

Ute Dorgerloh (BAM)
Hubert Theißen (IMAGO GbR)
Roland Becker (BAM)
Tin Win (BAM)

**Ableitung validierter Probenahme-
und Analysenmethoden für
Zwischen- und Endprodukte der
anaeroben Stoffwertungsprozesse
von Leichtflüchtigen Chlorierten
Kohlenwasserstoffen (LCKW) im
Grundwasser im Rahmen von
Altlastenuntersuchungen**

Impressum

Forschungsbericht 290:
**Ableitung validierter Probenahme- und
Analysemethoden für Zwischen-
und Endprodukte der anaeroben
Stoffverwertungsprozesse von
Leichtflüchtigen Chlorierten
Kohlenwasserstoffen (LCKW) im
Grundwasser im Rahmen von
Altlastenuntersuchungen**

2010

Herausgeber:
BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
Unter den Eichen 87
12205 Berlin
Telefon: +49 30 8104-0
Telefax: +49 30 8112029
E-Mail: info@bam.de
Internet: www.bam.de

Copyright © 2010 by BAM Bundesanstalt für
Materialforschung und -prüfung

Layout: BAM-Arbeitsgruppe Z.64

ISSN 0938-5533
ISBN 978-3-9813346-5-4

Zusammenfassung

Im vorliegenden Forschungsbericht werden die Ergebnisse zum LFP Projekt „Ableitung validierter Probenahme- und Analysemethoden für Zwischen- und Endprodukte der anaeroben Stoffverwertungsprozesse von LCKW im Grundwasser im Rahmen von Altlastenuntersuchungen“ (Länderfinanzierungsprogramm, Projekt B2/08, Laufzeit vom 01.09.2008 – 31.08.2009) zusammengefasst. Es werden verschiedene Verfahren der Probenahme und Analytik zur Bestimmung von Wasserstoff, Methan, Ethen und Vinylchlorid (VC) im Grundwasser untersucht und validiert.

Für die Probenahme werden folgende Ansätze beschrieben und diskutiert:

- i. aktive Probenahme: Pumpprobe und Probenahme von in Grundwasser gelösten Gasen in Gasbeprobungsrohren (Gasmaus)
- ii. passive Probenahme: Diffusionsprobenahme in Polyethylenbeuteln (PDB) und Kunststoffspritzen als Diffusionssammler für gelöste Gase

Der Einsatz aktiver (Pumpprobenahme, Schöpfprobenahme) und passiver (Diffusionsprobenahme) Probenahmetechniken zur Gehaltsbestimmung von LHKW sowie Ethen und Methan in Grundwasser wird aus ordnungsbehördlicher Sicht hinsichtlich der Vergleichbarkeit von Analysendaten untersucht. Am Beispiel einer Kontamination mit Trichlorethen sowie 1,2-Dichlorethen und Vinylchlorid kann deutlich gemacht werden, dass die Einsatzmöglichkeit der passiven Probenahme durch unzureichende Strömungsverhältnisse im Aquifer sowie biologische Aktivität im Pegelrohr begrenzt ist. Der aktiven Probenahme ist bei ungeklärten oder unzureichenden Strömungsverhältnissen im Grundwasserleiter daher der Vorzug zu geben.

Die chromatographischen Verfahren zur Bestimmung der Analyte werden umfänglich validiert und mit anderen geeigneten Analyseverfahren verglichen:

- I. Headspace-GC-FID zur Bestimmung von Methan, Ethen und VC aus der wässrigen Probenmatrix der Pumpprobe (i.) und des PDB (ii.)
- II. Direktinjektion-GC-PDD zur Bestimmung von Wasserstoff aus den gesammelten Gasproben der Gasmaus (i.) und der Kunststoffspritzen (ii.)

Für die Bestimmung von Ethen und VC in Grundwasserproben (I.) werden Bestimmungsgrenzen von 0,1 µg/L erreicht. Methan kann aus wässrigen Proben nur ab 5 µg/L quantifiziert werden. Mit den Verfahren zur Bestimmung von Methan aus der Gasmaus (i.-II.) werden 0,1 µg/L im Grundwasser erreicht. Die Bestimmung von im Grundwasser gelösten Wasserstoff (II.) ist bis zu einer Konzentration von 1 nM möglich. Die Reproduzierbarkeit für die Bestimmung von Wasserstoff in Grundwasser liegt konzentrationsabhängig zwischen 10 bis 20% bei der aktiven Probenahme (i.-II.) und 10 bis 70% bei der passiven Probenahme (ii.-II.).

Aus der Validierung der Analysemethoden und den Ergebnissen verschiedener Probenahmen werden Toleranzbereiche für die Ergebnisse eines Grundwassermonitorings abgeschätzt. Diese Streubreiten von Monitoring-Ergebnissen sollten von Ingenieurbüros und zuständige Ordnungsbehörden bei der Bewertung der komplexen Abbauprozesse eines LHKW-Grundwasserschadens beachtet werden.

Abstract

The results of the project "Methods of sampling and analysis of intermediate and final products of the anaerobic degradation of volatile halogenated hydrocarbons in groundwater in frame of analysis of contaminated sites" of the German Federal States Program "Water, Soil, Waste" (Länderfinanzierungsprogramm "Wasser, Boden, Luft") LFP B2.08 are presented in these report. Different methods of sampling and analysis for the determination of hydrogen, methane, ethen and vinyl chloride in groundwater are developed and validated:

For the sampling are described and discussed:

- i. active sampling: purge and sample of water samples and purging of solvated gases in groundwater in gas sampling tubes
- ii. passive sampling: diffusion sampling in polyethylene diffusion bags (PDB) and plastic syringes as diffusion sampler for solvated gases

The use of active (purge and sample, downhole sampler) and passive (diffusion sampling) sampling techniques for the quantification of VOC, ethen, and methane are evaluated from the viewpoint of public authorities and regarding the reproducibility of measurement results. Based on a groundwater contaminated with trichloroethene, 1,2-dichloroethene, and vinyl chloride it is shown that passive sampling is restricted by low groundwater flow and biological activity inside the well casing. Therefore, active sampling is to be preferred in case of unknown or insufficient flow conditions in the aquifer.

The methods of chromatography for the determination of the compounds are validated and compared with other appropriate analytical methods:

- I. Headspace-GC-FID for the determination of methane, ethen and vinyl chloride in water of the purged sample (i) and the water of the PDB (ii)
- II. Direct injection – GC-PDD for the determination of hydrogen from the collected gas samples of the gas sampling tube (i) and the plastic syringes (ii)

The gas chromatographic procedure for vinyl chloride using the head space technique is extended to the quantification of methane and ethen. Practically relevant limits of quantification of 0.1 µg/L (vinyl chloride, ethen) and 5 µg/L (methane) were obtained. The reproducibility for the quantification of hydrogen in groundwater is depending of the concentration between 10 and 20% for using the active sampling (i – II) and between 10 and 70% for passive sampling (ii – II).

The tolerance limits to be expected for the quantification of VOC including the sampling process in monitoring campaigns are estimated from the validation of the analytical procedure and various sampling series. This variability in monitoring results should be regarded by consulting engineers and the public authorities during assessment of degradation processes of halogenated hydrocarbons in groundwater.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	3
Abstract	4
Inhaltsverzeichnis	5
Abkürzungsverzeichnis	7
1 Einleitung und Aufgabenstellung	8
1.1 Einleitung.....	8
1.2 Projektziel und -durchführung	8
1.3 Probenahme	9
1.4 Analytik	9
2 Literaturrecherche	9
2.1 Literaturrecherche Probenahme	9
2.2 Literaturrecherche Analytik.....	11
2.3 Schlussfolgerungen aus der Literaturstudie für die Projektdurchführung	11
2.4 Stoffdaten	12
3 Laboranalytik	13
3.1 Methodenentwicklung.....	13
3.1.1 HS-GC-FID zur Bestimmung von Methan, Ethen und Vinylchlorid.....	13
3.1.2 HS-GC-PID zur Bestimmung von Ethen und Vinylchlorid.....	15
3.1.3 HS-GC-MS zur Bestimmung von Vinylchlorid.....	15
3.1.4 Direktinjektion-GC-PDD zur Bestimmung von Wasserstoff	17
3.1.5 GC-PDD zur Bestimmung von Methan	19
3.2 Kalibration.....	19
3.2.1 Kalibriergemische und Verdünnungen – Grundprinzip	19
3.2.2 Stabilität und Wiederholbarkeit der Gasverdünnungen	21
3.2.3 Vergleich der Kalibrierung über Gasverdünnungen mit Standardlösungen (Vinylchlorid)....	22
3.2.4 Vergleich Gasverdünnungen und Referenzgas (H ₂)	23
3.2.5 Stabilität der Kalibrierlösungen.....	23
3.3 Validierung der analytischen Verfahren	24
3.3.1 Validierungsparameter	24
3.3.2 Validierung von HS-GC-FID (Methan, Ethen und Vinylchlorid)	25
3.3.3 Validierung DI-GC-PDD (Wasserstoffbestimmung)	26
3.4 Diskussion der analytischen Verfahren.....	26
3.4.1 Probenstabilität.....	26
3.4.2 Standardaddition nach DIN 32633	27
3.4.3 Referenzmessungen und Methodenvergleich.....	28

4	Probenahme	29
4.1	Auswahl der Grundwassermessstellen	29
4.2	Probenahmetechniken – Übersicht	30
4.3	Aktive Probenahme	31
4.3.1	Pumpprobe zur Bestimmung von LCKW, Methan und Ethen	31
4.3.2	Probenahme mittels Gasmaus zur Bestimmung von Wasserstoff und Methan.....	31
4.4	Passive Probenahme	33
4.4.1	Polyethylene Diffusion Bag (PDB) Sammler zur Bestimmung von LCKW, Methan und Ethen.....	33
4.4.2	Polyethylenspritze als Diffusionssammler zur Bestimmung von Wasserstoff.....	34
4.5	Diskussion der Probenahmeverfahren	36
4.5.1	Reproduzierbarkeit der Pumpprobenahme	36
4.5.2	Gleichgewichtseinstellung aktive Probenahme: Gasmaus	36
4.5.3	Untersuchungen zur passiven Probenahme mit Kunststoffspritzen	38
4.5.4	Vergleichbarkeit aktive und passive Probenahme	40
4.5.5	Referenzverfahren Methanbestimmung in der Gasphase und der Wasserprobe.....	43
5	Validierung an Grundwassermessstellen	43
6	Zusammenfassung der Ergebnisse und Empfehlungen für die Praxis	47
	Literaturverzeichnis	48
	Abbildungsverzeichnis	52
	Tabellenverzeichnis	52
	Anlagen	53

Abkürzungsverzeichnis

BG	Bestimmungsgrenze
C ₂ H ₄	Ethen
CH ₄	Methan
DI	Direktinjektion
ECD	Elektroneneinfangdetektor
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatographie
GW	Grundwasser
GWL	Grundwasserleiter
GWM	Grundwassermessstelle
H ₂	Wasserstoff
He	Helium
HS	Headspace
LCKW	Leichtflüchtige Chlorierte Kohlenwasserstoffe
MS	Massenspektrometer
nM	nanoMolar = nmol/l
NWG	Nachweisgrenze
p&t	purge&trap
PDD	Pulse Dicharge Detektor
PDB	Polyethylene Diffusion Bag
PE	Polyethylen
PID	Photoionisationsdetektor
RDG	Gasreduktionsdetektor
SPME	Solid phase mikro extraktion (Festphasenmikroextraktion)
STD	Standardabweichung
VB	Vertrauensbereich
VC	Vinylchlorid
VOC	Volatile Organic Compounds (flüchtige organische Verbindungen)
WFR	Wiederfindungsrate
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
Σ _{LCKW}	Summe LCKW

1 Einleitung und Aufgabenstellung

1.1 Einleitung

Als Folge der vielfältigen industriellen Nutzung von Leichtflüchtigen Chlorierten Kohlenwasserstoffverbindungen (LCKW) als Löse- und Entfettungsmittel ist es in der Vergangenheit zu Einträgen in den Untergrund und zu massiven Verunreinigungen des Grundwassers gekommen, die einen der aktuellen Untersuchungs- und Sanierungsschwerpunkte in der Altlastenbearbeitung darstellen. Zunehmend richtet sich dabei im Rahmen von Sanierungsprojekten das Interesse der zuständigen Behörden auf die im Untergrund stufenweise ablaufenden komplexen aeroben und anaeroben Abbauprozesse. Eine wichtige Grundlage für ein umfassendes Verständnis der im Grundwasser ablaufenden Stoffverwertungsprozesse der LCKW ist die Erfassung und Quantifizierung möglicher Elektronendonatoren, wie z.B. Wasserstoff und Lactat und der terminalen Elektronenakzeptoren. Auf dieser Grundlage kann die zuständige Ordnungsbehörde die Möglichkeit und Verhältnismäßigkeit mikrobiologischer Sanierungsmaßnahmen und die natürlichen Selbstreinigungsprozesse bewerten und Entscheidungen treffen. Zu einem wesentlichen Bestandteil hat sich in diesem Zusammenhang im Land Berlin die laboranalytische Untersuchung von gelöstem molekularem Wasserstoff sowie von LCKW-Abbauprodukten entwickelt, welche eine Verbesserung der Erfassung und die Beschreibung von Zonen unterschiedlicher RedOx-Milieus und mikrobiologischer Abbauaktivität gestatten.

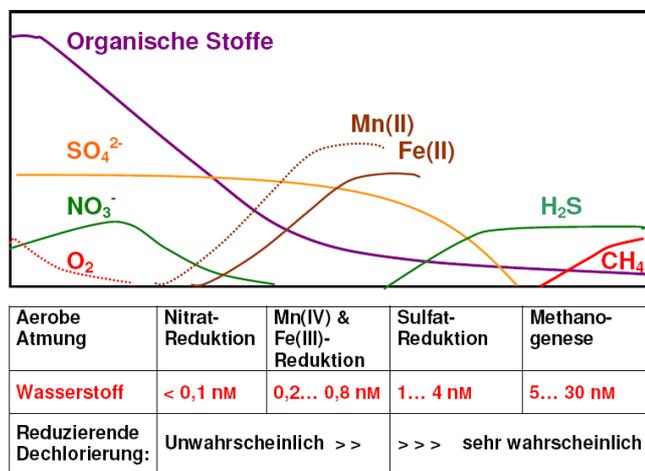


Abbildung 2: Anaerober Abbau nach Bouwer, 1992

Hierbei zeichnet sich die Qualitätssicherung sowohl bei der Probenahme von Grundwasserproben als auch bei der Laboranalytik sowie die Reproduzierbarkeit von Analyseergebnissen zunehmend als ein grundlegendes Problem ab, da es sich dabei nicht um Routinemethodik und -analytik akkreditierter chemisch-analytischer Laboratorien handelt, sondern um bislang nicht genormte Hausverfahren, die im Rahmen universitärer Forschungsvorhaben entwickelt wurden. Diese Hausverfahren sind einem konkreten analytischen Problem sehr individuell angepasst und nicht mit umfassend validierten Verfahren vergleichbar. Im Rahmen des Länderfinanzierungsprogramms wurde daher das hier dokumentierte Projekt zur „Ableitung validierter Probenahme- und Analysenmethoden für Zwischen- und Endprodukte der anaeroben Stoffverwertungsprozesse von LCKW im Grundwasser im Rahmen von Altlastenuntersuchungen“ im Zeitraum von September 2008 bis August 2009 durchgeführt.

1.2 Projektziel und -durchführung

Das Forschungsvorhaben beinhaltet methodische Fragestellungen zur Ermittlung des natürlichen Abbauprozesses von LCKW in der gesättigten Bodenzone unter anaeroben Bedingungen. Die anaerobe Abbaukette des Trichlorethylens über stufenweise Dechlorierung/ Dehydrochlorierung bis zum Ethen ist mehrfach in der Literatur (Literaturstudie, Stand 31.01.2009) beschrieben worden. Dabei kommt der Konzentration von Wasserstoff (H₂) im Grundwasser besondere Bedeutung zu. In der Literatur sind eine Reihe von Verfahren zur Probenahme und Analytik von molekularem Wasserstoff beschrieben, die sich jedoch in Einzelheiten stark voneinander unterscheiden. Hierbei handelt es sich nicht um validierte Verfahren, die ein prinzipielles Vorgehen für Probenahme und Analytik beschreiben, auf deren Basis ein standardisiertes Verfahren entwickelt und validiert werden kann. Deshalb steht im Mittelpunkt des Projekts die Validierung von Probenahme und Laboranalytik, um einheitliche Qualitätsstandards für die Durchführung der Arbeiten zu gewährleisten. Wichtige Ziele bei der Erarbeitung der validierten Analysenverfahren sind neben der Richtigkeit und Präzision der Ergebnisse die Robustheit der Verfahren sowie die Vergleichbarkeit von Ergebnissen verschiedener Laboratorien. Die Verfahren wurden entsprechend detailliert ausgearbeitet und mögliche Fehlerquellen bei Probenahme und Analytik werden beschrieben.

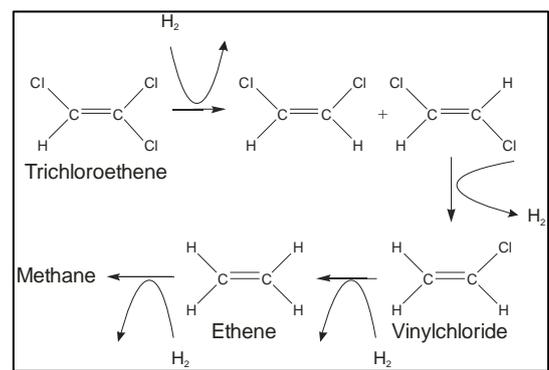


Abbildung 1: Abbauschema zur schrittweisen Dechlorierung von Trichlorethen

1.3 Probenahme

Die in der Literatur (*Kapitel 2.1*) beschriebenen Verfahren zur passiven Probenahme von Grundwasser (Diffusion der Analyte in PE-Beutel, PE-Spritzen und PE-Schlauch in Kombination mit gasdichten Spritzen) und Snap-Sampler wurden in Bezug auf die Analyten H₂, CH₄, C₂H₄ und VC sowie die gängigen LCKW erprobt. Parallel wurden das klassische Verfahren der Pumpprobenahme angewendet und kombiniert mit der Probenahme von gelösten Gasen in der Gasmaus. An verschiedenen Grundwasserpegeln, die sich in ihren Eigenschaften bezüglich Fließgeschwindigkeit des Grundwasserleiters, Ausbau der Messstelle, Schadstoffprofil und Kontaminationsgrad voneinander unterscheiden, wurden im Rahmen der Validierung alle relevanten Probenahmetechniken angewendet und gegenübergestellt.

1.4 Analytik

Bei der Analytik von Wasserstoff, Methan, Ethen und VC in Grundwasser steht die besondere Flüchtigkeit der Substanzen im Mittelpunkt. In der Praxis bestehen derzeit erhebliche Schwierigkeiten bei der gaschromatographischen Trennung und Peakidentifizierung. Es wurde ein Verfahren ausgearbeitet und validiert, mit dem die Bestimmung dieser Komponenten möglich ist. Die Bestimmungsgrenze der ausgearbeiteten Verfahren für die Bestimmung von im Grundwasser gelöstem Wasserstoff sollte bei 1 nM liegen. Die Quantifizierungsgrenzen für Methan, Ethen und VC in Grundwasser waren im Bereich von 0,1 bis 0,5 µg/L avisiert.

2 Literaturrecherche

Die im Oktober 2008 vorgelegte Literaturstudie zum aktuellen Stand der Bestimmung von Wasserstoff, Methan, Ethen und Vinylchlorid (VC) wird zusammengefasst. Dabei wird im Folgenden in getrennten Kapiteln hinsichtlich Probenahme und Analytik zusammenfassend diskutiert.

2.1 Literaturrecherche Probenahme

Die Kontamination von Grundwasser mit den flüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffen (LCKW) führt dazu, dass diese, aber auch eine Vielzahl spezifischer Abbauprodukte in Wasser nachgewiesen werden können. Durch anaeroben mikrobiologischen Abbau der eingetragenen chlorierten Ethene (Trichlorethen, Tetrachlorethen) und untergeordnet Ethane (Tri- und Tetrachlorethane) sind ausgehend vom Schadensherd in Grundwasserfließrichtung zunehmend auch cis-1,2-Dichlorethen und Chlorethen (Vinylchlorid, VC) zu beobachten. Bei vollständiger Dechlorierung entstehen Ethan und Ethen. Analog führt die Abbaureihe von chloriertem Methan (Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff) in geringem Umfang zu Methan.

Für die Probenahme von Grundwasser zur Bestimmung von LCKW werden verschiedene Ansätze beschrieben:

- i. aktive Beprobung, bei der das zu charakterisierende Grundwasser aus einer Messstelle aktiv gefördert wird, und
- ii. passive Beprobung, bei der ein Sammelgerät in der Messstelle in den Grundwasserleiter eingebracht wird, welches das Grundwasser in-situ beprobt und für die Analytik wieder entnommen wird.

Beschriebene Beispiele für die aktive Beprobung von Grundwasser für die Bestimmung von LCKW, Methan und Ethen sind neben den am weitesten verbreiteten Pumpproben (Standardisierung in entsprechenden Durchführungsvorschriften von DIN ISO, DVWK, ASTM) die Entnahme von Schöpfproben (downhole sampler, bailer) in verschiedenen technischen Umsetzungen: HYDROP-Sammler, HYDRASleeve Sampler (Geosight Inc., Parsons, 2005) und Snap Sammler (ProHydro Inc., Parsons, 2005, ITRC, 2004). Bei der passiven Beprobung von Grundwasser ist die Anwendung von Diffusionssammlern am weitesten verbreitet. Diffusionssammler bestehen aus einem Probengefäß, das aus einem für die Analyte durchlässigen, für Wasser aber undurchlässigen Material besteht. Das Gefäß wird im Allgemeinen mit destilliertem Wasser befüllt und in die Messstelle eingebaut. Die Analyten diffundieren durch die Gefäßwandung, bis der Konzentrationsausgleich stattgefunden hat. Der dafür notwendige Zeitraum liegt zwischen einem Tag und drei Monaten. Von den Diffusionssammlern existieren mehrere Realisierungstypen, die für leichtflüchtige organische Stoffe geeignet sind: Nylon-Filter-Sammler, Polyethylen Diffusionsbeutel (Vroblesy, 2001, SOP 2009), Rigid Porous Polyethylene Sampler (RPPS) und Dialysemembran-Sammler (Regenerated Cellulose Sampler, RCS; Parsons 2005, 2003, 2004).

Im Ergebnis der Literaturstudie werden in diesem Projekt die herkömmliche aktive Probenahme mit Druckentlastung und passive Probenahme (Diffusionsschlauch) miteinander verglichen.

Für die Probenahme von Wasserstoff werden verschiedene aktive Beprobungen beschrieben:

- Gasphasenanreicherung, („Bubble stripping“), bei dem das geförderte Grundwasser durch ein geeignetes Gefäß geleitet wird, in dem sich in einer injizierten Gasblase der gelöste Wasserstoff bis zur Gleichgewichtseinstellung anreichert. Die Gasblase wird zur Bestimmung der Gase beprobt (Alter, 2006; Alter and Steiof, 2005; Chapelle et al., 1996; Chapelle et al., 1997; McInnes and Kampbell, 2000; Spalding and Watson, 2006; Wiedemeier et al., 1998), alternativ kann eine statische Beprobung in einer abgedichteten Flasche mit einer Gasblase erfolgen (Spalding and Watson, 2006).
- Ausgasen durch Pumpen und Druckverringerung, wobei das geförderte Grundwasser sich an der Oberfläche entspannt und die gelösten Gase bis zur Gleichgewichtseinstellung ausgasen und beprobt werden (Browne, 2004).

Das Prinzip der Passivsammler zur Bestimmung von Wasserstoff in Grundwasser beruht auf der Einstellung des Gleichgewichtseins-Partialdrucks des im Wasser gelösten H_2 und einem eingebrachten Gasvolumen, das von verschiedenen Materialien umschlossen ist. Die technischen Umsetzungen der passiven Probenahme für Wasserstoff sind vielfältig:

- Spritzensammler: eine mit Reinstgas (He , N_2) gefüllte 10-30 ml PE-Spritze wird in die Messstelle eingebracht, verbleibt dort bis zur Gleichgewichtseinstellung und der Gasraum wird anschließend beprobt (Church et al., 2002; Vroblesky et al., 2007).
- Schlauchsammler: das Prinzip gleicht dem des Spritzensammlers. Ein Schlauch (Silikon) dient als gaspermeable Membran und wird an eine Hamilton-Glasspritze mit Hahn angeschlossen. Von der Hamiltonspritze kann direkt in den GC injiziert werden (Spalding and Watson, 2006 und 2008). Auch ein gasgefüllter und an beiden Enden verschlossener Teflonschlauch kann als Diffusionsmedium dienen und nach Gleichgewichtseinstellung beprobt werden (Chapelle et al., 1997).
- Low-density-polyethylen (LDPE) diffusion samplers: ein nur mit Luft gefülltes Glasvial wird in einen LDPE-Beutel eingeschweißt, in einen zweiten Beutel gesteckt und an einer Halterung in die Messstelle eingebracht (Vroblesky and Campbell, 2001). H_2 kann auch hier durch die Folie diffundieren. Nach Entnahme des Sammel-systems, wird der äußere Beutel entfernt und das Vial mit einem Deckel gasdicht verschlossen, ohne den inneren Beutel zu öffnen.
- Membranschlauchsammler: Ein Membranschlauch (z.B. Silikon oder GoreTex) wird in die Messstelle eingebracht und mit Luft durchströmt. Die Gasprobe wird analysiert und aus der Gleichgewichtsannahme die gelöste Konzentration im Grundwasser berechnet (Ooki and Yokouchi, 2008)

Im vorliegenden Projekt werden zur Bestimmung von Wasserstoff und Methan aus Grundwasser das Gasphasenanreicherungs-Verfahren („Bubble-stripping“) in einer Gasmaus in Kopplung mit der Pumpprobenahme und die passive Probenahme über Spritzensammler angewendet.

2.2 Literaturrecherche Analytik

Für die Quantifizierung der kurzkettigen Kohlenwasserstoffe (C1 und C2) in Grundwasserproben mit den geforderten Bestimmungsgrenzen im Bereich von 0,1 bis 0,5 µg/L stehen keine Normverfahren für die Analytik zur Verfügung.

In der Literatur werden statische (Headspace; Pon, Hyman et al. 2003; Gao, Skeen et al. 1997; Hunkeler, Aravena et al. 1999; Campbell and Burris 1996; Schollhorn, Savary et al. 1997; Henderson, Freedman et al. 2008; Campbell and Burris 1996) und dynamische Dampfmanalysen (purge & trap: Fatta, Michael et al. 2007; Hunkeler, Aravena et al. 2005; Schollhorn, Savary et al. 1997; SPME: Kirtland, Aelon et al. 2003; Arthur, Pratt et al. 1992) zur Probenanreicherung und Probenaufgabe beschrieben. Die Direktinjektion von definierten Gasvolumina aus Passivsammlern wird zur Bestimmung von Wasserstoff und Methan verwendet (Spalding und Watson 2008 und 2006; McLeish, Ryan et al. 2007). Die Bestimmungsgrenzen sind von der verwendeten Technik, dem Injektionsvolumen und dem Splitverhältnis abhängig.

Die kurzkettigen Kohlenwasserstoffe werden gaschromatographisch an Molsiebsäulen oder Kapillarsäulen getrennt. Molsiebsäulen werden vorzugsweise zur Trennung von Permanentgasen verwendet. Kapillarsäulen vom PLOT-Typ eignen sich zur Trennung von C1-C10- Kohlenwasserstoffen.

Die Wahl des Detektors zur Bestimmung der Einzelkomponenten hängt von den Eigenschaften der Analyte ab (Tabelle 1).

Tabelle 1: Nachweisbarkeit der Analyte mit verschiedenen Detektoren

Detektor	FID	ECD	WLD) [*]	MS	PID	PDD	RGD
H ₂			X			X	X
Methan	X		X	X		X	X
Ethen	X		X		X	X	X
VC	X	X	X	X	X	X	x) ^{**}

)^{*} WLD mit der Einschränkung, dass er im Spurenbereich zu unempfindlich ist

)^{**} Anwendung von RGD auf VC kann prinzipiell möglich sein, ist in der Literatur nicht beschrieben

Probenanreicherung, Aufgabemenge (Injektionsvolumen, Split) und chromatographische Bedingungen beeinflussen die Empfindlichkeit des Verfahrens wesentlich. Um die Empfindlichkeit der Detektortypen zu vergleichen, wird die Nachweisgrenze (NWG) der Detektoren bezogen auf die absolute Substanzangabe bezogen. (Tabelle 2)

Tabelle 2: Allgemeine Empfindlichkeit der Detektoren

Detektor	FID	ECD	WLD	MS	PID	PDD	RDG
NWG	1 ng	1 pg	1 µg	1 fg	10 pg	ppb	1 Vol%
relativ) [*]	10 ³	10 ⁶	1	10 ⁹	10 ⁵	10 ⁵ für (H ₂)	10 ³ für (H ₂)

)^{*} in Relation zum WLD

2.3 Schlussfolgerungen aus der Literaturstudie für die Projektdurchführung

An ausgewählten Messstellen sollen systematisch verschiedene Probenahmetechniken angewendet und die Ergebnisse miteinander verglichen werden. Für die aktive Probenahme (i) wird die Pumpprobe mit einer regelbaren Unterwassermotorpumpe (Kreiselpumpe) eingesetzt. Dabei wird das Pegelvolumen mindestens zweimal ausgetauscht, so dass das durch die Filterstrecke nachströmende Grundwasser beprobt wird. Bei der Entnahme von Schöpfproben wird ein Sammelgefäß in die Messstelle eingebracht und die Probe entnommen. Die technische Umsetzung soll mit einem Snap-Sampler (ProHydro Inc.) erfolgen. Entfällt das Vorpumpen der Messstelle („zero-purge“), so sollen die Analysendaten eher den Ergebnissen der passiven Probenahme entsprechen. In der passiven Probenahme (ii) werden Diffusionssammler eingesetzt. Die zu verwendenden Polyethylene Diffusion Bags (PE-Beutel) bestehen aus PE niedriger Dichte mit einer Wandstärke von 4 µm, die als semipermeable Membran für die leicht flüchtigen Stoffe dient. Der Sammler, der bereits vom Hersteller mit destilliertem Wasser gefüllt wurde, wird in die Messstelle eingebracht. Nach entsprechender Verweilzeit wird der Sammler gezogen und der Beutelinhalt auf LCKW untersucht.

An verschiedenen Grundwasserpegeln, die sich in ihren Eigenschaften bezüglich Fließgeschwindigkeit des Grundwasserleiters, Ausbau der Messstelle, Schadstoffprofil und Kontaminationsgrad voneinander unterscheiden, werden im Rahmen der Validierung verschiedene Probenahmetechniken angewendet und gegenübergestellt.

Die Bestimmung der Analyte Methan, Ethen und VC erfolgt über Headspace–GC–FID. Dieses Verfahren soll validiert werden. Mit Referenzverfahren wird die Richtigkeit der Analytik im Rahmen der Validierung nachgewiesen. Für die Bestimmung von Ethen wird HS–GC–PID eingesetzt, Vinylchlorid wird parallel am HS–GC–PID und HS–GC–MS quantifiziert. Methan wird am PDD über Direktinjektion–GC gemessen. Alle anderen LCKW werden parallel an den geeigneten Detektoren (ECD, FID, PID, MS) quantifiziert. Die Ergebnisse der LCKW–Analytik dienen der Plausibilitätsprüfung und Interpretation der Ergebnisse.

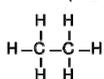
Im Ergebnis der Literaturstudie zur Bestimmung des im Grundwasser gelösten Wasserstoffs wurde herausgearbeitet, dass ausschließlich Verfahren mit Gasanreicherung zur Anwendung kommen sollen. Dabei wird entweder die Diffusion von Wasserstoffmolekülen aus der wässrigen Phase durch Kunststoffmaterialien in eine Gasphase oder die direkte Gleichgewichtseinstellung über die Phasengrenze Wasser/ Gasraum ausgenutzt, um den Wasserstoff in der Gasphase anzureichern und ihn dann über Direktinjektion gaschromatographisch zu bestimmen.

Die Gleichgewichtseinstellung des Wasserstoffs in der wässrigen Phase und in der Gasphase folgt dem Henryschen Gesetz (Brdička 1977; Schwarzenbach et al. 1993; Staudinger et al. 1996). Den Ausführungen der Literaturstudie zufolge sind die relevanten Konzentrationen des Wasserstoffs im Bereich von 0,78 nM (untere Bestimmungsgrenze, Anforderung Auftraggeber) bis 100 nM im Bereich stark verdünnter Lösungen angesiedelt und die Gültigkeit des Henry'schen Gesetzes ist nicht eingeschränkt. Die Temperaturabhängigkeit des Verteilungsgleichgewichts muss berücksichtigt werden. Die Druckabhängigkeit kann vernachlässigt werden. Ebenfalls als ohne relevanten Einfluss auf das Verteilungsgleichgewicht werden die Salinität und der Tensidgehalt des Grundwassers eingeschätzt, da beide am Standort nicht in hohen Konzentrationen auftreten. Entsprechend der Henrykonstanten (Tabelle 3) entspricht unter Gleichgewichtsbedingungen bei 25°C 0,78 nM im Grundwasser gelöster Wasserstoff einer Konzentration von 1 ppmV in der Gasphase. Diese Konzentration sollte bei der Erarbeitung eines Analysenverfahrens als Bestimmungsgrenze erreicht werden.

Die Detektion im Konzentrationsbereich von 1 ppmV im injizierten Gasvolumen kann nur mit einem Gasreduktionsdetektor (RGD) oder mit einem Pulsed Discharge Detektor (PDD) erfolgen. Andere Detektoren sind zu unempfindlich für die Detektion von Wasserstoff.

2.4 Stoffdaten

Tabelle 3: Stoffdaten ausgewählter Verbindungen

Komponente	CAS	Siedepunkt Dichte (0°C) Molmasse	Löslichkeit in Wasser	Henrykonstante H bei 25°C (Dean 1992; Yaws 1992)
Wasserstoff (H ₂)	1333-74-0	- 252,8°C 0,09 g/l 2,01 g/mol	1,62 mg/l (21°C) 1,7 mg/kg (10°C)	0,00078 mol/kg/bar (7,7 · 10 ⁻⁶ mol/m ³ /Pa)
Methan (CH ₄) 	74-82-8	- 161,5°C 0,72g/L (0°C) 16,04 g/mol	22 mg/l (25°C) 25 mg/l (17°C) 29,6 mg/kg (10°C)	0,0015 mol/kg/bar (1,48 · 10 ⁻⁵ mol/m ³ /Pa)
Ethan (C ₂ H ₆) 	74-84-0	- 88,6°C 1,356 g/l 30,07 g/mol	60,2 mg/l (25°C) 87 mg/kg (10°C)	0,0020 mol/kg/bar (1,97 · 10 ⁻⁵ mol/m ³ /Pa)
Ethen (C ₂ H ₄) 	74-85-1	- 104°C 1,26 g/l (20°C) 28,05 g/mol	131 mg/l (25°C) 200 mg/kg (10°C) ³	0,0047 mol/kg/bar (4,64 · 10 ⁻⁵ mol/m ³ /Pa)
Vinylchlorid (C ₂ H ₃ Cl) 	75-01-4	- 13,9°C 2,64 g/l (20°C) 62,5 g/mol	8800 mg/l (25°C)	0,044 mol/kg/bar (4,34 · 10 ⁻⁴ mol/m ³ /Pa) 1470 Pa·m ³ /mol (10°C) 2820 Pa·m ³ /mol (25°C) (3,55 · 10 ⁻⁴ mol/m ³ /Pa)

3 Laboranalytik

3.1 Methodenentwicklung

3.1.1 HS-GC-FID zur Bestimmung von Methan, Ethen und Vinylchlorid

Ausgangsbasis zur Entwicklung der Headspace (HS) – Methode zur Bestimmung der kurzkettigen Kohlenwasserstoffe Methan, Ethen und VC mittels Gaschromatographie – FID ist die DIN 10301; 1997. Diese Methode dient der Bestimmung von leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen (LCKW) und ist in der Laborroutine von Umweltlaboratorien ein unumstrittenes Routineverfahren. Auf der Basis dieses Verfahrens wurden die Einzelschritte und die gerätetechnischen Parameter systematisch optimiert, um Methan, Ethen und VC in Wasser noch in Gehalten von 0,1 µg/L parallel zu quantifizieren.

Im diesem Kapitel werden nur die analytischen Rahmenbedingungen vorgestellt. Der Kalibration ist ein separates Kapitel (3.2) gewidmet. Die Anlage 2 beschreibt das validierte Verfahren in Form einer Standardarbeitsanweisung.

Probenahme:

Das Ausgangsmaterial zur Bestimmung von Methan, Ethen und VC in einem gemeinsamen Arbeitsschritt ist die Wasserprobe aus der Pumpprobe, der Schöpfprobe oder dem Inhalt des Diffusionsbeutels. Die Probe wird entweder in eine Braunglasflasche oder in ein Probenvial abgefüllt und luftblasenfrei verschlossen. Bei ausreichender Kühlung zwischen 1 und 4°C ist die so abgefüllte Probe im Allgemeinen 24 Stunden stabil. Die volumetrische Entnahme einer Teilprobe von 5 ml zur Analytik erfolgt im Labor unter reproduzierbaren Bedingungen mit einer Eppendorfpipette. Dabei wird die Pipettenspitze möglichst tief unter die Wasseroberfläche eingetaucht. Alternativ ist die gravimetrische Befüllung des Probenvials mit 5g Wasser möglich.

Probenanreicherung:

Die Überführung der sehr flüchtigen Komponenten aus der wässrigen Phase in den Dampfraum erfolgt unter reproduzierbaren Bedingungen bezüglich der Volumenverhältnisse von Wasser zu Gasphase (Volumenverhältnis: 1:1; 5 ml Probenvolumen in 10 ml Probenvial), Temperatur, Druck und Reaktionszeit. Dieser Arbeitsschritt ist im Autosampler routinemäßig automatisierbar.

Geräteparameter:	CombiPAL (CTC Analytics, Schweiz)	
Inkubationstemperatur:	60°C	Inkubationszeit: 15 min
Agitator:	Intervall 10:1, Schütteln mit 200 U/min	

Probenaufgabe

Die Injektion der Probe in das chromatographische Trennsystem erfolgt über Injektion eines Aliquots aus dem Dampfraum des Probenvials in den Split/splitless-Injektor. Dabei müssen das Probenaufgabevolumen und das Splitverhältnis so aufeinander abgestimmt werden, dass die Peakfläche der Einzelkomponenten möglichst groß ist, und die chromatographischen Peaks der Einzelkomponenten voneinander getrennt sind. Im Gegensatz zur DIN 30101 ist es nicht sinnvoll, mit maximalem Aufgabevolumen (1ml) zu arbeiten, da bei den sehr kurzen Retentionszeiten die Peaks von Methan und Ethen dann stark verbreitert sind (Kastenform) und schlecht von der Basislinie integrierbar sind. Es hat sich als sinnvoll erwiesen, nur 250µl Probenvolumen aufzugeben und dafür das Splitverhältnis auf 1:10 einzustellen.

INLET (SPLIT/SPLITLESS)	
Mode: Split	
Initial temp: 150°C	Pressure: 32.20 psi
Split ratio 10:1	Split flow: 59.9 ml/min
Total flow: 69.0 ml/min	
Gas type: Helium	

Chromatographie

Die chromatographische Trennung von Methan, Ethan, Ethen und Luft auf der Kapillarsäule des Typs DB-624 ist auch bei Verwendung von sehr langen Säulen (>75m) nur unbefriedigend. Daher ist es nicht möglich, diese sehr leicht flüchtigen Komponenten in einem Arbeitsgang mit der Bestimmung der übrigen VOC zu quantifizieren.

Zur Trennung von C₁ bis C₆ – Kohlenwasserstoffen sind spezielle Kapillarsäulen vom Typ PLOT (*engl.* porous layer open tubular column), deaktiviert mit Al₂O₃, Na₂SO₄ oder KCl, geeignet. Je länger die verwendete Säule ist, umso besser ist die Trennung. Die ersten Untersuchungen mit einer 10m Säule zeigten schlecht aufgelöste Peaks, die Trennung von Methan-Ethan-Ethen war nicht bis zur Basislinie gegeben. Erst eine 50m lange Säule zeigte sehr gute Trenneigenschaften für die kurzkettigen Kohlenwasserstoffe.

Das Ofenprogramm sollte bei möglichst geringer Starttemperatur beginnen. Noch während der ersten Haltezeit des Ofens eluieren die Komponenten Methan und Ethen. Die folgende Heizrate kann beliebig gewählt werden, die Endtemperatur, die der GC-Säule angepasst wird, wird einige Minuten gehalten, um weitere flüchtige Schadstoffe (VOC) zu eluieren und die Säule zu reinigen.

Geräteparameter: HP 6890, Agilent
 Column 1: Capillary Column
 PLOT Fused Silica, Coating Al₂O₃/KCL, Chrompac 007515 (Varian, CA, USA)
 Max temperature: 200°C
 Nominal length: 50.0 m
 Nominal diameter: 320.00 µm
 Nominal film thickness: 5.00 µm
 Mode: constant flow
 Initial flow: 6.0 ml/min
 Nominal init pressure: 32.21 psi
 Average velocity: 61 cm/sec

Oven:
 Initial temp: 40°C
 Initial time: 1.00 min
 Ramps:
 Rate Final temp. Final time
 70.0°C/min 200°C 10.00 min
 Post temp.: 50°C

Detektion

Die Detektion der kurzkettigen Kohlenwasserstoffe und des VC erfolgt über den Flammenionisationsdetektor (FID) unter Standardbedingungen.

Detector (FID)
 Temperature: 300°C
 Hydrogen flow: 30.0 ml/min
 Air flow: 300.00 ml/min
 Mode: Constant makeup flow
 Makeup flow: 10.0 ml/min
 Makeup Gas Type: Nitrogen

Da das Grundsignal der PLOT-Säulen geringer ist als das bei anderen Kapillarsäulen, muss im Einzelfall die untere Toleranzgrenze des FID herabgesetzt werden (Lit offset 2.0), um eine vorzeitige automatische Abschaltung des FID zu verhindern.

Print of window 38: Current Chromatogram(s)

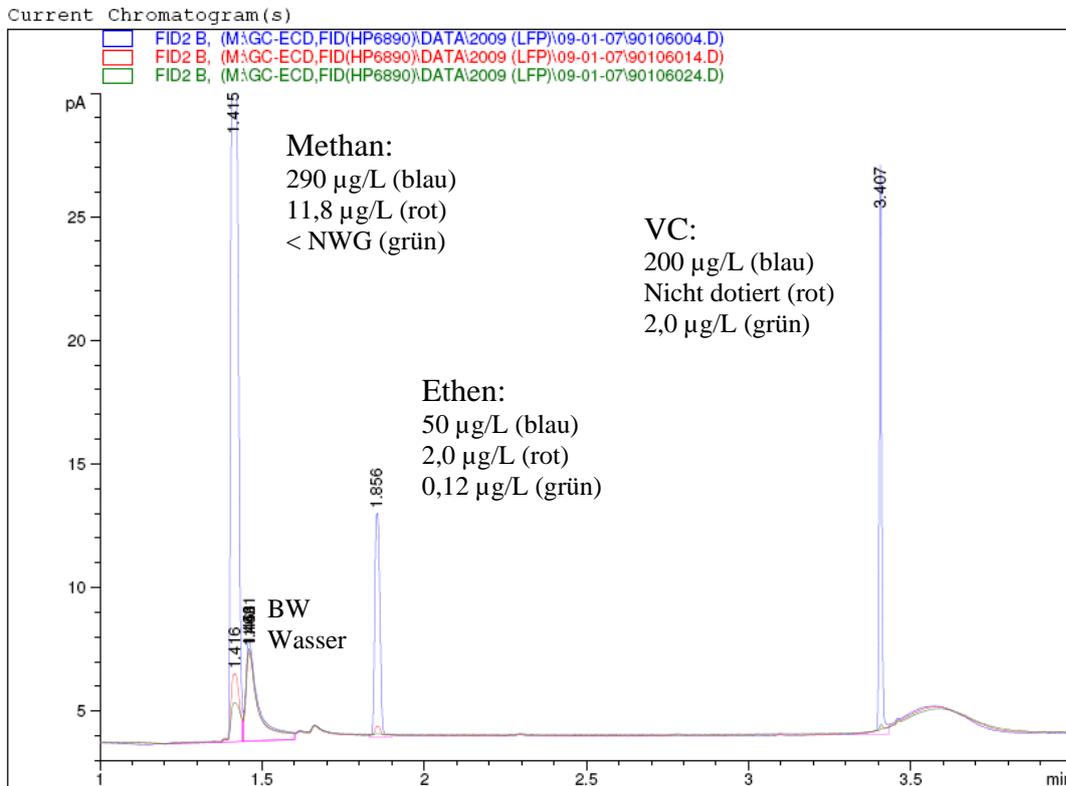


Abbildung 3: HS-GC-FID Chromatogramm: Methan, Ethen, VC

Probenanreicherung und Probenaufgabe

Die Bedingungen zur Probenahme, Probenanreicherung und zur Probenaufgabe entsprechen den Ausführungen in Kapitel 3.1.1.

Geräteparameter: CombiPAL (CTC Analytics)
 Inkubationstemperatur: 80°C Inkubationszeit: 15 min
 Agitator: Intervall 10:1, Schütteln mit 250 U/min
 Inj. Volume: 1000.0 µl
 INLET (SPLIT/SPLITLESS)
 Mode: Split Split ratio 5:1
 Initial temp: 150°C Split flow: 10.1 ml/min
 Pressure: 29.98 psi Total flow: 14.6 ml/min
 Gas type: Helium

Chromatographie

Die Verwendung einer Säule vom Typ PLOT, deaktiviert mit Al₂O₃, Länge 10m, hat sich nicht bewährt, um Methan vom Sauerstoff zu trennen. Im Scan-mode von m/z = 10 bis 20 sind keine separaten Peaks zu erkennen. Im SIM-Mode auf m/z = 16 und 14 ist ebenfalls kein Peak zu identifizieren, der eindeutig dem Methan zuzuordnen ist. Weitere Untersuchungen zur Identifizierung von Methan unter anderen chromatographischen Bedingungen waren nicht Bestandteil der Untersuchungen.

Zur Trennung der Komponenten wird routinemäßig eine Chromatographiesäule vom Typ DB 624 verwendet. So können im selben Arbeitsschritt auch weitere LCKW gut bestimmt werden. Die Ergebnisse der Bestimmung der LCKW mit dem spezifischen Detektor (MSD) dienen der Qualitätssicherung der Ergebnisse der Quantifizierung mit unspezifischen Detektionssystemen, um falsch-positive Befunde auszuschließen.

