandlung von Altholz als Abfall von grundlegender Bedeutung. Hier gilt folgende Klassifizierung [27, 28]:

- unbehandeltes Gebrauchtholz (H 1)
- behandeltes Gebrauchtholz (H 2)
- Gebrauchtholz mit schädlichen Verunreinigungen (H 3)

Probenvorbereitung für anorganisch-analytische Untersuchungen

Die Holzmaterialien (Holz, Rinde, Reisig) von z.B. Eichen, Buchen und Fichten werden zunächst mittels Beitel, dann mit Schneidmühle SM 1 (Sieb 2 mm) vorzerkleinert und anschließend in der Zentrifugalmühle Z 1 fein gemahlen (Siebporendurchmesser 80 µm). Die Mahlwerkzeuge enthalten neben Eisen als Hauptelement insbesondere Chrom und Nickel als Begleitelemente der Stahllegierung. Ein allerdings nur schwer zu quantifizierender Metallabrieb beim Mahlen ist unvermeidlich und bei der Interpretation von Analysendaten zu berücksichtigen.

Die Trocknung vor der Laboranalyse erfolgt etwa über 24 Stunden bei 105° C.

Probenaufschluss und Messung

Die Röntgenfluoreszenzanalyse hat gegenüber nasschemischen Analysenverfahren den enormen Vorteil, dass eine Probenvorbereitung im klassischen Sinne nicht nötig ist. Sie bedarf keiner ätzenden oder toxischen Zusätze. Es werden lediglich 4,9 g des gepulverten Materials bei mit einem Druck von etwa 15 Mg/cm² zu einer Tablette gepresst.

Die Oberflächenatome des Presslings werden mit Röntgenstrahlung angeregt. Es werden beide Seiten des Presslings gemessen. Die genauen Geräteparameter sind in der Tabelle III.3 dargestellt:

Tabelle III.3: Parameter für die Messung von Holzproben mittels RFA

Gerät:	SPECTRO X-Lab						
Proben- tablette:	Pulverpressling mit 0,08 mm Korngröße; 32 mm Durchmesser; 4,9 g Probe						
	Anregung mit polarisierter Röntgenstrahlung, bzw. über Sekundärtargets						
	Jede Tablette durchläuft 6 Messungen, die anschließend automatisch ausgewertet werden können						
Messun- gen:	Messung	Spannung kV	Strom mA	Vakuum	Target	Messzeit s	Element, Strahlung
	1	40	20		„Compton/ Sekundär Molybdän“	50	„Co, K-Alpha Compton- Rückstreuung“
	2	38	30		„Barkla- Streuer Borcarbid“	700	« Fe - Mo, K-Alpha Ta - U, L-Alpha »
	3	58	25		„Barkla- Streuer Korund“	300	Br - Nd, K-Alpha
	4	30	25	x	„Sekundär- Target Ko- balt“	300	K - Mn, K-Alpha
	5	25	30	x	„Barkla- Streuer HOPG“	400	“Na - Cl, K-Alpha Cu - Mo, L-Alpha Pb, M-Alpha”
	6	25	30	x	„Sekundär- Target Silizium“	400	“Na - Si, K-Alpha Cu - Zn, L-Alpha”

Die Qualitätskontrolle erfolgt durch gleichzeitige Kontrollmessungen an standardisiertem Pflanzenreferenzmaterial mit bekannten Elementgehalten.

Die Bestimmungsgrenzen reichen, wie aus Tabelle III.4 hervorgeht aus, um die Grenzwerte der Altholzverordnung in der zum Untersuchungszeitpunkt gültigen Fassung vom 20.09.2000 [28] zu überwachen. Eine Ausnahme bildet Quecksilber.

Tabelle III.4: Grenzwerte für Holzhackschnitzel und Holzspäne zur Herstellung von Holzwerkstoffen gemäß Altholzverordnung [28]

Element / Verbindung	Grenzwert* (Milligramm je kg Trockenmasse)	Untere Kalibrationsgrenze der ED-RFA (Milligramm je kg Trockenmasse)**
Arsen	2	2
Blei	30	3
Cadmium	2	0,3
Chrom	30	7
Kupfer	20	3
Quecksilber	0,4	*
Chlor	800	300
	*(Auszug aus Anhang II zu § 3 Abs. 1, Verordnung über die Entsorgung von Altholz, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Stand: 20.09.00)	<ul style="list-style-type: none"> • Die ‚untere Kalibrationsgrenze‘ richtet sich nach den aktuell zur Verfügung stehenden Referenzmaterialien zur Eichung • Die ‚Bestimmungsgrenze‘ wird dagegen individuell aus der jeweiligen Probenmatrix berechnet und liegt meist unterhalb der ‚unteren Kalibrationsgrenze‘