Geräteparameter: HP 6890, Agilent
 Column 1: Capillary Column Oven:
 DB-624, Agilent 122-1364 Initial temp: 40°C
 Max temperature: 260°C Initial time: 15.00 min
 Nominal length: 60.0 m Rate Final temp. Final time
 Nominal diameter: 250.00 µm 10.0°C/min 140°C 0.00 min
 Nominal film thickness: 1.40 µm 35.0°C/min 220°C 20.00 min
 Mode: constant flow Post temp.: 0°C
 Initial flow: 2.0 ml/min
 Nominal init pressure: 29.99 psi Transferline
 Average velocity: 37 cm/sec Initial temp: 300°C Initial time: 0.00 min

Detektion

Die Detektion von VC und weiteren LCKW erfolgt mit dem MSD unter Standardbedingungen im SIM-mode.

Detector MSD (MSD 5973, Agilent, USA)
 Acquisition Mode: SIM
 Solvent Delay: 2.00 min

Die Quantifizierung erfolgt über die häufigste Massenzahl, zwei weitere Massenzahlen werden als Qualifier hinzugezogen (Tabelle 4).

Tabelle 4: Massenzahlen

Parameter	Target ion	Qualifier; Cluster
VC	62	64; 60; 28
cis-1,2-Dichlorethen	61	98/96; 63;
trans-1,2-Dichlorethen	61	98/96; 63;
Trichlorethen	130	97/95; 134/132
Tetrachlorethen	129	129/131/133; 164/166/168

3.1.4 Direktinjektion-GC-PDD zur Bestimmung von Wasserstoff

Der Wasserstoff wird aus der Gasprobe über Direktinjektion in das chromatographische System injiziert, an einer Molsiebsäule getrennt und am Pulsed Discharge Detektor (PDD) detektiert.

Probenahme

Wasserstoff kann nicht direkt aus der Grundwassermatrix bestimmt werden. Es wird daher von den gesammelten Gasphasen der aktiven Probenahme in der Gasmaus (*Kapitel 4.3.2*) oder der passiven Probenahme in einem Spritzensammler (*Kapitel 4.4.2*) ausgegangen. Die Einstellung des Verteilungsgleichgewichts von im Wasser gelösten Wasserstoff und dem Wasserstoffgehalt in der Gasphase wird durch das Henry'sche Gesetz beschrieben. Im Projektauftrag wird eine Konzentration von 0,78 nM H₂ im Grundwasser als untere Bestimmungsgrenze angestrebt. Das entspricht einer Konzentration von 1 ppmV H₂ im Gasvolumen, die erreicht werden soll. Da diese Bestimmungsgrenze sehr niedrig angesetzt ist, müssen in den Teilschritten, insbesondere bei der Probenaufgabe Lösungen gefunden werden, die die Empfindlichkeit des Verfahrens maximieren.

Kalibration

Die Kalibration von Wasserstoff in Helium erfolgt über die volumetrische Verdünnung von Gasen (*Abschnitt 3.2.1*). Der Gasmaus mit dem definierten Volumenanteil H₂ in He wird mit einer großvolumigen gasdichten Spritze (1-2 ml) eine Probe entnommen und unmittelbar der Analytik zugeführt.

Probenaufgabe

Die Probenaufgabe erfolgt direkt in einen Split/splitless-Injektor. Als Injektionsspritze empfiehlt sich eine gasdichte Spritze mit einem Absperrventil und einer konischen Kanüle mit side port. Auf diese Weise verstopft die Nadel nicht, wenn die Septen zur Probenahme an der Gasmaus eingestochen werden und auch weil das Septum des Injektors ist wesentlich länger haltbar ist.

Das Injektionsvolumen sollte maximiert werden, um möglichst viel Substanz auf die Chromatographiesäule gelangen zu lassen. Um die Verluste der Septumspülung auch bei manueller Probenaufgabe reproduzierbar zu gestalten, ist es nicht sinnvoll, den Liner mit dem maximalen Fassungsvermögen von ca. 1 ml zu befüllen. Das Injektionsvolumen wurde stattdessen von 500 bis 1000 µl variiert, wobei sich das Optimum bei 750 µl ergab. Die genaue Einstellung des Dosiervolumens kann sehr gut über eine Kolbenarretierung erfolgen. Diese verhindert auch, dass bei der manuellen Injektion in den druckbeaufschlagten Injektor der Spritzenkolben nach oben gedrückt wird.

Die Geschwindigkeit der Injektion sollte trotz manueller Probenaufgabe möglichst reproduzierbar sein. Eine zu langsame Injektion ist nicht günstig, weil die Septumspülung dann verwirbelte Analyten mitreißt. Als günstig hat es sich erwiesen, die 750 µl Gasprobe innerhalb von 1 Sekunde aufzugeben.

Damit eine möglichst große Probenmenge auf die GC-Säule gelangt, wurde das Split-Verhältnis des Injektors systematisch von 1: 10 auf 1:1 erweitert. Die Peaks der sehr schnell eluierenden Analyte werden dadurch zwar breiter aber die Peakfläche, die ein Maß für die Konzentration ist, wird größer und das Verfahren somit empfindlicher. Die Peaktrennung von Wasserstoff zu anderen Permanentgasen (Ar, O₂) ist unproblematisch.

Zur Verbesserung der Peakform und um bei der Integration die Basislinie besser ziehen zu können, wurde im Injektor kurzzeitig der Druck erhöht. In Kombination der Druckerhöhung im Injektor mit der Split-Aufgabe auf die Chromatographiesäule wird die Peakform weiter verbessert: der Peak wird bei gleich bleibender Fläche etwas schmaler. Die Druck- und Zeitverhältnisse wurden systematisch variiert von 0,8 bis 2 bar (pulsed pressure) und 0,1 bis 0,3 Minuten Injektionszeit. Hoher Druck und kurze Zeiten geben kleinere aber schärfere Peaks mit abnehmendem Tailing. Daher sollten die Bedingungen so gewählt werden, dass sich gut auswertbare Peakformen bei maximierten Peakflächen ergeben.

INLET (SPLIT/SPLITLESS)

Initial temp: 150°C

Mode: Pulsed Split

Split ratio: 1:1

Gas type: Helium

Pressure: 0.648 bar

Pulse pressure: 1.20 bar

Split flow: 1.1 ml/min

Total flow: 4.7 ml/min

Chromatographie

Die chromatographische Trennung des Wasserstoffs von den anderen Permanentgasen erfolgt auf einer für diese Aufgabenstellung geeigneten Molsiebsäule. Die verwendete Kapillarsäule ist sehr empfindlich gegenüber Wasser und CO₂, die irreparable Schäden des Säulenmaterials hervorrufen können. Da das vorhandene chromatographische System nicht über eine Säulenschaltung verfügt, bei der man diese störenden Komponenten abtrennen könnte, muss die Mengen dieser Komponenten, die auf die Säule gelangen können, minimiert werden

Das gesamte System arbeitet mit Helium als Trägergas. Der PDD detektiert alle Gasmoleküle. Um möglichst geringe Störungen und entsprechende Blindwerte durch Verunreinigungen des Heliums zu erzeugen, werden an das verwendete Gas besondere Anforderungen gestellt. Verwendet wird He 6.0 (mindestens He 5.5), das vor Einleitung in den Injektor zusätzlich am Helium Purifier HP2 (VICI, Valco Instruments Co.Inc., Schenkon, Schweiz) und einem nachgeschalteten Miniature Helium Purifier HPM (VICI) aufgereinigt wird. Wird diese Reinigung des Trägergases nicht vorgenommen, so ist das Grundsignal des PDD zu hoch um empfindlich genug messen zu können. Hier sind die Herstellerempfehlungen zu befolgen.

Geräteparameter: HP 6890, Agilent	
Column 1: Capillary Column (Varian CP-Molsieve 5Å)	
Max temperature: 350°C	Oven:
Nominal length: 25.0 m	Initial temp: 40°C Initial time: 5.00 min
Nominal diameter: 320.00 µm	Rate Final temp. Final time
Nominal film thickness: 30.00 µm	5.0°C/min 80°C 2.00 min
Mode: constant flow	5.0°C/min 100°C 10.00 min
Initial flow: 1.1 ml/min	Post temp.: 50°C
Nominal init pressure: 0.648 bar	Post time: 0.00 min
Average velocity: 27 cm/sec	Run time 29.00 min

Detektion

Die Detektion des Wasserstoffs erfolgt am PDD im Modus des Helium-PID (mode: PDHID). Dabei werden die Standardbedingungen des Herstellers (Temperature: 110°C) eingehalten. Die Kontrolle des Grundsignals gibt Auskunft über die Dichtigkeit des Systems. Durch Leckagen werden atmosphärische Gase aus der Raumluft eingezogen, die das Grundsignal sofort stark ansteigen lassen und empfindliche Messungen unmöglich machen. Daher sollte das System auch bei Stillstand immer mit Helium gespült werden.

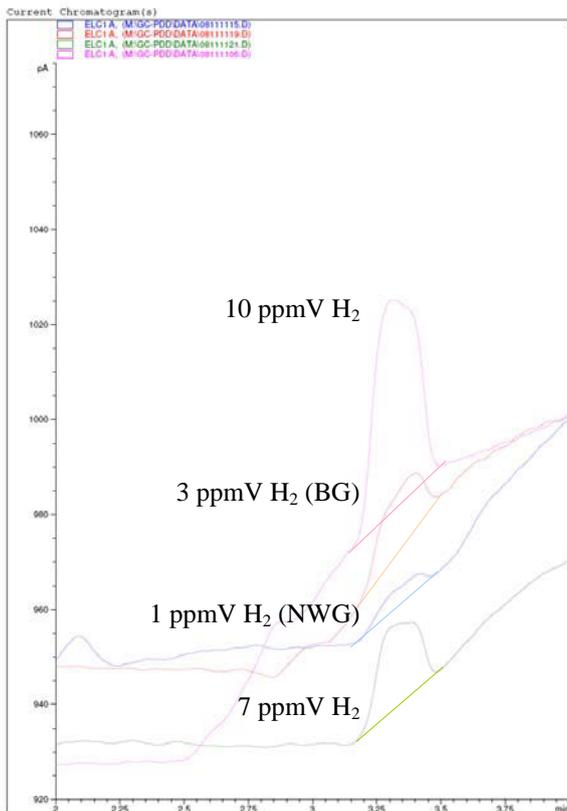


Abbildung 5: Wasserstoffpeaks im Bereich von Nachweis- und Bestimmungsgrenze

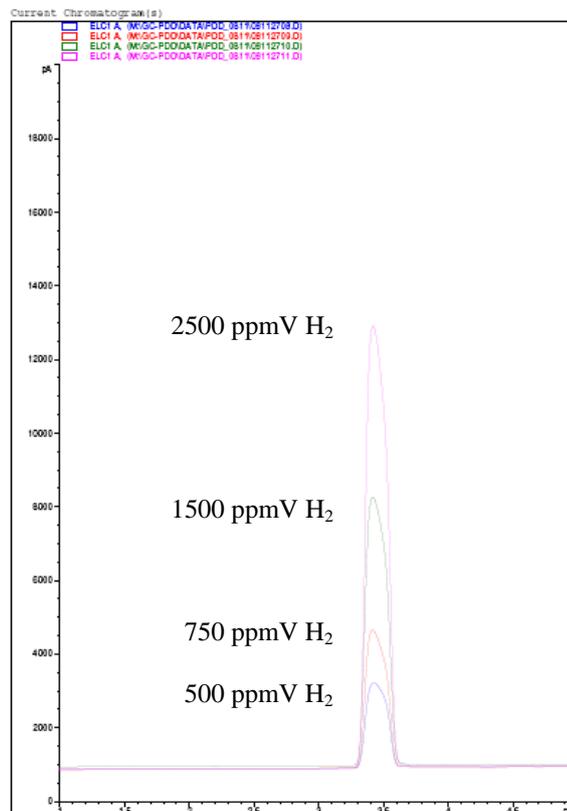


Abbildung 4: Wasserstoffpeaks im oberen Kalibrierbereich

3.1.5 GC-PDD zur Bestimmung von Methan

Die Bestimmung von Methan am PDD wurde nur als Vergleichsverfahren zur Quantifizierung mittels FID ausgearbeitet. Da die verwendete Molsiebsäule gegenüber Wasser sehr empfindlich ist, kann das System nicht verwendet werden, um eine (manuelle) Headspaceanalytik zu installieren.

Im Wasser gelöstes Methan steht entsprechend dem Henryschen Gesetz im Konzentrationsgleichgewicht mit der Methankonzentration in der über dem Wasser stehenden Gasphase. Ein Methangehalt von 0,1 µg/L im Wasser entspricht 0,416 ppmV Methan in der Gasphase. Da Methan mindestens 10-fach empfindlicher am PDD detektiert wird als Wasserstoff, ist die Empfindlichkeit für die Bestimmung von Methan in der Gasphase von messtechnischer Seite ausreichend, um Methan im Spurenbereich nachweisen zu können.

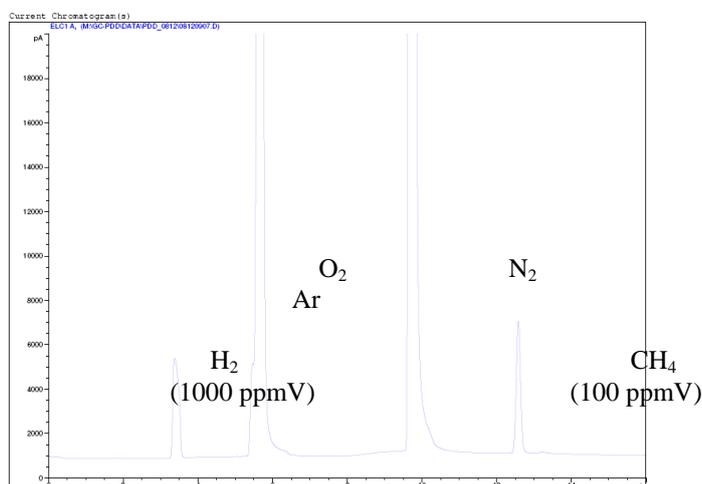


Abbildung 6: Chromatogramm PDD

3.2 Kalibration

3.2.1 Kalibriergemische und Verdünnungen – Grundprinzip

Die Kalibration der analytischen Verfahren erfolgt über das Gesamtverfahren durch direkte Injektion bekannter Quantitäten der jeweiligen Analyten in das bereits verschlossene Probenvial. Dabei wird für Methan, Ethen und Wasserstoff und in ausgewählten Untersuchungen auch für VC vom Reinstgas ausgegangen.

- Methan 99,995 % Reinheit, Druckdose, FLUKA (Buchs, CH)
- Ethen, 99,95 % Reinheit, Druckdose, FLUKA (Buchs, CH)
- Vinylchlorid >99,5 % Reinheit, Druckdose, FLUKA (Buchs, CH)
- Wasserstoff 5.0 AirLiquid

Die volumetrische Verdünnung der Reinstgase erfolgt über direkte Entnahme aus dem Ventil der Druckgasflasche oder über einen entsprechenden Adapters mit einer gasdichten Spritze und Überführung in eine Gasmaus. (Abbildung 7)

Das Volumen der Gasmaus wird zuvor gravimetrisch über Befüllen mit Wasser unter definierten Temperaturbedingungen ermittelt.

Die Verdünnung von 1 ml Gas in 1L Gasvolumen ergibt eine Konzentration von 1000 ppmV.

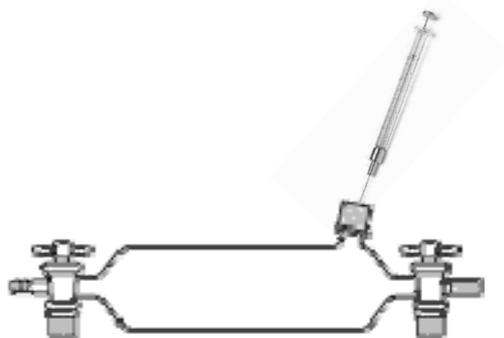


Abbildung 7: Dosierung zur Verdünnung in der Gasmaus

Voruntersuchungen haben gezeigt, dass es für die Analytik von Methan, Ethen und VC unbedeutend ist, ob die Verdünnung mit Luft, Stickstoff oder Helium vorgenommen wird. Für die Bestimmung von Wasserstoff ist jedoch Voraussetzung, dass die Gasmaus so mit Helium befüllt wird, dass möglichst geringe Spuren anderer Atmosphärogase enthalten sind. Wasserstoff ist in der Umgebungsluft zu ca. 0,5 ppmV enthalten und verursacht somit Blindwertprobleme im unteren Konzentrationsbereich. Ar, O₂ und N₂ werden im PDD wesentlich empfindlicher als Wasserstoff detektiert. Reste von Ar, O₂ und N₂ stören die Bestimmung von Wasserstoff zwar nicht direkt, aber die Intensität der Signale kann als Indikator für Undichtigkeiten des Systems oder der Manipulation beim Überführen der Gasprobe in den Injektor dienen.

Weitere Verdünnungsschritte, ausgehend von der ersten Verdünnung (1000 ppmV) sind erforderlich, um bei der Wasserstoffbestimmung in den Bereich bis 1 ppmV zu gelangen. Bei der Herstellung der Verdünnungen ist darauf zu achten, möglichst wenige Verdünnungsschritte zu verwenden. Zwei Verdünnungsschritte von jeweils 1:1000 zur Erreichung des unteren Kalibrierbereichs von 1 ppmV anzuwenden, erweist sich als weniger störanfällig, als in größeren Verdünnungsverhältnissen auf mehrere Teilschritte zurückgreifen zu müssen.

Kalibrierreihe zur Bestimmung von Wasserstoff in Gas

1. Verdünnungsschritt: 1ml Wasserstoff in 1l Gasmaus entspricht 1000 ppmV (V1)
2. Verdünnungsschritt und Kalibrierreihe:
1 ml V1 in 1l Gasmaus entspricht 1 ppmV
2 ml V1 in 1l Gasmaus entspricht 2 ppmV
5 ml V1 in 1l Gasmaus entspricht 5 ppmV
usw.

Kalibrierreihe zur Bestimmung von Methan und Ethen in Wasser

1. Kalibrierbereich > 100 µg/L
Direkte Injektion von Reinstgas in 5 ml Wasser (Vorlage im verschlossenen Vial)
1 µl Methan (Gas, Dichte 0,72g/l) in 5 ml Wasser entspricht 144 µg/L
1 µl Ethen (Gas, Dichte 1,26 g/l) in 5 ml Wasser entspricht 252 µg/L
1 µl VC (Gas, Dichte 2,64 g/l) in 5 ml Wasser entspricht 528 µg/L
Entsprechende Verdünnungen können zur Kalibrierung kombiniert werden.
2. Verdünnungsschritt: 1ml Gas in 1l Gasmaus entspricht 1000 ppmV (V1)
Kalibrierreihe für Konzentrationen < 25 µg/L:
100 µl Methan (1000 ppmV; V1) in 5 ml Wasser entspricht 14,4 µg/L
100 µl Ethen (1000 ppmV, V1) in 5 ml Wasser entspricht 25,2 µg/L
100 µl VC (1000 ppmV, V1) in 5 ml Wasser entspricht 52,8 µg/L
Entsprechende Verdünnungen können zur Kalibrierung kombiniert werden.

Die Kalibration für Vinylchlorid kann sowohl auf Reinstgas und dessen volumetrischer Verdünnung basieren als auch unter Verwendung von in Methanol gelöstem VC in definierter Konzentration. Kalibrierstandards für VC in Methanol werden von verschiedenen Herstellern kommerziell angeboten. Sie können direkt zur Kalibration verwendet werden. Falls zur Erreichung geringerer Konzentrationen Verdünnungen erforderlich sind, so wird diese gravimetrisch und direkt im Certanvial vorgenommen.

VC RM: 100 µg/ml VC in Methanol, Promochem U-HC-290-1, 1ml Ampulle

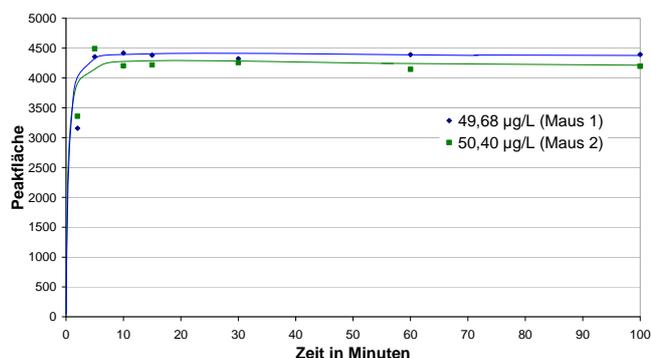
1. Kalibrierbereich > 20 µg/L
Direkte Injektion von Kalibrierstandard in 5 ml Wasser (Vorlage im verschlossenen Vial):
1 µl VC (100 µg/ml in MeOH) in 5 ml Wasser entspricht 20 µg/L
2. Verdünnungsschritt: 1:100 in Methanol
Kalibrierreihe für Konzentrationen < 20 µg/L:
10 µl VC (100 µg/ml in MeOH) in 5 ml Wasser entspricht 2,0 µg/L

Die so hergestellten Kalibriergemische in den Probenvials sollten anschließend sofort der Messung zugeführt werden. Die Stabilität des Gemisches ist durch die Dichtigkeit der Septen der Vials begrenzt (siehe 3.2.5).

3.2.2 Stabilität und Wiederholbarkeit der Gasverdünnungen

Die volumetrische Verdünnung der Gase in der Gasmaus ist nicht direkt mit der Verdünnung von Flüssigkeiten vergleichbar. Bei den Arbeitsschritten der Dotierung besteht keine optische Kontrolle zur Befüllung der gasdichten Spritzen. Daher muss nach jeder Dosierung von Gasen durch Aufziehen von Lösungsmittel (Aceton, Methanol o.ä.) kontrolliert werden, ob die Kanüle noch durchlässig ist oder durch das Durchstechen der Septen verstopft ist. Im Zweifelsfall muss die Verdünnung in einem neuen Ansatz wiederholt werden.

Die Vermischung der Gase in der Gasmaus folgt den Gesetzen der Brownschen Molekularbewegung und macht es erforderlich, zwischen den einzelnen Verdünnungsschritten jeweils ca. 20 Minuten bis zur Gleichgewichtseinstellung zu warten. (Abbildung 8)

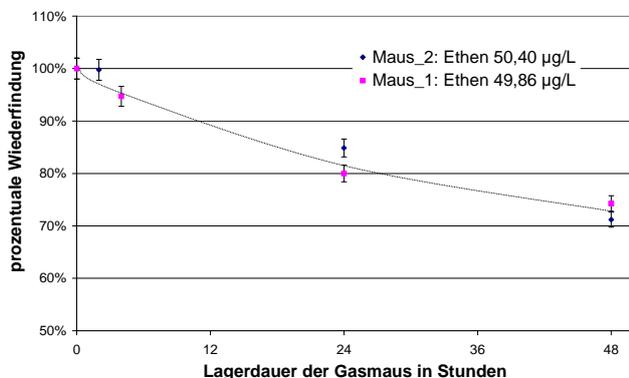


Bestimmung der Diffusionsgeschwindigkeit in zwei verschiedenen Gasmäusen am Beispiel Ethen in vergleichbaren Konzentrationen.

Messungen: HS-GC-PID

Abbildung 8: Diffusionsgeschwindigkeit in der Gasmaus (Ethen)

Die Lagerstabilität der Gasmause mit den Verdünnungsgemischen ist durch die Dichtigkeit des Septums und der nicht gefetteten Hahnschliffe begrenzt. (Abbildung 9) Eine Verdünnung ist daher arbeitstäglich frisch anzusetzen.



Bestimmung der Stabilität der Gasgemische in zwei verschiedenen Gasmäusen am Beispiel Ethen in vergleichbaren Konzentrationen. Die Ergebnisse wurden normiert und auf den Ausgangswert = 100% bezogen.

Messungen: HS-GC-PID

Abbildung 9: Stabilität der Gasgemische in der Gasmaus

Da die Herstellung der Gasverdünnungen für jede Kalibrierreihe neu erfolgen muss, ist der Unsicherheitsbeitrag der Präparation für die Robustheit des Gesamtverfahrens zu berücksichtigen. Es wurden an acht verschiedenen Tagen separate Gasverdünnungen in der Konzentration von 1000 ppmV Methan in Luft hergestellt und über eine Dreifachbestimmung jeweils eine Konzentration von 28,6 µg/L Methan in Wasser mit HS-GC-FID gemessen. Die Auswertung der Peakflächen des Chromatogramms in einer statistischen Matrix von 8 x 3 erfolgte über die Bestimmung der Präzision zwischen den Serien nach ISO 5725 mit Statist24cp.xls (Schmitt und Herbold, 2003). Die folgende Matrix spiegelt die Messergebnisse und statistische Auswertung wieder und dokumentiert, dass die Unsicherheit zwischen den Serien der Verdünnung der Gase in der Gasmaus (sb.) unter den Bedingungen der Verdünnung 1: 1000 (1ml Gas aus 1l Gasmaus) geringer ist als die Unsicherheit innerhalb der Serien (sw.) und insgesamt ca. 6% tagesverschieden ist.

Tabelle 5: Präzision der Gasverdünnung nach ISO 5725, Beispiel Methan

Nr.	Tag 1 Peakfläche	Tag 2 Peakfläche	Tag 3 Peakfläche	Tag 4 Peakfläche	Tag 5 Peakfläche	Tag 6 Peakfläche	Tag 7 Peakfläche	Tag 8 Peakfläche	
1	6,090	6,453	6,348	6,555	5,247	5,662	5,877	6,189	
2	6,164	6,390	6,531	6,394	6,424	6,402	6,344	6,437	
3	6,406	6,410	6,577	6,319	6,625	6,493	6,649	6,613	
Mittelwert	6,220	6,418	6,485	6,423	6,099	6,186	6,290	6,413	
SD	0,1653	0,3219	0,1211	0,1206	0,7444	0,4558	0,3888	0,2130	
Relative SD, %	2,66	0,50	1,87	1,88	12,21	7,37	6,18	3,32	
Gesamt-MW	6,317								
SD	0,3253								
Relative SD, %	5,15								
Innerhalb der Serien (sw)				0,3564		Variationskoeffizient:			5,64 %
Zwischen den Serien (sb)				0,1523					2,41 %
tagesverschieden				0,3876					6,14 %

3.2.3 Vergleich der Kalibrierung über Gasverdünnungen mit Standardlösungen (Vinylchlorid)

Um die Richtigkeit der Kalibration über die volumetrische Verdünnung der Gase in der Gasmaus zu überprüfen, stehen zwei Möglichkeiten offen. Zum einen kann diese Kalibration mit einer Kalibration verglichen werden, die auf einem Referenzmaterial in Form einer zertifizierten Konzentration der Komponente in Methanol basiert. Zum anderen kann die Messung aus der Gasverdünnung verglichen werden mit Messungen von Referenzgasen (Abbildung 10, Tabelle 6).

Der Vergleich der Kalibrationen auf Gasbasis und auf der Basis eines kommerziellen flüssigen Kalibrierstandards kann nur für Vinylchlorid durchgeführt werden. Die Vorgehensweise für beide Kalibrationen ist in Kapitel 3.2.1. beschrieben. Der Vergleich wird nur im oberen Konzentrationsbereich durchgeführt, um die Abweichung für einen Gasverdünnungsschritt 1:1000 zu quantifizieren und einen Verdünnungsfehler des flüssigen Kalibrierstandards nicht berücksichtigen zu müssen.

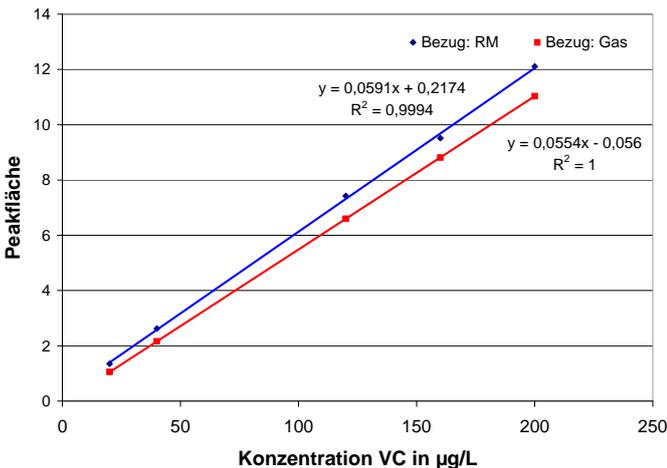


Tabelle 6: Datenbasis Vergleichbarkeit der Kalibration für VC

Xe [µg/L]	Messwert Bezug (RM) counts	Messwert Gas- verdünnung counts
20	1,352	1,053
40	2,623	2,161
120	7,425	6,595
160	9,513	8,813
200	12,108	11,03

Abbildung 10: Vergleich der Kalibriergeraden für Vinylchlorid aus Gasverdünnung und Standardlösung

Wird die Kalibration aus der Analysenkontrollprobe (Ampulle) 100% gesetzt, so kann die Kalibration aus der Gasverdünnung dem gegenübergestellt werden. Die statistische Auswertung der Daten erfolgt analog zur Bestimmung der Wiederfindungsrate (Abbildung 11, Tabelle 7; Schmitt und Herbold, 2003).

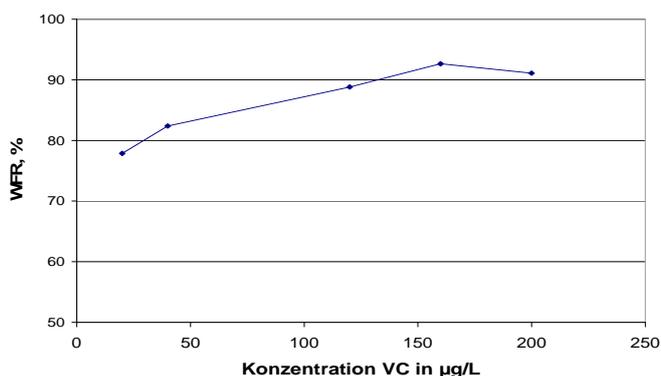


Tabelle 7: Wiederfindungsrate (WFR) Kalibration für VC

Dotierter Wert [µg/L]	Messwert [µg/L]	WFR in %
20	15,572	77,86
40	32,955	82,39
120	106,586	88,82
160	148,218	92,64
200	182,194	91,1

Abbildung 11: Wiederfindungsrate Gasverdünnung in Bezug zu Referenzmaterial

3.2.4 Vergleich Gasverdünnungen und Referenzgas (H₂)

Der direkte Vergleich des in der Gasmaus verdünnten Gasgemisches mit einem zertifizierten Referenzgas, welches selbst nicht verdünnt wird, gelingt nur über eine Bestimmung der Wiederfindungsrate an einem Konzentrationspunkt. Das in diesem Projekt eigens hergestellte Referenzgas BAM_080 (Hersteller: BAM-AG 0528, 10.12.2008) enthält 212,6 ppmV Wasserstoff in Helium. Über den Vergleich der Peakflächen von 9 Parallelbestimmungen von Gasproben, die durch einfache Verdünnung der Gase aus dem Reingas hergestellt wurden mit den Peakflächen des Wasserstoffs im Referenzgas (100%) ergibt sich eine Wiederfindung des Wasserstoffs von 104 % im Kalibriergasgemisch, das durch Gasverdünnung hergestellt wurde. Die Datensätze sind den Validierungsunterlagen in *Anlage 7, Punkt 3* zu entnehmen

3.2.5 Stabilität der Kalibrierlösungen

Die entsprechend dem in *Kapitel 3.2.1.* beschriebenen Verfahren hergestellten Kalibrierproben müssen unmittelbar nach der Präparation der Messung zugeführt werden. Die Haltbarkeit ist nicht unbegrenzt gegeben, weil zeitabhängige Minderbefunde beobachtet wurden. Die konstante Abnahme der Gehalte in den Probenials im zeitlichen Verlauf ist nicht auf einen Substanzabbau zurückzuführen. Undichtigkeiten des Septums sind die offensichtliche Ursache der Konzentrationsabnahme, denn sie ist abhängig von der Lagerung der Probenials.

Die befüllten Probenials sollten während des Transports und der Lagerung im Kühlschrank mit dem Septum nach unten („auf Kopf“) stehen, um Diffusion von Ethen aus dem Dampfraum durch das Septum über die Wassersperre zu minimieren. Entsprechende Untersuchungen zeigen, dass nach 48 Stunden Lagerung im Kühlschrank bereits signifikante Verluste des Analyten in den aufrecht stehenden Proben (- 20%) beobachtet werden (*Abbildung 12*). Nach einer Lagerdauer von 10 Tagen stehen 50% Substanzverlust bei aufrecht stehenden Probenials einem Verlust von nur 15% bei Lagerung „auf Kopf“ gegenüber.

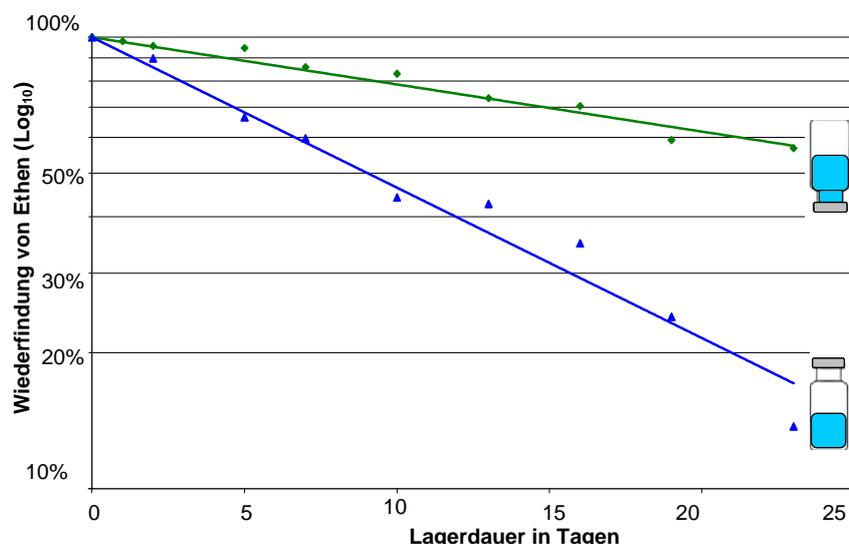


Abbildung 12: Stabilität von Ethen bei 4°C in den Vials

3.3 Validierung der analytischen Verfahren

3.3.1 Validierungsparameter

Die Komponenten der Validierung eines chemischen Prüfverfahrens sind unabhängig vom Prüfgegenstand und der Methode. Es handelt sich hier ausschließlich um eine Validierung des analytischen Verfahrens, die Probenahme ist nicht Bestandteil dieser Validierung. Sie entsprechen dem folgenden Inhaltsverzeichnis:

1. Kalibration
 - 1.1. Linearitätsprüfung
 - 1.2. Nachweis- und Bestimmungsgrenze nach DIN 32645
2. Homogenität der Varianzen für unteren und oberen Messbereich
 - 2.1. Ausreißertest (Grubbs)
 - 2.2. Normalverteilungstest (Neumann)
 - 2.3. Trendtest
3. Wiederfindung über Wiederfindungsfunktionen
(Luft/ Wasser = Matrix)
4. Richtigkeit
5. Präzision

Linearitätsprüfung und Verfahrenskenndaten

Die Linearitätsprüfung erfolgt für den gesamten Arbeitsbereich. Nachweis- und Bestimmungsgrenzen werden aus der Kalibriergeraden berechnet, die den unteren Kalibrierbereich (eine Zehnerpotenz) mit 5 bis 8 Kalibrierpunkten abdeckt. Bei 2 Parallelbestimmungen wurde eine Signifikanz von 95 % angesetzt. Für die Quantifizierung von Wasserstoff am PDD wurde eine Signifikanz von 90 % gewählt.

Ausreißer-, Normalverteilungs- und Trendtests

Die Ausreißer-, Normalverteilungs- und Trendtests basieren auf der mindestens 9-fachen Wiederholung des höchsten Kalibrierwerts und eines Werts nahe der Bestimmungsgrenze. Bei der Bestimmung von Wasserstoff am PDD liegen nur 5 jeweils voneinander unabhängige Messwerte zu Grunde. Auf derselben Basis wird auch die Präzision des analytischen Verfahrens ermittelt.

Wiederfindung

Die Wiederfindung der Komponenten wurde über die Wiederfindungsfunktion ermittelt. Dabei wurde die Kalibration einer dotierten Luftprobe (Messwert „Lösemittel“, entspricht 100% Wiederfindungsrate) mit der Kalibrierfunktion einer dotierten Wasserprobe (Messwert Matrix) verglichen. Jede Funktion wurde in Doppelbestimmung an 6 Kalibrierpunkten bestimmt.

Für Wasserstoff wird die Wiederfindung ermittelt, indem die Messwerte der Kalibration mit den Messwerten an Referenzgasgemischen (212,6 ppmV) verglichen werden.

Richtigkeit

Die Richtigkeit der Methoden erfolgte über den Vergleich der Ergebnisse einer realen Grundwasserprobe mit einem Referenzverfahren. Als Referenzverfahren wird die Quantifizierung mit HS-GC-PID (für Ethen und VC) und HS-GC-MS (für VC) verwendet und in *Kapitel 3.5.3* diskutiert. Für Wasserstoff und Methan gibt es derzeit keine Referenzverfahren, die den Konzentrationsbereich im Wasser abdecken.

Darüber hinaus wurden reale Grundwasserproben für die Methanbestimmung an 3 Kalibrierpunkten jeweils doppelt aufgestockt. Nach DIN 32633;12/1998 (Chemische Analytik – Verfahren der Standardaddition, Verfahren, Auswertung) wurden die Datensätze ausgewertet und die berechneten Gehalte wurde mit denen der Auswertung über die Kalibration der Validierung verglichen (*Kapitel 3.5.2*).

Der Einsatz von Referenzgasgemischen für Wasserstoff in Helium ermöglicht die Rückführbarkeit auf zertifizierte Referenzmaterialien (ZRM; *Kapitel 3.3.3*).

3.3.2 Validierung von HS-GC-FID (Methan, Ethen und Vinylchlorid)

Die Validierungsprotokolle sind der Anlage (*Anlage 6*) zu entnehmen.

Verfahrenskenndaten

Nach erfolgreicher Durchführung der statistischen Tests, die Voraussetzung für die Ermittlung der Verfahrenskenndaten sind, sind diese Kenndaten zusammengestellt:

Table 8: Kenndaten nach DIN 32645 für HS-GC-FID in µg/L

Kenndaten nach DIN 32645	Methan	Ethen	VC
Nachweisgrenze	1,61	0,035	0,04
Bestimmungsgrenze	5,92	0,090	0,13

Signifikanz 95%, Ergebnisunsicherheit $k=3$

Die Wiederfindungen wurden über die Wiederfindungsfunktion bestimmt:

Table 9: Wiederfindung HS-GC-FID in %

	Methan	Ethen	VC
Unterer Arbeitsbereich: (Methan, Ethen 10 µg/L, VC: 1 µg/L)	103	116	55
Mittlerer Arbeitsbereich (Methan, Ethen 60 µg/L, VC 33 µg/L)	92	93	83

Richtigkeit

Die Richtigkeit des Verfahrens wurde über die Mehrfachmessung einer Testmischung bestimmt, die aus zertifizierten Referenzmaterialien hergestellt wurde. Nach Durchführung der statistischen Tests wurde über den Mittelwertstest (t-Test) für alle Analyten die Richtigkeit der Daten bestätigt.

Präzision

Die Präzision des Verfahrens wurde nachgewiesen, indem an verschiedenen Messtagen jeweils Serien gemessen wurden, in denen die jeweils arbeitstäglich hergestellten Messlösungen analysiert wurden. Die angesetzten Messlösungen sind in unterschiedlichen Konzentrationsbereichen angesetzt worden, um die gesamte Breite des Arbeitsbereichs abzudecken.

Table 10: Kenndaten zur Präzision nach ISO 5725, HS-GC-FID

	Methan	Ethen	VC
Arbeitsbereich:	Niedriger Bereich (28,6 µg/L)	Hoher Bereich (1260 µg/L)	Mittlerer Bereich (45,7 µg/L)
Gesamtstandardabweichung	6,14	7,77	3,95
Variationskoeffizient in %			

3.3.3 Validierung DI-GC-PDD (Wasserstoffbestimmung)

Die vollständigen Validierungsunterlagen sind der *Anlage 7* zu entnehmen.

Verfahrenskenndaten

Nach erfolgreicher Durchführung der statistischen Tests, die Voraussetzung für die Ermittlung der Verfahrenskenndaten sind, sind diese Kenndaten zusammengestellt:

Tabelle 11: Kenndaten nach DIN 32645 für DI-GC-PDD

Kenndaten nach DIN 32645	Methan
Nachweisgrenze	1,12 ppmV
Bestimmungsgrenze	3,71 ppmV

Die Wiederfindung wurde über den Vergleich mit Messungen des Referenzgases bestimmt und beträgt 104 %.

Richtigkeit

Die Richtigkeit des Messverfahrens wurde über die Mehrfachmessung des Referenzgases bestimmt. Nach Durchführung der statistischen Tests wurde über den Mittelwertstest (t-Test) die Richtigkeit der Daten bestätigt.

Präzision

Die Präzision des Verfahrens wurde nachgewiesen, indem an verschiedenen Messtagen jeweils Serien des Referenzgases gemessen wurden. Die Konzentration liegt im mittleren bis höheren Konzentrationsbereich. Im Bereich nahe der Nachweisgrenze liegt die Wiederholpräzision deutlich höher.

Die Wiederholfehler der Gasverdünnungen basieren auf dem Vergleich der Mittelwerte der Wasserstoffmessungen (n=5) in verdünnten Gasgemischen und Bildung der relativen Standardabweichung. Die Proben wurden unmittelbar aufeinanderfolgend gemessen.

Tabelle 12: Kenndaten Präzision nach ISO 5725, DI-GC-PDD

	Referenzgas Validierung	Verdünnung 1	Verdünnung 2	Verdünnung 3
Arbeitsbereich:	Mittlerer Bereich (212,6 ppmV)	Mittlerer Bereich (100 ppmV)	Bereich der BG (10 ppmV)	Bereich der NWG (1 ppmV)
Gesamtstandardabweichung Variationskoeffizient; STD _{rel} in %	7,78	2,4	4,2	17

3.4 Diskussion der analytischen Verfahren

3.4.1 Probenstabilität

Die Stabilität der durch Pumpprobenahme gewonnenen Grundwasserproben für die Untersuchung auf LCKW wurde systematisch untersucht. Dazu wurden zum Probenahmezeitpunkt nacheinander 5 Braunglasflaschen blasenfrei abgefüllt und mit einem Schliffstopfen blasenfrei verschlossen. Unmittelbar nach Ankunft der Proben im Labor wurden die Proben im Kühlschrank eingelagert. Der ersten Probe wurden sofort drei Teilproben entnommen und die Probe wurde über HS-GC-MS analysiert. Über einen Zeitraum von 10 Tagen wurde in regelmäßigen Abständen eine Probenflasche analysiert.

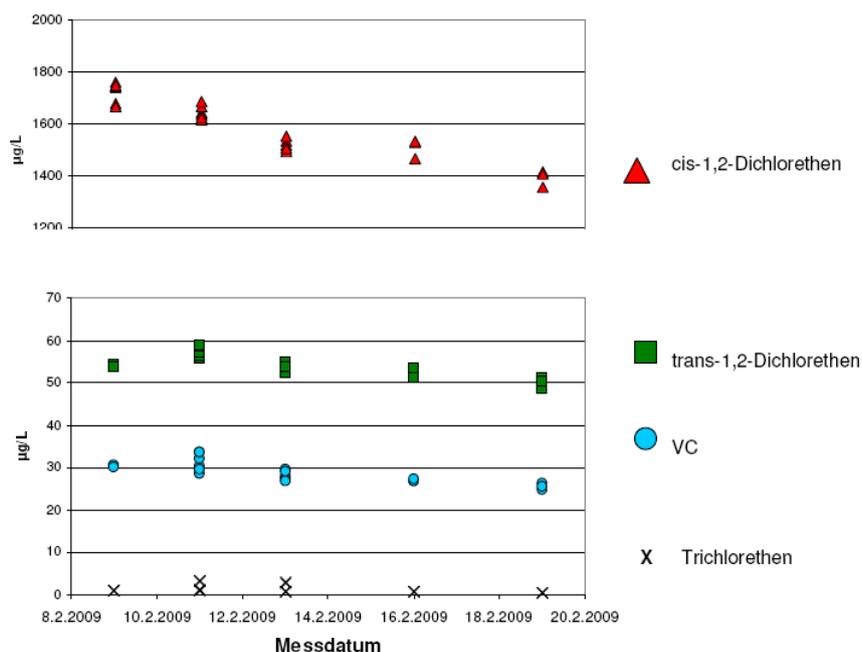


Abbildung 13: Stabilität Grundwasserprobe GWM 35 OP (Pumpprobenahme, HS-GC-MS)

Die Probe ist sehr hoch mit cis-1,2-Dichlorethen kontaminiert. Die signifikante Abnahme der Konzentration des cis-1,2-Dichlorethen innerhalb mehrerer Tage macht deutlich, dass die nicht stabilisierten Grundwasserproben unmittelbar nach dem Eingang im Labor, spätestens aber nach 24 h analysiert sein sollten (Abbildung 11). Die Darstellung der Konzentrationsabnahme von LCKW in einer nicht stabilisierten Grundwasserprobe ist spezifisch für die Probe GWM 35 OP zu sehen. Für andere Grundwasserproben kann sie deutlich anders aussehen. Die Konzentrationsabnahme kann sowohl schneller vonstatten gehen als auch über einen längeren Zeitraum ausbleiben. Die Aussage über die Notwendigkeit einer zeitnahen Analytik zur Probenahme ist jedoch zu verallgemeinern. Die Analytik der LCKW sollte innerhalb von 24 h erfolgen.

3.4.2 Standardaddition nach DIN 32633

Die Bestimmung der Richtigkeit über die Auswertung aufgestockter realer Grundwasserproben nach DIN 32633 wurde an zwei realen Wasserproben vorgenommen. Die Proben VB 8 und GWM 35 UP wurden an 4 zusätzlichen Punkten jeweils als Doppelbestimmung für die Analyten Methan, Ethen und VC aufgestockt.

Tabelle 13: Standardaddition realer Proben nach DIN 32633

Probe		Methan [µg/L]	Ethen [µg/L]	VC [µg/L]
VB 8	Ergebnis der Probenaufstockung nach DIN 32633 berechnet	4357	2364	272
	Ergebnis (n=3) nach Auswertung über Kalibration nach Standardarbeitsanweisung Anlage 2	3666 (STD 184)	2255 (STD 108)	220 (STD 7)
GWM 35 UP	Ergebnis der Probenaufstockung nach DIN 32633 berechnet	96,3	0,50	9,98
	Ergebnis (n=3) nach Auswertung über Kalibration nach Standardarbeitsanweisung Anlage 2	96,1 (STD 4,5)	0,48 (STD 0,04)	8,4 (STD 0,45)

Die Ergebnisse der Standardaddition von realen Proben bestätigen die Richtigkeit der Analysenergebnisse der realen Proben, die mit Hilfe des zu validierenden Verfahrens erzielt wurden.

3.4.3 Referenzmessungen und Methodenvergleich

Die Referenzverfahren zur Bestimmung der Einzelkomponenten werden nicht in derselben Ausführlichkeit der Validierung unterzogen, wie das validierte Verfahren selbst. Wichtig ist in jedem Fall, dass sich die Arbeitsbereiche überlappen und die Präzision vergleichbar ist. Die folgende Tabelle (Tabelle 14) gibt einen Überblick über die angewendeten Referenzverfahren:

Tabelle 14: Referenzverfahren

Parameter	Validiertes Verfahren	Referenzverfahren
Methan	HS-GC-FID	DI-GC-PDD (Gasprobe)
Ethen	HS-GC-FID	HS-GC-PID
VC	HS-GC-FID	HS-GC-PID, HS-GC-MS

An ausgewählten Proben der Voruntersuchungen wurden zum Nachweis der Richtigkeit des validierten Verfahrens für die Quantifizierung der Analyte in den Wasserproben jeweils geeignete Referenzverfahren eingesetzt.

Es wurden drei Parallelmessungen der voneinander unabhängigen Verfahren durchgeführt. Mit der einfaktoriellen Varianzanalyse (ANOVA, Tabellen 15 und 16) wurde geprüft, ob die Serien sich statistisch voneinander unterscheiden.

Tabelle 15: ANOVA-Test für Methodenvergleich für VC an GWM 35 UP

Parameter: VC Probe: GWM 35 UP, Pumpprobe	HS-GC-MS [µg/L]	HS-GC-PID [µg/L]	HS-GC-FID [µg/L]
Wert 1	30,2	35,1	31,2
Wert 2	30,6	29,2	30,2
Wert 3	30,1	35,5	30,2
Mittelwert	30,3	33,3	30,5
Gesamtmittelwert		31,37	
STD	0,26	3,5	0,58
Quadratsumme der MW (QS)	2754	3345	2798
QS 1 (Wert – MW)		25,69	
QS 2 (Wert – Gesamtmittelwert)		42,02	
QS 2 – QS 1		16,33	
(Gl.1) = (QS 2 – QS 1) / f_{Serie} ($f_{\text{Serie}} = 2$)		8,163	
(Gl.2) = (QS 2 / f_{Gesamt} ($f_{\text{Gesamt}} = 6$))		4,282	
Prüfwert = (Gl.1) / (Gl.2)		1,906	
p-Wert (P = 99%)		0,229	
Kritischer F-Wert		10,925	
Beurteilung für P= 95% ($\alpha = 0,05$)			
Beurteilungskriterium: Prüfwert < kritischer F-Wert oder p-Wert > α - Fehler		Die Gruppen unterscheiden sich nicht	

Tabelle 16: ANOVA-Test für Ethen an VB 8, Pumpprobe

Parameter: Ethen Probe: VB 8, Pumpprobe	HS-GC-FID [µg/L]	HS-GC-PID [µg/L]
Wert 1	2568	2533
Wert 2	2456	2566
Wert 3	2512	2573
Mittelwert	2512	2557
Gesamtmittelwert		2535
STD	56,00	21,36
Quadratsumme der MW (QS)	1,894 E+7	1,962 E+7
QS 1 (Wert – MW)		7.185
QS 2 (Wert – Gesamtmittelwert)		10.270
QS 2 – QS 1		3.083
(Gl.1) = (QS 2 – QS 1) / f _{Serie} (f _{Serie} = 2)		3.083
(Gl.2) = (QS 2 / f _{Gesamt} (f _{Gesamt} = 6)		1.796
Prüfwert = (Gl.1) / (Gl.2)		1,716
p-Wert (P = 99%)		0,260
Kritischer F-Wert		7,709
Beurteilung für P= 95% (α = 0,05)		
Beurteilungskriterium:	Die Gruppen unterscheiden sich nicht	
Prüfwert < kritischer F-Wert oder p-Wert > α- Fehler		

4 Probenahme

4.1 Auswahl der Grundwassermessstellen

Die für die Beprobung ausgewählten Grundwassermessstellen sind Bestandteil eines Gütemessstellennetzes zur Messung und Überwachung der Ausbreitung einer LCKW–Grundwasserkontamination sowie zur Überwachung laufender Sanierungsmaßnahmen. Die Übersicht über die Lage der Messstellen im Sanierungsgebiet des ehemaligen VEB Isokond in Berlin-Weißensee ist in der *Anlage 1* dargestellt. Die LCKW–Kontamination wurde durch einen Hersteller von Industriekondensatoren über einen Zeitraum von mehreren Jahrzehnten verursacht. Es gelangten mehr als 30 t LCKW in den Untergrund, davon ca. 20 t ins Grundwasser. Die Schadstoffe haben mit dem Grundwasserstrom eine Schadstofffahne von ca. 1,2 km Länge ausgebildet, die am Fahnenkopf eine Breite von ca. 500 m besitzt. Die Kontamination reicht dabei bis in eine maximale Tiefe von ca. 35 - 40 m unter Grundwasseranschnitt. Den Hauptbestandteil der LCKW stellt Trichlorethen dar. Allerdings finden sich in einem Teilbereich der Eintragsstelle sowie im weiteren Abstrom auch erhebliche Anteile an cis-1,2-Dichlorethen. Das Endprodukt der reduktiven Dechlorierung (Ethen) sowie Methan finden sich in höheren Konzentrationen vor allem im Bereich der ehemaligen Rizinusöl-Versuchsanlage, mit deren Hilfe zwischen 2006 und 2007 ein Pilotversuch zur Stimulierung des reduktiven Abbaus stattgefunden hat.

Regionalgeologisch befindet sich das Sanierungsgebiet am Rande der eiszeitlichen Barnim-Geschiebemergeloberfläche zum Berliner Urstromtal. Stellenweise wird die anstehende Geschiebemergeloberfläche im Hangenden von einem durch abfließende Schmelzwässer entstandenen Erosionsnetz aus Auswaschungsrinnen (Schmelzwasserabflussbahnen) und abflusslosen Senken überlagert. Dabei wurde der oberste Mergelhorizont lokal z. T. komplett ausgeräumt. In diesen periglazialen glazifluviatil entstandenen Bereichen werden dann häufig ungespannte Grundwasserleiter angetroffen.

Die Auswahl der Messstellen erfolgte anhand des Kriteriums, die Schwankungsbreite folgender Eigenschaften möglichst vollständig zu erfassen:

- Konzentration an LCKW
- Konzentration an Ethen, Methan und H₂ (vermutet)
- Fließgeschwindigkeit im Aquifer
- Tiefe unter Grundwasseranschnitt (statischer hydraulischer Druck)

Die daraufhin für die Voruntersuchungen und die Validierungen ausgewählten Messstellen sind in der *Tabelle 17* aufgelistet.

Tabelle 17: Auswahl der Messstellen für Voruntersuchungen und zur Validierung

Messstelle	Einbautiefe unter GWS	Fließgeschwindigkeit des GW	Durchmesser Pegelrohr	Kontaminationsgrad
Br 25 (Validierung)	13 m	100 m/Jahr	150 mm	Σ_{LCKW} ca. 6.000 µg/L Methan: ca. 30 µg/L
GWM 13 OP (Validierung)	11 m	70 m/Jahr	50 mm	Σ_{LCKW} 100 µg/L Methan: < 1 µg/L
GWM 15 OP (Validierung)	21 m	70 m/Jahr	50 mm	Σ_{LCKW} ca. 400 µg/L Methan: < 1 µg/L
GWM 15 UP (Validierung)	31 m	100 m/Jahr	50 mm	Σ_{LCKW} ca. 1.400 µg/L Methan: ca. 40 µg/L
GWM 22 OP (Validierung)	6 m	25 m/Jahr	50 mm	Σ_{LCKW} ca. 6.000 µg/L Methan: ca. 400 µg/L
Br 21 (Voruntersuchung)	13 m	70 m/Jahr	150 mm	Σ_{LCKW} ca. 2.500 µg/L Methan: ca. 20 µg/L
VB 8 (Voruntersuchung)	6 m	10 m/Jahr	50 mm	Σ_{LCKW} ca. 1.200 µg/L Methan: ca. 4.500 µg/L
GWM 35 UP (Voruntersuchung)	35 m	70 m/Jahr	50 mm	Σ_{LCKW} ca. 2.000 µg/L Methan: ca. 100 µg/L

(Flurabstand einheitlich 8 – 8,5 m)

Die in den Voruntersuchungen beprobten Messstellen (VB 8, Br 21 und GWM 35 UP) entstammen dem gleichen Sanierungsgebiet. Sie wurden jedoch nicht in die Validierungsuntersuchungen einbezogen, da durch die häufigen Beprobungen an diesen Messstellen die Möglichkeit bestand, dass die Bedingungen in der unmittelbaren Umgebung der Filterstrecke – vor allem an der VB 8 - nicht stabil im Gleichgewicht mit dem Grundwasser des Grundwasserleiters sind.

4.2 Probenahmetechniken – Übersicht

Die folgende *Tabelle 18* gibt eine Übersicht über die angewendeten Techniken zur Probenahme und ihre Einsatzbereiche hinsichtlich der Analyte:

Tabelle 18: Übersicht Probenahmetechniken

	Probenahmetechnik	Analyten	Beprobte Matrix
Aktive Probenahme	Pumpprobe (Kapitel 4.3.1)	LCKW, Methan, Ethen	Grundwasserleiter
	Gasmaus (Kapitel 4.3.2)	Wasserstoff und Methan	Grundwasserleiter
	Schöpfprobe	LCKW, Methan, Ethen	Pegelrohr
Passive Probenahme	Diffusionsbeutel (Kapitel 4.4.1)	LCKW, Methan, Ethen	Pegelrohr
	Spritzensammler (Kapitel 4.4.2)	Wasserstoff und Methan	Pegelrohr

Bei der aktiven Probenahme wird der Grundwasserleiter beprobt, indem nach einem mindestens dreifachen Austausch des wassergefüllten Pegelvolumens und sobald sich die Vor-Ort-Parameter (pH, Temperatur, Leitfähigkeit, RedOx-Spannung und Sauerstoffgehalt) nicht mehr ändern, das nachströmende Grundwasser entnommen wird. Bei der Schöpfprobe wird direkt das im Pegelrohr im Bereich der Filterstrecke befindliche Grundwasser entnommen. Bei einer ausreichenden Durchströmung der Filterstrecke entsprechen die Ergebnisse denen der aktiven Beprobung. Ansonsten kann es z.B. durch Konvektionsströmungen oder durch biologische Aktivitäten im Pegelrohr zu deutlichen Unterschieden kommen. Bei der passiven Probenahme wird – wie bei der Schöpfprobe - nur der Inhalt des Pegelrohrs beprobt. Um diesen Einfluss zu untersuchen, wurden an die Messstellen der Validierungsuntersuchungen Anforderungen gestellt, die die Auswertung der Variation des Ausbaus der Messstellen, die verschiedenen Fließgeschwindigkeiten des Grundwasserleiters und das Schadstoffprofil berücksichtigen.

4.3 Aktive Probenahme

4.3.1 Pumpprobe zur Bestimmung von LCKW, Methan und Ethen

Die Entnahme einer Pumpprobe aus Grundwasserleitern ist genormt und in der DIN 38402-13; Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Allgemeine Angaben Gruppe A – Probenahme aus Grundwasserleitern (A13) beschrieben.

In den vorliegenden Untersuchungen wurde mit einer drehzahlgesteuerten Unterwassermotorpumpe des Typs MP1 der Fa. Grundfos (Erkrath, Deutschland) gearbeitet. Die Messstellen wurden vor der Probenahme bis zur Konstanz der Vor-Ort-Parameter Temperatur, pH-Wert, Leitfähigkeit und Redox-Spannung vorgepumpt. Die Förderate wurde so eingestellt, dass die Absenkung im Pegelrohr nicht mehr als 1 cm betrug.

Die Bestimmung der Vor-Ort-Parameter erfolgte über Elektroden und Messgeräte der Fa. WTW in einer Durchflussmesszelle (*Abbildung 14*)

Das geförderte Grundwasser wurde über einen Probenahmehahn mit kurzer Schlauchleitung (< 20cm) in Probenahmegefäße abgefüllt. Der Probenahmehahn befindet sich vor der Durchflussmesszelle. Die Abfüllung erfolgte in 100 ml Braunglasflaschen, die blasenfrei gefüllt und mit einem Vollglasschliffstopfen verschlossen wurden. Der Probentransport erfolgte in Kühltaschen bei maximal 8°C.

Auf die Abfüllung in Headspacevials am Ort der Probenahme wurde verzichtet, weil die Entnahme eines Teilvolumens für die Headspaceanalytik im Labor unter reproduzierbaren Bedingungen erfolgen sollte. Erforderliche Verdünnungen der Wasserproben wurden ebenfalls im Labor vorgenommen und unmittelbar aus der blasenfrei abgefüllten Probenflasche vorgenommen. Die Wasserprobe wurde vor dem Entnehmen der Teilprobe nicht temperiert, um Verluste an den sehr leicht flüchtigen Analyten Methan, Ethen und VC zu minimieren.



Abbildung 14: Durchflussmesszelle, IMAGO GbR

4.3.2 Probenahme mittels Gasmaus zur Bestimmung von Wasserstoff und Methan

Die Probenahme zur Bestimmung von Wasserstoff und Methan mittels Gasmaus in Kombination mit der Pumpprobe ist in der *Anlage 4* in Form einer Standardarbeitsanweisung ausformuliert.

Beschreibung der Probenahme

Im Anschluss an die Pumpprobe zur Bestimmung der Analyte aus der Wasserprobe wurde die Probenahme mittels Gasmaus zur Bestimmung von Wasserstoff und Methan durchgeführt. Dazu wurden zwei Gasmäuse parallel an den Probenahmeanschluss der Pumpprobe angeschlossen. Der gesamte Aufbau der Probenahmeanordnung ist in *Abbildung 15* aufgeführt.

Zur Probenahme wird – abhängig von der Ergiebigkeit der Messstelle – ein Teilstrom oder der gesamte geförderte Grundwasserstrom über die Gasmäuse geleitet. Durch öffnen aller Hähne werden beide Gasbeprobungsrohre blasenfrei mit Grundwasser gefüllt. Dann wird der Zufluss zu den jeweiligen Gasmäusen abgesperrt. Zum Druckausgleich bleibt der jeweilige Abfluss offen. Durch das Septum an der Gasmaus werden 10 ml Helium injiziert. Die Gasmaus wird dann in der waagerechten Position fixiert und der Zulaufhahn wird geöffnet. Das durchströmende Wasser läuft nun durch beide Gasmäuse zu gleichen Teilen und die im Grundwasser gelösten Gase können sich entspannen und in der Gasblase sammeln. Es ist darauf zu achten, dass der Volumenstrom des Wassers so reguliert wird, dass die Gasblase nicht mitgerissen wird. Zur Kontrolle des durchgelaufenen Gesamtvolumens wird zu Beginn der Probenahme die Zeit genommen und der Ablauf in zwei separaten Kanistern mit ausreichendem Fassungsvermögens (ca. 25l) gesammelt.

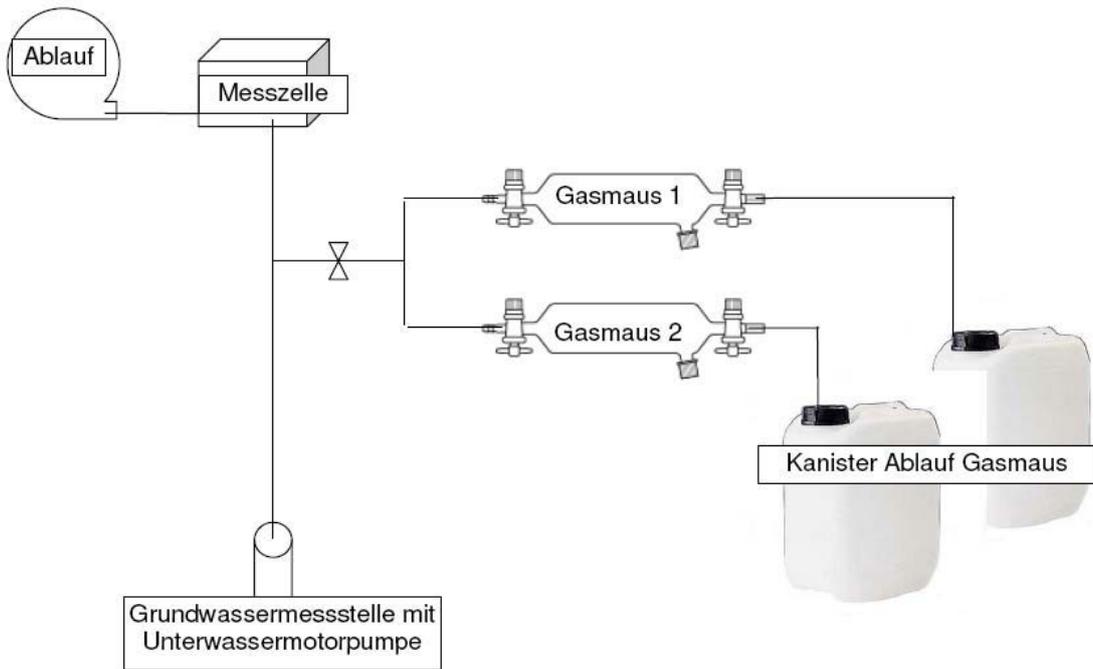


Abbildung 15: Probenahme mittels Gasmaus, schematische Darstellung

Die Probenahme wird nach 30 Minuten beendet. Das Volumen in den Kanistern wird erfasst und der Volumenstrom nachträglich berechnet. Der Volumenstrom des Wassers sollte im Bereich von 60 – 80 L/h liegen. Da es sich bei der Probenanreicherung um die Einstellung eines Gleichgewichts der im Wasser gelösten Gase mit den Gasen im Dampfraum handelt, ist die genaue Erfassung des Probenvolumens des durchströmenden Wassers nicht erforderlich. Es muss nur sicher gestellt sein, dass ein ausreichend großes Volumen Grundwasser die Beprobungsrohre durchströmt, um die Einstellung des Gleichgewichts zu erreichen.

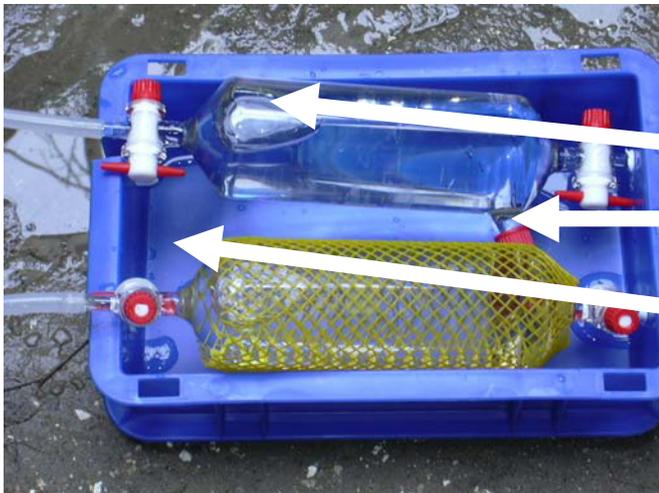


Foto zur Darstellung der parallel geschalteten Gasmäuse während der Probenahme:

Heliumgasblase

Septum, bei der Probenahme und für den Transport nach unten gedreht

Kasten zur Fixierung bei der Probenahme und für den Transport

Abbildung 16: Gasmaus bei der Probenahme

Probenlagerung und Transport

Die befüllten Gasbeprobungsrohre werden für den Transport in Kühltaschen bei maximal 8°C so gedreht, dass das Septum immer unter der Wasseroberfläche liegt. Somit soll die Diffusion des gesammelten Wasserstoffs in die Umgebungsluft minimiert werden. Die Gasbeprobungsrohre sind noch am Tag der Probenahme der Analytik zuzuführen.

Störungen

Bei stark ausgasenden Proben wird eine Blasenbildung bereits im Zuführungsschlauch zu den Gasmäusen beobachtet. Diese Blasen können durch Klopfen von der Wand gelöst und durch das strömende Wasser in Richtung der Gasmäuse transportiert werden wo sie sich dann in der Gasblase sammeln. Dadurch wird das Volumen der Gasblase deutlich vergrößert. Gravimetrische Rückwägungen haben im Extremfall eine Verdoppelung des Gasvolumens in der Gasmaus ergeben. Die Vergrößerung des Volumens trägt zu einer Verdünnung der anzureichernden Gase in der Gasblase bei. Sie wird aber zum Teil dadurch kompensiert, dass auch in den Blasen der Ausgasung Wasserstoff und Methan enthalten sind. Wenn die Austreibung der im Wasser gelösten Gase schneller von statten geht, als die Verdünnung durch Ausgasung zusätzlicher Gasmengen (im wesentlichen N_2 und CO_2), so stellt sich das Gleichgewicht von im Wasser gelöstem H_2 und Methan auch in der kontinuierlich zunehmenden Gasblase ein.

Um zufällige Fehler bei den Probenahmen in Gasbeprobungsrohren zu erkennen, wurde grundsätzlich mit zwei parallel geschalteten Gasmäusen gearbeitet. Die Abweichung der Mittelwerte der Analysenergebnisse für Methan und Wasserstoff bei parallelen Probenahmen betrug in den Validierungsbeprobungen weniger als 5 %.

4.4 Passive Probenahme

4.4.1 Polyethylene Diffusion Bag (PDB) Sammler zur Bestimmung von LCKW, Methan und Ethen

Probenahme

Die mit einem PE-Netzschlauch umhüllten Polyethylenbeutel (PDB, IMW, Tübingen, Deutschland) werden mit einem Gewicht beschwert. Diese Konstellation ist gebrauchsfertig zusammengestellt kommerziell erhältlich (*Abbildung 17*).



Abbildung 17: PDB mit Glaskugeln als Senkgewicht

Der Diffusionsbeutel wird an einer Schnur befestigt, die eine ausreichende Länge hat, um den Beutel in die Tiefe des Grundwasserleiters abzusenken. Dort verbleibt der Beutel für eine Woche. Im Anschluss daran wird der Beutel wieder hochgezogen und steht dem Labor zur Verfügung.

Störungen

Da sich die PDB über einen Zeitraum von 6 – 7 Tagen im Pegelrohr befinden, können sich bei einem unvollkommenen Anschluss des Pegelrohrs an den Aquifer, z.B. durch Alterung der Filterstrecke, Unterschiede zwischen dem Grundwasser im Aquifer dem im Pegelrohr befindlichen herausbilden. Dies kann sich auch durch biologische Aktivität in Biofilmen an der Pegelwandung ergeben.

Wird die passive Probenahme zur Bestimmung von Wasserstoff im Grundwasser im PDB mit der Probenahme im Spritzendiffusionssammer (*Kapitel 4.4.2*) kombiniert, so ist zu beachten, dass sich keinerlei Metalle im Probenahmesystem befinden. So darf weder das Gewicht aus Metall (Blei oder Eisen o.ä.) bestehen noch darf die verwendete Leine zum Einbringen der Probe mit einer Stahlseele versehen sein. Alle Verbindungen sind mit PE-Kabelbindern vorzunehmen. Anderenfalls können sich durch lokale Elemente – auch bei der Verwendung von Edelstählen – relevante Konzentrationen an Wasserstoff bilden.

Lagerung und Transport

Der Hersteller der Diffusionsbeutel empfiehlt, nach dem Ziehen der Beutel aus der Messstelle umgehend den Inhalt des Beutels in eine Braunglasflasche umzufüllen und diese blasenfrei mit einem Schliffstopfen zu verschließen. Um die Beutel anzustechen und in die Glasflasche ablaufen zu lassen, wird ein kurzes Stück angespitzter Teflonschlauch mitgeliefert. Die Handhabung dieses schräg angespitzten Kunststoffröhrchens im Feld ist jedoch nicht immer im erforderlichen zügigen Arbeitstempo möglich. Vergleichende Untersuchungen, bei denen auf die Umfüllung vor Ort verzichtet wurde und der PE-Beutel stattdessen gekühlt ins Labor transportiert wurde, um erst dort die Entnahme der Teilprobe zur Analytik direkt aus dem Beutel vorzunehmen, brachten keine signifikant unterschiedlichen Analysenergebnisse. Eine Diffusion von Analyten aus dem PDB in die Umgebungsluft konnte innerhalb der Lagerzeit von 3-4 Stunden nicht beobachtet werden. Es war unerheblich, ob der Diffusionsbeutel für den Probenentransport direkt mit Umgebungsluft in Kontakt kam, oder ob dieser Kontakt unterbunden wurde, indem der Beutel zum Transport in einen größeren Beutel verbracht wurde, der mit Grundwasser aus dem Pegelrohr (hier: Vorlauf der Pumpprobe) gefüllt war. In den Beprobungen im Rahmen der Validierung wurde der gezogene PDB in dieser Variante transportiert. Der Transport erfolgte in Kühltaschen bei maximal 8°C. Die Entnahme einer Teilprobe für die Dampfraumanalytik (*Kapitel*

3.1.1, 3 und 4) erfolgte unmittelbar nach Probeneingang im Labor. Die Teilprobe wurde direkt aus dem Beutel in die Probenvials überführt, für Rückstellproben wurden durch Gießen großvolumige Headspacevials (25 ml) mit Schraubdeckel abgefüllt und im Kühlschrank gelagert.

4.4.2 Polyethylenspritze als Diffusionssammler zur Bestimmung von Wasserstoff

Die passive Probenahme in Spritzendiffusionssammlern zur Bestimmung von Wasserstoff ist in der *Anlage 5* detailliert in Form einer Standardarbeitsanweisung beschrieben.

Entsprechend dem Henry'schen Gesetz stellt sich ein Gleichgewicht der im Wasser gelösten Gase (H_2) zwischen wässriger Phase und Gasphase ein. Die Fähigkeit von Wasserstoff, durch Kunststoffmaterial zu diffundieren, wird ausgenutzt, um die Gase in einem vorgelegten Gasvolumen im Innern der PE-Spritze anzureichern.

Die Einstellung des Verteilungsgleichgewichts nimmt 5 – 7 Tage in Anspruch.

Die Bestimmung des Wasserstoffs erfolgt entsprechend Standardarbeitsanweisung QMH-I.21-7.057, *Anlage 2*.

Vorbereitende Tätigkeiten

Für jede Messstelle werden zwei Kunststoffspritzen benötigt. Die Spritzen bestehen aus Polyethylen (1, PE) - oder Polypropylen (2, PP) -Spritze, 5 ml, der Kolben ist gasdicht (3) im Spritzenkörper eingebunden. Mit einem Luer Lock Verbinder (4), an dem über einen entsprechenden Adapter (5) die Entnahme aus dem Inneren der Spritze durch ein Septum (6) möglich ist, ist die Spritze von verschließbar (7).

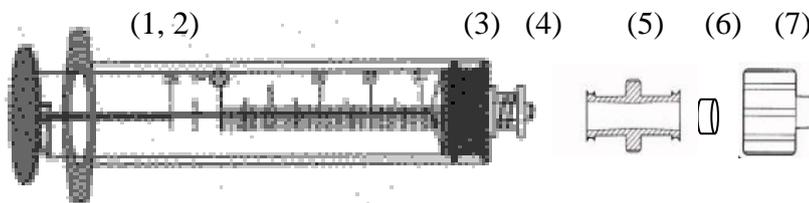


Abbildung 18: Kunststoffspritze zur passiven Probenahme

Die Spritzen werden auf 5 ml aufgezogen und an dieser Stellung wird in den Spritzenkolben eine Bohrung vorgenommen, in die dann der Fixierstab aus Kunststoff eingebracht wird. Der Spritzenkolben wird fixiert, damit er in der Messstelle dem Umgebungsdruck nicht nachgeben kann.

Ein Ring aus Kunststoff (Breite < 5 mm) kann in das Spritzeninnere eingebracht werden, um dem Spritzenkörper zusätzliche Stabilität zu verleihen. Bei Einbautiefen unter 20 m unter Grundwasseranschnitt ist dies erforderlich, um ein Zusammendrücken der Spritze durch den hohen Umgebungsdruck zu verhindern.

Die Spritzen werden ausreichend mit Helium gespült und im aufgezogenen Zustand vollständig mit Adapter, Septum und Verschlusskappe verschlossen. Die Druckdichtigkeit ist zu prüfen, indem der Spritzenkolben leicht eingedrückt wird. Er muss beim Loslassen wieder in die Ausgangsstellung zurück gehen. Die Kolbenfixierung wird angebracht.

Zur zusätzlichen Sicherstellung der Dichtigkeit der Adapter und der Kolbendichtung kann die Spritze an diesen Stellen mit Parafilm umschlossen werden. Der Spritzenkörper muss aber frei bleiben, um die Gasdiffusion nicht zu beeinflussen.

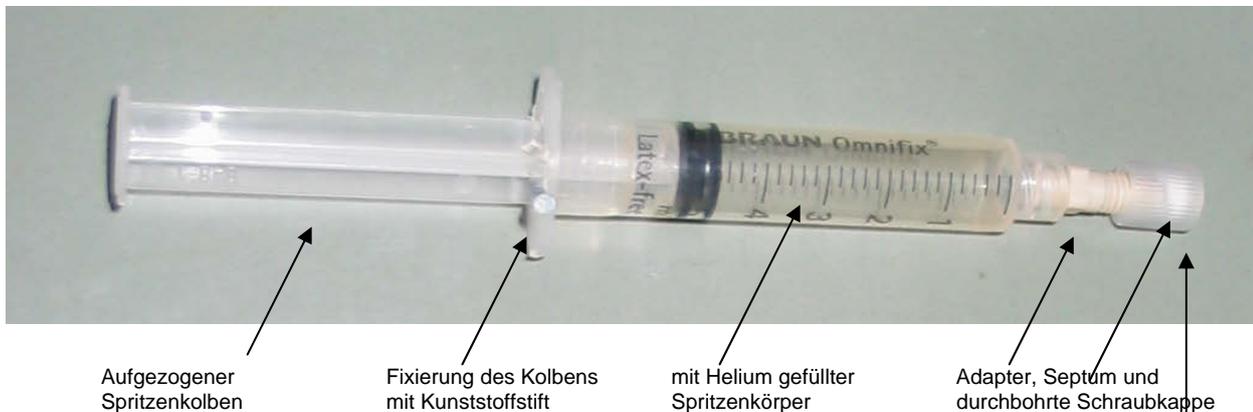


Abbildung 19: Für die passive Probenahme präparierte Spritze

Beide vorbereiteten Spritzen werden in einem PE-Netzschlauch eingeführt. Der Netzschlauch wird an beiden Enden mit Kabelbinder verschlossen.

In einen zweiten PE-Netzschlauch werden ausreichend Glaskugeln gefüllt, um den Auftrieb der heliumgefüllten PE-Spritzen im Grundwasser zu kompensieren. Der Schlauch wird an beiden Enden mit Kabelbindern verschlossen.

Beide Schläuche werden mit einem Kabelbinder miteinander verbunden und am Ende der Schnur befestigt.

Die vorbereitenden Tätigkeiten erfolgen möglichst zeitnah vor der Einbringung in die Messstellen. Nach Befüllung mit Helium sollten die PE-Spritzen innerhalb von 6-12 Stunden in die Pegel eingebracht sein.

Probenahme

Die beiden vorbereiteten Netzschläuche aus Kunststoff mit den PE-Spritzen und den Senkgewichten als Gewicht werden an einer ausreichend langen Kunststoffschnur befestigt. Wird ein weiterer PE-Schlauch (PDB) zur passiven Probenahme von LCKW eingebracht, so kann er mit den beiden anderen PE-Netzschläuchen kombiniert werden. Haben die Gebinde zur passiven Probenahme die erforderliche Beprobungstiefe erreicht, so wird die Schnur oberirdisch fixiert und die Messstelle wieder verschlossen.

Die Verweildauer der passiven Probenahmebehälter im Grundwasserpegel sollte 5 Tage nicht unterschreiten.

Nach Ablauf der Sammelzeit in der Grundwassermessstelle werden die Probenahmesysteme mithilfe einer Leine wieder aus der Messstelle entfernt. Die Kolbenfixierung darf dabei nicht gelöst werden.

Probenlagerung und Transport

Die PE-Spritzen werden aus dem PE-Netzschlauch entnommen, abgetrocknet und beschriftet.

Sie werden dunkel gelagert und innerhalb von 4 bis 6 Stunden ins Labor transportiert und der Wasserstoffbestimmung nach Anlage 3 zugeführt. Die Messung der Wasserstoffgehalte im Spritzenkörper muss noch am Tag der Probenahme erfolgen.

Störungen

Es werden zwei PE-Spritzen zur passiven Probenahme in die Messstelle eingebracht, um die Probenahme über eine Doppelbestimmung abzusichern. Die Abweichung der Ergebnisse beider Proben sollte 20% nicht überschreiten.

Jede Metallverbindung, insbesondere Eisen (auch Edelstahl) in der Messstelle stört die Probenahme von Wasserstoff im Grundwasser erheblich. Es darf ausschließlich mit Kunststoffmaterialien gearbeitet werden.

Die Filterstrecke der Messstelle muss während der passiven Probenahme einen ausreichenden Anschluss zum Grundwasser haben, um die Verhältnisse im Grundwasserleiter zu erfassen. Anderenfalls kommt es z.B. durch mikrobiologischen Abbau der organischen Schadstoffe im Pegelrohr oder durch Stoffaustrag aufgrund von Konvektion im Pegelrohr zu Veränderungen der Konzentrationen.

Wegen des ggf. großen Druckunterschiedes zwischen dem Spritzeninneren und dem hydrostatischen Druck muss eine ausreichende mechanische Stabilität für einen Druckunterschied von mindestens 3 bar (entspricht ca. 30 m Wassersäule) vorhanden sein.

Sind die PE-Spritzen deutlich mit einem Biofilm überzogen, so können die Ergebnisse für die Bestimmung von Wasserstoff systematischen Fehlern unterliegen, weil sie nicht die Verhältnisse im Grundwasserleiter widerspiegeln, sondern durch biologische Aktivität an der Oberfläche des Kunststoffmaterials verfälscht sind. Die Wasserstoffgehalte beider Spritzen weichen dann in der Regel stärker voneinander ab.

Die Anwendung kann nicht auf andere im Grundwasser gelöste Permanentgase (Ar, N₂, H₂S, CO, CO₂, CH₄) übertragen werden, weil die Permeabilität des Spritzenmaterials für größere Atome bzw. Moleküle nicht im gleichen Maße wie für H₂ gegeben ist und die Probenahmezeit bis zur Einstellung des Gleichgewichts deutlich erhöht werden müsste.

4.5 Diskussion der Probenahmeverfahren

4.5.1 Reproduzierbarkeit der Pumpprobenahme

Die Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit der Probenahme setzen konstante Grundwasserverhältnisse voraus. Die an den Messstellen bei der Pumpprobenahme gemessenen Vor-Ort-Parameter (Tabelle 19) belegen die Stabilität des Grundwassers. Innerhalb des zweiwöchigen Untersuchungszeitraums kann von identischen Voraussetzungen für die Probenahme ausgegangen werden.

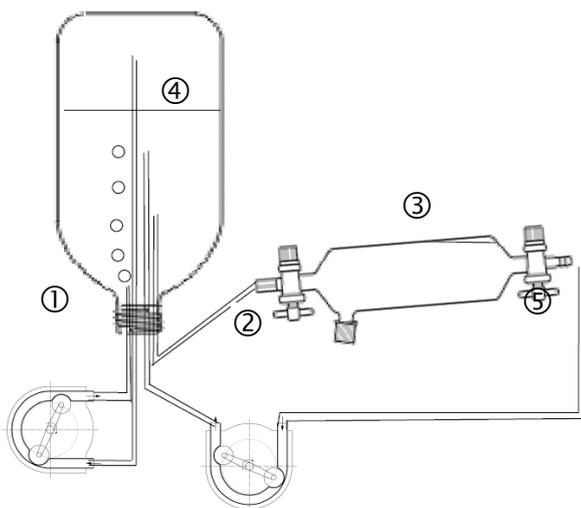
Um die Reproduzierbarkeit der Pumpprobenahme zu ermitteln, wurde die Datenbasis der Bestimmung der physikalischen Parameter und der anorganischen Parameter (Anionen und Kationen) aus den Validierungsuntersuchungen statistisch ausgewertet. Für jeden Untersuchungsparameter wurde die Abweichung des Mittelwerts eines Probenahmetages vom Mittelwert der Werte beider Probenahmekampagnen errechnet und die relative Standardabweichung berechnet. Der Mittelwert dieser normierten Standardabweichungen betrug 7%. In diesen Fehler gehen die Fehler der Analytik der Einzelparameter ein. Da er für die Bestimmung der physikalischen Parameter und der anorganischen Analyten aber in jedem Fall < 5% ist, ist die kombinierte Reproduzierbarkeit für die Probenahme einer Pumpprobe < 10%.

Tabelle 19: Vor-Ort-Parameter bei der Probenahme

Probe	Probenahme	pH	EC [µS/cm]	Temperatur [°C]	Redox [mV]
GWM 13 OP	3.6.2009	6,93	1467	13,3	-147
	23.6.2009	6,99	1465	13,4	-135
Br 25	3.6.2009	6,71	1383	12,0	-117
	22.6.2009	6,90	1386	12,1	-132
GWM 22 OP	3.6.2009	6,95	1026	12,2	-140
	22.6.2009	6,99	1020	12,1	-152
GWM 15 OP	4.6.2009	6,83	1616	12,2	-135
	23.6.2009	6,93	1611	12,3	-123
GWM 15 UP	4.6.2009	6,70	1394	12,2	-121
	23.6.2009	6,90	1395	12,3	-117

4.5.2 Gleichgewichtseinstellung aktive Probenahme: Gasmaus

Für die Bestimmung des zeitlichen Verlaufs der Gleichgewichtseinstellung wurden im Labormaßstab Versuche vorgenommen, in denen aus einer mit einer definierten Konzentration gesättigten Wasserprobe entsprechend der folgenden Versuchsanordnung (Abbildung 20) ein Volumenstrom von 720 ml/min über eine mit einer Heliumblase injizierten Gasmaus geleitet wurde. In zeitlich konstanten Abständen wurde diese Heliumblase beprobt. Die mit der Injektions-spritze-(side port, 750 µl) entnommene Gasprobe wurde sofort über Direktinjektion-GC-PDD (Kapitel 3.1.4) analysiert.



- ① Pumpe (MLW, Ilmenau, Deutschland) zum Umpumpen des in der Glasflasche überstehenden Gases durch das Wasser, in dem eine konstante Konzentration an gelösten Gasen gehalten werden soll
- ② Pumpe zum Umpumpen des Probenwassers durch die Gasmaus
- ③ Gasmaus, 500 ml, gefüllt mit Probenwasser und 10 ml Helium zur Anreicherung der im Wasser gelösten Gase
- ④ Glasflasche (5l), gefüllt mit Wasser, durch Verdrängung gefüllt mit Referenzgas, vor Versuchsbeginn 2h Equilibrierzeit nur durch Pumpe 1
- ⑤ Verbindungsschläuche aus Teflon/ Glas

Abbildung 20: Laborversuch Probenahme in der Gasmaus

In den im Abstand von ca. 15 bis 20 Minuten entnommenen Gasproben wurden Wasserstoff und Methan quantifiziert. Die zeitliche Auftragung der Gehalte über der Zeit der Ausgasung zeigt den Verlauf der Gleichgewichtseinstellung (Abbildung 21). Nach 2½ Stunden Ausgasungszeit wurde der Versuch abgebrochen, weil sich an den eingestellten Konzentrationen keine Änderungen mehr vollzogen. Längere Ausgasungszeiten sind nicht praxisrelevant.

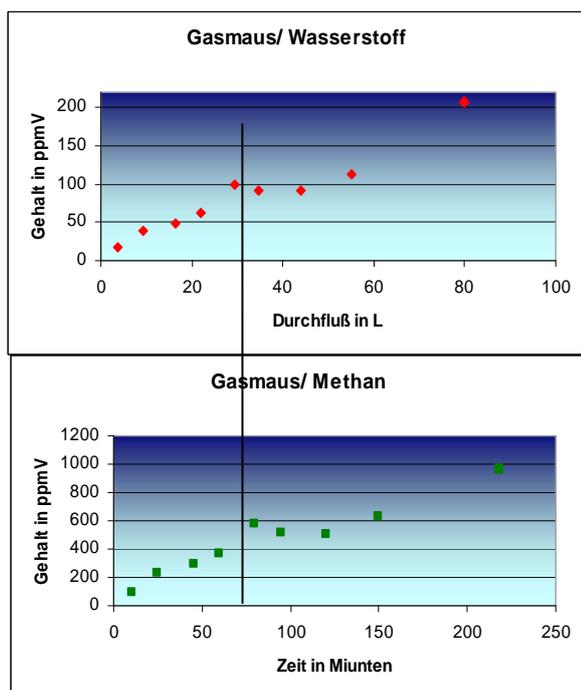


Abbildung 21: Gleichgewichtseinstellung, zeitlicher Verlauf

Die Gleichgewichtseinstellung hat sich nach dem Durchlauf von ca. 30 L vollzogen. Der Endpunkt der Konzentration in der Gasblase der Gasmaus zum Zeitpunkt der Gleichgewichtseinstellung liegt für beide Gase bei 60 % des erwarteten Endpunkts. Erwartet wurde, dass sich nach Gleichgewichtseinstellung in der Gasblase der Gasmaus dieselben Gaskonzentrationen einstellen wie in der Vorlage im Kopf der Gasflasche nach Gleichgewichtseinstellung. Die Durchflußgeschwindigkeit des Wassers durch die Gasmaus betrug 720 ml/min (= 43,2 L/h) und liegt damit unter der Flussrate der Feldversuche. Eine Erhöhung der Pumprate an den Pumpen 1 und 2 war nicht möglich.

Da in der Feldbeprobung mit deutlich höheren Durchflussraten gearbeitet wurde, wurde im Sinne der Effektivität die Probenahme nach 30 Minuten beendet. Die Durchflussmenge von somit 30-40 L entspricht ca. 45 Minuten bzw. 32,4 L Durchflusszeit im Laborversuch.

Wiederholbarkeit

Aus der parallelen Beprobung mit jeweils zwei Gasbeprobungsrohren an den Grundwassermessstellen der beiden Beprobungsrunden der Validierung wurden die Wiederholbarkeiten ausgewertet.

Im statistischen Mittel der Validierungsuntersuchungen liegt die relative Standardabweichung der Probenahme in der Gasmaus für die Bestimmung von Wasserstoff aus Grundwasser bei 10%, für Methan liegt sie im Mittel bei 6%. Bei Methan ist die relative Wiederholstandardabweichung konzentrationsabhängig, für höhere Konzentrationen streuen die Ergebnisse weniger als im unteren Anwendungsbereich. Bei Wasserstoff ist dieser Zusammenhang nicht eindeutig nachweisbar, die Werte überschneiden sich weiträumiger, der Trend ist in entgegengesetzter Richtung.

Tabelle 20: relative Wiederholstandardabweichung, Übersicht (gerundete Werte)

Analyt	Konzentrationsbereich	Rel. STD
Wasserstoff, niedriger Bereich	< 20 nM	0 ... 4 %
Wasserstoff, mittlerer Bereich	30 ... 50 nM	1 ... 9 %
Wasserstoff, höherer Bereich	100 nM	7 ... 30 %
Methan, niedriger Bereich	< 1 µg/L	10...20 %
Methan, mittlerer Bereich	1 ... 25 µg/L	1 ... 8 %
Methan, hoher Bereich	3500 µg/L	0,5 %

4.5.3 Untersuchungen zur passiven Probenahme mit Kunststoffspritzen

Hamiltonspritzen

Alternativ zur Verwendung von Kunststoffspritzen als Diffusionssammler für die passive Probenahme von Wasserstoff wird in der Literatur vielfach auch die Verwendung von Hamiltonspritzen beschrieben. Diese Hamiltonspritzen haben einen Hahn zum Absperrn des Innenvolumens. Als Diffusionsmedium wurde ein ca. 10 cm langer Kunststoffschlauch (PE) verwendet. Der Schlauch wurde anstelle der Kanüle mit der Spritze verbunden und an der anderen Seite mit einem Kunststoffstift verschlossen. (Abbildung 22)

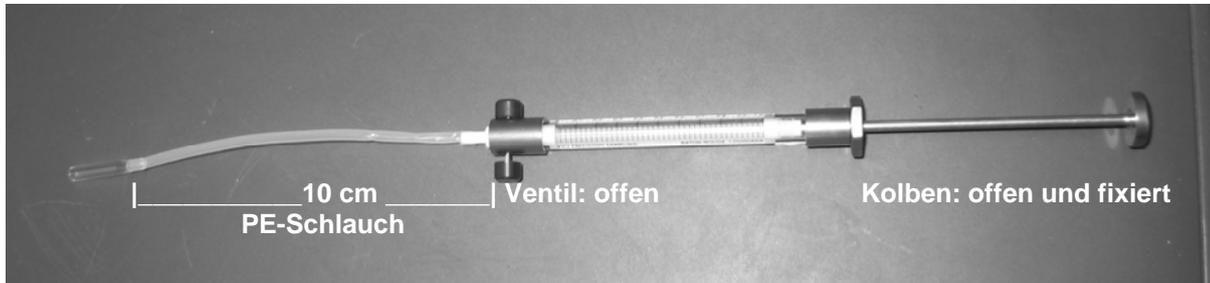


Abbildung 22: gasdichte Spritze mit PE-Schlauch

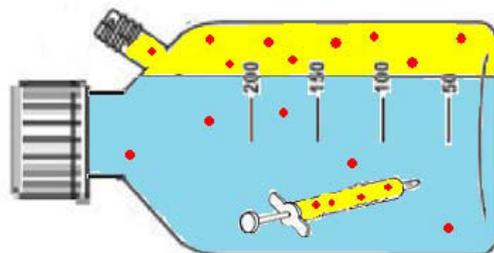
Bei der Diffusion des H_2 durch den PE-Schlauch in die gasdichte 1ml-Spritze ist darauf zu achten, dass das Absperrventil in geöffneter Stellung und mit aufgezogenem Spritzenstempel in die Messstelle eingebracht wird. Nachdem die so präparierte Spritze eine Woche in der Messstelle verbleibt, um die beschriebene Gleichgewichtseinstellung der im Wasser gelösten Gase mit den Gasen im Gasraum des Spritzeninneren zu ermöglichen, wird sie nach Ablauf dieser Zeit wieder gezogen. Das Absperrventil wird verschlossen und die Spritze kann ins Labor transportiert werden. Im Labor kann dann eine Kanüle zur Headspaceinjektion (mit side port) vor die Hamiltonspritze gesteckt werden. Das Innere der Spritze wird ein wenig komprimiert um beim Öffnen des Ventils ein „Rückschlagen“ von Luft in das Innere der Spritze zu verhindern. Nach dem Öffnen des Ventils wird der Spritzeninhalt auf 750 μ l reduziert und die Gasprobe direkt in den GC-PDD injiziert. Dabei traten folgende Probleme auf, die in der Literatur nicht beschrieben wurden:

- Um dem Nachgeben des Kolbens bei dem hohen Überdruck in der Messstelle vorzubeugen, musste der Kolben fixiert werden. Ob bei großem Überdruck im Wasser auch der Schlauch zusammengedrückt wird und das Diffusionsvolumen somit reduziert wird, kann nur vermutet werden.
- Durch den hohen Umgebungsdruck zeigte sich, dass die meisten der verwendeten Hamiltonspritzen bereits nach zweimaligem Gebrauch den Anforderungen an Druckdichtigkeit nicht stand hielten. An den Verbindungen des Kolbens mit dem Glaskörper und an der Verbindungsstelle vom PE-Schlauch mit dem Kanülenansatz drang wiederholt Wasser in das Spitzeninnere ein.
- Ein grundlegender Nachteil dieses Systems ist, dass mit einer Spritze jeweils nur eine Messung vollzogen werden kann. Für eine Mehrfachbestimmung müssen mehrere Spritzen verwendet werden.
- Bei der direkten manuellen Injektion aus der Hamiltonspritze in den GC muss darauf geachtet werden, dass das Injektionsvolumen von 750 μ l in sehr kurzer Zeit (1-2 Sekunden) vollständig in den Liner überführt wird. Da die Proben mehrere Tage im Wasser lagerten, sind die Dichtungen der Spritzenkolben minimal aufgequollen oder verkatet. Eine schnelle und reproduzierbare manuelle Injektion ist nicht mehr möglich.
- Die Hamiltonspritzen sind nicht metallfrei. Innerhalb kürzerer Zeit begannen die Edelstahlteile zu korrodieren. Dadurch wird die Konzentration des im Pegelrohr befindlichen Wasserstoffs erhöht. Das Messergebnis unmittelbar an der Probenahmestelle spiegelt nicht die Verhältnisse im Grundwasserleiter wieder.