** Die RFA ist kein empfehlenswertes Verfahren zur Messung von Quecksilber

III.3 Totalaufschluss von Boden- und Humusproben

Dieser Aufschluss wurde von der AG Forstliche Analytik beim BMVEL [35] für den vollständigen Aufschluss von Boden- und Humusproben in Druckaufschluss- oder Mikrowellenautomaten entwickelt.

AG Forstliche Analytik

Oktober 1999

Totalaufschluss für Humus und forstliche Bodenproben

(Kurzfassung)

- | | | |
|----|--------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. | Einwaage: | 200 mg getrockneten Humus oder Mineralboden |
| 2. | Aufschluss Säuren: | 2 ml HNO ₃ und 2 ml HF bei Mineralboden
4 ml HNO ₃ und 2 ml HF bei Humus |
| 3 | Vorreaktion | mindestens 1 Std. bei Raumtemperatur stehen lassen |
| 4. | Aufschluss | mindestens 6 Std. zuzüglich der Aufheizzeit bei
mindestens 175° C (Druckaufschluss)
oder mindestens 30 min bei max. Leistung (Mikrowelle) |
| 5. | Abrauchen | langsam bis zur Trockne bei maximal 120° C. |
| 6. | Auflösen | den Rückstand mit 2 ml HNO ₃ und 10 - 20 ml H ₂ O
bei 150° C unter Druck auflösen.
Dauer: 1 Std. zuzüglich der Aufheizzeit |
| 7. | Messlösung | mit H ₂ O auf wenigstens 50 ml Endvolumen auffüllen |
| 8. | Diagnose | Messlösung daraufhin untersuchen, ob ein Rückstand oder Schlieren sichtbar sind. Wenn dies der Fall ist, muss der Aufschluss wiederholt und ein Druckaufschluss vorgeschaltet werden (siehe Anmerkungen a). |

Anmerkungen:

- a) Wenn sich nach dem Aufschluss (Diagnoseschritt) ein schwarzer Niederschlag zeigen sollte, ist ein zusätzlicher Druckaufschluss (6 Std., 175° C, 2 ml HNO₃) vorzuschalten. Anschließend kann gleich ohne weiteres Abrauchen mit dem Schritt 2 fortgefahren werden.
- b) Das Abrauchen (Schritt 5) muss kontrolliert erfolgen und es dürfen keinesfalls 130° C überschritten werden, da sich sonst irreversibel unlösliche Rückstände bilden können.
- c) Löst sich der Rückstand nach Schritt 6 nicht, sollte dieser zunächst mit H₂O, ggf. mit wenig HCl aufgekocht werden.

III.4 Probenvorbereitung und Untersuchung mechanisch-biologisch vorbehandelter Abfälle

Die Abfallablagerungsverordnung sieht zur Untersuchung von mechanisch-biologisch vorbehandelten Restabfällen die Parameter Atmungsaktivität (AT4) und Gasbildungspotential (GB21) an Probenmaterial < 10 mm vor, ohne jedoch Vorgaben im Hinblick auf die Zerkleinerung zu machen. Ramke [39] untersuchte u. a. mechanisch-biologisch vorbehandelte Restabfälle nach folgender Vorgehensweise:

- Probenahme gemäß LAGA PN 98
- Probenreduzierung durch Kegeln und Vierteln
- Probenvorbereitung zur Untersuchung auf biologische Stabilität durch Zerkleinerung der Originalfraktion mittels Reiß- und Brechmühle auf die Endfeinheit <10 mm bzw. Zerkleinerung auf weitere parameterspezifische Endfeinheiten (<1 mm oder <0,1 mm) mittels Schneidmühle
- Probenteilung zur Gewinnung von Analysenprobenmaterialien mittels Riffelteiler für die Fraktion <10 mm bzw. mittels Drehrohrprobenteiler für die Fraktionen <1 mm bzw. <0,1 mm.

Tabelle III.5 zeigt Kenndaten der Untersuchung von MBA-Materialien in der Fraktion <20 mm auf die Parameter Glühverlust, Kohlenstoffgehalt, Atmungsaktivität und Gasbildungspotential im Rahmen von einzelfallspezifischen Untersuchungen modifiziert nach [39].

Tabelle III.5: Reproduzierbarkeiten von Untersuchungen an MBA-Materialien (Fraktion <20 mm) verändert nach [39]

Parameter	Mittelwert (n= 8)	V [%]
Glühverlust [%]	38,7	4,2
Kohlenstoffgehalt (Cges.) [%]	21,1	5,2
Kohlenstoffgehalt (Canorg.) [%]	1,41	4,2
Kohlenstoffgehalt (Corg.) [%]	19,7	5,4
Atmungsaktivität [mgO ₂ /g m _T]	1,9	17,2
Gasbildungspotential [NL/kg m _T]	5,5	1,8

III.5 Probenvorbereitung von Feststoffen zur Untersuchung auf leichtflüchtige organische Spezies

Die hier beschriebene Methode zur Untersuchung von Feststoffen dient der verlustfreien Probenauf- bzw. -vorbereitung von Materialien, die auf LHKW und BTXE analysiert werden sollen. Bei den hier zu untersuchenden Verbindungen handelt es sich überwiegend um leichtflüchtige Substanzen aus dem Bereich der Lösungsmittel und der Kraftstoffe.

Bereits bei der Probennahme sind parameterspezifische Schritte der Probenstabilisierung durchzuführen, um Verluste zu vermeiden. Das feldfrische Material ist in eine vorgewogene, mit einem definierten Volumen Lösungsmittel präparierte Glasflasche vor Ort zu beschicken, so dass die zu bestimmenden Komponenten eine Stabilisierung durch Überschichtung erfahren. (Das Ergebnis entspricht dem einer feldfrischen Stichprobe!)

Bei nicht fach- und sachgerechter Handhabung des Probenmaterials ist mit Minderbefunden größer 80 % zu rechnen.

Die in Abbildung III.1 dargestellte Verfahrensweise beschreibt die Vorgehensweise gemäß der sogenannten „HLUG-Methode“ [42], die zur Bestimmung der folgenden Verbindungen herangezogen werden kann:

LHKW	Dichlormethan Trichlormethan Tetrachlormethan 1,2-Dichlorethan 1,1-Dichlorethen 1,1,1-Trichlorethan Trichlorethen Tetrachlorethen
BTXE	Benzol Toluol Ethylbenzol o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol Styrol Cumol n-Propylbenzol

Von den gekühlt und dunkel in das Labor transportierten Proben werden jeweils nach einer definierten Schütteldauer Aliquote entnommen, in Wasser gegeben und gaschromatographisch nach den Regeln der Wasseranalytik analysiert.

Die nachfolgende schematisch dargestellte Methode wird für das am besten geeignete Lösungsmittel Methanol beschrieben. Andere geeignete Lösungsmittel sind nicht ausgeschlossen.

Bei der Erarbeitung der vorliegenden Methode wurden auch Methylglykol, Propanol und Propylencarbonat mit nicht zufriedenstellendem Ergebnis getestet.