Ungeachtet dieser Nachteile, die sich größtenteils erst im Feldversuch darstellten, wurden im Labormaßstab Diffusionsversuche zur Anreicherung von Wasserstoff in passiven Diffusionssammlern in beiden Systemen untersucht.

Dazu wurde in einer 5 L –Glasflasche, die blasenfrei mit entgastem Wasser gefüllt war und mit den vorbereiteten Diffusionssammlern (2 PE-Spritzen und 3 Hamiltonspritzen mit PE-Schlauch) bestückt wurde, ein des Volumens durch ein Gasgemisch verdrängt, das einen definierten Anteil an Wasserstoff enthält. (Abbildung 23)

Nach einer Woche wurde der Inhalt der Spritzen auf den Wasserstoffgehalt mit untersucht und mit dem in der überstehenden Gasblase verglichen.



Viertel

Abbildung 23: Versuchsanordnung passive Probenahme zur Bestimmung von Wasserstoff und Methan

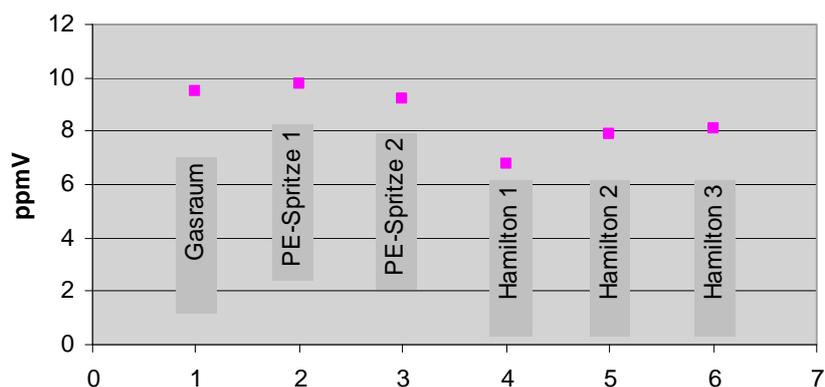


Abbildung 24: Diffusion Wasserstoff in Diffusionssammler

Die Wiederfindung des Wasserstoffs im Spritzeninnern betrug 100% (9,2 und 9,8 ppmV) verglichen mit dem Gasüberstand der Probenflasche (9,5 ppmV). Die Ergebnisse der Hamiltonspritze sind schlechter reproduzierbar und liegen zwischen 70 und 85% (6,8 – 8,1 ppmV). (Abbildung 24) Bei diesen Laboruntersuchungen sind Effekte, die auf Druckschwankungen und Metalleinfluss in realen Proben zurückzuführen sind, nicht berücksichtigt. Bei der Aufstockung realer Probenwässer (VB 8) in der gleichen Versuchsanordnung wurden für die Wasserstoffbestimmung in PE-Spritzen Wiederfindungen von 87 – 90% erreicht.

Analoge Untersuchungen zur Diffusion von Methan in die PE-Spritzen ergaben nur eine Wiederfindung von 30% des Methans im Spritzeninneren verglichen mit dem Methangehalt in der Gasblase der Flasche. Die Molekülgröße des Methans behindert offensichtlich die Diffusion des Methans in das Spritzeninnere bis zur Gleichgewichtseinstellung. Daher ist die Probenahme in Spritzen als Diffusionssammler für die Methanbestimmung nicht geeignet.

Druckdichtigkeit

Die Kunststoffspritzen sind zur Diffusionsprobenahme im Grundwasser mit Helium gefüllt. Der Spritzenkörper ist hohl und die Fixierung des Spritzenkolbens verhindert, dass der Innenraum der Spritze verkleinert wird. Da der Umgebungsdruck mit zunehmender Eintauchtiefe je 10 m Wassersäule um 1 bar zunimmt, ist die Spritze abhängig von der Einbautiefe erheblichen hydrostatischen Drücken ausgesetzt. Diese Druckdifferenz wird noch dadurch verstärkt, dass Helium aus dem Spritzeninneren in das Grundwasser diffundiert und nur zu einem Teil durch im Grundwasser gelöste Gase ersetzt wird. Damit der Spritzenkörper nicht zusammengedrückt wird, ist es ab 2 bar bzw. 20 m Wassertiefe notwendig, durch Einlage eines stabilen Kunststoffrings in das Innere des Spritzenkörpers diesem zusätzliche Stabilität zu verleihen. Der Ring muss andererseits aber so flexibel und beweglich sein, dass er dem Einschieben des Kolbens bei Entnahme der Probe im Labor nachgeben kann.

Um weitere potentielle Undichtigkeiten des PE-Spritzen abzudichten, hat sich festes Umwickeln des Adapters und des Septumaufsatzes sowie des gesamten aufgezogenen Kolbens direkt am Spritzenkörper mit Parafilm™ als günstig erwiesen. Der Spritzenkörper selbst bleibt frei.

Da die Diffusion des im Wasser gelösten Wasserstoffs in den Gasraum nicht dem absoluten Druck (Summe aller Komponenten) sondern dem Partialdruck des Wasserstoffs folgt, ist es unerheblich, ob im Innenraum der Spritze relativ zum Umgebungsdruck Unterdruck herrscht. Nach dem Ziehen der Probe passen sich die Druckverhältnisse wieder an.

Im Gegenteil: würde man einem Druckausgleich durch freies Spiel des Kolbens nachgeben, so würde sich das Gleichgewicht auf das komprimierte Gasvolumen einstellen. Nach dem Druckausgleich vergrößert sich das Spritzenvolumen wieder. Der Wasserstoff in der Gasprobe würde aber verdünnt werden, der Wasserstoffgehalt, bezogen auf das Gasvolumen nimmt ab.

Stabilität

Die aus der Messstelle gezogenen Spritzen müssen am Tag der Probenahme der Analytik zugeführt werden. Laboruntersuchungen, bei denen die Spritzen mit einem Gasgemisch definierter Zusammensetzung gefüllt und länger gelagert wurden, zeigen die Notwendigkeit dieser Vorgehensweise auf. Auf der Basis von Doppelbestimmungen sind die Abnahme der Wasserstoffkonzentration in den bei Raumtemperatur gelagerten PE-Spritzen und abgesperrten Hamiltonspritzen und die einfache Standardabweichung in der Abbildung 25 ersichtlich.

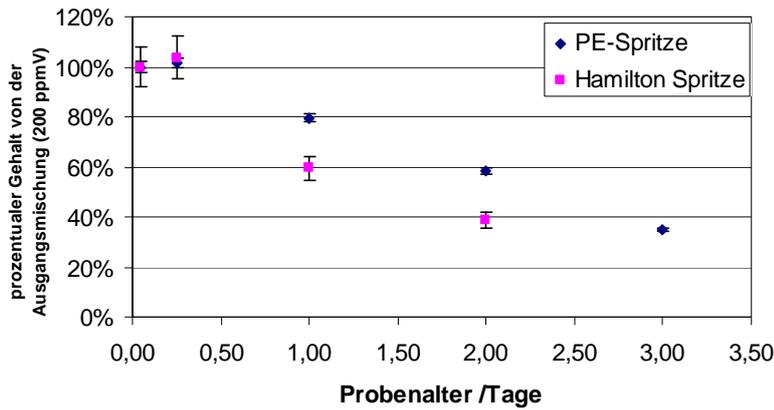


Abbildung 25: Stabilität Wasserstoff in PE-Spritze und Hamiltonspritze

Wiederholbarkeit

Bei der parallelen Untersuchung mehrerer PE-Spritzen (2 x 2) im Labormaßstab entsprechend der Versuchsanordnung von *Abbildung 23* wurden Abweichungen der Mittelwerte der Wasserstoffgehalte (jeweils Doppelbestimmung) in den PE-Spritzen von 2,5 % relativer Standardabweichung festgestellt.

In den realen Proben ist die relative Standardabweichung von jeweils 2 PE-Spritzen in 5 Grundwassermessstellen konzentrationsabhängig beobachtet worden:

Tabelle 21: Wiederholbarkeit der Probenahme: Diffusion Wasserstoff in PE-Spritzen

Messstelle / Datum	Wert 1 (MW, n=2) [nM]	Wert 2 (MW, n=2) [nM]	Rel. STD
GWM 22 OP/ 22.06.09	2,345	2,435	2,7 %
GWM 22 OP/ 03.06.09	2,23	2,30	2,2 %
GWM 15 OP/ 23.06.09	4,35	4,35	0,0 %
GWM 15 UP/ 23.06.09	11,2	10,0	8 %
GWM 15 UP/ 04.06.09	21,95	16,25	21 %

4.5.4 Vergleichbarkeit aktive und passive Probenahme

Die Analysenergebnisse zur Bestimmung der LCKW, Methan, Ethen und Wasserstoff der Grundwasserproben, die über aktive und passive Probenahme gewonnen wurden, stimmen im Idealfall im Rahmen der Streubreite der verwendeten Probenahmetechnik und des Analysenverfahrens überein.

In Voruntersuchungen wurden an ausgewählten Messstellen alle diskutierten und geeigneten Probenahmetechniken angewendet.

Tabelle 22: Probenahmetechniken an der Probe: GWM 35 UP, Fließgeschwindigkeit 70 m/Jahr

Probenahme	Methan [µg/L]	Ethen [µg/L]	VC [µg/L]	trans-1,2-Dichlor-ethen [µg/L]	cis-1,2-Dichlor-ethen [µg/L]	Trichlor-ethen [µg/L]
Aktive Probenahme: Pumpprobe	67 (3,3)	0,45 (0,03)	6,3 (0,12)	45 (2,4)	2050 (38)	1,9 (0,03)
Passive Probenahme: PDB, direkte Entnahme aus dem Beutel im Labor	64 (0,4)	0,33 (0,02)	19 (0,4)	45 (1)	1820 (18)	1,7 (0,02)

Angabe der Messwerte als Mittelwert aus n=3 (Standardabweichung)

Im Fall der Probe GWM 35 UP ist das Pegelrohr sehr gut vom Grundwasser durchströmt. Die Ergebnisse der passiven Probenahme im PDB (Tabelle 22) spiegeln sehr gut die Verhältnisse im Grundwasserleiter wieder.

Tabelle 23: Probenahmetechniken an der Probe VB 8, Fließgeschwindigkeit 10 m/Jahr

Probenahme	Methan [µg/L]	Ethen [µg/L]	VC [µg/L]	trans-1,2- Dichlor- ethen [µg/L]	cis-1,2- Dichlor- ethen [µg/L]	Trichlor- ethen [µg/L]
Aktive Probenahme: Pumpprobe	3390 (110)	2510 (80)	195 (4)	218 (18)	635 (66)	95 (2)
Passive Probenahme: PDB, direkte Entnahme aus dem Beutel im Labor	2210 (30)	2130 (20)	295 (4)	240 (42)	342 (13)	0,7 (0,1)
Passive Probenahme: PDB, nach Umfüllen in Fla- sche	2360 (70)	1950 (50)	276 (6)	255 (5)	250 (4)	0,67 (0,02)
„aktive“ Probenahme: Snap Sampler	2310 (40)	2220 (40)	289 (5)	220 (8)	198 (5)	0,66 (0,1)

Angabe der Messwerte als Mittelwert aus n=3 (Standardabweichung)

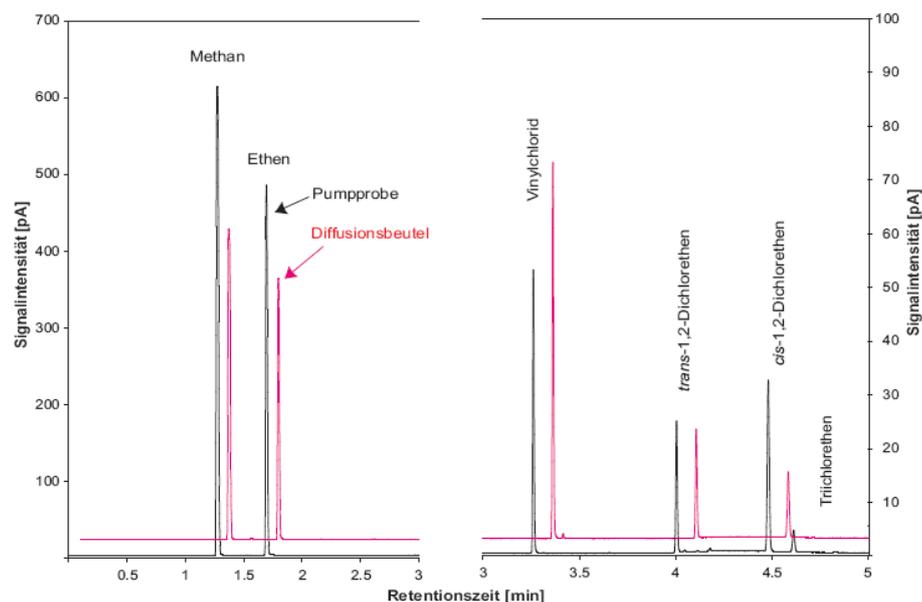


Abbildung 26: Chromatogramm Probe VB8 (GC-FID) bei Anwendung verschiedener Probenahmetechniken

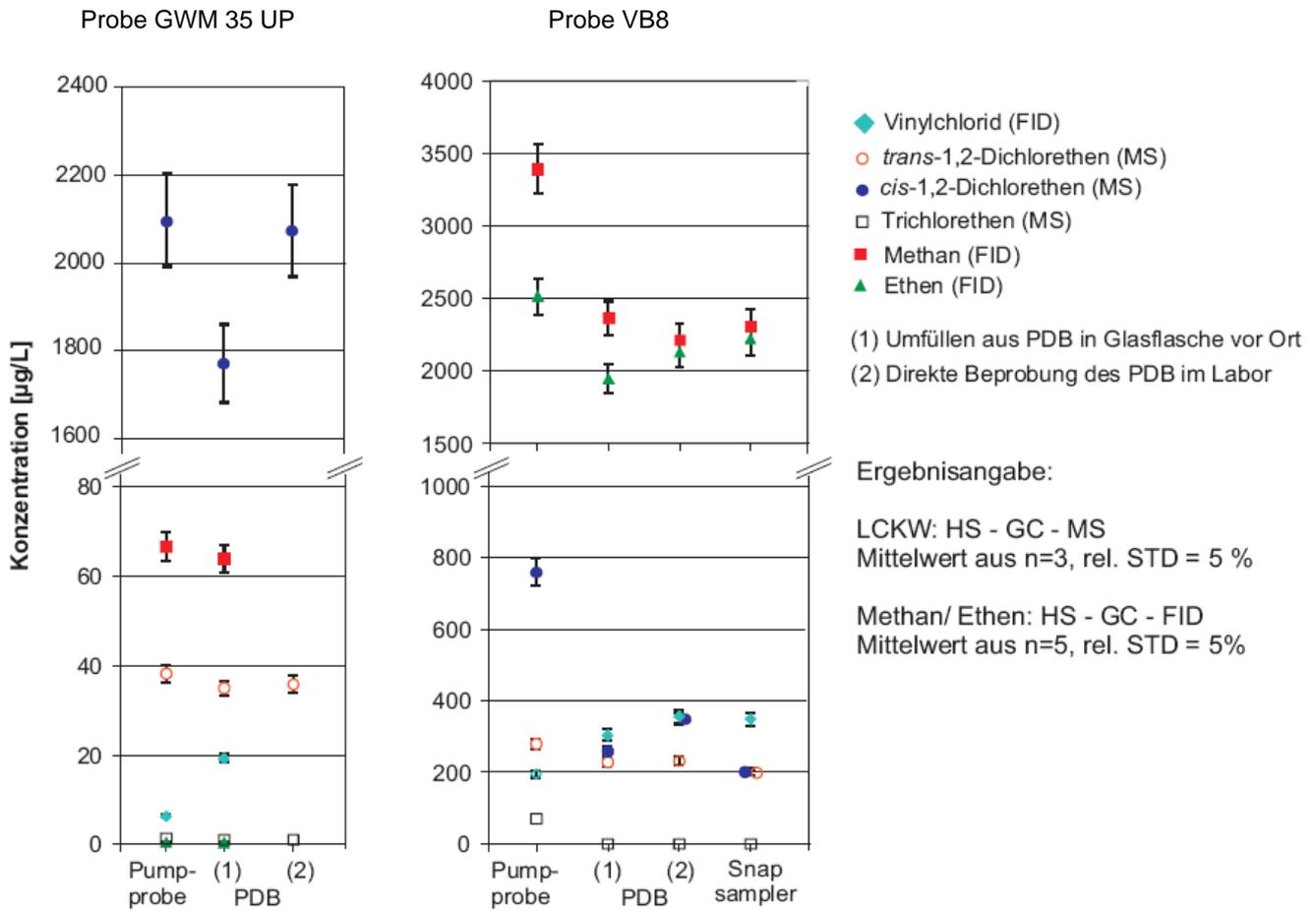


Abbildung 27: Voruntersuchung Probenahme an GWM 35 UP und VB 8

Wenn das Pegelrohr vor der aktiven Probenahme mit dem Snap Sampler nicht klar gepumpt wird, so sind die Ergebnisse der passiven Probenahme mit dem PDB vergleichbar mit den Ergebnissen der aktiven Probenahme mit dem Snap Sampler.

Der Unterschied der Analysenergebnisse aus der aktiven Probenahme (Pumpprobe) und der passiven Probenahme ist jedoch erheblich.

Das fast stehende Grundwasser durchströmt den Pegel VB 8 kaum. Bei der Pumpprobe wird das nach dem Klarpumpen des Pegelrohrs nachströmende Wasser des Grundwasserleiters beprobt. Die Ergebnisse spiegeln die Verhältnisse im Grundwasserleiter wieder (Tabelle 23, Abbildung 27). Bei der passiven Probenahme hingegen wird das im Pegelrohr stehende Grundwasser beprobt und analysiert. Im Pegelrohr hat sich im nahezu stehenden Wasser eine mikrobiologische Fauna ausgebildet, die aktiv zum Abbau der LCKW beiträgt. Entsprechend wird bei der passiven Probenahme hier nahezu kein Trichlorethen, dafür aber umso mehr cis-1,2-Dichlorethen als primäres Abbauprodukt gefunden.

Auch in den Beprobungen der Validierungsuntersuchungen (Kapitel 5) ist dieser Trend nachweisbar. Die Ergebnisse der LCKW-Analytik der Probe GWM 22 OP weisen eine deutliche Abnahme der LCKW im Pegelrohr der Messstelle auf. Die Fließgeschwindigkeit dieser Probe (25 m/Jahr) im Grundwasserleiter reicht nicht aus, um den Pegel ausreichend zu durchströmen. Bei den anderen untersuchten Grundwassermessstellen, die in Grundwasserleitern mit höherer Fließgeschwindigkeit (70 – 100 m/Jahr) eingebracht wurden, ist dieser Trend nicht mehr nachweisbar.

4.5.5 Referenzverfahren Methanbestimmung in der Gasphase und der Wasserprobe

Die parallele Bestimmung von Methan in der wässrigen Probe (Pumpprobe, *Kapitel 4.3.1*) und in der Gasphase der Gasmaus (*Kapitel 4.3.2*) an realen Proben der Validierungsbeobachtung führt zu folgenden Messdaten (*Tabelle 24*):

Tabelle 24: Methanbestimmung in der aktiven Probenahme

Probe	Gasmaus; DI-GC-PDD (3./4. Juni) [µg/L]	Gasmaus; DI-GC-PDD (23./24. Juni) [µg/L]	Pumpprobe; HS-GC-FID (3./4. Juni) [µg/L]	Pumpprobe; HS-GC-FID (23./24. Juni) [µg/L]
GWM 13 OP	0,75 ± 0,1	0,72 ± 0,2	< 5	< 5
Br 25	16,8 ± 2,5	14,4 ± 1,5	34,4 ± 8,6	30,0 ± 2
GWM 22 OP		3551 ± 24	8296 ± 313	7053 ± 390
GWM 15 OP	1,9 ± 0,1	1,7 ± 0,1	< 5	< 5
GWM 15 UP	24,9 ± 0,1	21,0 ± 1,9	44,8 ± 13,2	45,4 ± 10,5

Die Analysenergebnisse der verschiedenen Probenahmetechniken und der jeweils angewendeten Analyseverfahren unterscheiden sich sehr deutlich und mit einem Trend voneinander: Bei der Bestimmung von Methan aus der Gasmaus mit Direktinjektion – GC – PDD werden nur ca. 50 % des Methans im Vergleich zu den Analysen mit HS – GC – FID aus der Pumpprobe wiedergefunden. Die in *Kapitel 6.2* diskutierte Wiederfindung des Methans mit dem Verfahren der Probenahme mittels Gasmaus beträgt dort ca. 40 – 60 % nach Gleichgewichtseinstellung. Diese Wiederfindung bestätigt sich auch im Vergleich der Analysenergebnisse der Gasmaus mit der Pumpprobe. Die Wiederfindung von näherungsweise 50 % ist also auf die Gleichgewichtseinstellung des Methans in der wässrigen und der Gasphase zurückzuführen und nicht auf das analytische Messverfahren.

5 Validierung an Grundwassermessstellen

Probenahmekonzept

Zur Validierung wurden zwei Beobachtungsrunden an allen in *Tabelle 17* aufgeführten Grundwassermessstellen durchgeführt. Im zeitlichen Abstand von zwei Wochen wurden am 03./04. Juni und am 22./23. Juni 2009 die Probenahmen für die aktive Beobachtung (Pumpprobe und Probenahme mittels Gasmaus) durchgeführt. Jeweils 7 Tage vorher wurden die Diffusionssammler (PDB und PE-Spritzen) in die Messstelle eingebracht.

Die Probenahmeprotokolle sind in *Anlage 8* dokumentiert.

Organische Analytik der Wasserproben

Alle Wasserproben (PDB und Pumpprobe) wurden in vollem Umfang im Labor untersucht. Die Abfüllung der Proben erfolgte unmittelbar nach Probeneingang im Labor. Zum Untersuchungsumfang gehörte jeweils eine Dreifachbestimmung mit dem validierten Analyseverfahren (HS-GC-FID) zur Bestimmung von Methan, Ethen, VC und den LCKW. Referenzmessungen am HS-GC-PID für alle ungesättigten Verbindungen (Ethen, VC, cis- und trans-1,2-Dichlorethen und Tri- und Tetrachlorethen), am HS-GC-ECD für alle mehrfach chlorierten LCKW und HS-GC-MS für alle LCKW wurden ebenfalls jeweils als Dreifachbestimmung durchgeführt. Für die Tabelle, in der alle Analysenergebnisse zusammengefasst werden (*Tabelle 25*) wurde der Mittelwert über alle Einzeldaten zusammengefasst. Der angegebene Vertrauensbereich der Ergebnisse basiert auf dieser Datenbasis (*Anlage 9*).

Tabelle 25: Validierung: Organische Analytik

Probe	Probenahme	Gasmaus/ PE		Wasserprobe/ Chromatografie (MW FID, MS, PID, ECD)								
		H ₂	Methan	Methan	Ethen	VC	trans-1,2-Dichlorethe	cis-1,2-Dichlorethe	Trichlorethen	Tetrachloroethen		
		[nM]	[µg/L]	[µg/L]	[µg/L]	[µg/L]	[µg/L]	[µg/L]	[µg/L]	[µg/L]	[µg/L]	[µg/L]
GWM 13 OP 03.06.2009	Pumpprobe	58 ± 7	0,75 ± 0,1	< 5	0,37 ± 0,10	5,5 ± 0,5	47,3 ± 2,7	38 ± 1,3	4,6 ± 0,3	< 0,1		
	pass. PN	25 ± 1	0,22 ± 0,0	< 5	0,49 ± 0,09	5,8 ± 0,5	47,1 ± 1,6	32 ± 0,8	2,1 ± 0,4	< 0,1		
23.06.2009	Pumpprobe	107 ± 0,72	0,72 ± 0,2	< 5	0,30 ± 0,1	4,7 ± 0,2	43 ± 8,4	34 ± 3,2	3,2 ± 1,3	< 0,1		
	pass. PN	9,9 ± 1,3	0,04 ± 0,01	< 5	0,40 ± 0,04	5,0 ± 0,2	44 ± 3,1	30 ± 3,1	2,2 ± 0,0	< 0,1		
Br 25 03.06.2009	Pumpprobe	18 ± 3	16,8 ± 2,5	34,4 ± 8,6	< 0,1	2,93 ± 0,10	132 ± 12,5	1521 ± 66	2873 ± 89	40,1 ± 3,8		
	pass. PN	11 ± 1	1,41 ± 0,02	22,7 ± 7,3	< 0,1	1,75 ± 0,24	186 ± 9,1	1869 ± 64	6083 ± 343	29,5 ± 1,8		
22.06.2009	Pumpprobe	40 ± 9	14,4 ± 1,5	30,0 ± 2,0	< 0,1	2,74 ± 0,10	144 ± 10	1825 ± 200	3532 ± 292	40,4 ± 4,5		
	pass. PN	3,9 ± 0,7	1,49 ± 0,24	23,7 ± 0,5	< 0,1	1,89 ± 0,21	213 ± 5	2482 ± 126	5685 ± 214	25,7 ± 1,6		
GWM 22 OP 03.06.2009	Pumpprobe	4,2 ± 0,5		8296 ± 313	11,2 ± 1,5	62,4 ± 3,10	1023 ± 25	2136 ± 97	1908 ± 108	< 0,1		
	pass. PN	2,3 ± 0,2	136 ± 7,5	2811 ± 56	11,5 ± 0,5	41,1 ± 1,23	277 ± 30	1067 ± 50	14 ± 2	< 0,1		
22.06.2009	Pumpprobe	93 ± 9	3551 ± 24	7053 ± 390	9,2 ± 2,1	63 ± 1,2	968 ± 45	1936 ± 96	1710 ± 113	< 0,1		
	pass. PN	2,4 ± 0,1	156 ± 1,8	2377 ± 16	10,4 ± 1,7	35 ± 0,2	266 ± 27	927 ± 48	25 ± 1	< 0,1		
GWM 15 OP 04.06.2009	Pumpprobe	17 ± 0,2	1,9 ± 0,1	< 5	0,33 ± 0,06	6,48 ± 0,40	4,7 ± 0,4	221 ± 12	112 ± 4	< 0,1		
	pass. PN	5,0 ± 0,1	0,3 ± 0,0	< 5	0,29 ± 0,05	7,13 ± 0,29	17,9 ± 3,3	396 ± 5,7	513 ± 7,1	< 0,1		
23.06.2009	Pumpprobe	35 ± 4	1,7 ± 0,1	< 5	0,32 ± 0,04	6,18 ± 0,8	5,2 ± 0,3	229 ± 12	99 ± 5	< 0,1		
	pass. PN	4,4 ± 0,1	0,20 ± 0,02	< 5	0,21 ± 0,02	5,29 ± 0,1	7,1 ± 0,6	250 ± 17	128 ± 13	< 0,1		
GWM 15 UP 04.06.2009	Pumpprobe	34 ± 5,2	24,9 ± 0,1	44,8 ± 13,2	< 0,1 (0,05)	2,19 ± 0,1	18,2 ± 1,2	822 ± 72	388 ± 16,5	< 0,1		
	pass. PN	19 ± 5,0	3,8 ± 0,7	34,1 ± 2,2	< 0,1 (0,06)	2,68 ± 0,2	19,3 ± 2,3	965 ± 68	503 ± 35	< 0,1		
23.06.2009	Pumpprobe	51 ± 6,5	21,0 ± 1,9	45,4 ± 10,5	< 0,1 (0,06)	2,35 ± 0,2	17,5 ± 2,2	924 ± 48	340 ± 19	< 0,1		
	pass. PN	11 ± 3	2,2 ± 1,4	36,5 ± 2,7	< 0,1 (0,03)	2,58 ± 0,1	14,4 ± 1,1	947 ± 51	394 ± 8	< 0,1		

Anorganische Analytik der Wasserproben

Für die Bestimmung der anorganischen Analyten wurden die Proben an die Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR), Hannover, L3.7/B2.3 Hydrogeochemie. Die anorganische Analytik wurde dort durchgeführt.

Tabelle 26: Validierung: physikalische Parameter und Summenparameter

Probe	pH	EC [μ S/cm]	TIC [mg/l]	NPOC [mg/l]	TN _b [mg/l]
GWM 13 OP					
3.6.2009	6,9	1290	99,6	1,8	0,3
23.6.2009	6,9	1430	100	1,7	0,4
Br 25					
3.6.2009	6,9	1340	79,7	2,1	1,1
22.6.2009	6,8	1290	79,5	2,1	0,9
GWM 22 OP					
3.6.2009	7,0	923	78,5	1,9	0,3
22.6.2009	6,9	915	78,1	1,9	0,3
GWM 15 OP					
4.6.2009	6,9	1470	100	1,8	0,4
23.6.2009	6,8	1460	101	1,9	0,2
GWM 15 UP					
4.6.2009	7,0	1350	86,5	2,4	1,1
23.6.2009	6,8	1360	85,6	2,3	1,2

EC: Elektrische Leitfähigkeit, TIC: Summe anorganischer Kohlenstoff, NPOC
Summe Stickstoff, Phosphor und organischer Kohlenstoff, TN Gesamtstickstoff

Tabelle 27: Validierung: Anionen

Probe	Br [mg/l]	F [mg/l]	PO ₄ [mg/l]	SO ₄ [mg/l]	HCO ₃ [mg/l]	Cl [mg/l]
GWM 13 OP						
3.6.2009	0,12	0,09	0,22	365	426	70,5
23.6.2009	0,12	0,10	0,24	361	432	70,8
Br 25						
3.6.2009	0,13	0,10	0,27	336	336	93,3
22.6.2009	0,12	0,10	0,27	330	341	92,7
GWM 22 OP						
3.6.2009	0,06	0,19	0,26	205	334	49,7
22.6.2009	0,06	0,19	0,26	204	338	49,1
GWM 15 OP						
4.6.2009	0,13	0,02	0,28	409	415	102
23.6.2009	0,14	0,13	0,31	400	422	102
GWM 15 UP						
4.6.2009	0,13	0,14	0,42	304	359	102
23.6.2009	0,13	0,15	0,45	304	363	102

Die Proben für die Bestimmung der Kationen wurden aus der vor Ort mit einem Spritzenfilter gefilterten und mit Salpetersäure angesäuerten Wasserprobe analysiert.

Tabelle 28: Validierung: Kationen

Probe	K [mg/l]	Na [mg/l]	Mg [mg/l]	Ca [mg/l]	Fe(II) [mg/l]	Mn [mg/l]
GWM 13 OP						
3.6.2009	2,6	53,0	26,5	233	7,07	0,368
23.6.2009	2,7	52,2	26,6	234	6,99	0,359
Br 25						
3.6.2009	5,2	43,9	20,9	223	4,61	0,418
22.6.2009	5,7	43,2	20,6	227	3,93	0,368
GWM 22 OP						
3.6.2009	1,4	33,5	14,4	168	5,65	0,296
22.6.2009	1,5	34,1	14,1	164	5,54	0,281
GWM 15 OP						
4.6.2009	5,5	52,3	28,1	256	7,57	0,397
23.6.2009	5,6	52,7	28,1	262	7,55	0,382
GWM 15 UP						
4.6.2009	3,4	54,3	20,2	212	5,53	0,437
23.6.2009	3,4	56,3	20,0	210	5,35	0,409

Für die ebenfalls untersuchten Schwermetalle traten keine positiven Befunde auf.

Analytik der Gasproben auf Wasserstoff und Methan

Die Gasproben aus der Diffusionsprobe (PE-Spritze) für die passive Probenahme und der Gasmaus für die aktive Probenahme wurden noch am Tag der Probenahme am GC-PDD analysiert. Dabei wurden erst die PE-Spritzen analysiert, danach die Proben aus der Gasmaus. Es wurden jeweils Doppelbestimmungen durchgeführt: Je Probe stehen aus 2 separaten Gasproben jeweils 2 Messwerte zur Verfügung. Diese 4 Einzelwerte wurden gemittelt und gehen mit dem entsprechenden Vertrauensbereich in die Mittelwertbildung ein. Kontrollproben mit Referenzgas am Anfang und am Ende jeder Messreihe sichern die Qualität und die Gültigkeit der Kalibration am Messtag. Eine arbeitstägliche Kalibration über das Gesamtverfahren wurde aus organisatorischen nicht am Tag der Messung der Proben durchgeführt.

Tabelle 29: Validierung: Wasserstoff und Methan

Probe	Passive Probenahme (Spritzen)		Aktive Probenahme (Gasmaus)	
	Wasserstoff [nM]	Methan [µg/L]	Wasserstoff [nM]	Methan [µg/L]
GWM 13 OP				
3.6.2009	25,1 ± 0,9	0,22 ± 0,0	57,8 ± 6,9	0,75 ± 0,1
23.6.2009	9,9 ± 1,3	0,04 ± 0,01	107 ± 0,72	0,72 ± 0,2
Br 25				
3.6.2009	11,2 ± 0,9	1,41 ± 1,5	17,5 ± 2,4	16,8 ± 2,5
22.6.2009	3,9 ± 0,7	1,49 ± 0,02	40 ± 9	14,4 ± 1,5
GWM 22 OP				
3.6.2009	2,3 ± 0,2	136 ± 7,5	4,2 ± 0,5	
22.6.2009	2,4 ± 0,1	156 ± 1,8	93 ± 9	3551 ± 24
GWM 15 OP				
4.6.2009	5,0 ± 0,1	0,3 ± 0,0	17,3 ± 0,2	1,9 ± 0,1
23.6.2009	4,4 ± 0,1	0,2 ± 0,02	35 ± 4	1,7 ± 0,1
GWM 15 UP				
4.6.2009	19 ± 5	3,8 ± 0,7	34 ± 5,2	24,9 ± 0,1
23.6.2009	11 ± 3	2,2 ± 1,4	51 ± 6,5	21,0 ± 1,9

6 Zusammenfassung der Ergebnisse und Empfehlungen für die Praxis

Aktive Probenahme: Pumpprobe und Gasmaus (Anlage 4)

Die Wiederholbarkeit der Pumpprobe wurde über die Ergebnisse der Analytik der physikalischen und der anorganischen Parameter bestimmt. Die relative Vergleichsstandardabweichung der Probenahme bei der Pumpprobe und der zugehörigen Analytik an verschiedenen Messtagen betrug 7%.

Die analoge ermittelte relative Standardabweichung für die Probenahme mit der Gasmaus liegt ebenfalls unter 10%. Die Anreicherung von Wasserstoff in der Gasmaus führte zu einer relativen Vergleichsstandardabweichung von 10%, wobei bei höheren Konzentrationen Abweichungen bis zu 30% beobachtet wurden.

Um Abweichungen bei der Probenahme erkennen zu können, sollten in jedem Fall zwei Gasbeprobungsrohre parallel geschaltet sein. Die Streuung von Ergebnissen zweier parallel geschalteter Gasmäusen innerhalb einer Pumpbeprobung betrug im Mittel 4% (Methan, 0,3 – 14%) bis 6% (Wasserstoff 0,1 – 16%).

Der aktiven Probenahme zur Bestimmung von Methan, Ethen, VC und den LCKW aus Grundwasser sollte der Vorrang vor der passiven Probenahme gegeben werden.

Passive Probenahme: Diffusionssammler PDB und Kunststoffspritzen (Anlage 5)

Die passive Probenahme kann nur verwendet werden, wenn das Pegelrohr vom Grundwasser ausreichend durchströmt ist. Bei Fließgeschwindigkeiten unter 25 m/Jahr ist der Austausch des im Pegelrohr stehenden Wassers mit dem Grundwasserleiter nicht mehr ausreichend gegeben. Die Analysenergebnisse der passiven Probenahme spiegeln nicht mehr die Verhältnisse im Grundwasser wieder.

Beide Diffusionssammler, der PDB für die Bestimmung von Methan, Ethen und LCKW und die Kunststoffspritzen zur Anreicherung von Wasserstoff aus dem Grundwasser können in einem gemeinsamen Arbeitsgang in die Messstelle eingebracht werden.

Zur Bestimmung von Wasserstoff im Grundwasser muss streng darauf geachtet werden, dass in der Messstelle keine Gerätschaft (Spritzen, Halterungen, Verbinder, Stahlseele im Seil usw.) aus Eisen während des Diffusionszeitraums eingebracht wird.

Die Untersuchung von Wasserstoff in PE-Spritzen als Diffusionssammler führte zu einer relativen Standardabweichung von 4,3% (1-12%). Aus der Probenahme an verschiedenen Tagen resultiert eine relative Vergleichsstandardabweichung für die Anreicherung und Analytik von Wasserstoff in verschiedenen Konzentrationen von 3 bis 70%. Bei Konzentrationen < 10 nM gelösten Wasserstoffs war die relative Vergleichsstandardabweichung allerdings < 10%.

Die Bestimmung von im Grundwasser gelöstem Wasserstoff ist also nur ein Verfahren, das eine näherungsweise Quantifizierung zulässt. Bei der Ergebnisangabe muss dem Rechnung getragen werden, eine Genauigkeitsangabe von mehr als zwei signifikanten Stellen ist nicht sinnvoll. Die Angabe einer Standardabweichung für das Analysenergebnis und die daraus resultierende Angabe des Vertrauensbereichs des Ergebnisses muss die Daten beider parallel geschalteter Gasbeprobungsrohre einschließen. In jedem Fall ist eine Mehrfachbestimmung aus mehreren PE-Spritzen erforderlich.

Methan in Grundwasser kann bei der passiven Probenahme nur aus dem PDB bestimmt werden. Die Anreicherung in Kunststoffspritzen reicht nicht zur Quantifizierung aus. Trotz guter Reproduzierbarkeit lag die Wiederfindung verglichen mit der Konzentration im PDB bei 5 – 10%.

Analytik von Methan, Ethen und VC aus wässrigen Proben (Anlage 2)

Der Transport der Proben ins Labor muss in Kühltaschen erfolgen. Die Wasserproben (Pumpprobe, PDB) müssen innerhalb von 24 h analysiert werden.

Die Analytik von Methan, Ethen und VC über HS-GC-FID kann nicht gekoppelt werden mit der LCKW-Analytik. Sie ist aber analog zur LCKW-Analytik gut automatisierbar.

Die geforderten Empfindlichkeiten des Verfahrens von 0,1 – 0,5 µg/L für die Bestimmung von Methan, Ethen und VC können für Ethen und VC erreicht werden. Die erreichte Bestimmungsgrenze für die Quantifizierung Methan ist 5 µg/L. Die relative Wiederholstandardabweichung einer Messung liegt bei 5%.

Andere geeignete Analysenverfahren der Dampfphaseanalytik (HS-GC-PID oder -MS) führen zu vergleichbaren Analysenergebnissen für Ethen und VC. Für die Bestimmung von Methan in Grundwasserproben stand kein Alternativverfahren zur Verfügung.

Analytik von Wasserstoff in Gasproben (Anlage 3)

Die Gasproben (Gasmaus, Diffusionsspritzen) müssen noch am Tag der Probenahme analysiert werden. Aus organisatorischen Gründen bietet es sich daher an, die Probenahme für diese Proben bereits am Mittag oder frühen Nach-

mittag zu beenden, um der Messung am Nachmittag und Abend Zeit zu geben. Die Proben am nächsten Arbeitstag zu vermessen, führt bereits zu signifikanten Minderbefunden von 20%.

Die Quantifizierung von Wasserstoff und Methan aus den Gasproben ist nicht automatisierbar. Die Direktinjektion in den GC erfolgt manuell. Trotzdem ist die laborinterne Reproduzierbarkeit des Analysenverfahrens besser als 10%.

Die Umrechnung des in der Gasphase bestimmten Wasserstoffgehalts auf die Gleichgewichtskonzentration des im Grundwasser gelösten Wasserstoffs erfolgt über das Henry'sche Gesetz. Dabei entsprechen 1 ppmV Wasserstoff in der Gasphase 0,78 nM Wasserstoff in der wässrigen Phase.

Die Bestimmungsgrenze von 3 nM im Wasser gelösten Wasserstoff erfüllt nicht die Anforderungen des Auftraggebers. Die geforderte Bestimmungsgrenze entspricht erst der mit diesem Verfahren erreichten Nachweisgrenze von 1 nM. Bei manueller Integration des Wasserstoffpeaks im Chromatogramm des PDD kann die Peakfläche auch im Bereich bis 0,5 nM noch ausgewertet werden. Die Quantifizierung unterliegt dann aber deutlichen Schwankungen, die Wiederholbarkeit bei Mehrfachmessungen steigt auf 20%.

Analytik von Methan in Gasproben

Methan kann nach diesem Verfahren ebenfalls aus der Gasphase bestimmt werden, das Verfahren ist aber nicht validiert worden. Es ist nur die Probenahme in der Gasphase zur Bestimmung von Methan im Grundwasser geeignet. Die Bestimmungsgrenze liegt nach entsprechender Umrechnung der Gehalte in der Gasphase auf die Gleichgewichtskonzentration im Wasser (1 ppmV in der Gasphase entspricht 0,024 µg/L in der Wasserprobe) bei < 0,1 µg/L Methan in der wässrigen Phase. Die vom Auftraggeber geforderte Bestimmungsgrenze ist somit erreicht. Die Wiederholbarkeit der Messungen liegt bei 5%.

Die Wiederfindung der Anreicherung von Methan in der Gasblase der Gasphase wurde in Laborexperimenten ermittelt und liegt bei 60%.

Wird diese Wiederfindungsrate berücksichtigt, so führen die Untersuchungen mit dem Verfahren der aktiven Probenahme in der Gasphase und Direktinjektion des Gases in den GC-PDD zu Ergebnissen, die mit den HS-GC-FID – Analysen der Wasserprobe aus der Pumpprobenahme vergleichbar sind.

Literaturverzeichnis

- [1] Alter, M.D. and Steiolf, M., 2005. Optimized method for dissolved hydrogen sampling in groundwater. *Journal of Contaminant Hydrology*, 78: 71 – 86.
- [2] Alter, M.D., 2006. Die Wasserstoffkonzentration als Parameter zur Identifizierung des natürlichen Abbaus von leichtflüchtigen Chlorkohlenwasserstoffen (LCKW) im Grundwasser. Dissertation TU-Berlin. 185 pp.
- [3] AMT, 2008: <http://www.amt-gmbh.com/deutsch/index.html> (25.9.2008)
- [4] Arthur, C. L., K. Pratt, et al. (1992). "Environmental-Analysis of Organic-Compounds in Water Using Solid-Phase Micro Extraction." *Hrc-Journal of High Resolution Chromatography* 15(11): 741-744.
- [5] Aulenta, F., A. Bianchi, et al. (2005). "Assessment of natural or enhanced in situ bioremediation at a chlorinated solvent-contaminated aquifer in Italy: a microcosm study." *Environment International* 31(2): 185-190.
- [6] Aulenta, F., M. Majone, et al. (2002). "Complete dechlorination of tetrachloroethene to ethene in presence of methanogenesis and acetogenesis by an anaerobic sediment microcosm." *Biodegradation* 13(6): 411-424.
- [7] Bjerg, P.L. et al., 1997. Effects of Sampling Well Construction on H₂ Measurements Made for Characterization of Redox Conditions in a Contaminated Aquifer. *Environmental Science and Technology*, 31: 3029 - 3031.
- [8] Bouwer et al, Bioremediation of organic contaminants in the surface, *Environm, Microbiol.* 1992, 287-318
- [9] Brdicka, R., Grundlagen der physikalischen Chemie, (1977), VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften
- [10] Broholm, K., L. Ludvigsen, et al. (2005). "Aerobic biodegradation of vinyl chloride and cis-1,2-dichloroethylene in aquifer sediments." *Chemosphere* 60(11): 1555-1564.
- [11] Browne, B.A., 2004. Pumping-Induced Ebullition: A Unified and Simplified Method for Measuring Multiple Dissolved Gases. *Environmental Science and Technology*, 38: 5729 - 5736.
- [12] Campbell, T. J. and D. R. Burris (1996). "Analysis of chlorinated ethene reduction products in vapor/water phase systems by dual-column, single-detector gas chromatography." *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 63(2): 119-126.
- [13] Chapelle, F.H., Haack, S.K., Adriaens, P., Henry, M.A. and Bradley, P.M., 1996. Comparison of E(h) and H-2 measurements for delineating redox processes in a contaminated aquifer. *Environmental Science & Technology*, 30(12): 3565-3569.

- [14] Chapelle, F.H., Vroblesky, D.A., Woodward, J.C. and Lovley, D.R., 1997. Practical Considerations for Measuring Hydrogen Concentrations in Groundwater. *Environmental Science and Technology*, 31: 2873 - 2877.
- [15] Church, P.E., Vroblesky, D.A., Lyford, F.P. and Willey, R.E., 2002. Guidance on the Use of Passive-Vapor-Diffusion Samplers to Detect Volatile Organic Compounds in Ground-Water-Discharge Areas, and Example Applications in New England. 90.
- [16] Dean, J. A. (1992). "Lange's Handbook of Chemistry." Mc.Graw-Hill, Inc.
- [17] Driscoll, C. (1976). "Ein neuer Photoionisationsdetektor für die Gas-Chromatographie." *Chromatographia* Retrieved 11, 9.
- [18] Erzmann, M. W. and H. J. Popel (1991). "Biodegradation of Tetrachloromethane under Anaerobic Conditions." *Acta Hydrochimica Et Hydrobiologica* 19(2): 249-255.
- [19] Fatta, D., C. Michael, et al. (2007). "Pesticides, volatile and semivolatile organic compounds in the inland surface waters of Cyprus." *Desalination* 215(1-3): 223-236.
- [20] Forsyth, D. S. (2004). "Pulsed discharge detector: theory and applications." *Journal of Chromatography A* 1050(1): 63-68.
- [21] Gao, J. W., R. S. Skeen, et al. (1997). "Effects of several electron donors on tetrachloroethylene dechlorination in anaerobic soil microcosms." *Water Research* 31(10): 2479-2486.
- [22] Hachultra, 2008. http://www.hachultra.com/index.php/hachultra/hach_ultra_brands/orbisphere (25.9.2008)
- [23] Heimann, A. C., A. K. Friis, et al. (2005). "Effects of sulfate on anaerobic chloroethene degradation by an enriched culture under transient and steady-state hydrogen supply." *Water Research* 39(15): 3579-3586.
- [24] Heimann, A. C., D. J. Batstone, et al. (2006). "Methanosarcina spp. drive vinyl chloride dechlorination via inter-species hydrogen transfer." *Applied and Environmental Microbiology* 72(4): 2942-2949.
- [25] Heimann, A., Marczynek, S., Kloos, K. and Peiffer, S., 2003. Optimization of the Sampling Technique for the Determination of Dissolved Hydrogen in Groundwater. *Acta hydrochimica hydrobiologica*, 31: 491 - 500.
- [26] Henderson, J. K., D. L. Freedman, et al. (2008). "Anaerobic biodegradation of ethylene dibromide and 1,2-dichloroethane in the presence of fuel hydrocarbons." *Environmental Science & Technology* 42: 864-870.
- [27] Hunkeler, D. and R. Aravena (2000). "Determination of compound-specific carbon isotope ratios of chlorinated methanes, ethanes, and ethenes in aqueous samples." *Environmental Science & Technology* 34(13): 2839-2844.
- [28] Hunkeler, D., R. Aravena, et al. (1999). "Monitoring microbial dechlorination of tetrachloroethene (PCE) in groundwater using compound-specific stable carbon isotope ratios: Microcosm and field studies." *Environmental Science & Technology* 33(16): 2733-2738.
- [29] Hunkeler, D., R. Aravena, et al. (2005). "Assessment of degradation pathways in an aquifer with mixed chlorinated hydrocarbon contamination using stable isotope analysis." *Environmental Science & Technology* 39(16): 5975-5981.
- [30] IRTC - Technical and Regulatory Guidance for Using Polyethylene Diffusion Bag Samplers to Monitor Volatile Organic Compounds in Groundwater, Interstate Technology & Regulatory Council (ITRC), 2004, www.itrcweb.org/Documents/DSP-3.pdf, (15.10.2009)
- [31] Kassenga, G. R., J. H. Pardue, et al. (2003). "Treatment of chlorinated volatile organic compounds in upflow wetland mesocosms." *Ecological Engineering* 19(5): 305-323.
- [32] Kirtland, B. C., C. M. Aelion, et al. (2003). "Isotopic and geochemical assessment of in situ biodegradation of chlorinated hydrocarbons." *Environmental Science & Technology* 37(18): 4205-4212.
- [33] Klitz, P., 2003. Entwicklung einer Analysenmethode zur Bestimmung von Wasserstoff in wässrigen Proben. 163.
- [34] Kuster, W. C., F. J. M. Harren, et al. (2005). "Inter-comparison of laser photoacoustic spectroscopy and gas chromatography techniques for measurements of ethene in the atmosphere." *Environmental Science & Technology* 39(12): 4581-4585.
- [35] Löffler, F. and Sanford, R.A., 2005. Analysis of trace hydrogen metabolism. *Physiological Ecology*, 397: 223 - 237.
- [36] Lovley, D.R. and Goodwin, S., 1988. Hydrogen concentrations as an indicator of the predominant terminal electron-accepting reactions in aquatic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52: 2993 - 3003.

- [37] Lovley, D.R., Chapelle, F.H. and Woodward, J.C., 1994. Use of Dissolved H₂ Concentrations To Determine Distribution of Microbially Catalyzed Redox Reactions in Anoxic Groundwater. *Environmental Science and Technology*, 28: 1205 - 1210.
- [38] Lu, X.-X., Tao, S., Bosma, T. and Gerritse, J., 2001. Characteristic hydrogen concentrations for various redox processes in batch study. *Journal of Environmental Science and Health, A*, 36: 1725 - 1734.
- [39] McInnes, D.M. and Kampbell, D., 2000. The bubble Stripping Method for Determining Dissolved Hydrogen (H₂) in Well Water. *Field Analytical Chemistry and Technology*, 4: 283 - 296.
- [40] McLeish, K., M. C. Ryan, et al. (2007). Integrated Sampling and Analytical Approach for Common Groundwater Dissolved Gases. 41: 8388-8393.
- [41] Nijenhuis, I., M. Nikolausz, et al. (2007). "Assessment of the natural attenuation of chlorinated ethenes in an anaerobic contaminated aquifer in the Bitterfeld/Wolfen area using stable isotope techniques, microcosm studies and molecular biomarkers." *Chemosphere* 67(2): 300-311.
- [42] Ooki, A. and Yokouchi, Y., 2008. Development of a Silicone Membrane Tube Equilibrator for Measuring Partial Pressures of Volatile Organic Compounds in Natural Water. *Environmental Science and Technology*, 42(15): 5706-5711.
- [43] Parsons Engineering Science, Inc. (Parsons). (1999). Final Technical Report for the Evaluation of Groundwater Diffusion Samplers. December.
- [44] Parsons, (2005), Results report for the Demonstration of Non-Purge Groundwater Sampling Devices at Former McClellan Air Force Base, California, im Auftrag der U.S.Army Corp of Engineers, Air Force center for Environmental Excellence and Air Force Real Property Agency, Vertrag F44650-9900005 http://nopurgesampling.com/hydrasleeve/resources/mcclellan_report2.html
- [45] Parsons. (2003a). Final Work Plan for the Air Force Real Property Agency Passive Diffusion Sampler Demonstration. April.
- [46] Parsons. (2003b). Final Comprehensive Results Report for the Passive Diffusion Bag Sampler Demonstration. July.
- [47] Parsons. (2004a). Final Work Plan for the Demonstration of Passive Groundwater Sampling Devices at Former McClellan AFB, California. May.
- [48] Parsons. (2004b). Final Comprehensive Results Report for the Passive Diffusion Bag Sampler Demonstration. October.
- [49] Plass, C., R. Koppmann, et al. (1991). "Measurements of Dissolved Nonmethane Hydrocarbons in Sea-Water." *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 339(10): 746-749.
- [50] Pon, G., M. R. Hyman, et al. (2003). "Acetylene inhibition of trichloroethene and vinyl chloride reductive dechlorination." *Environmental Science & Technology* 37(14): 3181-3188.
- [51] Sander, R. (1999). "Modelling Atmospheric Chemistry: Interactions between Gas-Phase Species and Liquid Cloud/ Aerosol Particles." *Survey Geophysics* 20: 1-31.
- [52] Sander, R., (1999) Compilation of Henry's law constants for inorganic and organic species of potential importance in environmental chemistry, Version 3, <http://www.mpch-mainz.mpg.de/~sander/res/henry.html>
- [53] Schmitt, G., Herbold, M., (2003) Statist Version 2.0, Programme zur Methodvalidierung im analytischen Labor, Institut für Rechtsmedizin und Verkehrsmedizin der Universität Heidelberg
- [54] Schollhorn, A., C. Savary, et al. (1997). "Comparison of different substrates for the fast reductive dechlorination of trichloroethene under groundwater conditions." *Water Research* 31(6): 1275-1282.
- [55] Schwarzenbach, R.P., (1993), Gschwend, P.M. und Imboden, D.M., *Environmental Organic Chemistry*, Wiley & Sons
- [56] Singh, H., F. E. Löffler, et al. (2004). "Aerobic biodegradation of vinyl chloride by a highly enriched mixed culture." *Biodegradation* 15(3): 197-204.
- [57] Spalding, B.P. and Watson, D.B., 2006. Measurement of Dissolved H₂, O₂, and CO₂ in Groundwater Using Passive Samplers for Gas Chromatographic Analyses. *Environmental Science and Technology*, 40: 7861 - 7867.
- [58] Spalding, B.P. and Watson, D.B., 2008. Passive sampling and analyses of common dissolved fixed gases in groundwater. *Environmental Science & Technology*, 42(10): 3766-3772.
- [59] Standard Operating Procedure for the Snap Sampler® Passive Groundwater Sampling Method (March 2009); http://www.snapsampler.com/images/SnapSOP_03-09.pdf (04.11.2009)

- [60] Staudinger, J. und Roberts, P.V., A critical review of Henry's Law constants for environmental applications, (1996), *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 26, 205 – 297
- [61] Thony, A. and M. W. Sigrist (1995). "New Developments in Co₂-Laser Photoacoustic Monitoring of Trace Gases." *Infrared Physics & Technology* 36(2): 585-615.
- [62] Vroblesky, D.A., 2001. User's Guide for Polyethylene-Based Passive Diffusion Bag Samplers to Obtain Volatile Organic Compound Concentrations in Wells. US Geological Survey Water-Resources Investigations Report 01-4060. Columbia, South Carolina
- [63] Vroblesky, D.A. and Campbell, T.R., 2001. Equilibration times, compound selectivity, and stability of diffusion samplers for collection of ground-water VOC concentrations. *Advances in Environmental Research*, 5(1): 1-12.
- [64] Vroblesky, D.A., and Pravecek, Tasha. (2002) Evaluation of passive diffusion bag and dialysis samplers in selected wells at Hickam Air Force Base, Hawaii, July 2001. U.S. Geological Survey Water Resources Investigations Report 02-4159, 38 p.
- [65] Vroblesky, D.A., Chapelle, F.H. and Bradley, P.M., 2007. A Simple Pore Water Hydrogen Diffusion Syringe Sampler. *Ground Water*, 45: 798 - 802.
- [66] Vroblesky, D.A., Petkewich, M.D., and Campbell, T.R. (2002). Field tests of diffusion samplers for inorganic constituents in wells and at a ground-water-discharge zone. U.S. Geological Survey Water Resources Investigation Report 02-4031, 24 p.
- [67] Wiedemeier, T. et al., 1998. Technical protocol for evaluating natural attenuation of chlorinated solvents in ground water.
- [68] Yaws, C. L., Yang, H.-C. (1992). "Henry's law constant for compound in water." *Thermodynamic and Physical Property Data*: 181-206.

Normative Verweise

- DIN 32645; Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze, Mai 1994
- DIN 38402-13; Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Allgemeine Angaben Gruppe A – Probenahme aus Grundwasserleitern (A13), 12/1985
- DIN 38413-2; Bestimmung von Vinylchlorid mittels gaschromatographischer Dampfraumanalyse (P2), 1988
- DIN ISO 10301; Bestimmung leichtflüchtiger halogenierter Kohlenwasserstoffe (LHKW), 1997
- ISO 5725: Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen, Teile 1 (1998), 2 (2002) und 4 (2003)
- DIN EN 5667-2; Water quality -- Sampling -- Part 2: Guidance on sampling techniques, 01/2006
- DVGW Merkblatt 112; Entnahme von Wasserproben bei der Erschließung, Gewinnung und Überwachung von Grundwasser, 07/2001

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Abbauschem der schrittweisen Dechlorierung für Trichlorethen.....	8
Abbildung 2: Anaerober Abbau nach Bouwer, 1992	8
Abbildung 3: HS-GC-FID Chromatogramm: Methan, Ethen, VC	14
Abbildung 4: Wasserstoffpeak im oberen Kalibrierbereich.....	17
Abbildung 5: Wasserstoffpeaks im Bereich von Nachweis- und Bestimmungsgrenze	18
Abbildung 6: Chromatogramm PDD	19
Abbildung 7: Dosierung zur Verdünnung in der Gasmaus	19
Abbildung 8: Diffusionsgeschwindigkeit in der Gasmaus (Ethen)	21
Abbildung 9: Stabilität der Gasgemische in der Gasmaus	21
Abbildung 10: Vergleich der Kalibriergeraden für Vinylchlorid aus Gasverdünnung und Standardlösung.....	22
Abbildung 11: Wiederfindungsrate Gasverdünnung in Bezug zu Referenzmaterial	23
Abbildung 12: Stabilität von Ethen bei 4°C in den Vials	23
Abbildung 13: Stabilität Grundwasserprobe GWM 35 OP (Pumpprobenahme, HS-GC-MS)	27
Abbildung 14: Durchflussmesszelle, IMAGO GbR	37
Abbildung 15: Probenahme mittels Gasmaus, schematische Darstellung.....	32
Abbildung 16: Gasmaus bei der Probenahme	32
Abbildung 17: PDB mit Glaskugeln als Senkgewicht	33
Abbildung 18: Kunststoffspritze zur passiven Probenahme	34
Abbildung 19: Für die passive Probenahme präparierte Spritze.....	34
Abbildung 20: Laborversuch Probenahme in der Gasmaus.....	36
Abbildung 21: Gleichgewichtseinstellung, zeitlicher Verlauf	37
Abbildung 22: gasdichte Spritze mit PE-Schlauch	38
Abbildung 23: Versuchsanordnung passive Probenahme zur Bestimmung von Methan und H ₂	45
Abbildung 24: Diffusion Wasserstoff in Diffusionssammler	39
Abbildung 25: Stabilität Wasserstoff in PE-Spritze und Hamiltonspritze	40
Abbildung 26: Chromatogramm Probe VB8 (GC-FID) bei Anwendung verschiedener Probenahmetechniken..	41
Abbildung 27: Voruntersuchung Probenahme an GWM 35 UP und VB 8	42

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Nachweisbarkeit der Analyte mit verschiedenen Detektoren	11
Tabelle 2: allgemeine Empfindlichkeit der Detektoren	11
Tabelle 3: Stoffdaten ausgewählter Verbindungen	12
Tabelle 4: Massenzahlen	16
Tabelle 5: Präzision der Gasverdünnung nach ISO 5725, Beispiel Methan	22
Tabelle 6: Datenbasis Vergleichbarkeit der Kalibration für VC	22
Tabelle 7: Wiederfindungsrate (WFR) Kalibration für VC.....	23
Tabelle 8: Kenndaten nach DIN 32645 für HS-GC-FID in µg/L.....	25
Tabelle 9: Wiederfindung HS-GC-FID in %.....	25
Tabelle 10: Kenndaten zur Präzision nach ISO 5725, HS-GC-FID	25
Tabelle 11: Kenndaten nach DIN 32645 für DI-GC-PDD	26
Tabelle 12: Kenndaten Präzision nach ISO 5725, DI-GC-PDD	26
Tabelle 13: Standardaddition realer Proben nach DIN 32633.....	27
Tabelle 14: Referenzverfahren.....	28
Tabelle 15: ANOVA-Test für Methodenvergleich für VC an GWM 35 UP.....	28
Tabelle 16: ANOVA-Test für Ethen an VB 8, Pumpprobe.....	29
Tabelle 17: Auswahl der Messstellen für Voruntersuchungen und zur Validierung	30
Tabelle 18: Übersicht Probenahmetechniken	30
Tabelle 19: Vor-Ort-Parameter bei der Probenahme	36
Tabelle 20: relative Wiederholstandardabweichung, Übersicht (gerundete Werte)	37
Tabelle 21: Wiederholbarkeit der Probenahme: Diffusion Wasserstoff in PE-Spritzen.....	40
Tabelle 22: Probenahmetechniken an GWM 35 UP	40
Tabelle 23: Probenahmetechniken an VB 8.....	41
Tabelle 24: Methanbestimmung in der aktiven Probenahme	43
Tabelle 25: Validierung: Organische Analytik.....	44
Tabelle 26: Validierung: physikalische Parameter und Summenparameter.....	45
Tabelle 27: Validierung: Anionen	45
Tabelle 28: Validierung: Kationen	46
Tabelle 29: Validierung: Wasserstoff und Methan.....	46

Anlagen

Anlage 1

Lager der verwendeten Grundwassermessstellen, 1 Seite

Anlage 2

Standardarbeitsanweisung zur Bestimmung von Methan, Ethen und Vinylchlorid in Wasserproben durch gaschromatographische Dampfraumanalyse für GC HP 6890, 8 Seiten

Anlage 3

Standardarbeitsanweisung zur Bestimmung von Wasserstoff und Methan in Wasserproben durch gaschromatographische Gasraumanalyse für GC HP 6890 / PDD, 7 Seiten

Anlage 4

Standardarbeitsanweisung zur Probenahme von Wasserstoff in Grundwasser in der Pumpprobe mittels Gasmaus, 3 Seiten

Anlage 5

Standardarbeitsanweisung zur passiven Probenahme von Wasserstoff in Grundwasser, 3 Seiten

Anlage 6

Bestimmung kurzkettiger Kohlenwasserstoffe in Wasser über Headspace-Gaschromatographie-FID
Stand 26.06.2009, 10 Seiten

Anlage 7

Bestimmung Wasserstoff und Methan in Gasprobe über Direktinjektion – Gaschromatographie – PDD
Stand 26.06.2009, 6 Seiten

Anlage 8

Protokoll zur Grundwasserprobenentnahme, 10 Seiten

Anlage 9

Protokoll Rohdaten Chromatographie, 20 Seiten



**Sanierungsbereich ehem. VEB ISOKOND,
Berlin-Weissensee
Auszug aus dem Landeskartenwerk Berlin
Karte von Berlin 1:5000**

-  2"-Grundwassermessstellen
-  6"-Sanierungsbrunnen

				Maßstab ca. 1:6.000		Anlage 1	
				<p>Lage der verwendeten Grundwassermessstellen</p>			
				<p>LFP Projekt -Nr. B2.08</p>		Blatt 1	
						Blätter	
Zust.	Änderung	Datum	Name	Ursprung	Ersatz für:	Ersatz durch:	

Anlage 2

Standardarbeitsanweisung zur Bestimmung von Methan, Ethen und Vinylchlorid in Wasserproben durch gaschromatographische Dampfdruckanalyse für GC HP 6890

Anwendungsbereich:

Methan: Konzentrationsbereich 5 bis 10.000 µg/l

Ethen: Konzentrationsbereich 0,1 bis 125 (1.000) µg/l

Vinylchlorid (VC): Konzentrationsbereich 0,1 bis 400 (1.000) µg/l

Probenmatrix : Wasser, Grundwasser, Oberflächenwasser, Trinkwasser

1. Verfahren

Die Bestimmung von leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen im Wasser erfolgt in Anlehnung an die DIN EN ISO 10301 1997-08. Dazu wird ein definiertes Volumen der unfiltrierten Wasserprobe in ein mit Septum und Metallkappe gasdicht verschlossenes Vial gegeben und auf 80 °C erwärmt.

Bei dem statischen Headspace-Verfahren stellt sich ein Gleichgewicht der in Wasser gelösten Komponenten zwischen Gasphase und flüssiger Phase ein. Aus dem Dampfdruck wird ein Teilvolumen entnommen und in einen Gaschromatographen überführt. Leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe werden dort auf einer Kapillarsäule getrennt und mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) detektiert und quantifiziert.

Der Anwendungsbereich ist auf weitere leichtflüchtige Substanzen erweiterbar, die mit FID detektierbar sind (z.B. ausgewählte Leichtflüchtige halogenierte (chlorierte und bromierte) Kohlenwasserstoffe - LHKW, BTEX, Chlorbenzole, FCKW). Der Anwendungsbereich ist spezifisch für jeden Stoff zu bestimmen. Auf der verwendeten PLOT-Säule werden nicht alle LCKW qualitativ getrennt, es wird auf die StAA zur Bestimmung von LHKW und BTEX in Wasserproben verwiesen.

Der prinzipielle Einsatz anderer Detektoren (PID, MS) zur Identifizierung und Quantifizierung ist möglich und muss im Einzelfall auf den Analyten abgestimmt sein.

2. Qualitätsanforderungen an das Personal

Fachpersonal nach Einweisung

3. Raumzuordnung

Chemische Laboratorien nach DIN, einschließlich Abzüge nach DIN

OE I.21 Haus: 8.01 (Modul), Raum: 217, Richard-Willstätter-Str.11 in 12489 Berlin

Querkontamination der leichtflüchtigen Komponenten über die Raumluft ist zu verhindern.

4. Verwendete Chemikalien und Geräte/ Hilfsmittel

4.1 Geräte / Hilfsmittel

- Gaschromatograph HP 6890 mit FID
- Headspace-Probengeber Combi PAL der Fa. CTC Analytics oder Gerstel
- Trennsäule: PLOT Fused Silica, coating Al₂O₃/ KCl, 50 m x 320 µm x 5 µm (Chrompac 007515)
- Software HP (hp-ChemStation)
- Drucker
- Vials mit teflonbeschichteten Siliconsepten in Eisenkappen; Nennvolumen 10 ml

- Gasmaus (siehe Abb. 1), Nennvolumen 1000 ml mit Septum. Das Volumen der Gasmaus wird zuvor gravimetrisch über Befüllen mit Wasser unter definierten Temperaturbedingungen ermittelt.
- Eppendorf-Pipette variabel 500-5000 µl
- Injektionsspritzen; Nennvolumen 10 µl, 25 µl, 50 µl, 100 µl, 250 µl, 500 µl, 1000 µl
- Verschlusszange für Vials
- Certanvial 1 bis 1,5 ml und 5 ml
- Analysenwaage der Fa. Satorius/ Mettler mit Drucker

4.2 Chemikalien

- Entionisiertes Wasser für Blindwertmessungen und Verdünnungen
- Reinsubstanzen der zu bestimmenden Komponenten
 - o Ethen: Druckdose Reinstgas FLUKA, (Buchs, CH) (>99,95%), Bestellnummer 00489
 - o Methan: Druckdose Reinstgas FLUKA, (Buchs, CH) (>99,995%), Bestellnummer 02391
 - o VC: >99,5 % Reinheit, Druckdose, FLUKA (Buchs, CH)
 - o VC: Stammlösung 100 ng/µl in Methanol, ULTRA Sci., 1 ml, HC-290-1
- Lösungsmittel zum Herstellen von Verdünnungslösungen (Methanol der Fa. Baker)
- Betriebsgase für die Gaschromatographie (Stickstoff 5.0; Helium 5.0, Wasserstoff 5.0, Synthetische Luft)

5. Kalibration

5.1 Verdünnung der Gase

Die Gasmaus vor Beginn der Verdünnungen reichlich mit Stickstoff spülen.

Die volumetrische Verdünnung der Reinstgase erfolgt über direkte Entnahme aus dem Ventil der Druckgasflasche oder eines entsprechenden Adapters mit einer gasdichten Spritze und Überführung in eine Gasmaus.

Die Verdünnung von 1 ml Gas in 1l Gasvolumen ergibt eine Verdünnung von 1000 ppmV.

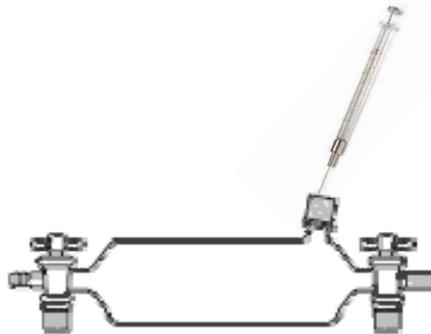


Abbildung 1: Gasmaus und Dosierung

Vor der weiteren Verwendung der Gasmischung muss 20 Minuten zur Homogenisierung der Gase gewartet werden. Die Mischung in der Gasmaus ist arbeitstäglich neu herzustellen.

Sind weitere Verdünnungsschritte erforderlich, so kann von der Verdünnung in der ersten Gasmaus ausgegangen werden. Grundsätzlich sollte die Zahl der Verdünnungsschritte aber minimal gehalten werden.

Zur Qualitätssicherung ist jeder Verdünnungsschritt parallel in einer zweiten Gasmaus oder in einer zweiten separaten Verdünnungsreihe vorzunehmen. Bei Übereinstimmung beider Analysenwerte kann davon ausgegangen werden, dass keine zufälligen Verdünnungsfehler vorliegen.

5.2 Herstellung der Kalibrierlösungen

Die Kalibration erfolgt über das Gesamtverfahren durch direkte Injektion bekannter Quantitäten der jeweiligen Analyten in das bereits verschlossene Probenvial. Dabei wird für Methan, Ethen und in ausgewählten Untersuchungen auch für VC vom Reinstgas oder den entsprechenden Verdünnungen in der Gasmaus (Abschn. 5.1) ausgegangen.

1. Kalibrierbereich > 100 µg/l
 Direkte Injektion von Reinstgas in 5 ml Wasser (Vorlage im verschlossenen Vial)
 1 µl Methan (Gas, Dichte 0,72g/l) in 5 ml Wasser entspricht 148 µg/l
 1 µl Ethen (Gas, Dichte 1,26 g/l) in 5 ml Wasser entspricht 252 µg/l
 1 µl VC (Gas, Dichte 2,64 g/l) in 5 ml Wasser entspricht 528 µg/l
 Entsprechende Verdünnungen können zur Kalibrierung kombiniert werden.
2. Verdünnungsschritt: 1ml Gas in 1L Gasmaus entspricht 1000 ppmV (V1)
 Kalibrierreihe für Konzentrationen < 25 µg/l:
 100 µl Methan (1000 ppmV; V1) in 5 ml Wasser entspricht 14,8 µg/l
 100 µl Ethen (1000 ppmV, V1) in 5 ml Wasser entspricht 25,2 µg/l
 100 µl VC (1000 ppmV, V1) in 5 ml Wasser entspricht 52,8 µg/l
 Entsprechende Verdünnungen können zur Kalibrierung kombiniert werden.

Dabei sind Dotierungen < 1µl zu vermeiden, gegebenenfalls sind weitere Verdünnungslösungen anzusetzen. Dotierungen > 200 µl sind ungünstig, da im Vial sonst zusätzlicher Überdruck erzeugt wird.

Die abgefüllten Vials sollten unmittelbar der Messung zugeführt werden.

5.3 Herstellung der Verdünnung aus der Stammlösung für VC

Die Stammlösung (100 ng/µl) der noch gekühlten Ampulle wird mit einer gasdichten Spritze (Nennvolumen 1 ml) in ein Certanvial (Nennvolumen 1,5 ml) überführt. In dem verschlossenen Certanvial ist die Stammlösung im Tiefkühlschrank bis zu 6 Monaten haltbar.

Die Verdünnung der Stammlösung erfolgt gravimetrisch direkt in ein weiteres Certanvial (Nennvolumen 5 ml). In die gravimetrisch bestimmte Vorlage von Methanol wird ein Volumenäquivalent der Stammlösung unter die Oberfläche des Lösungsmittels injiziert. Die Zugabe wird gravimetrisch verfolgt. Die Rückrechnung auf Volumenanteile erfolgt über die Dichte. Verdünnungsschritte, die über das Verhältnis 1:100 hinausgehen, sollten in Teilschritte geteilt werden.

Die Verdünnungslösung ist im verschlossenen Certanvial im Kühlschrank oder Tiefkühlschrank gelagert über einen Monat verwendbar.

Die Herstellung von Kalibrierlösungen erfolgt durch Dotierung Volumenäquivalenter Mengen direkt in das Probenvial. Im Vial sind 5 ml Wasser vorgelegt. Die Dotierung erfolgt in das verschlossene Vial durch das Septum.

VC RM: 100 µg/ml VC in Methanol, Promochem U-HC-290-1, 1ml Ampulle

1. Kalibrierbereich > 20 µg/l
 Direkte Injektion von Kalibrierstandard in 5 ml Wasser (Vorlage im verschlossenen Vial):
 1 µl VC (100 µg/ml in MeOH) in 5 ml Wasser entspricht 20 µg/l
2. Verdünnungsschritt: 1:100 in Methanol
 Kalibrierreihe für Konzentrationen < 20 µg/l:
 10 µl VC (100 µg/ml in MeOH) in 5 ml Wasser entspricht 2,0 µg/l

Die abgefüllten Vials sollten unmittelbar der Messung zugeführt werden.

5.4 Identifizierung der einzelnen Komponenten:

Identifizierung der leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffe erfolgt über ihre Retentionszeiten.

6. Durchführung der Prüfung

6.1 Blindwert:

Für die Blindwertkontrolle wird mit der Eppendorfpipette 5 ml entionisiertes Wasser in ein Vial gegeben. Anschließend wird das Vial mit Septum und Eisenkappe fest verschlossen, dabei mit Verschlusszange an mindestens 2 Punkten fest andrücken.

Die Blindwertkontrolle sollte arbeitstäglich erfolgen.

6.2 Kalibrierung:

Die Kalibrierlösungen werden nach 5.2 und 5.3 hergestellt.

Für die Kalibrierung ist es sinnvoll, wenigstens 2 Messungen pro Kalibrierpunkt durchzuführen, die äquidistant über die gesamte Untersuchungsreihe verteilt sind.

Wird die Kalibration über einen Kalibrationsbereich über mehrere Zehnerpotenzen durchgeführt, so ist damit zu rechnen, dass die Kalibration nicht linear auswertbar ist. In diesem Fall ist der Kalibrationsbereich der Probe anzupassen und die Kalibrierpunkte sind in diesem Bereich äquidistant zu verteilen.

6.3 Untersuchungsprobe

Die Untersuchungsprobe in einer blasenfrei abgefüllten Probenflasche (Braunglas, Schliffstopfen) ist bis unmittelbar vor die Entnahme einer Teilprobe zur Analytik gekühlt zu lagern.

Von der zu untersuchenden Wasserprobe werden vom Boden der Flasche 5 ml mit einer Eppendorfpipette entnommen und in ein Vial überführt. Das Vial wird sofort verschlossen.

Sind Verdünnungen erforderlich, so ist diese unmittelbar im Vial durchzuführen. Dazu wird das entsprechende Volumen Destwasser vorgelegt und ein Teilvolumen des Probenwassers unter die Oberfläche dotiert. Das Vial wird sofort verschlossen. Das Gesamtvolumen der Verdünnung muss 5 ml betragen. Verdünnungen von 1:10 (4,5 ml Destwasser + 500 µl Probenwasser) und 1:100 (4950 µl Destwasser + 50 µl Probenwasser) sind gängige Größenordnungen.

Von jeder Probe ist mindestens eine Dreifachbestimmung durchzuführen.

Können die abgefüllten Vials nicht unmittelbar der Analytik zugeführt werden, so können sie über Kopf gestellt bis zu 48 h im Kühlschrank aufbewahrt werden.

6.4 Kontrollprobe

Es sind zwei Kontrollproben arbeitstäglich zu messen. Sie sind im oberen und im unteren Bereich der Kalibration anzusiedeln. Die Messung erfolgt verteilt auf die Probentabelle, also nicht unmittelbar nacheinander.

Als Kontrollproben sind zwei Kalibrierpunkte der VC-Analytik geeignet, die aus der Methanol - Stammlösung oder deren Verdünnungslösung (siehe 5.3) hergestellt werden.

Die Auswertung erfolgt für die Retentionszeit und die Peakfläche. Die Ergebnisse sind in Kontrollkarten zu dokumentieren.

6.5

Messprogramm

Probenaufgabe: CombiPAL (CTC Analytics)

Volumenverhältnis: 1:1 (5 ml Probenvolumen in 10 ml Probenvial)

Inkubationstemperatur: 60°C

Inkubationszeit: 15 min

Agitator: Intervall 10:1, Schütteln mit 200 U/min

Injektion: INLET (SPLIT/SPLITLESS)

Mode: Split

Initial temp: 150 °C

Pressure: 32.20 psi

Split ratio 10:1

Split flow: 59.9 ml/min

Total flow: 69.0 ml/min

Gas type: Helium

Chromatographie: Geräteparameter für HP 6890, Agilent

Column 1: Capillary Column

PLOT Fused Silica, Coating Al₂O₃/KCL, Chrompac 007515

Max temperature: 200 °C

Nominal length: 50.0 m

Nominal diameter: 320.00 µm

Nominal film thickness: 5.00 µm

Mode: constant flow

Initial flow: 6.0 ml/min

Nominal init pressure: 32.21 psi

Average velocity: 61 cm/sec

Oven:

Initial temp: 40°C

Initial time: 1.00 min

Ramps:

#	Rate	Final temp.	Final time
1	70.0°C/min	200 °C	10.00 min

Post temp.: 50 °C

Post time: 0.00 min

Run time 13.29 min

Detektor: FID

Temperature: 300 °C

Hydrogen flow: 30.0 ml/min

Air flow: 300.00 ml/min

Mode: Constant makeup flow

Makeup flow: 10.0 ml/min

Makeup Gas Type: Nitrogen

7. Auswertung

7.1 Auswertung der Chromatogramme

Die Auswertung der Chromatogramme erfolgt über die geräteinterne Software (Chemstation).

Print of window 38: Current Chromatogram(s)

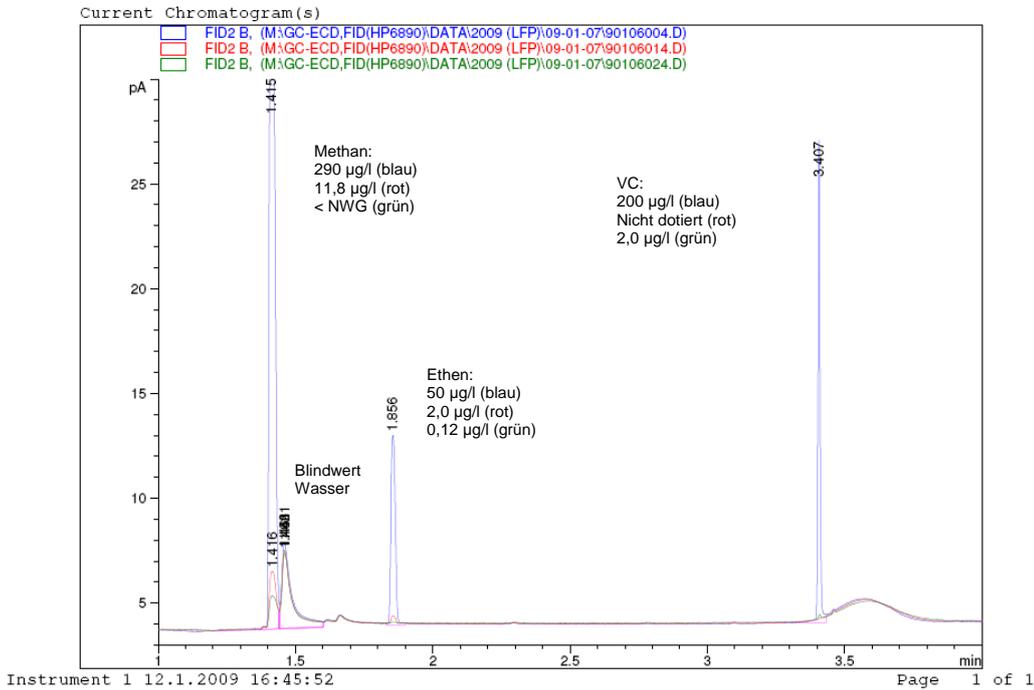


Abbildung 2: Beispielschromatogramm, Messparameter siehe 6.5

Die Zuordnung der Peaks zu den Analyten erfolgt über die Retentionszeiten. Die Qualitative Absicherung der Zuordnung erfolgt über die Bestimmung mit anderen geeigneten Detektoren:

- Methan: Pulse Discharge Detektor (PDD)
- Ethen: Photo Ionisationsdetektor (PID) oder PDD
- VC: Massenspektrometer (MS) oder PID oder DB624/ FID

Die Peakflächen sind über automatische Integration zu ermitteln. Der Methanpeak muss vielfach manuell integriert werden. Es ist darauf zu achten, dass die manuelle Integration (Basislinie und Lot fällen) in der Probe und der Kalibration identisch durchgeführt wird.

7.2 Auswertung der Messergebnisse

Die Quantifizierung erfolgt über die Verhältnisse der Peakfläche zur Konzentration in der Kalibration. Die erhaltenen Wertepaaren der Verhältnisse y_i und x_i die Bezugsfunktion werden graphisch dargestellt und durch lineare Regression die Ausgleichsgerade nach Gleichung (1) ermittelt.

$$y_i = m_i x_i + b_i \tag{1}$$

- y_i Messwert (abhängige Variable) der Substanz i bei der Kalibrierung in Abhängigkeit von x_i , Einheit auswertungsabhängig, z. B. Flächenwert;
- x_i (unabhängige Variable) Molkonzentration der Substanz i in der dotierten Gasphase, (ppmV);
- m_i Steigung der Bezugsgeraden von y_i in Abhängigkeit von x_i ;
- b_i Achsenabschnitt der Bezugsgeraden auf der Ordinate, Einheit auswertungsabhängig (ppmV).

Durch Umstellung der Gleichung (1) nach x_i wird die Konzentration der Substanz in der Gasphase berechnet:

$$x_i = (y_i - b_i) / m_i \tag{2}$$

Der Arbeitsbereich muss im linearen Bereich der Kalibration liegen. Die Softwareeinstellungen der statistischen Auswertung müssen so gewählt sein, dass der Achsendurchgang nicht durch Null getunt wird (Zero: „Ignore“, nicht „include“ oder „force“). In der Kalibration für Methan ist der Blindwert als Kalibrierpunkt einzubeziehen.

7.3 Ergebnisangabe

Angabe des Ergebnisses auf zwei signifikante Stellen, Dimension sofern durch den Auftraggeber nicht anders gefordert: $\mu\text{g/l}$.

Sofern der Auftraggeber es fordert, wird die Ergebnisunsicherheit als Standardabweichung (absolut, in $\mu\text{g/l}$) oder relative Standardabweichung (in Prozent) oder als Vertrauensbereich (VB, in $\pm \mu\text{g/l}$) angegeben. Dabei sind folgende statistische Voraussetzungen zu schaffen: mindestens 3 (routinemäßig 5) Parallelbestimmungen ($n > 3$) und $\alpha = 0,05$ bzw. $P = 95\%$ für die Berechnung des Vertrauensbereichs:

$$\text{VB} = \pm \text{SR} * t_{\alpha=0,05, f=n-1} / \sqrt{n} \quad (3)$$

SR Standardabweichung

VB Vertrauensbereich

$t_{\alpha=0,05, f=n-1}$ Faktor der t-Verteilung bei 95% Wahrscheinlichkeit und $n - 1$ Freiheitsgraden

n Anzahl der Wiederholmessungen

Der Faktor t ist statistischen Tabellenwerken zu entnehmen: $t_{(0,05, n=3)} = 4,303$; $t_{(0,05, n=5)} = 2,776$

Falls der Auftraggeber es fordert, wird die Ergebnisunsicherheit (Vertrauensbereich) im Falle der über Probenaufstockung ermittelten Werte entsprechend der DIN 32633; 12/1998; "Chemische Analytik - Verfahren der Standardaddition, Verfahren, Auswertung" angegeben. Es sind folgende statistische Voraussetzungen zu schaffen: 4 Aufstockungen, 1 Nullprobe ($n=5$), $\alpha = 0,05$ bzw. $P = 95\%$ ($t_{\alpha=0,05, f=3} = 3,182$).

8. Qualitätssicherung

Die Kalibration über das Gesamtverfahren wird entsprechend Abschn. 6.2 vorgenommen und ist mindestens 14-tägig durchzuführen, wenn durchgängig gemessen wird. Die Gültigkeit der Proben wird durch mitgeführte Kontrollproben entsprechend Abschn. 6.4 arbeitstäglich überprüft.

Alle Analysenproben werden mindestens 3x gemessen. Der Mittelwert sollte eine relative Standardabweichung von 5% nicht überschreiten. Wenn Verdünnungsschritte (Abschn. 6.3) erforderlich sind, so sollten die Ergebnisse für ausgewählte Analyten nach Möglichkeit mit anderen Verdünnungsschritten oder der Originalprobe auf Plausibilität verglichen werden. Werden parallel weitere Analysenverfahren eingesetzt, so ist die Quantifizierung untereinander aus Plausibilität zu prüfen. Die Ergebnisse sollten innerhalb einer Standardabweichung von 20% liegen.

Der Gerätezustand des FID ist anhand des Grundlevels zu überprüfen, die Erfassung sollte arbeitstäglich erfolgen und im Gerätebuch dokumentiert werden.

Es wird mit diesem Verfahren an Ringversuchen und Vergleichsmessungen teilgenommen. Die Teilnahme an Ringversuchen ist im QMH zu dokumentieren.

Validierung: Die Validierungsunterlagen sind im Geräteordner abgelegt.

Nach Reparaturen Gerätefreigabe: Geräteverantwortlicher

9. Protokollierung und Datensicherung

Es wird ein Messbuch geführt, in dem die gemessenen Proben notiert und Bemerkungen zur Methode und zum Gerät eingetragen werden.

Über die Herstellung der Kalibrierlösungen und die Vorbereitung der Untersuchungsproben wird ein Protokoll angefertigt.

Die elektronische Datensicherung der Rohdaten erfolgt auf der Festplatte des Geräterechners und parallel auf externen Laufwerken (CD oder Server). Alternativ können die Daten der Kalibration und der Probe in Papierform aufbewahrt werden.

Die Datenblätter werden in Ordnern in Form der Chromatogramme mit Report, Ergebnislisten und Protokollen 2 Jahre aufbewahrt.

Die elektronische Datensicherung (OE I.21) erfolgt spätestens jährlich auf CD oder Server (M:\GC-ECD, FID(HP6890)\Data bzw. ... \Methods) und ist mindestens zwei Jahre aufzubewahren.

10. Gesundheits- und Sicherheitsmaßnahmen

Die Hinweise der Hersteller bzw. Sicherheitsdatenblätter sind zu beachten, ebenso die Richtlinien der Laboratorien sowie die Merkblätter der Berufsgenossenschaft für die chemische Industrie.

11. Entsorgung von Chemikalien, Prüfobjekten u.a.

Gering kontaminierte wässrige Lösungen können in die Abwasserleitung gegeben werden, ansonsten werden sie in Fässern gesammelt und der zentralen Entsorgung übergeben. Die organischen Lösungen werden in den dafür vorgesehenen Abfallflaschen für Lösungsmittel gesammelt und der zur Entsorgung übergeben (Arbeitsschutz, betrieblicher Umweltschutz).

12. Verantwortlichkeiten

Die Analysenberichte dürfen in Form von Prüfberichten und nach der Kontrolle durch die Projektbearbeiter weitergegeben werden.

13. Zitierte Normen

DIN EN ISO 10301; 08/1997, Bestimmung leichtflüchtiger halogenierter Kohlenwasserstoffe

DIN 32633; 12/1998, Chemische Analytik - Verfahren der Standardaddition, Verfahren, Auswertung

Anlage 3

Standardarbeitsanweisung zur Bestimmung von Wasserstoff und Methan in Wasserproben durch gaschromatographische Gasraumanalyse für GC HP 6890 / PDD

Anwendungsbereich:

Wasserstoff: Konzentrationsbereich 1 bis 1.000 nM im Wasser bzw. 1 bis 1.000 ppmV im Dampfraum

Methan: Konzentrationsbereich 0,25 bis 250 µg/l im Wasser bzw. 10 bis 1.000 ppmV im Dampfraum

Probenmatrix : Wasser, Grundwasser

1. Verfahren

Entsprechend dem Henryschen Gesetz stellt sich ein Gleichgewicht der im Wasser gelösten Gase (H₂, Methan) zwischen wässriger Phase und Gasphase ein. Aus der Konzentration der Gase in der Gasphase kann die Konzentration der im Wasser gelösten Gase berechnet werden.

Die Probenahme erfolgt entsprechend der Anlage 1 (Standardarbeitsanweisung zur Probenahme von Wasserstoff in Grundwasser in der Pumpprobe mittels Gasmaus) und Anlage 2 (Standardarbeitsanweisung zur passiven Probenahme von Wasserstoff in Grundwasser).

Wasserstoff und Methan werden in der Heliumblase der Gasmaus über 30 Minuten aus dem Wasser angereichert und anschließend wird die Gasphase beprobt. Über Direktinjektion werden die Permanentgase auf einer Molsiebsäule chromatografisch getrennt und am Pulse Discharge Detektor (PDD) detektiert.

2. Qualitätsanforderungen an das Personal

Fachpersonal nach Einweisung

3. Raumzuordnung

Chemische Laboratorien nach DIN, einschließlich Abzüge nach DIN

OE I.21 Haus: 8.15, Raum: 417, Richard-Willstätter-Str.11 in 12489 Berlin

4. Verwendete Chemikalien und Geräte/ Hilfsmittel

4.1 Geräte / Hilfsmittel

- Gaschromatograph HP 6890 mit PDD
- Gasreinigung für Helium: He Purifier Hp-2, Vici Valco Instruments Co. Inc.
- Trennsäule: Molsieb 5Å, 25 m x 320 µm x 30 µm (Varian CP7536)
- Software HP (hp-ChemStation)
- Gasmaus (siehe Abb. 1), Nennvolumen 1000 ml mit Septum. Das Volumen der Gasmaus wird zuvor gravimetrisch über Befüllen mit Wasser unter definierten Temperaturbedingungen ermittelt.
- Gasmaus (siehe Abb. 1), Nennvolumen 500 ml mit Septum.
- Orsatblase mit Hahn und Septum
- Gasdichte Injektionsspritzen; Nennvolumen 10 µl, 25 µl, 50 µl, 100 µl, 250 µl, 500 µl, 1000 µl
- Gasdichte Injektionsspritze 1 oder 2,5 ml mit Sideport und Fixiervorrichtung des Injektionsvolumens
- PE-Spritze, 5 oder 10 ml, gasdicht und mit Swetlock Verbinder, an dem über einen entsprechenden Adapter die Entnahme aus dem Inneren der Spritze durch ein Septum möglich ist.

4.2 Chemikalien

- Reinsubstanzen der zu bestimmenden Komponenten
 - o Wasserstoff: 5.0
 - o Methan: Druckdose Reinstgas FLUKA, (Buchs, CH) (>99,995%), Bestellnummer 02391
- Betriebsgase für die Gaschromatographie (Helium 5.0 und **6.0**, Wasserstoff 5.0)

5. Kalibration

5.1 Verdünnung der Gase

Die Gasmaus vor Beginn der Verdünnungen reichlich mit Helium spülen.

Die volumetrische Verdünnung der Reinstgase erfolgt über direkte Entnahme aus dem Ventil der Druckgasflasche oder eines entsprechenden Adapters bzw. drucklos über eine Orsatblase mit einer gasdichten Spritze und Überführung in eine Gasmaus.

Die Verdünnung von 1 ml Gas in 1L Gasvolumen ergibt eine Verdünnung von 1000 ppmV.