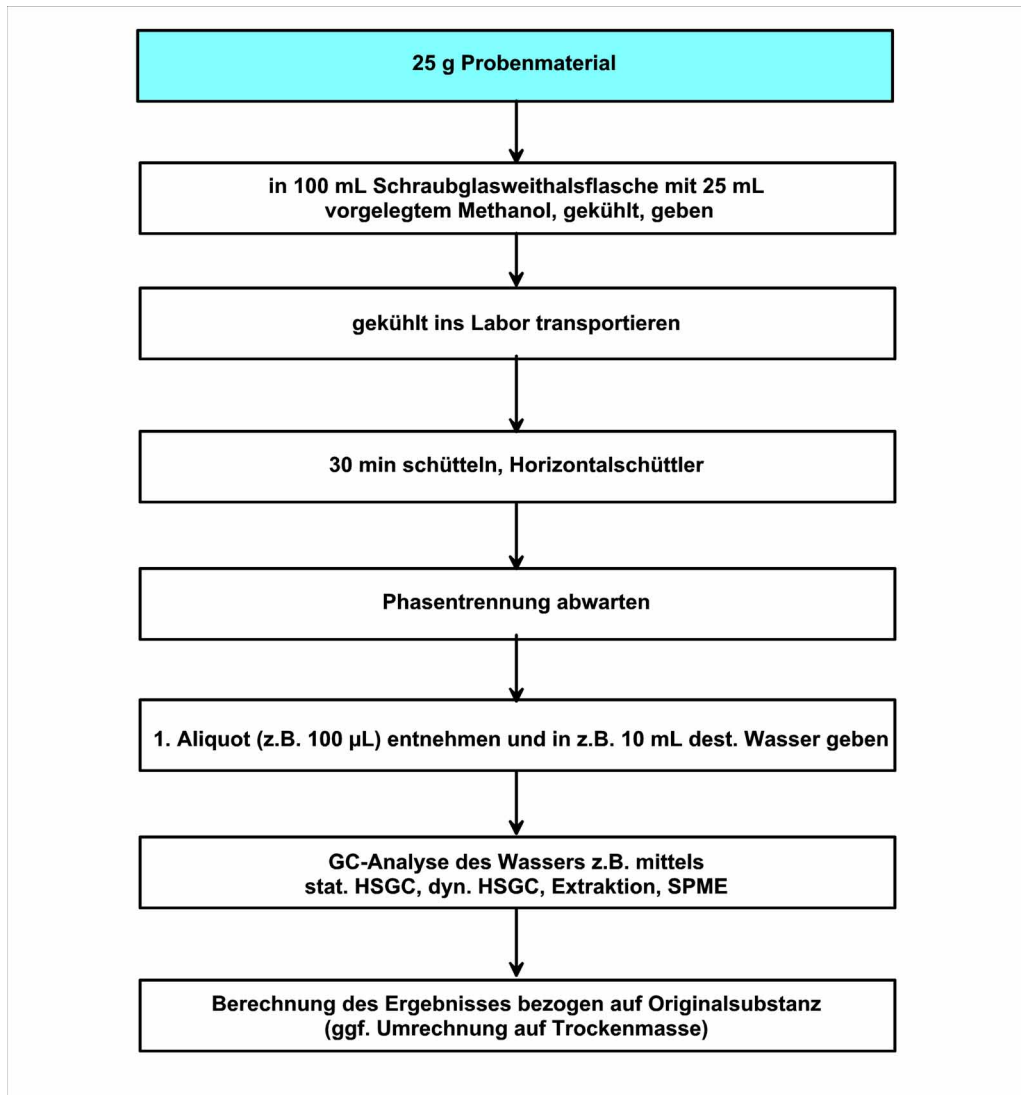


Abbildung III.1: Fließschema des Bestimmungsverfahrens

III.6 Cadmiumbestimmung in Kunststoffen

Cadmium darf nach EG-Richtlinie 76/769/EEC und der Tochterrichtlinie 91/338/EEC in Kunststoffen für den Gebrauch nicht mehr verwendet werden (vgl. auch Abschnitt 18 des Anhangs zu § 1 Chemikalien-Verbots-Verordnung).

Methodenvorschrift: ENV 1122.

Kurzbeschreibung:

Der organische Anteil einer Kunststoffprobe (Zerkleinerung s. Kap. 2.3) wird nass mittels einer Mischung aus Schwefelsäure, Salpetersäure und Wasserstoffperoxid zerstört. Anschließend wird in der aufgeschlossenen Probe mittels AAS oder ICP das Cadmium bestimmt.

III.7 Unterscheidung zwischen Steinkohlenteer und Bitumen

Besonders bei Abfällen aus dem Straßenbereich ist zu differenzieren, ob alter Straßenaufbruch Steinkohlenteer enthält, oder bereits Bitumen. Hiervon hängt die Verwertung und/oder Deponierbarkeit ab.

Wenn man nicht eine aufwändige Untersuchung auf PAK durchführen will (diese sind in hoher Konzentration im Steinkohlenteer enthalten, im Bitumen dagegen nicht), so kann man für eine erste Vorprüfung sich die Fluoreszenz der PAK zu Nutze machen. Im Dunklen sieht man, dass Steinkohlenteer bei Bestrahlung mit einer UV-Lampe fluoresziert.

Teil IV A n h a n g

IV.1 Begriffsbestimmungen

Analysenprobe

Teilprobe der Laborprobe, an der die stofflichen Eigenschaften bestimmt werden.

Durchschnittsprobe

Sammelprobe oder Mischprobe, die die durchschnittlichen Eigenschaften eines Merkmals im Prüfgut widerspiegelt. Sie besteht aus proportionalen Teilen der Gesamtmenge des Prüfgutes.