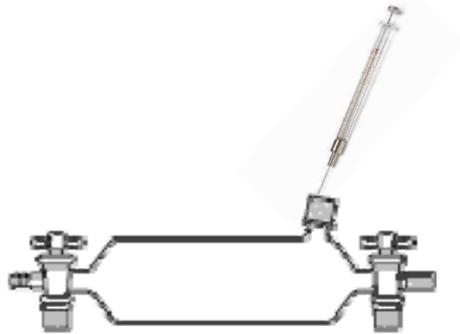


Abbildung 1: Gasmaus und Dosierung

Vor der weiteren Verwendung der Gasmischung muss 20 Minuten zur Homogenisierung der Gase gewartet werden. Die Mischung in der Gasmaus ist arbeitstäglich neu herzustellen.

Sind weitere Verdünnungsschritte erforderlich, so kann von der Verdünnung in der ersten Gasmaus ausgegangen werden. Grundsätzlich sollte die Zahl der Verdünnungsschritte aber minimal gehalten werden.

Kalibrierreihe: 1 bis 10 ppmV

Ausgehend von der ersten Verdünnung (1000 ppmV) werden folgende Verdünnungen hergestellt:

1 ppmV	1 ml Gasvolumen (1000 ppmV) in 1 l-Gasmaus
2 ppmV	2 ml Gasvolumen (1000 ppmV) in 1 l-Gasmaus
5 ppmV	5 ml Gasvolumen (1000 ppmV) in 1 l-Gasmaus
10 ppmV	10 ml Gasvolumen (1000 ppmV) in 1 l-Gasmaus

Kalibrierreihe: 50 bis 1000 ppmV

Ausgehend von den unverdünnten Gasen werden folgende Verdünnungen hergestellt:

50 ppmV	50 µl Gasvolumen in 1 l-Gasmaus
100 ppmV	100 µl Gasvolumen in 1 l-Gasmaus
200 ppmV	200 µl Gasvolumen in 1 l-Gasmaus
500 ppmV	500 µl Gasvolumen in 1 l-Gasmaus
1000 ppmV	1000 µl Gasvolumen in 1 l-Gasmaus

Nach Bedarf können weitere Kalibrierpunkte eingefügt werden.

Zur Qualitätssicherung ist jeder Verdünnungsschritt parallel in einer zweiten Gasmaus oder in einer zweiten separaten Verdünnungsreihe vorzunehmen. Bei Übereinstimmung beider Analysenwerte kann davon ausgegangen werden, dass keine zufälligen Verdünnungsfehler vorliegen.

5.4 Identifizierung der einzelnen Komponenten:

Identifizierung der leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffe erfolgt über ihre Retentionszeiten.

6. Durchführung der Prüfung

6.1 Betriebsbereitschaft des chromatographischen Systems

Die Betriebsbereitschaft des Gaschromatographen ist herzustellen, die PDD – Lampe am Trafo einzuschalten. Als Trägergas fungiert ausschließlich He 6.0. Zwischen Gasflasche und GC ist eine zusätzliche Reinigung des Heliums erforderlich. Die Gasflüsse sollten auch über längere Messpausen nicht unterbrochen werden um das Messsystem immer ausreichend mit Helium zu spülen.

Das Grundlevel des PDD muss unter 2000 pA liegen (Herstellerempfehlung). Ist es höher, so ist das ein Hinweis auf Undichtigkeiten des Systems, die abgestellt werden müssen. Das Grundsignal vor Beginn der Messungen wird in der Kontrollkarte im Probenbuch dokumentiert.

6.2 Blindwert

Die Blindwertkontrolle wird über manuelle Injektion eines definierten Probenvolumens reinen Heliumgases (5.0) durchgeführt. Für Wasserstoff und Methan sollte keine Peakdetektion erfolgen. Ar, O₂ und N₂ werden in geringem Maße immer detektiert.

6.3 Kalibrierung:

Die Kalibriergemische werden nach 5.1 hergestellt.

Für die Kalibrierung ist es sinnvoll, wenigstens 2 Messungen pro Kalibrierpunkt durchzuführen, die äquidistant über die gesamte Untersuchungsreihe verteilt sind.

Wird die Kalibration über einen Kalibrationsbereich über mehrere Zehnerpotenzen durchgeführt, so ist damit zu rechnen, dass die Kalibration nicht linear auswertbar ist. In diesem Fall ist der Kalibrationsbereich der Probe anzupassen und die Kalibrierpunkte sind in diesem Bereich äquidistant zu verteilen.

6.4 Untersuchungsprobe aus der PE-Spritze

Die Spritze ist mit einem Swetlock Verbinder und einem entsprechenden Adapter verschlossen, der Zugang zum Spritzeninneren über ein Septum ermöglicht.

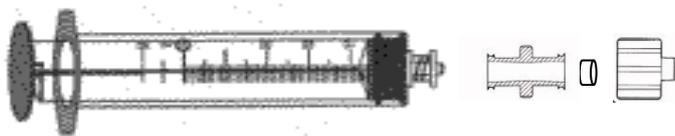


Abbildung 2: Aufbau PE-Spritze mit Adapter, Septum und Schraubverschluss

Die PE-Spritze zur passiven Probenahme von Wasserstoff aus Grundwasser erfolgt nach Anlage 2. Die dort beschriebene Kolbenfixierung wird gelöst. Dadurch zieht sich der Spritzenkolben auf ein geringeres Volumen zurück. Erfahrungsgemäß reduziert sich das Volumen von 5 ml Ausgangsvolumen auf 3 ml Endvolumen nach einer Woche Verweildauer im Grundwasserleiter. Die Reduktion des Volumens ist zurückzuführen auf Abdiffusion des vorgelegten Heliums. Die Volumendifferenz ist zu notieren und wird in die Berechnung des Endergebnisses entsprechend Gleichung (3) einbezogen.

Die Entnahme eines Probenäquivalents aus der PE-Spritze erfolgt direkt durch das Septum. Dabei wird in dem Maße, wie die Probe mit der gasdichten GC-Spritze (ideal mit Sideport) aus dem Spritzeninneren entnommen wird, der Kolben der PE-Spritze nachgegeben. Ist die Headspace-Spritze befüllt, wird der Kolben um ca. weitere 0,5 ml vorgedrückt um das Gas im Inneren beider Spritzen zu komprimieren. Wird die Injektionsspritze dann zur

Injektion in das messbereite GC-System aus der PE-Spritze gezogen, entweicht der Überdruck. Das ist erforderlich, um das Eindringen von Luft in die GC-Spritze bei der manuellen Injektion zu verhindern.

Von jeder Probe ist mindestens eine Dreifachbestimmung durchzuführen.

PE-Spritzen mit Probengas müssen innerhalb von 12 Stunden nach der Probenahme gemessen sein, da anderenfalls Verluste durch Gasdiffusion auftreten.

6.5 Untersuchungsprobe aus der Gasmaus

Nach der Probenahme entsprechend Anlage 1 wird die Gasmaus so gelagert und transportiert, dass sich das Septum immer unter der Wasseroberfläche befindet. Die Gasmaus mit Probengas muss innerhalb von 12 Stunden nach der Probenahme gemessen sein, da anderenfalls Verluste durch Gasdiffusion auftreten.

Wenn der Vordruck im Injektor eingestellt ist und der GC messbereit ist, wird aus dem Gasvolumen der Gasmaus mit einer gasdichten GC-Spritze (ideal mit Sideport und Fixierung des Spritzenkolbens) ein Volumenäquivalent entnommen und manuell direkt in den s/sl-Injektor injiziert. Der GC-Lauf wird unmittelbar nach der Injektion manuell gestartet. Bei der Injektion ist darauf zu achten, dass der Spritzenkolben durch den Druck des Injektors nicht nachgibt. Eine Fixierung des Kolbens sichert die Injektion immer gleicher Volumina und verhindert das Entweichen des Überdrucks des Injektors gleichermaßen.

Sind Verdünnungen erforderlich, so ist diese in einer gasdichten PE-Spritze vorzunehmen. Die Spritze ist wie in Abb. 2 dargestellt, mit einem Swetlock Verbinder und einem entsprechenden Adapter verschlossen, der Zugang zum Spritzeninneren über ein Septum ermöglicht. Die Spritze ist mit Helium mehrmals zu spülen und anschließend zu füllen. Durch eine Kanüle wird Helium bis auf 9 ml abgelassen. Über eine gasdichte GC-Spritze ist 1 ml in das Innere der PE-Spritze zu injizieren. Beim Füllvorgang ist der Kolben der PE-Spritze um das zudosierte Volumen nachzugeben, um Überdruck in der PE-Spritze zu vermeiden. Diese 1:10-Verdünnung wird entsprechend 6.4 beprobt.

Von jeder Probe und von jedem separaten Verdünnungsschritt sind mindestens Dreifachbestimmungen durchzuführen.

6.6 Kontrollprobe

Es sind zwei Kontrollproben arbeitstäglich zu messen: zu Beginn und am Ende einer Messreihe.

Als Kontrollprobe dient ein Referenzgas bekannter Konzentration an Wasserstoff (Druckgas H₂ in He): BAM CR002, 212,6 ppmV H₂ in He.

Die Auswertung erfolgt für die Retentionszeit und die Peakfläche. Die Ergebnisse sind in Kontrollkarten zu dokumentieren.

Luft zur Kontrolle als Referenzgas zu verwenden, ist nur möglich bei Verwendung einer Molsiebsäule, die nicht empfindlich gegenüber Spuren von CO₂ und H₂O ist.

6.7 Messprogramm

Die Messungen der Proben erfolgen über manuelle Injektion in den Split/Splitlessinjektor im Pulsed Modus am HP6890 (Agilent) und Detektion am Pulse Discharge Detector - PDD (Vici).

Probenaufgabe: manuell, 750 µl mit gasdichter 2,5 ml Injektionsspritze mit Sideport und Fixierung des Spritzenkolbens.

Injektion: INLET (SPLIT/SPLITLESS)

Mode: Pulsed Split
Initial temp: 150 °C
Pressure: 0,648 bar
Split ratio 1:1
Pulsed pressure: 1,20 bar
Pulse time: 0,15 min
Split flow: 1,1 ml/min
Total flow: 4,7 ml/min
Gas type: Helium

Detektor: PDD
Temperature: 110 °C

Chromatographie: HP 6890, Agilent

Column 1: Capillary Column
 Varian Molsieve 5Å (CP7536)
 Max temperature: 150 °C
 Nominal length: 25.0 m
 Nominal diameter: 320.00 µm
 Nominal film thickness: 30.00 µm
 Mode: constant flow
 Initial flow: 1.1 ml/min
 Nominal init pressure: 0.648 bar
 Average velocity: 27 cm/sec

Oven:

Initial temp: 40°C
 Initial time: 5.00 min

Ramps:

#	Rate	Final temp.	Final time
1	5°C/min	80 °C	2.00 min
2	5°C/min	100 °C	10.00 min

Post temp.: 50 °C

Post time: 0.00 min

Run time 29 min

7. Auswertung

7.1 Auswertung der Chromatogramme

Die Auswertung der Chromatogramme erfolgt über die geräteinterne Software (Chemstation).

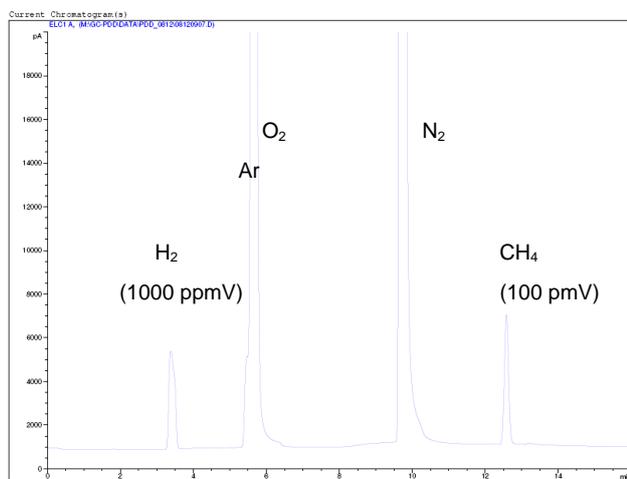


Abbildung 3: Beispielchromatogramm, Messparameter siehe 6.7

Die Zuordnung der Peaks zu den Analyten erfolgt über die Retentionszeiten.

Die Peakflächen sind über automatische Integration zu ermitteln. Bei geringen Wasserstoffkonzentrationen ist manuelle Integration unumgänglich.

Wenn der Methanpeak auf dem Tailing vom N₂ liegt, muss manuell integriert werden. Es ist darauf zu achten, dass die manuelle Integration (Basislinie und Lot fällen) in der Probe und der Kalibration identisch durchgeführt wird.

7.2 Auswertung der Messergebnisse

Die Quantifizierung erfolgt über die Verhältnisse der Peakfläche zur Konzentration in der Kalibration. Die erhaltenen Wertepaaren der Verhältnisse y_i und x_i die Bezugsgleichung werden graphisch dargestellt und durch lineare Regression die Ausgleichsgerade nach Gleichung (1) ermittelt.

$$y_i = m_i x_i + b_i \quad (1)$$

y_i : Messwert (abhängige Variable) der Substanz i bei der Kalibrierung in Abhängigkeit von x_i , Einheit auswertungsabhängig, z. B. Flächenwert;

x_i : (unabhängige Variable) Molkonzentration der Substanz i in der dotierten Gasphase, (ppmV);

m_i : Steigung der Bezugsgeraden von y_i in Abhängigkeit von x_i ;

b_i : Achsenabschnitt der Bezugsgeraden auf der Ordinate, Einheit auswertungsabhängig (ppmV).

Durch Umstellung der Gleichung (1) nach x_i wird die Konzentration der Substanz in der Gasphase berechnet:

$$x_i = (y_i - b_i) / m_i \quad (2)$$

Der Arbeitsbereich muss im linearen Bereich der Kalibration liegen.

Die Umrechnung der Gaskonzentration von ppmV in der Gasphase auf Konzentrationen in Wasser erfolgt über das Henry'sche Gesetz:

Wasserstoff: 100 ppmV entspricht 78 nmol/l (nM)

Methan: 100 ppmV entspricht 2,4 µg/l

Der Einfluss von Druck und Temperatur sowie Salinität der Wasserprobe sind vernachlässigbar.

Bei der passiven Probenahme in einer PE-Spritze muss die Reduktion des Volumens berücksichtigt werden (6.4). Die Korrektur des Ergebnisses erfolgt nach Gleichung 3:

$$C_i = C_{MW} * (V_{min} / V_{max}) \tag{3}$$

C_i korrigierte Konzentration der Substanz (ppmV)
 C_{MW} Messwert Konzentration Substanz im Gasvolumen (ppmV)
 V_{min} entspanntes Volumen nach der passiven Probenahme (ca. 3 ml)
 V_{max} vorgelegtes Volumen vor der passiven Probenahme (5 ml)

7.3 Ergebnisangabe

Angabe des Ergebnisses auf zwei signifikante Stellen, Dimension sofern durch den Auftraggeber nicht anders gefordert: nM (für H₂) oder µg/l (für CH₄).

Falls der Auftraggeber es fordert, wird die Ergebnisunsicherheit als Standardabweichung (absolut, in nM oder µg/l) oder relative Standardabweichung (in Prozent) oder als Vertrauensbereich (VB, in ± µg/l) angegeben. Dabei sind folgende statistische Voraussetzungen zu schaffen: mindestens 3 Parallelbestimmungen (n>3) und $\alpha = 0,05$ bzw. P = 95% für die Berechnung des Vertrauensbereichs:

$$VB = \pm SR * t_{\alpha=0,05, f=n-1} / \sqrt{n} \tag{4}$$

SR Standardabweichung
 VB Vertrauensbereich
 $t_{\alpha=0,05, f=n-1}$ Faktor der t-Verteilung bei 95% Wahrscheinlichkeit und n -1 Freiheitsgraden
 n Anzahl der Wiederholmessungen

8. Qualitätssicherung

Die Kalibration über das Gesamtverfahren wird entsprechend Abschnitt 6.2 vorgenommen und ist mindestens monatlich oder je Messserie durchzuführen. Die Gültigkeit der Kalibration wird durch mitgeführte Kontrollproben entsprechend Abschn. 6.6 arbeitstäglich überprüft. Die Kontrollkarten sind im Geräteordner abzulegen.

Alle Analysenproben werden mindestens 2x gemessen. Der Mittelwert sollte eine relative Standardabweichung von 20% am Rande der Bestimmungsgrenze (bis max. 10-fache BG) bzw. 5 % im höheren Kalibrierbereich nicht überschreiten. Wenn Verdünnungsschritte (Abschn. 6.3) erforderlich sind, so sollten die Ergebnisse für ausgewählte Analyten nach Möglichkeit mit anderen Verdünnungsschritten oder der Originalprobe auf Plausibilität verglichen werden. Werden parallel weitere Analysenverfahren (Methanbestimmung mit Dampfmanalytik HS-GC-FID) eingesetzt, so ist die Quantifizierung untereinander auf Plausibilität zu prüfen. Die Ergebnisse sollten unter Berücksichtigung der Wiederfindungsrate innerhalb einer Standardabweichung von 20% liegen.

Der Gerätezustand des PDD ist anhand des Grundlevels zu überprüfen, die Erfassung sollte arbeitstäglich erfolgen und im Gerätebuch dokumentiert werden. (siehe Abschn. 6.1)

Validierung: Die Validierungsunterlagen sind im Geräteordner abgelegt.

9. Protokollierung und Datensicherung

Es wird ein Messbuch geführt, in dem die gemessenen Proben notiert und Bemerkungen zur Methode und zum Gerät eingetragen werden.

Über die Herstellung der Kalibriergemische und die Vorbereitung der Untersuchungsproben wird ein Protokoll angefertigt.

Die elektronische Datensicherung der Rohdaten erfolgt auf der Festplatte des Geräterechners und parallel auf externen Laufwerken (CD oder Server). Alternativ können die Daten der Kalibration und der Probe in Papierform aufbewahrt werden.

Die Datenblätter werden in Ordnern in Form der Chromatogramme mit Report, Ergebnislisten und Protokollen 2 Jahre aufbewahrt.

Die elektronische Datensicherung (OE I.21) erfolgt spätestens zum Abschluss einer Messserie auf dem Server (M:\GC-PDD\Data) und ist mindestens zwei Jahre aufzubewahren. Methoden werden analog gespeichert unter M:\GC-PDD-Methods.

10. Gesundheits- und Sicherheitsmaßnahmen

Die Hinweise der Hersteller bzw. Sicherheitsdatenblätter sind zu beachten, ebenso die Richtlinien der Laboratorien sowie die Merkblätter der Berufsgenossenschaft für die chemische Industrie.

11. Entsorgung von Chemikalien, Prüfobjekten u.a.

Gering kontaminierte wässrige Lösungen können in die Abwasserleitung gegeben werden, ansonsten werden sie in Fässern von I.21 gesammelt und der OE 0.006 übergeben. Vollständig geleerte Druckgasbehälter werden über den Hausmüll entsorgt.

12. Verantwortlichkeiten

Für die Einhaltung der Haltbarkeitsfristen von Gasgemischen und die Bestellung von Chemikalien:

Methodenverantwortlicher / Geräteverantwortlicher

Die Analysenberichte dürfen in Form von Prüfberichten und nach der Kontrolle durch die Projektleiter weitergegeben werden.

Anlage 4

Standardarbeitsanweisung zur Probenahme von Wasserstoff in Grundwasser in der Pumpprobe mittels Gasmaus

Anwendungsbereich:

Aktive Probenahme für Wasserstoff in Grundwasser in Kombination mit Entnahme einer Pumpprobe nach DIN 38402-A13.

Anforderungen an geeignete Grundwassermessstellen: Ausbau der Entnahmestelle mit HDPE Rohr, Innendurchmesser mindestens 50 mm

Störungen:

Stark ausgasende Wasserproben verdünnen die Gasblase in der Gasmaus und führen zu schlecht reproduzierbaren Ergebnissen und Minderbefunden.

Zu geringe Pumpraten und infolge dessen zu geringe Durchströmung der Gasmaus mit Wasser kann zu längeren Ausgaszeiten führen.

Bei zu geringen Pumpraten und infolge dessen zu geringe Durchströmung der Gasmaus mit Wasser wird evtl. der Gleichgewichtszustand nicht erreicht.

Zu hohe Pumpraten können dazu führen, dass die Gasblase ganz oder teilweise mitgerissen wird.

Bei nicht vollständiger Isolierung der Stromversorgung der Unterwassermotorpumpe kann durch Kriechströme Wasserstoff elektrolytisch erzeugt werden. Gegebenenfalls muss auf eine andere Fördertechnik (z.B. Balgenpumpen mit Stickstoff Kat. 5) umgestiegen werden.

Die Anwendung kann auf andere im Grundwasser gelöste Permanentgase (Ar, N₂, H₂S, CO, CO₂, CH₄) übertragen werden, ggf. ist die Ausgasungszeit anzupassen.

1. Verfahren

Entsprechend dem Henryschen Gesetz stellt sich ein Gleichgewicht der im Wasser gelösten Gase (H₂, CH₄ u.a.) zwischen wässriger Phase und Gasphase ein. Es wird über eine Zeit von 30 Minuten Grundwasser durch eine Gasmaus gepumpt. In dieser Gasmaus ist ein definiertes Gasvolumen vorgelegt, in dem sich die Gase anreichern bis sich ein Gleichgewicht zwischen flüssiger Phase und Dampfraum eingestellt hat. Diese Gasblase wird beprobt und in ihr werden nach der Standardarbeitsanweisung StAA QMH-I.21-7.057 die Permanentgase bestimmt.

2. Qualitätsanforderungen an das Personal

Fachpersonal für Probenahme

3. Verwendete Chemikalien und Geräte/ Hilfsmittel

- Helium 5.0, Druckminderer und Anschlussschlauch zur Heliumentnahme
- Orsatblase zum druckfreien Transport von Helium
- Gasdichte Injektionsspritze 10 ml
- Frequenzgeregelter Unterwassermotorpumpe, Durchflussmesszelle mit Elektroden und Messgeräten zur Bestimmung von Temperatur, Leitfähigkeit, pH-Wert, Redox-Spannung und Sauerstoff-Gehalt. Ggf. weitere Ausstattung wie Stromerzeuger, Volumenstrommesser und Aktivkohle-Adsorptionsfilter
- Bypass mit Hahn vor der Durchflussmesszelle zur Entnahme der Grundwasserprobe
- Teflonschlauch und T-Stück

- Kanister mit Füllstandanzeige, 25 – 40 l
- Gasbeprobungsrohr (Gasmaus) mit einem Volumen von 500 ml und einem PTFE-Septum direkt am Glaskörper (Abb. 2)
- Halterung für die Gasmaus

4. Vorbereitende Tätigkeiten

Die Unterwassermotorpumpe wird mit dem Ansaugteil ca. 1 m oberhalb der Filterstrecke eingebaut. Der Förderstrom muss auf die Ergiebigkeit der Messstelle eingestellt werden, sodass bei kontinuierlicher Förderung die Absenkung im Pegelrohr nur wenige Zentimeter (< 5 cm) beträgt. Die Grundwasserförderung wird bis zur Konstanz der Vor-Ort-Parameter durchgeführt, wobei aber mindestens das 3-fache des wassererfüllten Pegelrohrvolumens gepumpt werden muss.

Am Tage der Probenahme sind die Elektroden und Messgeräte zur Bestimmung der Vor-Ort-Parameter entsprechend den Herstellerangaben zu kalibrieren.

5. Durchführung der Prüfung

Für jede Messstelle werden zwei Gasbeprobungsrohre benötigt.

Nach Konstanz der Probenahmeparameter pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit, Redoxpotential und Temperatur werden die Gasmäuse über den Bypass, T-Stück und Teflonschläuche mit dem Grundwasserpumpstrom verbunden.

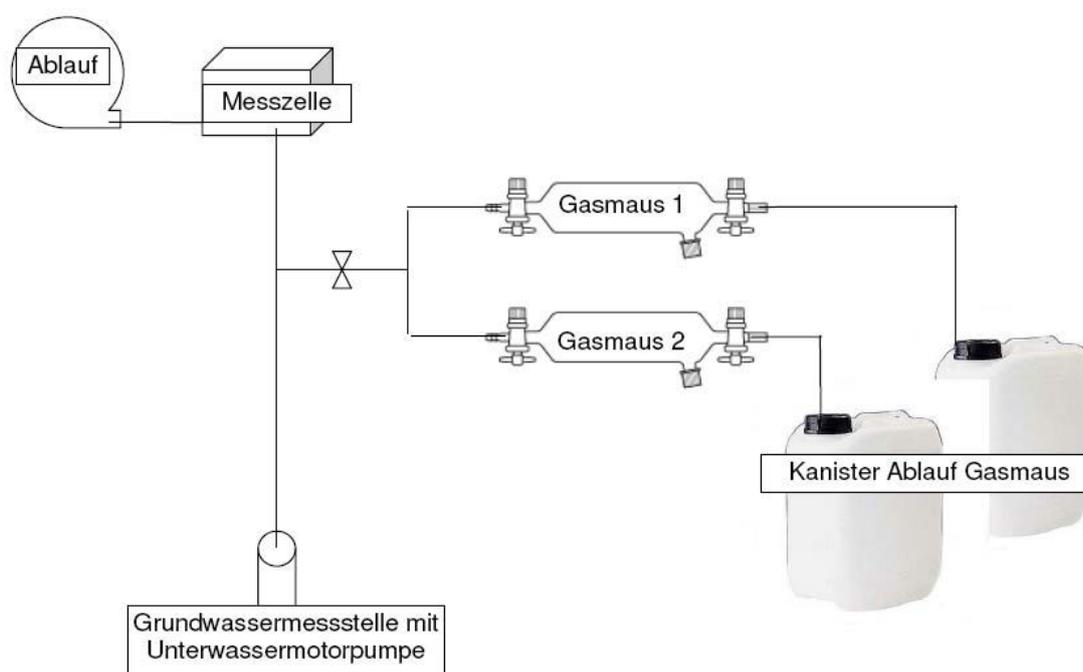


Abbildung 1: Aufbau zur Probenahme mit der Gasmaus in Kombination mit der Pumpprobenahme

Beide Gasmäuse werden mit Grundwasser blasenfrei gefüllt. Anschließend wird der Zustrom abgesperrt, der Ablauf bleibt zum Druckausgleich geöffnet. Durch das Septum werden 10 ml Helium aus der Orsatblase in die Gasmaus injiziert. Dann wird die Gasmaus jeweils in der Halterung fixiert und so gedreht, dass das Septum vollständig mit Wasser bedeckt ist. Die Gasblase liegt auf der Wasseroberfläche und soll eine möglichst große Oberfläche zum effektiven Gasaustausch haben.

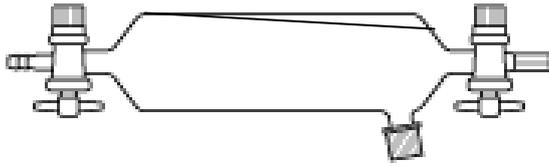


Abbildung 2: gedrehte Gasmaus mit injizierter Gasblase

Der Ablauf wird in die Kanister mit Skalierung geleitet.

Nach dem Öffnen aller Hähne werden die Gasmäuse mit dem Grundwasser durchströmt. Es ist zu kontrollieren, dass über beide parallelen Gasmäuse vergleichbare Volumenströme geleitet werden. Die Durchströmung soll zwischen 30 und 60 l/h (ca. 0,5 - 1 l/min und Gasmaus) liegen.

Es muss darauf geachtet werden, dass die Gasblase nicht mitgerissen wird. Treten stärkere Ausgasungen aus dem Grundwasser auf, so ist das zu protokollieren. Verdoppelt sich das Gasvolumen während der Probenahme, so ist das gerade noch tolerierbar. Stärkere Ausgasungen begrenzen den Anwendungsbereich dieser Methode.

Nach 30 Minuten Durchströmung werden alle Absperrhähne geschlossen. In den Kanistern ist der Füllstand zu protokollieren und auf die Strömungsgeschwindigkeit hochzurechnen.

6. Probenlagerung und Transport

Die Gasbeprobungsrohre werden so gelagert und transportiert, dass das Septum immer mit Wasser bedeckt bleibt (siehe Abb. 2).

Der Transport erfolgt in einer Kühltasche, gekühlt bei 4-10 °C. Die Probenrohre werden nach der Probenahme so ins Labor transportiert, dass die Bestimmung der gesammelten Gase entsprechend StAA QMH-I.21-7.057 noch am Tag der Probenahme möglich ist. Die Lagerdauer sollte 12 Stunden nicht überschreiten.

7. Qualitätssicherung

Es werden zur Probenahme zwei Gasmäuse parallel geschaltet, um die Probenahme über eine Doppelbestimmung abzusichern. Die Abweichung der Ergebnisse beider Proben beträgt zwischen 5 und 20%.

Die Ergebnisse für ausgewählte Parameter (z.B. Methan) nach der Probenahme über Gasmäuse können verglichen werden mit den Ergebnissen der Bestimmung aus wässrigen Proben aus der Pumpprobenahme mit Headspace-Gaschromatographie-FID. Die Wiederfindung für Methan nach Gasmausprobenahme liegt erfahrungsgemäß bei 60 % verglichen mit der HS-GC.

8. Literatur

DIN 38402-13 Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser- Abwasser- und Schlammuntersuchung – Allgemeine Angaben Gruppe A – Probenahme aus Grundwasserleitern (A13),

Anlage 5

Standardarbeitsanweisung zur passiven Probenahme von Wasserstoff in Grundwasser

Anwendungsbereich:

Passive Probenahme für Wasserstoff in Grundwasser.

Anforderungen an geeignete Grundwassermessstellen:

- Ausbau der Entnahmestelle mit HDPE Rohr, Innendurchmesser mindestens 50 mm
- Entnahmetiefe: maximal 25 m
- Gute Durchströmung der Messstelle mit dem Grundwasser

Störungen:

Jede Metallverbindung, insbesondere Eisen (auch Edelstahl) in der Messstelle stört die Probenahme von Wasserstoff im Grundwasser erheblich. Es muss ausschließlich mit Kunststoffmaterialien gearbeitet werden.

Die ausgebaute Messstelle muss während der passiven Probenahme ausreichend mit Grundwasser gespült sein, um die Verhältnisse im Grundwasserleiter zu erfassen und nicht den Einfluss des mikrobiologischen Abbaus der organischen Schadstoffe im Pegelrohr.

Die Dichtigkeit der PE-Spritzen gegenüber dem Umgebungsdruck muss für mindestens 3 bar (entspricht 30 m Wassersäule) gegeben sein, um ein Eindringen des Wassers in den Spritzenkörper zu verhindern.

Die Anwendung kann nicht auf andere im Grundwasser gelöste Permanentgase (Ar, N₂, H₂S, CO, CO₂, CH₄) übertragen werden, weil die Permeabilität des Spritzenmaterials für größere Atome bzw. Moleküle nicht im gleichen Maße wie für H₂ gegeben ist.

1. Verfahren

Entsprechend dem Henryschen Gesetz stellt sich ein Gleichgewicht der im Wasser gelösten Gase (H₂) zwischen wässriger Phase und Gasphase ein. Die Fähigkeit von Wasserstoff, durch Kunststoffmaterial zu diffundieren, wird ausgenutzt, um die Gase in einem vorgelegten Gasvolumen im Innern der PE-Spritze anzureichern.

Die Einstellung des Verteilungsgleichgewichts nimmt 5 – 7 Tage in Anspruch.

Die Bestimmung des Wasserstoffs erfolgt entsprechend Standardarbeitsanweisung, *Anlage 3*.

2. Qualitätsanforderungen an das Personal

Fachpersonal für Probenahme

3. Verwendete Chemikalien und Geräte/ Hilfsmittel

- Polyethylen (1, PE) - oder Polypropylen (2, PP) -Spritze, 5 ml, gasdicht und mit Luer Lock Verbinder, an dem über einen entsprechenden Adapter die Entnahme aus dem Inneren der Spritze durch ein Septum möglich ist.

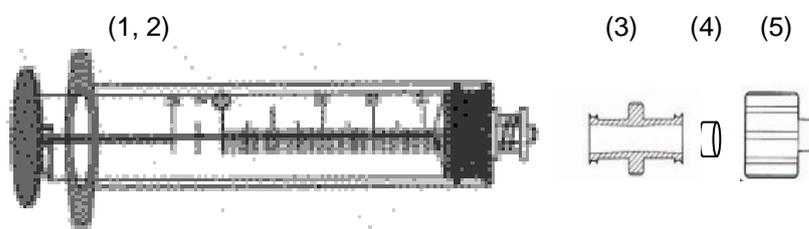


Abbildung 1: Spritze mit Luer Lock Verbinder, Adapter, Septum aus PTFE und Verschlusskappe mit Bohrung

Bezugsquellen (Beispiel):

- (1) PE-Einmalspritzen Luer Lock, 5 ml, C541.1 Fa. Carl Roth GmbH
- (2) PP-Einmalspritze Braun Omnifix, Lock, 5 ml, B. Braun Melsungen AG, Art.Nr. 4617053V
- (3) Cheminert female luer adapter to 1/4" – 28, 1.5 mm bore, PEEK, Valco, Art.Nr. 724CLAPK
- (4) Silicon-Septa PTFE N6, weiß, Carl Roth GmbH, Art.Nr. 702633
- (5) Extrenal nuts for flanged tube ends 1/4" – 28, CTFE auf 1/8", Valco, Art.Nr. 724CEN2KF

- Helium 5.0
- Druckminderer und Anschlussschlauch zur Heliumentnahme
- Schnur aus Kunststoffmaterial (ohne Stahlseele) über die Länge der Einbautiefe
- Fixierstifte aus Kunststoffmaterial: 1-2 cm x 0,2-0,4mm Ø
- Bohrmaschine (Akkubohrer) und Holzbohrer mit Durchmesser der Fixierstifte
- PE-Netz als Schlauchmaterial, Länge ca. 30 cm
- Kabelbinder und Abkneifzange
- Glaskugeln als Gewichte
- Parafilm

4. Vorbereitende Tätigkeiten

Für jede Messstelle werden zwei Kunststoffspritzen benötigt.

Die Spritzen werden aufgezogen auf 5 ml und an dieser Stelle wird in den Spritzenkolben eine Bohrung vorgenommen, in die dann der Fixierstab aus Kunststoff eingebracht wird. Der Spritzenkolben wird fixiert, damit er in der Messstelle dem Umgebungsdruck nicht nachgeben kann.

Ein Ring aus Kunststoff (Breite < 5 mm) kann in das Spritzeninnere eingebracht werden, um dem Spritzenkörper zusätzliche Stabilität zu verleihen. Bei Einbautiefen unter 20 m Wasserpegel ist das in den meisten Fällen erforderlich, um ein Zusammendrücken der Spritze durch den hohen Umgebungsdruck zu verhindern.

Die Spritzen werden ausreichend mit Helium gespült und aufgezogen vollständig geschlossen mit dem Adapter, Septum und Verschlusskappe. Die Druckdichtigkeit ist zu prüfen, indem der Spritzenkolben leicht eingedrückt wird. Er muss beim Loslassen wieder in die Ausgangsstellung zurück gehen. Die Kolbenfixierung wird angebracht.

Zur zusätzlichen Sicherstellung der Dichtigkeit der Adapter und der Kolbendichtung kann die Spritze an diesen Stellen mit Parafilm umschlossen werden. Der Spritzenkörper sollte aber frei bleiben, um die Gasdiffusion nicht zu erschweren.

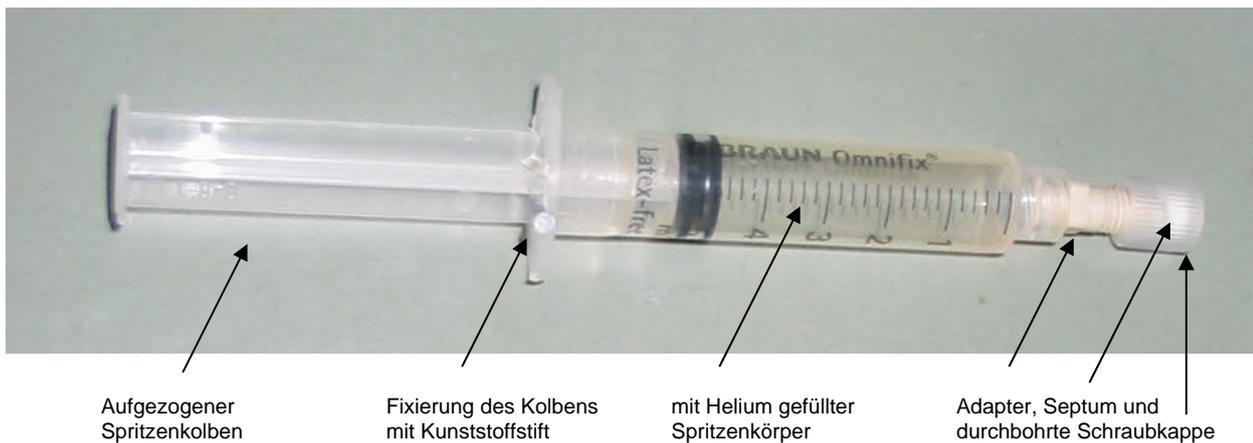


Abbildung 2: Für die passive Probenahme präparierte Spritze

Beide vorbereiteten Spritzen werden in einen PE-Netzschlauch eingeführt. Der Schlauch wird an beiden Enden mit Kabelbinder verschlossen.

In einen zweiten PE-Netzschlauch werden ausreichend Glaskugeln gefüllt, um den Auftrieb der heliumgefüllten PE-Spritzen im Grundwasser zu kompensieren. Der Schlauch wird an beiden Enden mit Kabelbindern verschlossen.

Beide Schläuche werden mit einem Kabelbinder miteinander verbunden und am Ende der Schnur befestigt.

Die vorbereitenden Tätigkeiten erfolgen erst relativ zeitnah vor der Einbringung in die Messstellen. Nach der Vorbereitung sollten die PE-Spritzen innerhalb von 6-12 Stunden in die Pegel eingebracht sein.

5. Durchführung der Prüfung

5.1 Einbringen in die Messstelle

Die Messstelle wird vor der passiven Probenahme nicht klar gepumpt.

Die vorbereiteten PE-Netzschläuche mit den PE-Spritzen und den Glaskugeln als Gewicht werden an einer ausreichend langen Kunststoffschnur befestigt. Wird ein weiterer PE-Schlauch zur passiven Probenahme von LHKW eingebracht, so kann er mit den beiden anderen PE-Netzschläuchen kombiniert werden. Haben die Gebinde zur passiven Probenahme die erforderliche Beprobungstiefe erreicht, so wird die Schnur oberirdisch fixiert und die Messstelle wieder verschlossen.

Die Verweildauer der passiven Probenahmebehälter im Grundwasserpegel sollte 5 Tage nicht überschreiten.

5.2 Entnahme aus der Messstelle

Nach Ablauf der Verweildauer der PE-Spritzen in der Grundwassermessstelle werden alle Gebinde wieder nach oben gezogen.

Die Kolbenfixierung ist nicht zu lösen.

Anschließend kann die Beprobung der Messstelle durch eine Pumpprobe erfolgen.

Ist Wasser in den Spritzenkörper eingedrungen, so ist das im Protokoll zu vermerken. Die Proben sind dann in der Regel zu verwerfen.

Sind die Spritzen deutlich verfärbt oder mit einem Biofilm überzogen, so ist das im Protokoll zu vermerken.

5.3 Probenlagerung und Transport

Die PE-Spritzen werden aus dem PE-Netzschlauch entnommen, abgetrocknet und beschriftet.

Sie werden dunkel gelagert und innerhalb der nächsten Stunden ins Labor transportiert und der Wasserstoffbestimmung nach StAA QMH-7.057 zugeführt. Die Messung der Wasserstoffgehalte im Spritzenkörper muss noch am Tag der Probenahme erfolgen.

6. Qualitätssicherung

Es werden zwei PE-Spritzen zur passiven Probenahme in die Messstelle eingebracht, um die Probenahme über eine Doppelbestimmung abzusichern. Die Abweichung der Ergebnisse beider Proben sollte 20% nicht überschreiten.

Sind die PE-Spritzen deutlich mit einem Biofilm überzogen, so können die Ergebnisse für die Bestimmung von Wasserstoff systematischen Fehlern unterliegen, weil sie nicht die Verhältnisse im Grundwasserleiter widerspiegeln, sondern durch biologische Aktivität an der Oberfläche des Kunststoffmaterials verfälscht sind. Die Wasserstoffgehalte beider Spritzen weichen dann in der Regel stärker voneinander ab.

Titel	Bestimmung kurzkettiger Kohlenwasserstoffe in Wasser über Headspace-Gaschromatographie-FID
-------	--

Angaben zur Methode

Kurzbezeichnung der Methode (ggf. Nr. der SOP)	StAA QMH-I.21-7.058
Anwendungsgebiet	Bestimmung von Methan, Ethen und Vinylchlorid (VC) in Wasser
Arbeitsbereich	0,1 bis 100 µg/L
Analyt	Methan, Ethen, VC
Weitere bestimmbare Analyte	C ₁ - C ₆ – Kohlenwasserstoffe, ausgewählte LHKW

Verantwortlichkeiten

Leiter der Validierung	Dorgerloh
Beteiligte Mitarbeiter	Hofmann
Bearbeitungszeitraum	November 2008 – Juni 2009
Methode gültig erklärt am	30.08.2009
Methode ungültig erklärt am	
Zusammenfassung und Bewertung	Bestimmung mit headspace-GC/FID, ggf. qualitative Absicherung der Ergebnisse mit GC-MS (VC) oder GC-PID (Ethen, VC), Methan über Probenaufstockung

Inhaltsverzeichnis

- | | |
|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> 1 Prüfung der Homogenität der Varianzen <ul style="list-style-type: none"> 1.1. Informationswerte 1.2 Normalverteilungstest 1.3 Ausreissertest 1.4 Trendtest 1.5 Varianzenhomogenitätstest 2 Prüfung der Kalibration <ul style="list-style-type: none"> 2.1 Informationswerte 2.2 Linearitätstest 2.3 Kenndaten nach DIN 32645 3 Prüfung der Wiederfindung <ul style="list-style-type: none"> 3.1 Informationswerte 3.2 Linearität der Grundkalibrierung 3.3 Linearität der Wiederfindungsfunktion 3.4 Varianzenhomogenitätstest 3.5 Kenndaten | <ul style="list-style-type: none"> 4 Prüfung der Richtigkeit <ul style="list-style-type: none"> 4.1 Informationswerte 4.2 Normalverteilungstest 4.3 Ausreissertest 4.4 Trendtest 4.5 Mittelwertstest 5 Prüfung der Präzision <ul style="list-style-type: none"> 5.1 Informationswerte 5.2 Kenndaten |
|--|--|

Gültig ab: Stand 26.06. 2009

1 Prüfung der Homogenität der Varianzen

1.1 Informationswerte

Messung	Methan		Ethen		VC	
Nr.	Niedrigster Kalibrierwert	Höchster Kalibrierwert	Niedrigster Kalibrierwert	Höchster Kalibrierwert	Niedrigster Kalibrierwert	Höchster Kalibrierwert
	11,8/ µg/L	296 µg/L	0,12 µg/L	50 µg/L	2 µg/L	200 µg/L
1	4,7	51,0	0,029	9,5	0,100	12,2
2	4,8	46,8	0,030	9,7	0,108	12,8
3	4,9	47,5	0,031	9,6	0,100	12,8
4	5,0	48,2	0,029	9,7	0,102	12,1
5	4,8	49,1	0,030	10,2	0,108	12,1
6	4,6	49,3	0,030	9,9	0,112	12,1
7	4,6	48,5	0,033	10,1	0,101	12,1
8	4,8	49,2	0,033	10,3	0,109	11,9
9	4,6	46,5	0,029	10,0	0,117	12,1
10			0,027		0,111	

1.2 Normalverteilungstest

	Methan		Ethen		VC	
	Niedrigster Kalibrierwert	Höchster Kalibrierwert	Niedrigster Kalibrierwert	Höchster Kalibrierwert	Niedrigster Kalibrierwert	Höchster Kalibrierwert
Spannweite, R	0,4000	3,600	0,006	0,8000	0,0170	0,9000
Standardabweichung, s	0,1424	1,217	0,001853	0,2804	0,005827	0,3245
Prüfwert = R/s	2,809	2,959	3,238	2,853	2,917	2,774
Vergleichsgrösse** Signifikanzniveau 95% <input checked="" type="checkbox"/> 99% <input type="checkbox"/>	2,59...3,552	2,59...3,552	2,67...3,685	2,59...3,552	2,67...3,685	2,59...3,552
Normalverteilung anzunehmen	Ja <input checked="" type="checkbox"/> Nein <input type="checkbox"/>					

*aus Tabelle

1.3 Ausreissertest: Grubbs-Test

	Methan		Ethen		VC	
	Niedrigster Kalibrierwert	Höchster Kalibrierwert	Niedrigster Kalibrierwert	Höchster Kalibrierwert	Niedrigster Kalibrierwert	Höchster Kalibrierwert
Verdächtiger Wert (Extremwert)	5,0	46,5	0,027	10,3	0,117	12,8
Mittelwert*, X	4,756	48,36	0,0301	9,889	0,1068	12,24
Standardabweichung*, s	0,1424	1,217	0,001853	0,2804	0,005827	0,3245
Prüfwert = $\frac{ x_{\text{prüf.}} - X }{s}$	1,717	1,525	1,673	1,466	1,750	1,712
Vergleichsgrösse** Signifikanzniveau 95% <input checked="" type="checkbox"/> 99% <input type="checkbox"/>	2,11	2,11	2,176	2,11	2,176	2,11
Ausreisser (Prüfwert > Vergleich) ?	Ja <input type="checkbox"/> Nein <input checked="" type="checkbox"/>					

*ohne Ausreisser, **aus Tabelle in 1.1.

Gültig ab: Stand 26.06. 2009

Institution: BAM I.2
 Methode: Headspace-GC-FID

1.4 Trendtest: Neumann-Test

	Methan		Ethen		VC	
	Niedrigster Kalibrierwert	Höchster Kalibrierwert	Niedrigster Kalibrierwert	Höchster Kalibrierwert	Niedrigster Kalibrierwert	Höchster Kalibrierwert
Differenzstreuung* $\Delta^2 = \frac{\sum(x_i - x_{i+1})^2}{(n-1)}$	2,375 E-02	3,486	4,0 E-06	7,125 E-02	5,211 E-05	1,163 E-01
Varianz* = s^2	2,028 E-02	1,963	3,433 E-06	7,861 E-02	3,396 E-05	1,053 E-01
Prüfwert = Δ^2 / s^2	1,171	1,776	1,165	0,906	1,535	1,104
Vergleichsgrösse** Signifikanzniveau 95% <input type="checkbox"/> 99% <input checked="" type="checkbox"/>	0,7088	0,7088	0,7518	0,7088	0,7518	0,1088
Trend nachweisbar? (wenn Prüfwert < Vergleich) ?	Ja <input type="checkbox"/> Nein <input checked="" type="checkbox"/>					

*ohne Ausreisser, **aus Tabelle in 1.1.

1.6 Varianzhomogenitätstest: F-Test

	Methan	Ethen	VC
größere Varianz* s_1^2	1,963	7,861 E-02	1,053 E-01
kleinere Varianz* s_2^2	2,028 E-02	3,433 E-06	3,396 E-05
Prüfwert = s_1^2 / s_2^2	96,795	22896,44	3100,458
Vergleichsgrösse** Signifikanzniveau 99% <input type="checkbox"/> 95% <input checked="" type="checkbox"/>	3,179	3,179	3,179
Varianzen homogen	Ja <input type="checkbox"/> Nein <input checked="" type="checkbox"/>	Ja <input type="checkbox"/> Nein <input checked="" type="checkbox"/>	Ja <input type="checkbox"/> Nein <input checked="" type="checkbox"/>

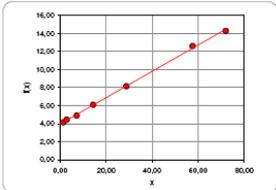
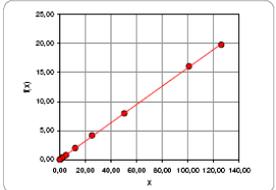
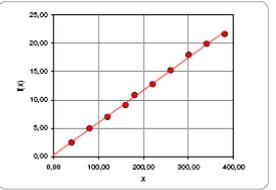
*ohne Ausreisser, ** aus Tabelle in 1.1.

2 Prüfung der Kalibration

2.1 Informationswerte (Standards in Matrix, Informationswerte mit Internem Standard)

Messung Nr.	Methan (gesamter Konzentrationsbereich)		Ethen (gesamter Konzentrationsbereich)		VC (niedriger Konzentrationsbereich)	
	Konzentration µg/l	Informationswert Peakfläche	Konzentration µg/l	Informationswert Peakfläche	Konzentration µg/l	Informationswert Peakfläche
				Dreifach- bestimmung		Doppel- bestimmung
1	1,44	4,16	0,05	0,022	0,04	0,003
2	2,88	4,45	0,101	0,029	0,08	0,005
3	7,20	4,90	0,151	0,035	0,10	0,007
4	14,4	6,10	0,202	0,045	0,20	0,015
5	28,8	8,16	0,504	0,065	0,40	0,029
6	57,6	12,61	1,008	0,135	0,60	0,045
7	72,0	14,29	1,512	0,218	1,00	0,069
8			2,016	0,324	40	2,477
9			2,52	0,402	80	4,970
10			5,04	0,787	120	7,004
11			12,06	1,985	160	9,091
12			25,2	4,173	180	10,862
13			50,4	7,959	220	12,788
14			100,8	19,091	260	15,240
15			126,0	19,779	300	17,986
16			0	0	340	19,924
17					380	21,651

2.2 Linearitätstest

	Methan (gesamter Konzentrationsbereich)	Ethen (hoher Konzentrationsbereich)	VC (hoher Konzentrationsbereich)
Visuelle Prüfung erfüllt	Ja <input checked="" type="checkbox"/> , Nein <input type="checkbox"/>	Ja <input checked="" type="checkbox"/> Nein <input type="checkbox"/>	Ja <input checked="" type="checkbox"/> , Nein <input type="checkbox"/>
Lineare Regression $y = a x + b$			
Reststandardabweichung s_L	0,148	0,091	0,297
Korrelationskoeffizient R_L	0,9994	0,9999	0,9990
Steigung a	0,146	0,158	0,058
Achsenabschnitt b	3,968	0,021	0,232
Quadratische Regression $y = A x^2 + Bx + C$			
Reststandardabweichung s_Q	0,148	0,073	0,305
Korrelationskoeffizient R_Q	0,9996	1,0000	0,9991
Koeffizient A	0,000	0,000	0,000
Koeffizient B	0,155	0,163	0,060
Achsenabschnitt C	3,902	-0,012	0,002
Visuelle Residuenanalyse	<input checked="" type="checkbox"/> unauffällig <input type="checkbox"/> Varianzeninhomogenität <input type="checkbox"/> Trend <input type="checkbox"/> nichtlinearer Verlauf	<input checked="" type="checkbox"/> unauffällig <input type="checkbox"/> Varianzeninhomogenität <input type="checkbox"/> Trend <input type="checkbox"/> nichtlinearer Verlauf	<input checked="" type="checkbox"/> unauffällig <input type="checkbox"/> Varianzeninhomogenität <input type="checkbox"/> Trend <input type="checkbox"/> nichtlinearer Verlauf
F-Test nach Mandel Prüfwert = $\frac{(n-2) s_L^2 - (n-3) s_Q^2}{s_Q^2}$	Prüfwert: 0,98 Tabellenwert: 7,70 Signifikanzniveau: 95%	Prüfwert: 6,71 Tabellenwert: 5,11 Signifikanzniveau: 95 %	Prüfwert: 5,21 Tabellenwert: 5,59 Signifikanzniveau: 95%
Linearität der Kalibration anzunehmen	Ja <input checked="" type="checkbox"/> Nein <input type="checkbox"/>	Ja <input checked="" type="checkbox"/> Nein <input type="checkbox"/>	Ja <input checked="" type="checkbox"/> Nein <input type="checkbox"/>
Grafische Lösung			

2.3 Kenndaten nach DIN 32645

	Methan (gesamter Konzentrationsbereich)	Ethen (niedriger Konzentrationsbereich)	VC (niedriger Konzentrationsbereich)
Signifikanzniveau	95 %	95 %	95 %
Ergebnisunsicherheit	33,3 % (k=3)	33,3 % (k=3)	33,3 % (k=3)
Nachweisgrenze	1,61 µg/L	0,035 µg/L	0,04 µg/L
Bestimmungsgrenze:	5,92 µg/L	0,090 µg/L	0,13 µg/L

Gültig ab: **Stand 26.06. 2009**

Institution: **BAM I.2**
 Methode: **Headspace-GC-FID**

3 Prüfung der Wiederfindung 3.1 Informationswerte

Messung Nr.	Methan			Ethen			VC		
	Konzentration y µg/l	Informationswert in LM, x ₀ Peakfläche	Informationswert in Matrix, x Peakfläche	Konzentration y µg/l	Informationswert in LM, x ₀ Peakfläche	Informationswert in Matrix, x Peakfläche	Konzentration y µg/l	Informationswert in LM, x ₀ Peakfläche	Informationswert in Matrix, x Peakfläche
		n=2	n=2		n=2	n=2			
1	10	4,692	4,828	10	2,713	3,158	2	0,633	0,346
2	20	6,366	6,269	20	5,304	5,450	5	1,374	0,952
3	30	8,039	7,710	30	7,892	7,742	10	2,560	1,961
4	40	9,712	9,151	40	10,483	10,034	20	4,930	3,980
5	50	11,385	10,591	50	13,072	12,327	40	9,672	8,018
6	60	13,060	12,032	60	15,662	14,619			

3.2 Linearität der Kalibrierungen

	Methan (Grundkalibrierung: Luft)	Ethen (Grundkalibrierung: Luft)	VC (Grundkalibrierung: Luft)
Visuelle Prüfung erfüllt	Grundkal.: Ja <input checked="" type="checkbox"/> , Nein <input type="checkbox"/>	Grundkal.: Ja <input checked="" type="checkbox"/> , Nein <input type="checkbox"/>	Grundkal.: Ja <input checked="" type="checkbox"/> , Nein <input type="checkbox"/>
Lineare Regression $y = a x + b$ Reststandardabweichung s_L Korrelationskoeffizient R_L Steigung a Achsenabschnitt b	Grundkal. 0,360 0,9914 0,167 3,019	Grundkal. 0,292 0,9976 0,124 0,259	Grundkal. 0,408 0,9988 0,240 0,023
Quadratische Regression $y = A x^2 + Bx + C$ Reststandardabweichung s_Q Korrelationskoeffizient R_Q Koeffizient A Koeffizient B Achsenabschnitt C	Grundkal. 0,249 0,9970 -0,002 0,243 2,455	Grundkal. 0,308 0,9980 -0,001 0,290 -0,108	Grundkal. 0,465 0,9989 0,000 0,233 0,084
Visuelle Residuenanalyse	<input checked="" type="checkbox"/> unauffällig <input type="checkbox"/> Varianzeninhomogenität <input type="checkbox"/> Trend <input type="checkbox"/> nichtlinearer Verlauf	<input checked="" type="checkbox"/> unauffällig <input type="checkbox"/> Varianzeninhomogenität <input type="checkbox"/> Trend <input type="checkbox"/> nichtlinearer Verlauf	<input checked="" type="checkbox"/> unauffällig <input type="checkbox"/> Varianzeninhomogenität <input type="checkbox"/> Trend <input type="checkbox"/> nichtlinearer Verlauf
F-Test nach Mandel Prüfwert = $\frac{(n-2) s_L^2 - (n-3) s_Q^2}{s_Q^2}$	Prüfwert: 5,37 Tabellenwert: 10,12 Signifikanzniveau: 0,95	Prüfwert: 0,58 Tabellenwert: 10,12 Signifikanzniveau: 0,95	Prüfwert: 2,52 Tabellenwert: 34,11 Signifikanzniveau: 0,99
Linearität der Kalibration anzunehmen	Grundkal.: Ja <input checked="" type="checkbox"/> , Nein <input type="checkbox"/>	Grundkal.: Ja <input checked="" type="checkbox"/> , Nein <input type="checkbox"/>	Grundkal.: Ja <input checked="" type="checkbox"/> , Nein <input type="checkbox"/>

3.3 Linearität der Wiederfindungsfunktion

	Methan (Matrixkalibrierung: Wasser)	Ethen (Matrixkalibrierung: Wasser)	VC (Matrixkalibrierung: Wasser)
Visuelle Prüfung erfüllt	Ja <input checked="" type="checkbox"/> Nein <input type="checkbox"/>	Ja <input checked="" type="checkbox"/> Nein <input type="checkbox"/>	Ja <input checked="" type="checkbox"/> Nein <input type="checkbox"/>
Lineare Regression $y = a x + b$ Reststandardabweichung s_L Korrelationskoeffizient R_L Steigung a Achsenabschnitt b	0,189 0,9989 0,144 3,387	0,137 0,9997 0,229 0,865	0,416 0,9968 0,202 -0,058
Quadratische Regression $y = A x^2 + Bx + C$ Reststandardabweichung s_Q Korrelationskoeffizient R_Q Koeffizient A Koeffizient B Achsenabschnitt C	0,114 0,9997 0,000 0,169 3,072	0,158 0,9998 0,000 0,228 0,876	0,304 0,9989 0,001 0,147 0,372
Visuelle Residuenanalyse	<input checked="" type="checkbox"/> unauffällig <input type="checkbox"/> Varianzeninhomogenität <input type="checkbox"/> Trend <input type="checkbox"/> nichtlinearer Verlauf	<input checked="" type="checkbox"/> unauffällig <input type="checkbox"/> Varianzeninhomogenität <input type="checkbox"/> Trend <input type="checkbox"/> nichtlinearer Verlauf	<input checked="" type="checkbox"/> unauffällig <input type="checkbox"/> Varianzeninhomogenität <input type="checkbox"/> Trend <input type="checkbox"/> nichtlinearer Verlauf
F-Test nach Mandel Prüfwert = $\frac{(n-2) s_L^2 - (n-3) s_Q^2}{s_Q^2}$	Prüfwert: 7,93 Tabellenwert: 10,12 Signifikanzniveau: :0,95	Prüfwert: 0,00 Tabellenwert: 10,12 Signifikanzniveau: :0,95	Prüfwert: 3,62 Tabellenwert: 98,50 Signifikanzniveau: :0,99
Linearität der Kalibration anzunehmen	Matrixkal.: Ja <input type="checkbox"/> , Nein <input checked="" type="checkbox"/>	Matrixkal.: Ja <input checked="" type="checkbox"/> , Nein <input type="checkbox"/>	Matrixkal.: Ja <input type="checkbox"/> , Nein <input checked="" type="checkbox"/>

3.4 Varianzenhomogenitätstest: F-Test nach Funk

	Methan	Ethen	VC
Prüfwert = $\frac{S_D(\text{Wiederfindung})^2}{S_L(\text{Grundverfahren})}$	0,276	0,220	1,040
Vergleichsgrösse (f = n-2)** Signifikanzniveau 99% <input type="checkbox"/> 95% <input checked="" type="checkbox"/>	6,388	3,388	29,457
Varianzen homogen	Ja <input checked="" type="checkbox"/> Nein <input type="checkbox"/>	Ja <input checked="" type="checkbox"/> Nein <input type="checkbox"/>	Ja <input checked="" type="checkbox"/> Nein <input type="checkbox"/>

*ohne Ausreisser, ** aus Tabelle im Anhang

3.5 Kenndaten

	Methan	Ethen	VC
Wiederfindungsrate = $(b_0/x + a_0) \cdot 100\%$			
Reststandardabweichung	0,001	0,001	0,011
s_y Korrelationskoeffizient	0,9999	0,9999	0,9999
R_L Steigung a_0	0,861	0,885	0,850
Achsenabschnitt b_0	0,788	0,756	-0,207
Unterer Arbeitsbereich:	10 µg/L: 103 %	10 µg/L: 116 %	1 µg/L: 55 %
Oberer Arbeitsbereich:	60 µg/L: 92	60 µg/L: 93 %	33 µg/L: 83 %
Graphische Lösung	<p>Grafische Lösung</p>	<p>Grafische Lösung</p>	<p>Grafische Lösung</p>

4. Prüfung der Richtigkeit

4.1 Informationswerte

	Methan	Ethen	VC
Nr.	Konzentration $X_e = 2860 \mu\text{g/L}$	Konzentration $X_e = 53,88 \mu\text{g/L}$	Konzentration $X_e = 50,0 \mu\text{g/L}$
1	2852	52,7	47,3
2	2845	55,2	47,8
3	2862	51,9	49,0
4	2895	52,6	47,8
5	2855	51,8	49,2
6	2753	49,3	49,1
7	2895	48,3	
8	2818		
9	2739		
10			

Hersteller
Referenzlösung
Chargen / Ident.-Nr.
Methan: FLUKA / 02391/ 1419715 44903P01
Ethen: FLUKA / 00489 / 1407939 43608P07
VC: ULTRA HC-290-1 CC-3298, 100 ng/µl
Referenzwert X_{ref}
Methan: 2860 µg/L (> 99,995% Reinheit)
Ethen: 53,88 µg/L (Gas > 99,95% Reinheit)
VC: 50,0 µg/L
Vertrauensbereich

Gültig ab: Stand 26.06. 2009

Institution: BAM I.2
 Methode: Headspace-GC-FID

4.2 Normalverteilungstest R/s-Test

	Methan	Ethen	VC
Spannweite, R	156,0	6,90	1,900
Standardabweichung, s	55,84	2,289 E+00	8,262 E-01
Prüfwert = R/s	2,794	3,015	2,300
Vergleichsgrösse** Signifikanzniveau 95% <input checked="" type="checkbox"/> 99% <input type="checkbox"/>	2,590...3,552	2,400...3,222	2,280...3,012
Normalverteilung anzunehmen	Ja <input checked="" type="checkbox"/> Nein <input type="checkbox"/>	Ja <input checked="" type="checkbox"/> Nein <input type="checkbox"/>	Ja <input checked="" type="checkbox"/> Nein <input type="checkbox"/>

4.3 Ausreissertest: Grubbs-Test

	Methan	Ethen	VC
Verdächtiger Wert	2739	55,20	47,3
Mittelwert*, X	2835	51,69	48,37
Standardabweichung*, s	55,84	2,289	0,8262
Prüfwert = $\frac{ x_{\text{prüf}} - X }{s}$	1,717	1,536	1,291
Vergleichsgrösse** Signifikanzniveau 95% <input checked="" type="checkbox"/> 99% <input type="checkbox"/>	2,11	1,938	1,822
Ausreisser (Prüfwert > Vergleich) ?	Ja <input type="checkbox"/> Nein <input checked="" type="checkbox"/>	Ja <input type="checkbox"/> Nein <input checked="" type="checkbox"/>	Ja <input type="checkbox"/> Nein <input checked="" type="checkbox"/>

*ohne Ausreisser **aus Tabelle im Anhang

4.4 Trendtest: Neumann-Test

	Methan	Ethen	VC
Differenzstreuung* $\Delta^2 = \frac{\sum(x_i - x_{i+1})^2}{(n-1)}$	5721	4,904	1,020
Varianz* = s ²	3118	3,611	0,6827
Prüfwert = Δ^2 / s^2	1,834	1,358	1,494
Vergleichsgrösse** Signifikanzniveau 95% <input checked="" type="checkbox"/> 99% <input type="checkbox"/>	1,0244	0,8902	0,8902
Trend nachweisbar? (wenn Prüfwert < Vergleich) ?	Ja <input type="checkbox"/> Nein <input checked="" type="checkbox"/>	Ja <input type="checkbox"/> Nein <input checked="" type="checkbox"/>	Ja <input type="checkbox"/> Nein <input checked="" type="checkbox"/>

*ohne Ausreisser **aus Tabelle im Anhang

4.5 Mittelwertstest T-Test

	Methan	Ethen	VC
Prüfwert = $\frac{ X - X_{\text{ref}} \cdot \sqrt{n}}{s}$	1,349	2,101	4,842
Vergleichsgrösse** Signifikanzniveau 95% <input checked="" type="checkbox"/> 99% <input type="checkbox"/>	3,355	2,571	4,032
Richtigkeit bestätigt	Ja <input checked="" type="checkbox"/> Nein <input type="checkbox"/>	Ja <input checked="" type="checkbox"/> Nein <input type="checkbox"/>	Ja <input checked="" type="checkbox"/> Nein <input type="checkbox"/>

*ohne Ausreisser **aus Tabelle im Anhang

Validierungsprotokoll

Gültig ab: **Stand 26.06. 2009**

Institution: **BAM I.2**
 Methode: **Headspace-GC-FID**

5 Prüfung der Präzision 5.1 Informationswerte

Bezugsquelle der Kontrollprobe: Referenzwert Dotierter Wert .

Parameter: Methan Konzentration: 28,6 µg/L, Auswertung über Peakfläche, _									
Messung Nr.	Serie 1	Serie 2	Serie 3	Serie 4	Serie 5	Serie 6	Serie 7	Serie 8	
1	6,060	6,453	6,348	6,555	5,247	5,662	6,344	6,189	
2	6,164	6,390	6,531	6,394	6,424	6,402	5,877	6,437	
3	6,406	6,410	6,577	6,319	6,625	6,493	6,649	6,613	
4									
5									
6									
7									
8									
Parameter: Ethen Konzentration: 1260 µg/L									
Messung Nr.	Serie 1	Serie 2	Serie 3	Serie 4	Serie 5				
1	1185	1272	1297	1174					
2	1084	1246	1322	1172					
3	1159	1242	1287	1227					
4	1024	1216	1297	1116					
5	1178	1217	1304	1017					
6	1209	1228	1258	1032					
7	1196	1302	1126						
8									
Parameter: VC Konzentration: 45,7 µg/L									
Messung Nr.	Serie 1	Serie 2	Serie 3	Serie 4	Serie 5				
1	45,800	44,900	43,000	44,600	47,300				
2	45,700	44,700	46,000	45,900	49,000				
3	46,700	45,900	45,700	43,600	47,800				
4	47,000	46,300	45,800	45,600	47,100				
5	46,400	45,600	45,800	42,700	47,300				
6	47,400	46,700	46,300	40,600	47,300				
7	45,700	46,000	44,900	42,000	47,200				
8									

*Konzentration und Einheit, Ausreisser aus 4.3 sind markiert durch

Validierungsprotokoll

Gültig ab: Stand 26.06. 2009

Institution: BAM I.2
 Methode: Headspace-GC-FID

5.2 Kenndaten

Nach ISO 5725	Methan (bei Verdünnung über Gasmaus, niedriger Konzentrationsbereich)	Ethen (über Direktinjektion, hoher Konzentrationsbereich)	VC (über Direktinjektion, mittlerer Konzentrationsbereich)
Standardabweichung innerhalb der Serien (within batch) $s_w = \sqrt{\left(\frac{\sum(f_{\text{Tagesserie}} \cdot s_{\text{Tag}}^2)}{f_{\text{Serien}}}\right)}$	0,3564 (Variationskoeff. 5,64 %)	64,4881 µg/L (Variationskoeff. 5,38 %)	1,1377 µg/L (Variationskoeff. 2,49 %)
Standardabweichung zwischen den Serien (between batch) $s_w = \sqrt{\left(\frac{\sum(X_{\text{Tag}} - X_{\text{gesamt}})^2}{f_{\text{Tag}}}\right)}$	0,1523 (Variationskoeff. 2,41 %)	67,2543 µg/L (Variationskoeff. 5,61 %)	1,4035 µg/L (Variationskoeff. 3,07 %)
Gesamtstandardabweichung (total) $s_w = \sqrt{\left(\frac{f_{\text{Tag}} \cdot s_b^2 + f_{\text{Messungen}} \cdot s_w^2}{f_{\text{Tag}} + f_{\text{Messungen}}}\right)}$	0,3876 (Variationskoeff. 6,14 %)	93,1765 µg/L (Variationskoeff. 7,77 %)	1,8067 µg/L (Variationskoeff. 3,95 %)

Für die Richtigkeit der Angaben

Name
 OE

Validierungsprotokoll

BAM Forschungsbericht 290, Anlage 7

Gültig ab: **Stand 26.06. 2009**

Institution: **BAM I.2**
Methode: **Headspace-GC-FID**

Titel	Bestimmung Wasserstoff und Methan in Gasprobe über Direktinjektion – Gaschromatographie - PDD
--------------	--

Angaben zur Methode

Kurzbezeichnung der Methode (ggf. Nr. der SOP)	StAA QMH-I.21-7.057
Anwendungsgebiet	Bestimmung von Wasserstoff und Methan in Gasprobe
Arbeitsbereich	1 bis 1000 ppmV
Analyt	Wasserstoff
Weitere bestimmbare Analyte	Methan

Verantwortlichkeiten

Leiter der Validierung	Dorgerloh
Beteiligte Mitarbeiter	
Bearbeitungszeitraum	Dezember 2008 – März 2009
Methode gültig erklärt am	30.08.2009
Methode ungültig erklärt am	
Zusammenfassung und Bewertung	

Inhaltsverzeichnis

- | | |
|---|---------------------------|
| 1 Prüfung der Homogenität der Varianzen | 4 Prüfung der Richtigkeit |
| 1.1 Informationswerte | 4.1 Informationswerte |
| 1.2 Normalverteilungstest | 4.2 Normalverteilungstest |
| 1.3 Ausreissertest | 4.3 Ausreissertest |
| 1.4 Trendtest | 4.4 Trendtest |
| 1.5 Varianzhomogenitätstest | 4.5 Mittelwertstest |
| 2 Prüfung der Kalibration | 5 Prüfung der Präzision |
| 2.1 Informationswerte | 5.1 Informationswerte |
| 2.2 Linearitätstest | 5.2 Kenndaten |
| 2.3 Kenndaten nach DIN 32645 | |
| 3 Prüfung der Wiederfindung | |
| 3.1 Informationswerte | |
| 3.2 Linearität der Grundkalibrierung | |
| 3.3 Linearität der Wiederfindungsfunktion | |
| 3.4 Varianzhomogenitätstest | |
| 3.5 Kenndaten | |

Validierungsprotokoll

Gültig ab: **Stand 26.06. 2009**

Institution: **BAM I.2**
 Methode: **Headspace-GC-FID**

1 Prüfung der Homogenität der Varianzen 1.1 Informationswerte

Messung	Wasserstoff	
Nr.	Niedrigster Kalibrierwert	Höchster Kalibrierwert
	1 ppmV	100 ppmV
1	42	5454
2	62	5241
3	45	5508
4	43	5336
5	48	5550

1.2 Normalverteilungstest

	Wasserstoff	
	Niedrigster Kalibrierwert	Höchster Kalibrierwert
Spannweite, R	20,00	390
Standardabweichung, s	8,155	127,4
Prüfwert = R/s	2,453	2,426
Vergleichsgrösse**	2,15...2,753	2,15...2,753
Signifikanzniveau 90% <input checked="" type="checkbox"/> 99% <input type="checkbox"/>		
Normalverteilung anzunehmen	Ja <input checked="" type="checkbox"/> Nein <input type="checkbox"/>	Ja <input checked="" type="checkbox"/> Nein <input type="checkbox"/>

*aus Tabelle

1.3 Ausreissertest: Grubbs-Test

	Wasserstoff	
	Niedrigster Kalibrierwert	Höchster Kalibrierwert
Verdächtiger Wert (Extremwert)	62	5241
Mittelwert*, X	48	5418
Standardabweichung*, s	8,155	127,4
Prüfwert = $\frac{ x_{\text{prüf}} - X }{s}$	1,717	1,388
Vergleichsgrösse**	1,672	1,672
Signifikanzniveau 95% <input checked="" type="checkbox"/> 99% <input type="checkbox"/>		
Ausreisser (Prüfwert > Vergleich) ?	Ja <input checked="" type="checkbox"/> Nein <input type="checkbox"/>	Ja <input type="checkbox"/> Nein <input checked="" type="checkbox"/>

*ohne Ausreisser, **aus Tabelle in 1.1.

1.4 Trendtest: Neumann-Test

	Wasserstoff	
	Niedrigster Kalibrierwert	Höchster Kalibrierwert
Differenzstreuung* $\Delta^2 = \frac{\sum(x_i - x_{i+1})^2}{(n-1)}$	1,795 E+02	4,801 E+04
Varianz* = s^2	66,50	1,622 E+04
Prüfwert = Δ^2 / s^2	2,699	2,960
Vergleichsgrösse**	0,5379	0,5379
Signifikanzniveau 95% <input type="checkbox"/> 99% <input checked="" type="checkbox"/>		
Trend nachweisbar? (wenn Prüfwert < Vergleich) ?	Ja <input type="checkbox"/> Nein <input checked="" type="checkbox"/>	Ja <input type="checkbox"/> Nein <input checked="" type="checkbox"/>

*ohne Ausreisser, **aus Tabelle in 1.1.

1.5 Varianzenhomogenitätstest: F-Test

	Wasserstoff
größere Varianz* s_1^2	1,622 E+04
kleinere Varianz* s_2^2	66,50
Prüfwert = s_1^2 / s_2^2	243,9
Vergleichsgrösse**	15,977
Signifikanzniveau 99% <input type="checkbox"/> 95% <input checked="" type="checkbox"/>	
Varianzen homogen	Ja <input type="checkbox"/> Nein <input checked="" type="checkbox"/>

*ohne Ausreisser, ** aus Tabelle in 1.1.

Validierungsprotokoll

Gültig ab: **Stand 26.06. 2009**

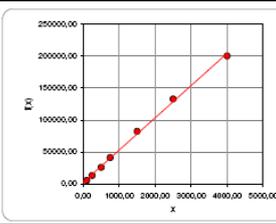
Institution: **BAM I.2**
 Methode: **Headspace-GC-FID**

2 Prüfung der Kalibration

2.1 Informationswerte (Standards in Matrix, Informationswerte mit Internem Standard)

Messung Nr.	Wasserstoff (gesamter Konzentrationsbereich)	
	Konzentration ppmV	Informationswert Peakfläche
		n=2 (n=3)
1	1	48
2	3	144
3	7	331
4	10	516
5	100	5420
6	250	13166
7	500	25951
8	750	41290
9	1500	82368
10	2500	133058
11	4000	200477

2.2 Linearitätstest

	Wasserstoff (hoher Konzentrationsbereich)	
Visuelle Prüfung erfüllt	Ja <input checked="" type="checkbox"/> Nein <input type="checkbox"/>	
Lineare Regression $y = a x + b$ Reststandardabweichung s_L Korrelationskoeffizient R_L Steigung a Achsenabschnitt b	3579 0,9989 50,559 2337,7	Grafische Lösung
Quadratische Regression $y = A x^2 + Bx + C$ Reststandardabweichung s_Q Korrelationskoeffizient R_Q Koeffizient A Koeffizient B Achsenabschnitt C	941,9 0,9999 -0,002 58,865 -1503,6	
Visuelle Residuenanalyse	<input checked="" type="checkbox"/> unauffällig <input type="checkbox"/> Varianzeninhomogenität <input type="checkbox"/> Trend <input type="checkbox"/> nichtlinearer Verlauf	
F-Test nach Mandel Prüfwert = $\frac{(n-2) s_L^2 - (n-3) s_Q^2}{s_Q^2}$	Prüfwert: 68,21 Tabellenwert: 7,70 Signifikanzniveau: 95 %	
Linearität der Kalibration anzunehmen	Ja <input checked="" type="checkbox"/> im Bereich < E+01 Nein <input checked="" type="checkbox"/> im Bereich > E+02	

2.3 Kenndaten nach DIN 32645

	Wasserstoff (niedriger Konzentrationsbereich)
Signifikanzniveau	90 %
Ergebnisunsicherheit	33,3 % (k=3)
Nachweisgrenze:	1,12 ppmV
Bestimmungsgrenze:	3,71 ppmV

Validierungsprotokoll

Gültig ab: [Stand 26.06. 2009](#)

Institution: [BAM I.2](#)
 Methode: [Headspace-GC-FID](#)

3 Prüfung der Wiederfindung 3.1 Informationswerte

Messung Nr.	Wasserstoff	
	Informationswert Peakfläche	Referenzwert Peakfläche
Konzentration	200 ppmV	212,6 ppmV
1	8693	8251
2	7649	9213
3	7567	7778
4	7462	8517
5	9022	8195
6	8605	9398
7	8975	7837
8	8784	9147
9	8821	8906

3.2 Berechnung Wiederfindungsrate

	Wasserstoff	
	Informationswert Peakfläche	Referenzwert Peakfläche
Mittelwert	8398	8582
Standardabweichung, s	643	608
Sollkonzentration	200 ppmV	212,6 ppmV
WFR $= \frac{(X_{ref} / MW_{ref}) * MW_{inf}}{X_{inf,soll}} * 100$	104 %	

Validierungsprotokoll

Gültig ab: **Stand 26.06. 2009**

Institution: **BAM I.2**
 Methode: **Headspace-GC-FID**

4 Prüfung der Richtigkeit und Wiederfindung

4.1 Informationswerte

Wasserstoff	
Nr.	Konzentration
1	204
2	206
3	192
4	206
5	238
6	224
7	210
8	212
9	205

Hersteller
BAM AG 0528
Chargen / Ident.-Nr.
BAM 080 (BAM-G022)
Referenzwert X_{ref}
211 ppmV
Vertrauensbereich

4.2 Normalverteilungstest R/s-Test

Wasserstoff	
Spannweite, R	46,0
Standardabweichung, s	13,21
Prüfwert = R/s	3,483
Vergleichsgrösse**	2,590...3,552
Signifikanzniveau 95% <input type="checkbox"/> 99% <input checked="" type="checkbox"/>	
Normalverteilung anzunehmen	Ja <input checked="" type="checkbox"/> Nein <input type="checkbox"/>

4.3 Ausreissertest: Grubbs-Test

Wasserstoff	
Verdächtiger Wert	238
Mittelwert*, X	210,8
Standardabweichung*, s	13,21
Prüfwert = $\frac{ x_{prüf} - X }{s}$	2,061
Vergleichsgrösse**	2,11
Signifikanzniveau 95% <input type="checkbox"/> 99% <input checked="" type="checkbox"/>	
Ausreisser (Prüfwert > Vergleich) ?	Ja <input type="checkbox"/> Nein <input checked="" type="checkbox"/>

*ohne Ausreisser **aus Tabelle

4.4 Trendtest: Neumann-Test

Wasserstoff	
Differenzstreuung* $\Delta^2 = \frac{\sum(x_i - x_{i+1})^2}{(n-1)}$	233,1
Varianz* = s^2	174,4
Prüfwert = Δ^2 / s^2	1,336
Vergleichsgrösse**	1,0244
Signifikanzniveau 95% <input type="checkbox"/> 99% <input checked="" type="checkbox"/>	
Trend nachweisbar? (wenn Prüfwert < Vergleich) ?	Ja <input type="checkbox"/> Nein <input checked="" type="checkbox"/>

*ohne Ausreisser **aus Tabelle

4.5 Mittelwertstest T-Test

Wasserstoff	
Prüfwert = $\frac{ X - X_{ref} \cdot \sqrt{n}}{s}$	0,050
Vergleichsgrösse**	3,355
Signifikanzniveau 95% <input type="checkbox"/> 99% <input checked="" type="checkbox"/>	
Richtigkeit bestätigt	Ja <input checked="" type="checkbox"/> Nein <input type="checkbox"/>

*ohne Ausreisser **aus Tabelle

Validierungsprotokoll

Gültig ab: **Stand 26.06. 2009**

Institution: **BAM I.2**
 Methode: **Headspace-GC-FID**

5 Prüfung der Präzision 5.1 Informationswerte

Bezugsquelle der Kontrollprobe: Referenzwert Dotierter Wert .

Parameter: Wasserstoff Konzentration: <u>212,6 ppmV</u>										
Messung Nr.										
1	237,000	198,000	214,000	203,000	198,000	204,000	238,000	237,000		
2	239,000	184,000	216,000	210,000	226,000	206,000	224,000	239,000		
3	242,000	177,000	210,000	221,000	223,000	192,000	210,000	242,000		
4	232,000	200,000	213,000	234,000	204,000	206,000	212,000	232,000		
5	198,000	193,000	223,000	204,000	204,000		205,000	198,000		

*Konzentration und Einheit, Ausreißer sind markiert durchkeine Ausreißer (Grubbs).....

5.2 Kenndaten

	Wasserstoff
Präzision nach ISO 5725 Standardabweichung innerhalb der Serien (within batch) $s_w = \sqrt{\left(\frac{\sum (f_{\text{Tagesserie}} \cdot s_{\text{Tag}}^2)}{f_{\text{Serien}}} \right)}$	12,0726 ppmV (Variationskoeff. 5,70 %)
Standardabweichung zwischen den Serien (between batch) $s_w = \sqrt{\left(\frac{\sum (X_{\text{Tag}} - X_{\text{gesamt}})^2}{f_{\text{Tag}}}} \right)}$	11,2091 ppmV (Variationskoeff. 5,29 %)
Gesamtstandardabweichung (total) $s_w = \sqrt{\left(\frac{f_{\text{Tag}} \cdot s_b^2 + f_{\text{Messungen}} \cdot s_w^2}{f_{\text{Tag}} + f_{\text{Messungen}}} \right)}$	16,4740 ppmV (Variationskoeff. 7,78 %)

Für die Richtigkeit der Angaben

Name
 OE

Anlage 8

Protokoll zur Grundwasserprobenentnahme

Objekt: BAM LFP Datum: 03.06.09
 Untersuchungslabor: BAM Labor - Nr.: _____
 Messstellenbezeichnung: GWM22o Proben - Nr.: _____

1. Art der Probenahme: Grundwasser Messpunkt: ROK

2. Angaben zur Entnahmestelle:
 Art der Probenahmestelle: GWM Innendurchmesser: 50 mm
 Filteroberkante: 12 m u. ROK Filterunterkante: 16 m u. ROK
 Ausbausoehle: 17 m u. ROK Messpunkthöhe: _____ m u. GOK
 Ausbaumaterial: HDPE (Unterflur) (-)

3. Allgemeine Angaben zur Probenahme
 Anlass der Probenahme: Validierung Entnahmegeraet: MP-1
 Art der Probenahme: Pumprobe Steigrohrmaterial: HDPE
 Witterungsbedingungen: wolkig Lufttemperatur: 15°C
 Pumpbeginn: Uhrzeit 8:15 Pumpende: Uhrzeit _____

4. Angaben zur Durchfuhrung der Probenahme
 Wasserspiegel vor Entnahme: 7,80 m u. ROK 5' nach Entnahme: 7,80 m u. ROK
 Ölphase von: _____ m u. ROK bis: _____ m u. ROK
 Foerderstrom: Abpumpvorgang 145Hz, 6 l/min Foerdermenge: 150 l l
 Entnahmetiefe: 12 m m u. ROK Austausch: _____ x Pegelinhalt

5. Untersuchungen waehrend der Probenahme
 Faerbung: 1 1 farblos, 2 weiß, 3 grau, 4 gelb, 5 braun Bodensatz: 1 1 ohne, 2 Spuren, 3 geringfuegig, 4 wesentlich
 6 schwarz, 7 rostfarben/orange
 Truebung: 1 1 keine, 2 schwach, 3 stark Geruch: 1 1 ohne, 2 aromatisch, 3 faulig, 4 jauchig,
 5 chemisch, 6 Chlor, 7 Mineraloel, 8 Treibstoff

	Pumpbeginn	5 Min.	10 Min.	15 Min.	20 Min.	25 Min.	30 Min.	Probenahme	Einheit
Wassertemperatur	11,8	12,2	12,2	12,2	12,2	12,2			°C
pH-Wert	7,00	7,03	7,03	7,00	6,97	6,95			
elektr. Leitfaehigkeit	971	999	1018	1023	1024	1026			µS/cm
Redoxpot. Messwert ^{*)}	-68	-129	-137	-140	-140	-140			mV
Redoxpot. errechnet. ^{**)}									mV
Sauerstoffgehalt	-	-	-	-	-	-	-	-	mg/l

6. Untersuchungsparameter, Probengefaesse und Konservierungsmaßnahmen

Untersuchungsparameter	Konservierung	Probenvolumen	Kennzeichnung	Probengefaess
LCKW, Methan, Ethen	-	2 x 100 ml		Schliffstopfenglas
LCKW, Methan, Ethen	-	~ 200 ml		LDPE-Schlauch
Methan, Ethen, H2	-	2 x 5 ml Gasphase		PE-Spritze
Methan, Ethen, H2		1 x 10 ml GP aus Gasmaus		1 x Gasmaus 500 ml
Methan, Ethen, H2		5 x 1 ml Hamiltonspritze		

7. Bemerkungen: *Einbau am 27.05.09, 13:00, Vorpumpzeit GM 1 60 min, mit ca. 1 l/min*
 8. Probenuebergabe: am ...03.06.2009..... um ...8:50..... Uhr uebergabe an das Labor der **BAM**
 (Kuehlung und dunkle Lagerung der Proben waehrend des Transports und Lagerung auf 4 - 8°C)

Probennehmer: *T. Scheibler, U. Dorgerloh*

Datum/Unterschrift:

Bezug: ^{*)} - Ag/AgCl-Elektrode; ^{**)} - Normalwasserstoffelektrode

Anlage 8

Protokoll zur Grundwasserprobenentnahme

Objekt: BAM LFP Datum: 03.06.2009
 Untersuchungslabor: BAM Labor - Nr.: _____
 Messstellenbezeichnung: Br25 Proben - Nr.: _____

1. Art der Probennahme: Grundwasser Messpunkt: ROK

2. Angaben zur Entnahmestelle:

Art der Probenahmestelle: Brunnen Innendurchmesser: 150 mm
 Filteroberkante: 19 m u. ROK Filterunterkante: 24 m u. ROK
 Ausbausohle: 25 m u. ROK Messpunkthöhe: m u. GOK
 Ausbaumaterial: HDPE (Unterflur) (-)

3. Allgemeine Angaben zur Probennahme

Anlass der Probennahme: Validierung Entnahmegerat: MP1
 Art der Probennahme: Pumpprobe Steigrohrmaterial: HDPE
 Witterungsbedingungen: sonnig Lufttemperatur: 20°C
 Pumpbeginn: Uhrzeit 9:52 Pumpende: Uhrzeit _____

4. Angaben zur Durchführung der Probennahme

Wasserspiegel vor Entnahme: 6,57 m u. ROK 5' nach Entnahme: 6,58 m u. ROK
 Ölphase von: _____ m u. ROK bis: _____ m u. ROK
 Förderstrom: Abpumpvorgang 175 Hz, 8 l/min Fördermenge 240 l
 Entnahmetiefe: 19 m u. ROK Austausch: _____ x Pegelinhalt

5. Untersuchungen während der Probennahme

Färbung: 1 farblos, 2 weiß, 3 grau, 4 gelb, 5 braun Bodensatz: 1 ohne, 2 Spuren, 3 geringfügig, 4 wesentlich
 6 schwarz, 7 rostfarben/orange
 Trübung: 1 keine, 2 schwach, 3 stark Geruch: 1 ohne, 2 aromatisch, 3 faulig, 4 jauchig,
 5 chemisch, 6 Chlor, 7 Mineralöl, 8 Treibstoff

	Pumpbeginn	5 Min.	10 Min.	15 Min.	20 Min.	25 Min.	30 Min.	Probenahme	Einheit
Wassertemperatur	13,2	12,1	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0		°C
pH-Wert	6,91	6,71	6,70	6,70	6,70	6,71	6,71		
elektr. Leitfähigkeit	1115	1407	1394	1386	1386	1385	1383		µS/cm
Redoxpot. Messwert ^{*)}	-82	-86	-99	-109	-112	-115	-117		mV
Redoxpot. errechnet. ^{**)}									mV
Sauerstoffgehalt									mg/l

6. Untersuchungsparameter, Probengefäße und Konservierungsmaßnahmen

Untersuchungsparameter	Konservierung	Probenvolumen	Kennzeichnung	Probengefäß
LCKW, Methan, Ethen	-	2 x 100 ml		Schliffstopfenglas
LCKW, Methan, Ethen	-	~ 200 ml		LDPE-Schlauch
Methan, Ethen, H2	-	2 x 5 ml Gasphase		PE-Spritze
Methan, Ethen, H2	-	1 x 10 ml GP aus Gasmaus		1 x Gasmaus 500 ml

7. Bemerkungen:

Einbau am 27.05.09, 13:00, Vorpumpzeit Gasmaus 30 min mit ca. 1 l/min

8. Probenübergabe:

am ...03.06.2009..... um10:30..... Uhr Übergabe an das Labor der **BAM**
 (Kühlung und dunkle Lagerung der Proben während des Transports und Lagerung auf 4 - 8°C)

Probennehmer:

T. Scheibler, U. Dörgerloh

Datum/Unterschrift:

Bezug: ^{*)} - Ag/AgCl-Elektrode; ^{**)} - Normalwasserstoffelektrode

Anlage 8

Protokoll zur Grundwasserprobenentnahme

Objekt: BAM LFP Datum: 03.06.2009
 Untersuchungslabor: BAM Labor - Nr.: _____
 Messstellenbezeichnung: GWM13o Proben - Nr.: _____

1. Art der Probenahme: Grundwasser Messpunkt: ROK

2. Angaben zur Entnahmestelle:
 Art der Probenahmestelle: GWM Innendurchmesser: 50 mm
 Filteroberkante: 17 m u. ROK Filterunterkante: 20 m u. ROK
 Ausbausohle: 21 m u. ROK Messpunkthöhe: m u. GOK
 Ausbaumaterial: HDPE (Unterflur) (-)

3. Allgemeine Angaben zur Probenahme
 Anlass der Probenahme: Validierung Entnahmegesetz: MP1
 Art der Probenahme: Pumpprobe Steigrohrmaterial: HDPE
 Witterungsbedingungen: wolkig Lufttemperatur: 18°C
 Pumpbeginn: Uhrzeit 11:30 Pumpende: Uhrzeit _____

4. Angaben zur Durchführung der Probenahme
 Wasserspiegel vor Entnahme: 8,38 m u. ROK 5' nach Entnahme: 8,38 m u. ROK
 Ölphase von: _____ m u. ROK bis: _____ m u. ROK
 Förderstrom: Abpumpvorgang 175 Hz, 6 l/min Fördermenge 180 l
 Entnahmetiefe: 16 m u. ROK Austausch: _____ x Pegelinhalt

5. Untersuchungen während der Probenahme
 Färbung: 1 1 farblos, 2 weiß, 3 grau, 4 gelb, 5 braun Bodensatz: 1 1 ohne, 2 Spuren, 3 geringfügig, 4 wesentlich
 6 schwarz, 7 rostfarben/orange
 Trübung: 1 1 keine, 2 schwach, 3 stark Geruch: 1 1 ohne, 2 aromatisch, 3 faulig, 4 jauchig,
 5 chemisch, 6 Chlor, 7 Mineralöl, 8 Treibstoff

	Pumpbeginn	5 Min.	10 Min.	15 Min.	20 Min.	25 Min.	30 Min.	Probenahme	Einheit
Wassertemperatur	13,0	13,2	13,3	13,3	13,3	13,3	13,3		°C
pH-Wert	7,28	6,98	6,96	6,95	6,95	6,94	6,93		
elektr. Leitfähigkeit	1449	1465	1465	1464	1465	1466	1467		µS/cm
Redoxpot. Messwert ^{*)}	-70	-131	-137	-140	-143	-146	-147		mV
Redoxpot. errechnet. ^{**)}									mV
Sauerstoffgehalt									mg/l

6. Untersuchungsparameter, Probengefäße und Konservierungsmaßnahmen

Untersuchungsparameter	Konservierung	Probenvolumen	Kennzeichnung	Probengefäß
LCKW, Methan, Ethen	-	2 x 100 ml		Schliffstopfenglas
LCKW, Methan, Ethen	-	~ 200 ml		LDPE-Schlauch
Methan, Ethen, H2	-	1 x 5 ml Gasphase		PE-Spritze
Methan, Ethen, H2	-	2 x 10 ml GP aus 2 Gasmäusen		2 x Gasmaus 500 ml,

7. Bemerkungen: *Einbau am 27.05.09, 13:00, Vorpumpzeit Gasmäuse 30 min, mit ca. 1 l/min GM1 und 0,5 l/min GM2s*
 8. Probenübergabe: am ...03.06.2009..... um12:05..... Uhr Übergabe an das Labor der **BAM**
 (Kühlung und dunkle Lagerung der Proben während des Transports und Lagerung auf 4 - 8°C)

Probennehmer: *T. Scheibler, U. Dorgerloh*

Datum/Unterschrift:

Bezug: ^{*)} - Ag/AgCl-Elektrode; ^{**)} - Normalwasserstoffelektrode

Anlage 8

Protokoll zur Grundwasserprobenentnahme

Objekt: BAM LFP Datum: 04.06.2009
 Untersuchungslabor: BAM Labor - Nr.: _____
 Messstellenbezeichnung: GWM15o Proben - Nr.: _____

1. Art der Probennahme: Grundwasser Messpunkt: ROK

2. Angaben zur Entnahmestelle:

Art der Probenahmestelle: GWM Innendurchmesser: 50 mm
 Filteroberkante: 28 m u. ROK Filterunterkante: 31 m u. ROK
 Ausbausohle: 32 m u. ROK Messpunkthöhe: m u. GOK
 Ausbaumaterial: HDPE (Unterflur) (-)

3. Allgemeine Angaben zur Probennahme

Anlass der Probennahme: Validierung Entnahmegesetz: MP1
 Art der Probennahme: Pumpprobe Steigrohrmaterial: HDPE
 Witterungsbedingungen: sonnig Lufttemperatur: 15°C
 Pumpbeginn: Uhrzeit 8:15 Pumpende: Uhrzeit _____