Einzelprobe

Eine Einzelprobe ist eine Probe, die durch einmalige Entnahme aus dem Prüfgut erhalten wird.

Laboratoriumsprobe (Laborprobe)

Eine Laboratoriumsprobe ist - ggf. nach entsprechender Aufbereitung – das Ausgangsgut für die Untersuchung im Laboratorium. Sie kann eine Einzelprobe, eine Sammelprobe, oder ein Teil davon sein. Aus der Laboratoriumsprobe werden die Proben für Einzeluntersuchungen, wie auch für Analysen entnommen.

Probe

Anteil eines Materials, der aus einer größeren Menge dieses Materials ausgewählt wurde

Probenaufbereitung

Sammelbegriff für alle Verfahren „vor Ort“, die notwendig sind, um aus einer Probe im Gelände oder Technikum eine Laboratoriumsprobe herzustellen. Hierunter ist die Bearbeitung zu verstehen, die für das Trennen von Proben erforderlich ist, wie Teilen, Separieren, Sichten, Klassieren usw.

Probenvorbereitung

Arbeitsschritte im Labor. Hierzu gehört das Mischen, Homogenisieren, Teilen, Reduzieren, Trocknen, Sieben ggf. Zerkleinern einer Probe bis die erforderliche Menge zur Analyse vorliegt.

Probenvorbehandlung

Arbeitsschritte im Labor. Sammelbegriff für alle Verfahren, die notwendig sind, um aus einer Laboratoriumsprobe eine Analysenprobe für chemische, physikalische oder biologische Analysen bzw. Untersuchungen herzustellen. Probenvorbehandlung umfasst auch Sortieren, Mischen, Teilen, Trocknen, Zerkleinern. Konservierung erlaubt die Durchführung der nachfolgenden Untersuchungen, Analysen oder die Langzeit-Aufbewahrung.

Teilprobe

Durch Schritte der Probenvorbereitung entstandene Materialmenge, die der Ausgangsprobe äquivalent ist, das heißt, deren Stoffbestand dem der Ausgangsprobe statistisch gleichwertig ist.

IV.2 Literaturhinweise

- [1] Informationen und Neuigkeiten aus dem Bereich der Probenvorbereitung und Analytentechnik, Firmenzeitschrift Fa. Retsch, Die Probe Nr. 7, August 1995
- [2] Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium, Band 5, Stahleisenverlag, Düsseldorf 1974
- [3] Müller, H., Methodik zur Bestimmung der Messunsicherheit beim Teilen heterogener Stoffsysteme in: Tagungsbeiträge 8. Freiburger Probenahmetagung IQS e.V., Freiberg November 2002
- [4] Untersuchung von Bodenproben und Eluatproben bei Altlasten und schädlichen Bodenveränderungen für die Wirkungspfade Boden – Mensch und Boden – Grundwasser in: LfW Merkblatt Nr. 3.8/5, München Mai 2002
- [5] Rasemann, W., Kreuzmann, H., Kempfski, Ch., Zur Berechnung des Risikos bei der Bestimmung der Metallgehalte von Elektronikschrott mit dem Probenahmekonzept der Nordeutschen Affinerie AG in: 8. Freiburger Probenahmetagung, Probenahme und Qualitätssicherung, Repräsentativität der Stoffbestimmung, Freiberg/Sachsen November 2002
- [6] Rasemann, W., Ein neues mathematisches Modell zur Mischprobenbildung in: 6. Tagung des Arbeitskreises Probenahme, Freiberg/Sachsen, November 2000
- [7] Arbeitshilfe Sickerwasserprognose bei orientierenden Untersuchungen, Bund-/Länderarbeitsgemeinschaft Bodenschutz (LABO), Altlastenausschuss (ALA), Unterausschuss Sickerwasserprognose, - in Vorbereitung - , zur Zeit Entwurf 2002
- [8] Bielert, U., Heinrichs, H., Becker, K.W., Validierung von Boden-Eluatgehalten zur Prognose von Inhaltsstoffen des Boden-Sickerwassers für das untergesetzliche Regelwerk / BBodSchG, Forschungsbericht des BMU 207 06 088/2, Berlin 1999
- [9] Bielert, U., Hydrogeochemie von Spurenelementen in Sicker-, Grund- und Trinkwässern – von der Sickerwasserpassage bis zur Aufbereitung, Dissertation Universität Göttingen, 1999
- [10] Münchner Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flussbiologie (2003): Tagungsband der 56. Fachtagung Stoffbewertung und Gewässerökologie, Sickerwasserprognose – Forschung und Praxis am 08./09.10.2002 in München - im Druck -
- [11] Verordnung über Anforderungen an die Verwertung und Beseitigung von Altholz – Altholzverordnung – AltholzV - , vom 15. August 2002, BGBl. I. S. 3302
- [12] Verordnung über den Versatz von Abfällen unter Tage (Versatzverordnung - VersatzV), vom 24.07.2002, BGBl. I. S. 2833
- [13] Verordnung über die umweltverträgliche Ablagerung von Siedlungsabfällen und über biologische Abfallbehandlungsanlagen – Abfallablagerungsverordnung – AbfAbIV vom 20 Februar 2001, BGBl. I S. 305
- [14] Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) vom 12. Juli 1999, BGBl. I S. 1554
- [15] Verordnung über Deponien und Langzeitlager – Deponieverordnung – DepV vom 24. Juli 2002, BGBl. I S. 2807
- [16] Klärschlammverordnung – AbfKlärV vom 15. April 1992, BGBl. I S. 912
- [17] Verordnung über die Verwertung von Bioabfällen auf landwirtschaftlich, forstwirtschaftlich und gärtnerisch genutzten Böden – Bioabfallverordnung – BioAbfV vom 21. September 1998, BGBl. I S. 2955
- [18] Rielov, K: Mahlen, Mischen und Dispergieren. Vom Hartholz zum Korund – Labormühlen als technischer Treibsatz. LABO April 2003, S. 10 – 17
- [19] Utermann, Jens u.a., Labormethoden-Dokumentation, Geologisches Jahrbuch, Reihe G, Heft 8, Hannover 2000

- [20] Zereini, F, Urban H, Lüscho H-M (1994): Zur Bestimmung von Platingruppenelementen (PGE) in geologischen Proben mittels Graphitrohr-AAS nach der Nickelsulfid-Dokimasie. *Erzmetall* 47, 45-52
- [21] Bartels, U.: Analytik und Vorkommen von Katalysatormetallen in Umweltproben in: Ruhr-Universität Bochum – Landesumweltamt NRW Essen, Kursunterlagen zum Kompaktkurs über Chemische Probleme auf dem Gebiet des Umweltschutzes, Schwerpunktthema: Umwelt und Verkehr, 19.02.2001 – 20.02.2001
- [22] Rethfeld, H., Herstellung synthetischer Eichproben für die Messung pflanzlicher Materialien mit der Röntgenfluoreszenzanalyse. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 296-298 (1978)
- [23] Bartels U., Cousen, G., Chlor in naturbelassenem Eichen-, Buchen- und Fichtenholz, in: Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Jahresbericht ,98, S. 195-201, Essen 1999
- [24] AK Bodensystematik der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft (1998): Systematik der Böden und bodenbildenden Substrate Deutschlands; Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft. Band 86
- [25] Staatliches Umweltamt Münster, Verf.: Böker M, Conrady-Pigorsch (2000): Sekundärbrennstoffe in der Zementindustrie – Neue Wege in der Abfallbewertung. *Berichte und Informationen* Band 5.
- [26] Pressen von Bodenproben für die Röntgenfluoreszenzanalysen, Standardarbeitsanweisung LUA, 1997 (Verf.: Gerd Cousen)
- [27] Winkler H-D, Entsorgung von Gebrauchtholz: Wasser und Abfall 1-2, S. 62-69 (1999)
- [28] Verordnung über die Entsorgung von Altholz, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Stand: 20.09.00
- [29] Löttschert W, Köhm H.-J.: Characteristics of tree bark as an indicator in high- immission areas, *Oecologica (Berl.)* 27, 47-64 (1977); 37, 121-132 (1978)
- [30] Bedienungsanleitung „Hydraulische Pressen“, Publikation B101, August 1990, Perkin-Elmer GmbH, Überlingen
- [31] Müller, H., Kubier, B., Zur Probenteilung von Schüttgütern und Suspensionen in: Rasemann, W. (Hrsg.), Qualitätssicherung von Stoffsystemen im Abfall- und Umweltbereich, Probenahme und Datenanalyse, Trans Tech Publications, Clausthal-Zellerfeld 1999
- [32] Infos und Neuigkeiten aus dem Bereich der Probenvorbereitung, Fa. Retsch, die Probe, Nr. 13, Oktober 1998
- [33] Eisenträger A., Rila J.-P., Güttes, R.,Dott W. (2000): Untersuchungen und Empfehlungen zur Lagerung von Bodenproben für toxikologische Untersuchungen. In: Heiden S. Erb R., Dott W. Eisenträger A. (Hrsg.): Toxikologische Beurteilung von Böden – Leistungsfähigkeit biologischer Testverfahren. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, ISBN 3-8274-1095-9, 181-200.
- [34] Dott, W., Achazi, R., Eisenträger, A., Hund-Rinke, K., Kördel, W., Neumann-Hensel, H., Pfeifer, F., Römbke, J., Wiesner, J., Wilke, B.-M., Biologische Testverfahren für Boden und Bodenmaterial, 7. Bericht des interdisziplinären Arbeitskreises Umweltbiotechnologie – Boden, DECHEMA, Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V., Frankfurt a.M. 2001
- [35] Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten: Bundesweite Bodenzustandserfassung im Wald (BZE) - Arbeitsanleitung, 2. Auflage, Bonn 1994
- [36] Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten: Dauerbeobachtungsflächen zur Umweltkontrolle im Wald - Level II - Methodenleitfaden, Bonn 1997

- [37] LAGA PN 98, Richtlinie für das Vorgehen bei physikalischen, chemischen und biologischen Untersuchungen im Zusammenhang mit der Verwertung/Beseitigung von Abfällen (LAGA) 32, Erich Schmidt Verlag, Berlin 2002
- [38] Infos und Neuigkeiten aus dem Bereich der Probenvorbereitung, Fa. Retsch, Die Probe I/93
- [39] Ramke, H.-G., Probenahme, Probenaufbereitung und Untersuchung mechanisch biologisch vorbehandelter Abfälle, Fachgespräch Feststoffuntersuchung BEW, Essen 2002
- [40] Infos und Neuigkeiten aus dem Bereich der Aufbereitung und Charakterisierung von Feststoffen für Labor und Industrie, Fa. Retsch, Die Probe 24/2003
- [41] Analysenverfahren und Parameter zur Untersuchung von Abfällen, Altlasten und schädlichen Bodenveränderungen, LUA-Merkblätter Band 38, Landesumweltamt NRW, Essen 2003
- [42] Bestimmung von BTEX / LHKW in Feststoffen aus dem Altlastenbereich, Analysenverfahren, Fachgremium Altlastenanalytik Teil 4, Handbuch Altlasten Bd. 7, Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie, Wiesbaden 2000
- [43] Bartels, U., Cousen, G., Elementgehalte in Eichen-, Buchen- und Fichtenholz mittels energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse, LUA NRW 2001, unveröffentlichtes Manuskript
- [44] Anforderungen an die stoffliche Verwertung von mineralischen Abfällen – Technische Regeln, Teil III : Probenahme und Analytik, Entwurf, Stand November 2003

IV.3 Abkürzungsverzeichnis

AAS	
AbfAbIV:	Abfallablagereungsverordnung
AbfKlarV:	Klärschlammverordnung
AltholzV:	Altholzverordnung
AT4:	Atmungsaktivität
BBodSchV:	Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung
BCR	
BioAbfV:	Bioabfallverordnung
bp:	boiling point
BTXE	
CKW	Leichtflüchtige chlorierte (halogenierte) Kohlenwasserstoffe
DIN:	Deutsches Institut für Normung
DepV:	Deponieverordnung
DMF	Dimethylformamid
ENV	
GB21:	Gasbildungspotential
HLUG	
HPLC	High Pressur Liquid Chromatography
ICP	
ISO:	International Organization for Standardization
KFZ	Kraftfahrzeug
KW:	Kohlenwasserstoffe
LAGA:	Länderarbeitsgemeinschaft Abfall
LHKW	
MBA	
mT: Trockenmasse	
NIST	
PAK	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
PCB	Schwerflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe, polychlorierte Biphenyle
PVC	Polyvinylchlorid
RFA:	Röntgenfluoreszenzanalyse
SFE:	super fluid extraction
StUA:	Staatliches Umweltamt
THF	Tetrahydrofuran
TOC:	total organic carbon
TS:	Trockensubstanz
UV	
VersatzV:	Versatzverordnung
VOC:	volatile organic carbon