4. Angaben zur Durchführung der Probennahme

Wasserspiegel vor Entnahme: 8,05 m u. ROK 5' nach Entnahme: 8,06 m u. ROK
 Ölphase von: _____ m u. ROK bis: _____ m u. ROK
 Förderstrom: Abpumpvorgang 175 Hz/6 l/min Fördermenge: 180 l
 Entnahmetiefe: 28 m u. ROK Austausch: _____ x Pegelinhalt

5. Untersuchungen während der Probennahme

Färbung: 1 1 farblos, 2 weiß, 3 grau, 4 gelb, 5 braun Bodensatz: 1 1 ohne, 2 Spuren, 3 geringfügig, 4 wesentlich
 6 schwarz, 7 rostfarben/orange
 Trübung: 1 1 keine, 2 schwach, 3 stark Geruch: 1 1 ohne, 2 aromatisch, 3 faulig, 4 jauchig,
 5 chemisch, 6 Chlor, 7 Mineralöl, 8 Treibstoff

	Pumpbeginn	5 Min.	10 Min.	15 Min.	20 Min.	25 Min.	30 Min.	Probenahme	Einheit
Wassertemperatur	12,3	12,1	12,2	12,2	12,2	12,2	12,2		°C
pH-Wert	6,75	6,91	6,91	6,89	6,87	6,85	6,83		
elektr. Leitfähigkeit	1665	1618	1617	1617	1616	1616	1616		µS/cm
Redoxpot. Messwert ^{*)}	52	-119	-124	-128	-129	-130	-135		mV
Redoxpot. errechnet. ^{**)}									mV
Sauerstoffgehalt									mg/l

6. Untersuchungsparameter, Probengefäße und Konservierungsmaßnahmen

Untersuchungsparameter	Konservierung	Probenvolumen	Kennzeichnung	Probengefäß
LCKW, Methan, Ethen	-	2 x 100 ml		Schliffstopfenglas
LCKW, Methan, Ethen	-	~ 200 ml		LDPE-Schlauch
Methan, Ethen, H2	-	1 x 5 ml Gasphase		PE-Spritze
Methan, Ethen, H2	-	2 x 10 ml GP aus 2 Gasmäusen		2 x Gasmaus 500 ml

7. Bemerkungen:

Einbau am 27.05.09, 14:00, Vorpumpzeit Gasmäuse 30 min, mit ca. 1 l/min je Gasmaus

8. Probenübergabe:

am ...04.06.2009..... um8:50..... Uhr Übergabe an das Labor der **BAM**
 (Kühlung und dunkle Lagerung der Proben während des Transports und Lagerung auf 4 - 8°C)

Probennehmer:

T. Scheibler, U. Dörgerloh

Datum/Unterschrift:

Bezug: ^{*)} - Ag/AgCl-Elektrode; ^{**)} - Normalwasserstoffelektrode

Anlage 8

Protokoll zur Grundwasserprobenentnahme

Objekt: BAM LFP Datum: 04.06.2009
 Untersuchungslabor: BAM Labor - Nr.: _____
 Messstellenbezeichnung: GWM15u Proben - Nr.: _____

1. Art der Probenahme: Grundwasser Messpunkt: ROK

2. Angaben zur Entnahmestelle:
 Art der Probenahmestelle: GWM Innendurchmesser: 50 mm
 Filteroberkante: 36 m u. ROK Filterunterkante: 39 m u. ROK
 Ausbausohle: 40 m u. ROK Messpunkthöhe: m u. GOK
 Ausbaumaterial: HDPE (Unterflur) (-)

3. Allgemeine Angaben zur Probenahme
 Anlass der Probenahme: Validierung Entnahmegesetz: MP-1
 Art der Probenahme: Pumpprobe Steigrohrmaterial: HDPE
 Witterungsbedingungen: sonnig Lufttemperatur: 18°C
 Pumpbeginn: Uhrzeit 09:35 Pumpende: Uhrzeit _____

4. Angaben zur Durchführung der Probenahme
 Wasserspiegel vor Entnahme: _____ m u. ROK 5' nach Entnahme: _____ m u. ROK
 Ölphase von: _____ m u. ROK bis: _____ m u. ROK
 Förderstrom: Abpumpvorgang 185 Hz/ 6 l/min Fördermenge 180 l
 Entnahmetiefe: 36 m u. ROK Austausch: _____ x Pegelinhalt

5. Untersuchungen während der Probenahme
 Färbung: 1 1 farblos, 2 weiß, 3 grau, 4 gelb, 5 braun 6 schwarz, 7 rostfarben/orange Bodensatz: 1 1 ohne, 2 Spuren, 3 geringfügig, 4 wesentlich
 Trübung: 1 1 keine, 2 schwach, 3 stark Geruch: 1 1 ohne, 2 aromatisch, 3 faulig, 4 jauchig, 5 chemisch, 6 Chlor, 7 Mineralöl, 8 Treibstoff

	Pumpbeginn	5 Min.	10 Min.	15 Min.	20 Min.	25 Min.	30 Min.	Probenahme	Einheit
Wassertemperatur	11,9	12,1	12,1	12,2	12,2	12,2	12,2		°C
pH-Wert	7,08	6,87	6,84	6,78	6,72	6,72	6,70		
elektr. Leitfähigkeit	1610	1394	1394	1394	1394	1394	1394		µS/cm
Redoxpot. Messwert ^{*)}	-160	-105	-111	-115	-118	-119	-121		mV
Redoxpot. errechnet. ^{**)}									mV
Sauerstoffgehalt	-	-	-	-	-	-	-		mg/l

6. Untersuchungsparameter, Probengefäße und Konservierungsmaßnahmen

Untersuchungsparameter	Konservierung	Probenvolumen	Kennzeichnung	Probengefäß
LCKW, Methan, Ethen	-	2 x 100 ml		Schliffstopfenglas
LCKW, Methan, Ethen	-	~ 200 ml		LDPE-Schlauch
Methan, Ethen, H2	-	2 x 5 ml Gasphase		PE-Spritze
Methan, Ethen, H2	-	2 x 10 ml GP aus 2 Gasmäusen		2 x Gasmaus 500 ml,

7. Bemerkungen: *Einbau am 27.05.09, 14:00, Vorpumpzeit Gasmäuse 30 min, mit ca. 1 l/min je Gasmaus*
8. Probenübergabe: am ...04.06.2009..... um10:10 Uhr Übergabe an das Labor der **BAM**
 (Kühlung und dunkle Lagerung der Proben während des Transports und Lagerung auf 4 - 8°C)
Probennehmer: *T. Scheibler, U. Dorgerloh*
Datum/Unterschrift:
 Bezug: ^{*)} - Ag/AgCl-Elektrode; ^{**)} - Normalwasserstoffelektrode

Anlage 8

Protokoll zur Grundwasserprobenentnahme

Objekt: BAM LFP Datum: 22.06.09
 Untersuchungslabor: BAM Labor - Nr.: _____
 Messstellenbezeichnung: GWM22o Proben - Nr.: _____

1. Art der Probennahme: Grundwasser Messpunkt: ROK

2. Angaben zur Entnahmestelle:

Art der Probenahmestelle: GWM Innendurchmesser: 50 mm
 Filteroberkante: 12 m u. ROK Filterunterkante: 16 m u. ROK
 Ausbausoehle: 17 m u. ROK Messpunkthöhe: m u. GOK
 Ausbaumaterial: HDPE (Unterflur) (-)

3. Allgemeine Angaben zur Probennahme

Anlass der Probennahme: Validierung Entnahmegeraet: MP-1
 Art der Probennahme: Pumprobe Steigrohrmaterial: HDPE
 Witterungsbedingungen: sonnig Lufttemperatur: 18°C
 Pumpbeginn: Uhrzeit 8:20 Pumpende: Uhrzeit _____

4. Angaben zur Durchfuhrung der Probennahme

Wasserspiegel vor Entnahme: 7,90 m u. ROK 5' nach Entnahme: 7,91 m u. ROK
 Ölphase von: _____ m u. ROK bis: _____ m u. ROK
 Förderstrom: Abpumpvorgang 145Hz, 6 l/min Fördermenge 180 l l
 Entnahmetiefe: 12 m u. ROK Austausch: _____ x Pegelinhalt

5. Untersuchungen während der Probennahme

Färbung: 1 farblos, 2 weiß, 3 grau, 4 gelb, 5 braun Bodensatz: 1 ohne, 2 Spuren, 3 geringfügig, 4 wesentlich
 6 schwarz, 7 rostfarben/orange
 Trübung: 1 keine, 2 schwach, 3 stark Geruch: 1 ohne, 2 aromatisch, 3 faulig, 4 jauchig,
 5 chemisch, 6 Chlor, 7 Mineralöl, 8 Treibstoff

	Pumpbeginn	5 Min.	10 Min.	15 Min.	20 Min.	25 Min.	30 Min.	Probenahme	Einheit
Wassertemperatur	12,8	12,2	12,2	12,2	12,2	12,2	12,1		°C
pH-Wert	7,33	7,10	7,05	7,02	7,01	7,00	6,99		
elektr. Leitfähigkeit	985	997	1017	1018	1020	1020	1020		µS/cm
Redoxpot. Messwert ^{*)}	-117	-139	-142	-142	-149	-149	-152		mV
Redoxpot. errechnet. ^{**)}									mV
Sauerstoffgehalt	-	-	-	-	-	-	-		mg/l

6. Untersuchungsparameter, Probengefaesse und Konservierungsmaßnahmen

Untersuchungsparameter	Konservierung	Probenvolumen	Kennzeichnung	Probengefaess
LCKW, Methan, Ethen	-	2 x 100 ml		Schliffstopfenglas
LCKW, Methan, Ethen	-	~ 200 ml		LDPE-Schlauch
Methan, Ethen, H2	-	2 x 5 ml Gasphase		PE-Spritze
Methan, Ethen, H2		2 x 10 ml GP aus 2 Gasmäusen		2 x Gasmaus 500 ml

7. Bemerkungen:

Einbau am 17.06.09, 12:00, Vorpumpzeit Gasmäuse 30 min, mit ca. 1 l/min je Gasmaus

8. Probenübergabe:

am ...22.06.2009..... um ...8:50..... Uhr Übergabe an das Labor der **BAM**
 (Kühlung und dunkle Lagerung der Proben während des Transports und Lagerung auf 4 - 8°C)

Probennehmer:

T. Scheibler, U. Dorgerloh

Datum/Unterschrift:

Bezug: ^{*)} - Ag/AgCl-Elektrode; ^{**)} - Normalwasserstoffelektrode

Anlage 8

Protokoll zur Grundwasserprobenentnahme

Objekt: BAM LFP Datum: 22.06.2009
 Untersuchungslabor: BAM Labor - Nr.: _____
 Messstellenbezeichnung: Br25 Proben - Nr.: _____

1. Art der Probenahme: Grundwasser Messpunkt: ROK

2. Angaben zur Entnahmestelle:
 Art der Probenahmestelle: Brunnen Innendurchmesser: 150 mm
 Filteroberkante: 19 m u. ROK Filterunterkante: 24 m u. ROK
 Ausbausohle: 25 m u. ROK Messpunkthöhe: m u. GOK
 Ausbaumaterial: HDPE (Unterflur) (-)

3. Allgemeine Angaben zur Probenahme
 Anlass der Probenahme: Validierung Entnahmegesetz: MP1
 Art der Probenahme: Pumpprobe Steigrohrmaterial: HDPE
 Witterungsbedingungen: sonnig Lufttemperatur: 20°C
 Pumpbeginn: Uhrzeit 9:35 Pumpende: Uhrzeit _____

4. Angaben zur Durchführung der Probenahme
 Wasserspiegel vor Entnahme: 6,66 m u. ROK 5' nach Entnahme: 6,67 m u. ROK
 Ölphase von: _____ m u. ROK bis: _____ m u. ROK
 Förderstrom: Abpumpvorgang 175 Hz, 8 l/min Fördermenge 240 l
 Entnahmetiefe: 19 m u. ROK Austausch: _____ x Pegelinhalt

5. Untersuchungen während der Probenahme
 Färbung: 1 1 farblos, 2 weiß, 3 grau, 4 gelb, 5 braun 6 schwarz, 7 rostfarben/orange Bodensatz: 1 1 ohne, 2 Spuren, 3 geringfügig, 4 wesentlich
 Trübung: 1 1 keine, 2 schwach, 3 stark Geruch: 1 1 ohne, 2 aromatisch, 3 faulig, 4 jauchig, 5 chemisch, 6 Chlor, 7 Mineralöl, 8 Treibstoff

	Pumpbeginn	5 Min.	10 Min.	15 Min.	20 Min.	25 Min.	30 Min.	Probenahme	Einheit
Wassertemperatur	13,4	12,1	12,1	12,1	12,1	12,1	12,1		°C
pH-Wert	6,99	6,89	6,90	6,90	6,90	6,90	6,90		
elektr. Leitfähigkeit	1027	1414	1404	1391	1380	1385	1386		µS/cm
Redoxpot. Messwert ^{*)}	-141	-111	-114	-119	-123	-129	-132		mV
Redoxpot. errechnet. ^{**)}									mV
Sauerstoffgehalt									mg/l

6. Untersuchungsparameter, Probengefäße und Konservierungsmaßnahmen

Untersuchungsparameter	Konservierung	Probenvolumen	Kennzeichnung	Probengefäß
LCKW, Methan, Ethen	-	2 x 100 ml		Schliffstopfenglas
LCKW, Methan, Ethen	-	~ 200 ml		LDPE-Schlauch
Methan, Ethen, H2	-	2 x 5 ml Gasphase		PE-Spritze
Methan, Ethen, H2	-	2 x 10 ml GP aus 2 Gasmäusen		2 x Gasmaus 500 ml

7. Bemerkungen: *Einbau am 17.06.09, 12:00, Vorpumpzeit Gasmäuse 30 min, mit ca. 1 l/min Gasmaus1, 0,5l/min Gasmaus2*
8. Probenübergabe: am ...22.06.2009..... um10:10..... Uhr Übergabe an das Labor der **BAM**
 (Kühlung und dunkle Lagerung der Proben während des Transports und Lagerung auf 4 - 8°C)

Probennehmer: *T. Scheibler, U. Dorgerloh*

Datum/Unterschrift:

Bezug: ^{*)} - Ag/AgCl-Elektrode; ^{**)} - Normalwasserstoffelektrode

Anlage 8

Protokoll zur Grundwasserprobenentnahme

Objekt: BAM LFP Datum: 23.06.2009
 Untersuchungslabor: BAM Labor - Nr.: _____
 Messstellenbezeichnung: GWM13o Proben - Nr.: _____

1. Art der Probennahme: Grundwasser Messpunkt: ROK

2. Angaben zur Entnahmestelle:

Art der Probenahmestelle: GWM Innendurchmesser: 50 mm
 Filteroberkante: 17 m u. ROK Filterunterkante: 20 m u. ROK
 Ausbausoehle: 21 m u. ROK Messpunkthöhe: m u. GOK
 Ausbaumaterial: HDPE (Unterflur) (-)

3. Allgemeine Angaben zur Probennahme

Anlass der Probennahme: Validierung Entnahmegeraet: MP1
 Art der Probennahme: Pumpprobe Steigrohrmaterial: HDPE
 Witterungsbedingungen: sonnig Lufttemperatur: 18°C
 Pumpbeginn: Uhrzeit 8:10 Pumpende: Uhrzeit _____

4. Angaben zur Durchfuhrung der Probennahme

Wasserspiegel vor Entnahme: 8,45 m u. ROK 5' nach Entnahme: 8,45 m u. ROK
 Ölphase von: _____ m u. ROK bis: _____ m u. ROK
 Förderstrom: Abpumpvorgang 175 Hz, 6 l/min Fördermenge 120 l
 Entnahmetiefe: 16 m u. ROK Austausch: _____ x Pegelinhalt

5. Untersuchungen während der Probennahme

Färbung: 1 1 farblos, 2 weiß, 3 grau, 4 gelb, 5 braun Bodensatz: 1 1 ohne, 2 Spuren, 3 geringfügig, 4 wesentlich
 6 schwarz, 7 rostfarben/orange
 Trübung: 1 1 keine, 2 schwach, 3 stark Geruch: 1 1 ohne, 2 aromatisch, 3 faulig, 4 jauchig,
 5 chemisch, 6 Chlor, 7 Mineralöl, 8 Treibstoff

	Pumpbeginn	5 Min.	10 Min.	15 Min.	20 Min.	25 Min.	30 Min.	Probenahme	Einheit
Wassertemperatur	13,6	13,4	13,4	13,4	13,4				°C
pH-Wert	6,94	7,00	7,00	7,00	6,99				
elektr. Leitfähigkeit	1546	1463	1463	1463	1465				µS/cm
Redoxpot. Messwert ^{*)}	141	-130	-134	-134	-135				mV
Redoxpot. errechnet. ^{**)}									mV
Sauerstoffgehalt									mg/l

6. Untersuchungsparameter, Probengefaesse und Konservierungsmaßnahmen

Untersuchungsparameter	Konservierung	Probenvolumen	Kennzeichnung	Probengefaess
LCKW, Methan, Ethen	-	2 x 100 ml		Schliffstopfenglas
LCKW, Methan, Ethen	-	~ 200 ml		LDPE-Schlauch
Methan, Ethen, H2	-	2 x 5 ml Gasphase		PE-Spritze
Methan, Ethen, H2	-	2 x 10 ml GP aus 2 Gasmäusen		Gasmaus 500 ml, Gasmaus 1 l

7. Bemerkungen:

Einbau am 17.06.09, 13:00, Vorpumpzeit Gasmäuse 30 min, mit ca. 1 l/min je Gasmaus

8. Probenübergabe:

am ...23.06.2009..... um8:40..... Uhr Übergabe an das Labor der **BAM**
 (Kühlung und dunkle Lagerung der Proben während des Transports und Lagerung auf 4 - 8°C)

Probennehmer:

T. Scheibler, U. Dorgerloh

Datum/Unterschrift:

Bezug: ^{*)} - Ag/AgCl-Elektrode; ^{**)} - Normalwasserstoffelektrode

Anlage 8

Protokoll zur Grundwasserprobenentnahme

Objekt: BAM LFP Datum: 23.06.2009
 Untersuchungslabor: BAM Labor - Nr.: _____
 Messstellenbezeichnung: GWM15o Proben - Nr.: _____

1. Art der Probenahme: Grundwasser Messpunkt: ROK

2. Angaben zur Entnahmestelle:
 Art der Probenahmestelle: GWM Innendurchmesser: 50 mm
 Filteroberkante: 28 m u. ROK Filterunterkante: 31 m u. ROK
 Ausbausohle: 32 m u. ROK Messpunkthöhe: m u. GOK
 Ausbaumaterial: HDPE (Unterflur) (-)

3. Allgemeine Angaben zur Probenahme
 Anlass der Probenahme: Validierung Entnahmegesetz: MP1
 Art der Probenahme: Pumpprobe Steigrohrmaterial: HDPE
 Witterungsbedingungen: sonnig Lufttemperatur: 20°C
 Pumpbeginn: Uhrzeit 9:50 Pumpende: Uhrzeit _____

4. Angaben zur Durchführung der Probenahme
 Wasserspiegel vor Entnahme: 8,10 m u. ROK 5' nach Entnahme: 8,10 m u. ROK
 Ölphase von: _____ m u. ROK bis: _____ m u. ROK
 Förderstrom: Abpumpvorgang 175 Hz/6 l/min Fördermenge 150 l
 Entnahmetiefe: 28 m u. ROK Austausch: _____ x Pegelinhalt

5. Untersuchungen während der Probenahme
 Färbung: 1 1 farblos, 2 weiß, 3 grau, 4 gelb, 5 braun Bodensatz: 1 1 ohne, 2 Spuren, 3 geringfügig, 4 wesentlich
 6 schwarz, 7 rostfarben/orange
 Trübung: 1 1 keine, 2 schwach, 3 stark Geruch: 1 1 ohne, 2 aromatisch, 3 faulig, 4 jauchig,
 5 chemisch, 6 Chlor, 7 Mineralöl, 8 Treibstoff

	Pumpbeginn	5 Min.	10 Min.	15 Min.	20 Min.	25 Min.	30 Min.	Probenahme	Einheit
Wassertemperatur	16,7	12,2	12,3	12,3	12,3	12,3			°C
pH-Wert	7,37	6,93	6,93	6,92	6,92	6,93			
elektr. Leitfähigkeit	1455	1608	1608	1609	1610	1611			µS/cm
Redoxpot. Messwert ^{*)}	-135	-118	-121	-123	-124	-123			mV
Redoxpot. errechnet. ^{**)}									mV
Sauerstoffgehalt									mg/l

6. Untersuchungsparameter, Probengefäße und Konservierungsmaßnahmen

Untersuchungsparameter	Konservierung	Probenvolumen	Kennzeichnung	Probengefäß
LCKW, Methan, Ethen	-	2 x 100 ml		Schliffstopfenglas
LCKW, Methan, Ethen	-	~ 200 ml		LDPE-Schlauch
Methan, Ethen, H2	-	2 x 5 ml Gasphase		PE-Spritze
Methan, Ethen, H2	-	2 x 10 ml GP aus 2 Gasmäusen		Gasmaus 500 ml, Gasmaus 1 l

7. Bemerkungen: *Einbau am 17.06.09, 13:00, Vorpumpzeit Gasmäuse 30 min, mit ca. 1 l/min je Gasmaus*
 8. Probenübergabe: am ...23.06.2009..... um10:20..... Uhr Übergabe an das Labor der **BAM**
 (Kühlung und dunkle Lagerung der Proben während des Transports und Lagerung auf 4 - 8°C)

Probennehmer: *T. Scheibler, U. Dorgerloh*

Datum/Unterschrift:

Bezug: ^{*)} - Ag/AgCl-Elektrode; ^{**)} - Normalwasserstoffelektrode

Anlage 8

Protokoll zur Grundwasserprobenentnahme

Objekt: BAM LFP Datum: 23.06.2009
 Untersuchungslabor: BAM Labor - Nr.: _____
 Messstellenbezeichnung: GWM15u Proben - Nr.: _____

1. Art der Probennahme: Grundwasser Messpunkt: ROK

2. Angaben zur Entnahmestelle:

Art der Probenahmestelle: GWM Innendurchmesser: 50 mm
 Filteroberkante: 36 m u. ROK Filterunterkante: 39 m u. ROK
 Ausbausohle: 40 m u. ROK Messpunkthöhe: m u. GOK
 Ausbaumaterial: HDPE (Unterflur) (-)

3. Allgemeine Angaben zur Probennahme

Anlass der Probennahme: Validierung Entnahmegesetz: MP-1
 Art der Probennahme: Pumpprobe Steigrohrmaterial: HDPE
 Witterungsbedingungen: heiter Lufttemperatur: 22°C
 Pumpbeginn: Uhrzeit 11:05 Pumpende: Uhrzeit _____

4. Angaben zur Durchführung der Probennahme

Wasserspiegel vor Entnahme: 8,11 m u. ROK 5' nach Entnahme: 8,10 m u. ROK
 Ölphase von: _____ m u. ROK bis: _____ m u. ROK
 Förderstrom: Abpumpvorgang 185 Hz/6 l/min Fördermenge 180 l
 Entnahmetiefe: 36 m u. ROK Austausch: _____ x Pegelinhalt

5. Untersuchungen während der Probennahme

Färbung: 1 1 farblos, 2 weiß, 3 grau, 4 gelb, 5 braun Bodensatz: 1 1 ohne, 2 Spuren, 3 geringfügig, 4 wesentlich
 6 schwarz, 7 rostfarben/orange
 Trübung: 1 1 keine, 2 schwach, 3 stark Geruch: 1 1 ohne, 2 aromatisch, 3 faulig, 4 jauchig,
 5 chemisch, 6 Chlor, 7 Mineralöl, 8 Treibstoff

	Pumpbeginn	5 Min.	10 Min.	15 Min.	20 Min.	25 Min.	30 Min.	Probenahme	Einheit
Wassertemperatur	16,2	12,2	12,2	12,2	12,3	12,3	12,3		°C
pH-Wert	6,95	6,92	6,92	6,92	6,91	6,91	6,90		
elektr. Leitfähigkeit	1552	1395	1395	1395	1395	1395	1395		µS/cm
Redoxpot. Messwert ^{*)}	-104	-116	-119	-120	-121	-117	-117		mV
Redoxpot. errechnet. ^{**)}									mV
Sauerstoffgehalt	-	-	-	-	-	-	-		mg/l

6. Untersuchungsparameter, Probengefäße und Konservierungsmaßnahmen

Untersuchungsparameter	Konservierung	Probenvolumen	Kennzeichnung	Probengefäß
LCKW, Methan, Ethen	-	2 x 100 ml		Schliffstopfenglas
LCKW, Methan, Ethen	-	~ 200 ml		LDPE-Schlauch
Methan, Ethen, H2	-	2 x 5 ml Gasphase		PE-Spritze
Methan, Ethen, H2	-	2 x 10 ml GP aus 2 Gasmäusen		Gasmaus 500 ml,

7. Bemerkungen:

Einbau am 17.06.09, 13:00, Vorpumpzeit Gasmäuse 30 min, mit ca. 1 l/min je Gasmaus

8. Probenübergabe:

am ...23.06.2009..... um11:35 Uhr Übergabe an das Labor der **BAM**
 (Kühlung und dunkle Lagerung der Proben während des Transports und Lagerung auf 4 - 8°C)

Probennehmer:

T. Scheibler, U. Dorgerloh

Datum/Unterschrift:

Bezug: ^{*)} - Ag/AgCl-Elektrode; ^{**)} - Normalwasserstoffelektrode

Auswertungsprotokoll Probe GWM_13_O, Pumpprobe 3.6.09

Rohdaten Chromatografie

	H2 nM	Methan µg/l	Ethen µg/l	VC µg/l	trans-1,2- Dichlor- ethen µg/l	cis-1,2- Dichlor- ethen µg/l	Trichlor- ethen µg/l	Tetra- chlor- ethen µg/l
HS-GC-ECD (Hofmann)	<i>Gasmaus 1</i>				45,9	36,5	5,6	0,06
	58,2	0,69			46,6	36,7	5,24	0,06
	59,3	0,71			48,7	39	5,22	0,07
	MW	58,75	0,70			47,1	37,40	5,35
STD	0,78	0,01			1,5	1,39	0,21	0,01
HS-GC-MS (Dorg.)	<i>Gasmaus 2</i>			5,73	46,8	37,6	4,68	
	62,6	0,88		5,55	45,8	36,7	4,51	
	50,9	0,73		4,78	39,7	33,7	3,9	
	MW	56,75	0,81		5,35	44,1	36,0	4,36
STD	8,27	0,11		0,50	3,8	2,04	0,41	
HS-GC-FID (Dorg.)		< 5	0,27	4,88		38,5	4,25	
		< 5	0,34	4,77		38,2	4,32	
		< 5	0,3	4,73		38,1	3,9	
	MW	< 5	0,30	4,79		38,3	4,16	
STD		0,04	0,08		0,21	0,23		
HS-GC-PID (Dorg.)			0,42	6,09	51,2	41,2	4,61	
			0,46	6,34	51,6	41,1	4,71	
			0,45	6,35	49,8	40,1	4,41	
	MW		0,44	6,26	50,87	40,80	4,58	
STD		0,02	0,15	0,95	0,61	0,15		
Gesamt- mittelwert	57,8		0,37	5,47	47,34	38	5	
STD	1,41		0,10	0,74	3,39	2	1	

Statistische Auswertung aller Einzeldaten Chromatografie:

	Methan µg/l	Ethen µg/l	VC µg/l	trans-1,2- Dichlor- ethen µg/l	cis-1,2- Dichlor- ethen µg/l	Trichlor- ethen µg/l	Tetra- chlor- ethen µg/l
t(0,25; n)		2,45	2,26	2,26	2,18	2,18	3,18
STD		0,08	0,69	3,62	2,13	0,53	0,01
n		6	9	9	12	12	3
VB(95%)		+/- 0,1	+/- 0,5	+/- 2,7	+/- 1,3	+/- 0,3	
MW	< 5 µg/l	0,37	5,47	47,3	38,1	4,6	< 0,1
BG	5 µg/l	0,1 µg/l	0,1 µg/l	0,1 µg/l	0,1 µg/l	0,1 µg/l	0,1 µg/l

Statistische Auswertung Gasphase:

	H2 nM	Methan µg/l
t(0,25; n)	2,78	2,78
STD	4,93	0,09
n	4	4
VB(95%)	+/- 6,9	+/- 0,1
MW	57,8 nM	0,75
BG	1 nM	0,1 µg/l

Auswertungsprotokoll Probe GWM_13_O, PEB 3.6.09

Rohdaten Chromatografie

	H2 nM	Methan µg/l	Ethen µg/l	VC µg/l	trans-1,2- Dichlor- ethen µg/l	cis-1,2- Dichlor- ethen µg/l	Trichlor- ethen µg/l	Tetra- chlor- ethen µg/l
HS-GC-ECD (Hofmann)	<i>PE-Spritze 1</i>				49,76	33,04	2,8	0,05
	24,9	0,22			47,13	30,66	2,74	0,05
	25,3	0,22			50,79	31,44	2,69	0,05
	MW	25,1	0,22		49,23	31,71	2,74	0,05
	STD	0,28	0,00		1,89	1,21	0,06	0,00
HS-GC-MS (Dorg.)				6,39	46,7	32,5	2,41	
				6,11	44,3	31,2	2,33	
				6,13	47,6	33,2	2,49	
	MW			6,21	46,2	32,3	2,4	
	STD			0,16	1,71	1,01	0,08	
HS-GC-FID (Dorg.)		< 5	0,55	4,88		30,7	1,01	
		< 5	0,57	5,22		33,6	1,17	
		< 5	0,6	5,28		33,2	1,46	
	MW	< 5	0,57	5,13		32,5	1,2	
	STD		0,03	0,22		1,57	0,23	
HS-GC-PID (Dorg.)			0,4	5,38	46,2	32,5	1,99	
			0,4	6,89	47	32,15	2,27	
			0,41	6,13	44,5	29,65	2,08	
	MW		0,40	6,13	45,90	31,43	2,11	
	STD		0,01	0,76	1,28	1,55	0,14	
Gesamt- mittelwert	25,1	< 5	0,49	5,82	47,1	31,99	2,12	< 0,1
STD			0,12	0,60	1,8	0,50	0,66	

Statistische Auswertung aller Einzeldaten Chromatografie:

	Methan µg/l	Ethen µg/l	VC µg/l	trans-1,2- Dichlor- ethen µg/l	cis-1,2- Dichlor- ethen µg/l	Trichlor- ethen µg/l	Tetra- chlor- ethen µg/l
t(0,25; n)	2,45	2,45	2,26	2,26	2,18	2,18	3,18
STD	0,09	0,09	0,66	2,14	1,24	0,61	0,00
n	6	6	9	9	12	12	3
VB(95%)	+/- 0,09	+/- 0,09	+/- 0,5	+/- 1,6	+/- 0,8	+/- 0,4	+/- 0,0
MW	< 5	0,49	5,82	47,1	32,0	2,1	< 0,1
BG	5 µg/l	0,1 µg/l	0,1 µg/l	0,1 µg/l	0,1 µg/l	0,1 µg/l	0,1 µg/l

Statistische Auswertung Gasphase:

	H2 nM	Methan µg/l
t(0,25; n)	4,30	4,30
STD	0,28	0,00
n	2	2
VB(95%)	+/- 0,9	+/- 0,00
MW	25,1	0,22
BG	1 nM	0,1 µg/l

Auswertungsprotokoll Probe GWM_13_O, Pumpprobe 23.6.09

Rohdaten Chromatografie

	H2 nM	Methan µg/l	Ethen µg/l	VC µg/l	trans-1,2- Dichlor- ethen µg/l	cis-1,2- Dichlor- ethen µg/l	Trichlor- ethen µg/l	Tetra- chlor- ethen µg/l
HS-GC-ECD (Hofmann)	<i>Gasmaus 1</i>				51,01	37,86	1	0,028
	125	0,8			50,3	38,18	0,97	0,027
	132	0,83			49,6	37,48	0,94	0,026
	MW	128,5	0,82		50,3	37,84	0,97	0,03
	STD	4,95	0,02		0,7	0,35	0,03	0,001
HS-GC-MS (Dorg.)	<i>Gasmaus 2</i>							
	85	0,62						
	84,9	0,61						
	MW	84,95	0,62					
	STD	0,07	0,01					
HS-GC-FID (Dorg.)		< 5	0,25	4,84		34,6	4,25	
		< 5	0,21	4,7		34,6	4,32	
		< 5	0,26	4,68		33,7	3,9	
	MW	< 5	0,24	4,74		34,3	4,16	
	STD		0,03	0,09		0,52	0,23	
HS-GC-PID (Dorg.)			0,38		35	28,7	4,61	
			0,36		35,2	28,7	4,71	
			0,31		34,5	27,5	4,41	
	MW		0,35		34,90	28,30	4,58	
	STD		0,04		0,36	0,69	0,15	
Gesamt- mittelwert	106,7		0,30	4,74	42,60	33,5	3,2	0,03
STD	30,79		0,08		10,89	4,8	2,0	

Statistische Auswertung aller Einzeldaten Chromatografie:

	Methan µg/l	Ethen µg/l	VC µg/l	trans-1,2- Dichlor- ethen µg/l	cis-1,2- Dichlor- ethen µg/l	Trichlor- ethen µg/l	Tetra- chlor- ethen µg/l
t(0,25; n)		2,45	3,18	2,45	2,26	2,26	
STD		0,07	0,09	8,45	4,20	1,71	
n		6	3	6	9	9	
VB(95%)		+/- 0,1	+/- 0,2	+/- 8,4	+/- 3,2	+/- 1,3	
MW	< 5	0,30	4,74	42,6	33,5	3,2	< 0,1
BG	5 µg/l	0,1 µg/l	0,1 µg/l	0,1 µg/l	0,1 µg/l	0,1 µg/l	0,1 µg/l

Statistische Auswertung Gasphase:

	H2 nM	Methan µg/l
t(0,25; n)	2,78	2,78
STD	25,31	0,12
n	4	4
VB(95%)	+/- 35,1	+/- 0,2
MW	106,7 nM	0,72
BG	1 nM	0,1 µg/l

Auswertungsprotokoll Probe GWM_13_O, PEB 23.6.09

Rohdaten Chromatografie

	H2 nM	Methan µg/l	Ethen µg/l	VC µg/l	trans-1,2- Dichlor- ethen µg/l	cis-1,2- Dichlor- ethen µg/l	Trichlor- ethen µg/l	Tetra- chlor- ethen µg/l
HS-GC-ECD (Hofmann)	<i>PE-Spritze 1</i>				43,1	29,43	2,19	0,042
		0,04			43,5	29,97	2,19	0,042
					43,5	29,85	2,19	0,042
	MW	0,04			43,37	29,75	2,19	0,04
STD				0,23	0,28	0,00	0,00	
HS-GC-MS (Dorg.)	<i>PE-Spritze 2</i>							
	9,6	0,04						
	10,2	0,05						
	MW	9,9	0,05					
STD	0,42	0,01						
HS-GC-FID (Dorg.)			0,34	4,88		27,1		
			0,46	5,01		27,7		
			0,41	5,06		28,3		
	MW		0,40	4,98		27,7		
STD		0,06	0,09		0,60			
HS-GC-PID (Dorg.)			0,42		47,8	37,4		
			0,39					
			0,4					
	MW		0,40		47,80	37,40		
STD		0,02						
Gesamt- mittelwert	9,9	n.n.	0,40	4,98	45,6	31,62	2,19	0,042
STD			0,00		3,1	5,11		

Statistische Auswertung aller Einzeldaten Chromatografie:

	Methan µg/l	Ethen µg/l	VC µg/l	trans-1,2- Dichlor- ethen µg/l	cis-1,2- Dichlor- ethen µg/l	Trichlor- ethen µg/l	Tetra- chlor- ethen µg/l
t(0,25; n)		2,45	3,18	2,78	2,36	3,18	
STD		0,04	0,09	2,22	3,46	0,00	
n		6	3	4	7	3	
VB(95%)		+/- 0,04	+/- 0,2	+/- 3,1	+/- 3,1	+/- 0,0	+/- 0,0
MW	< 5	0,40	4,98	44,5	30,0	2,2	< 0,1
BG	5 µg/L	0,1 µg/L	0,1 µg/L	0,1 µg/L	0,1 µg/L	0,1 µg/L	0,1 µg/L

Statistische Auswertung Gasphase:

	H2 nM	Methan µg/l
t(0,25; n)	4,30	3,18
STD	0,42	0,01
n	2	3
VB(95%)	+/- 1,3	+/- 0,01
MW	9,9 nM	0,04
BG	1 nM	0,1 µg/l

Auswertungsprotokoll Probe Br_25, Pumpprobe 3.6.09

Rohdaten Chromatografie

	H2 nM	Methan µg/l	Ethen µg/l	VC µg/l	trans-1,2- Dichlor- ethen µg/l	cis-1,2- Dichlor- ethen µg/l	Trichlor- ethen µg/l	Tetra- chlor- ethen µg/l
HS-GC-ECD (Hofmann)	<i>Gasmaus 1</i>				133	1455	3171	44,7
	18,2	18,1			132	1439	3060	42,6
	15,7	15,2			133	1445	2664	33,33
	16,95	16,65			133	1446	2965	40,2
	1,77	2,05			1	8,08	267	6,1
HS-GC-MS (Dorg.)	<i>Gasmaus 2</i>			2,97	121	1475	2804	40,1
	16,6	15,2		3,05	121	1428	2786	40,2
	19,5	18,5		3	121	1438	2775	39,7
	18,05	16,85		3,01	121	1447	2788	40,0
	2,05	2,33		0,04	0	24,76	14,64	0,26
HS-GC-FID (Dorg.)		34,7	n.n.	2,83		1590	2823	
		38,9	n.n.	2,9		1518	2833	
		29,6	n.n.	2,85			2892	
		34,40	n.n.	2,86		1554	2849	
		4,66		0,04		50,91	37,29	
HS-GC-PID (Dorg.)			< 0,2		114	1655	2961	
					149	1570	2761	
					167	1721	2943	
					143	1649	2888	
					27	76	111	
Gesamt- mittelwert	17,5	34,4	n.n.	2,93	132	1524	2873	40,1
STD	0,78			0,10	11	97	74	0,1

Statistische Auswertung aller Einzeldaten Chromatografie:

	Methan µg/l	Ethen µg/l	VC µg/l	trans-1,2- Dichlor- ethen µg/l	cis-1,2- Dichlor- ethen µg/l	Trichlor- ethen µg/l	Tetra- chlor- ethen µg/l
t(0,25; n)	3,18		2,45	2,26	2,20	2,18	2,45
STD	4,66		0,09	16,59	99,82	141,11	3,83
n	3		6	9	11	12	6
VB(95%)	+/- 8,6		+/- 0,1	+/- 12,5	+/- 66	+/- 89	+/- 3,8
MW	34,4	< 0,1	2,93	132	1521	2873	40,1
BG	5 µg/l	0,1 µg/l	0,1 µg/l	0,1 µg/l	0,1 µg/l	0,1 µg/l	0,1 µg/l

Statistische Auswertung Gasphase:

	H2 nM	Methan µg/l
t(0,25; n)	2,78	2,78
STD	1,69	1,80
n	4	4
VB(95%)	+/- 2,3	+/- 2,5
MW	17,5 nM	16,75
BG	1 nM	0,1 µg/l

Auswertungsprotokoll Probe Br_25, PEB 3.6.09

Rohdaten Chromatografie

	H2 nM	Methan µg/l	Ethen µg/l	VC µg/l	trans-1,2- Dichlor- ethen µg/l	cis-1,2- Dichlor- ethen µg/l	Trichlor- ethen µg/l	Tetra- chlor- ethen µg/l
HS-GC-ECD (Hofmann)	<i>PE-Spritze 1</i>				180	1828	6803	29,1
	11	1,41			184	1875	6478	29,4
	11,4	1,4			179	1834	6313	28,9
	11,2	1,41			181	1846	6531	29,13
	0,28	0,01			3	26	249	0,25
HS-GC-MS (Dorg.)				1,78	182	1747	6027	26,1
				1,73	170	1687	5745	27,6
				1,76	176	1717	5886	26,85
				0,04	8,49	42,43	199,40	1,06
HS-GC-FID (Dorg.)		24,4	n.n.	2,01		1990	5781	
		21	n.n.	2,02		1896	5923	
			n.n.			1844	5838	
		22,70	n.n.	2,02		1910	5847	
		2,40		0,01		74,00	71,46	
HS-GC-PID (Dorg.)			n.n.	1,44	189	1902	6697	29,5
			n.n.	1,5	204	2002	5228	33
			n.n.		199	1950		32
			n.n.	1,47	197	1951	5963	31,50
				0,04	8	50	1039	1,80
Gesamt- mittelwert	11,2	22,70	n.n.	1,75	185	1856	6057	29,2
STD				0,27	11,2	102	320	2,3

Statistische Auswertung aller Einzeldaten Chromatografie:

	Methan µg/l	Ethen µg/l	VC µg/l	trans-1,2- Dichlor- ethen µg/l	cis-1,2- Dichlor- ethen µg/l	Trichlor- ethen µg/l	Tetra- chlor- ethen µg/l
t(0,25; n)	4,30		2,45	2,31	2,20	2,23	2,31
STD	2,40		0,25	11,10	96,06	486,43	2,21
n	2		6	8	11	10	8
VB(95%)	+/- 7,3		+/- 0,2	+/- 9,1	+/- 64	+/- 343	+/- 1,8
MW	22,7	< 0,1	1,75	186	1869	+/- 6083	29,5
BG	5 µg/l	0,1 µg/l	0,1 µg/l	0,1 µg/l	0,1 µg/l	0,1 µg/l	0,1 µg/l

Statistische Auswertung Gasphase:

	H2 nM	Methan µg/l
t(0,25; n)	4,30	4,30
STD	0,28	0,01
n	2	2
VB(95%)	+/- 0,9	+/- 0,0
MW	11,2 nM	1,41
BG	1 nM	0,1 µg/l

Auswertungsprotokoll Probe Br_25, Pumpprobe 22.6.09

Rohdaten Chromatografie

	H2 nM	Methan µg/l	Ethen µg/l	VC µg/l	trans-1,2- Dichlor- ethen µg/l	cis-1,2- Dichlor- ethen µg/l	Trichlor- ethen µg/l	Tetra- chlor- ethen µg/l	
HS-GC-ECD	<i>Gasmaus 1</i>				158	1695		33,8	
(Hofmann)					133	1786		34,3	
					133	1748	3445	34,1	
	46	15,8			163	1982	3244	44,3	
	46	14,6			162	1868	3445	43,5	
	MW	46	15,20			150	1816	3378	38,0
STD	0,00	0,85			15	112	116	5,4	
HS-GC-MS (Dorg.)	<i>Gasmaus 2</i>			2,58	122	1934	3778	40,5	
	35,4	13,6		2,75	137	1250	3074	45,8	
	34,1	13,4		2,84	140	2385		46,5	
	MW	34,75	13,50	2,72	133	1856	3426	44,3	
	STD	0,92	0,14		0,13	9,6	571	498	3,28
HS-GC-FID (Dorg.)		30,1	n.n.	2,8					
		30,3	n.n.	2,78					
		28,4	n.n.	2,7					
	MW	29,60	n.n.	2,76					
	STD	1,04		0,05					
HS-GC-PID (Dorg.)					139	1712	3717		
					157	1888	4019		
	MW				148	1800	3868		
	STD				13	124	214		
Gesamt- mittelwert	40,4	29,6	n.n.	2,74	144	1824	3557	41,1	
STD	7,95			0,03	9,22	29	270	4,43	

Statistische Auswertung aller Einzeldaten Chromatografie:

	Methan µg/l	Ethen µg/l	VC µg/l	trans-1,2- Dichlor- ethen µg/l	cis-1,2- Dichlor- ethen µg/l	Trichlor- ethen µg/l	Tetra- chlor- ethen µg/l
t(0,25; n)	3,18		2,45	2,23	2,23	2,36	2,31
STD	1,04		0,09	14,39	283,57	326,54	5,50
n	3		6	10	10	7	8
VB(95%)	+/- 1,9		+/- 0,1	+/- 10,1	+/- 199,8	+/- 291,8	+/- 4,5
MW	29,6	< 0,1	2,74	144	1825	3532	40,4
BG	5 µg/L	0,1 µg/L	0,1 µg/L	0,1 µg/L	0,1 µg/L	0,1 µg/L	0,1 µg/L

Statistische Auswertung Gasphase:

	H2 nM	Methan µg/l
t(0,25; n)	2,78	2,78
STD	6,52	1,10
n	4	4
VB(95%)	+/- 9,0	+/- 1,5
MW	40,4 nM	14,4
BG	1 nM	0,1 µg/l

Auswertungsprotokoll Probe Br_25, PEB 22.6.09

Rohdaten Chromatografie

	H2 nM	Methan µg/l	Ethen µg/l	VC µg/l	trans-1,2- Dichlor- ethen µg/l	cis-1,2- Dichlor- ethen µg/l	Trichlor- ethen µg/l	Tetra- chlor- ethen µg/l
HS-GC-ECD (Hofmann)	<i>PE-Spritze 1</i>				218	2361	6194	27,3
	3,78	1,54			214	2380	5956	27,5
	4,1	1,43			209	2419	5646	26,1
	3,94	1,49			214	2387	5932	26,97
MW	0,23	0,08			5	30	275	0,76
HS-GC-MS (Dorg.)				1,78	219	2531	5743	25
				1,73	213	2664	5450	24,4
					207	2841	5188	23,6
				1,76	213	2679	5460	24,3
MW			0,04	6,00	155,52	277,64	0,70	
HS-GC-FID (Dorg.)		24	n.n.	2,01		2380	5688	
		23,6	n.n.	2,02		2378	5651	
		23,5	n.n.			2381	5647	
		23,70	n.n.	2,02		2380	5662	
MW			0,01		1,53	22,61		
HS-GC-PID (Dorg.)								
MW								
Gesamt- mittelwert	3,94	23,7	n.n.	1,89	213	2482	5685	25,7
	STD			0,18	0,5	171	237	1,9

Statistische Auswertung aller Einzeldaten Chromatografie:

	Methan µg/l	Ethen µg/l	VC µg/l	trans-1,2- Dichlor- ethen µg/l	cis-1,2- Dichlor- ethen µg/l	Trichlor- ethen µg/l	Tetra- chlor- ethen µg/l
t(0,25; n)	3,18		2,78	2,45	2,26	2,26	2,45
STD	0,26		0,15	4,76	167,65	283,34	1,58
n	3		4	6	9	9	6
VB(95%)	+/- 0,5		+/- 0,2	+/- 4,8	+/- 126	+/- 214	+/- 1,6
MW	23,7	< 0,1	1,89	213	2482	5685	25,7
BG	5 µg/l	0,1 µg/l	0,1 µg/l	0,1 µg/l	0,1 µg/l	0,1 µg/l	0,1 µg/l

Statistische Auswertung Gasphase:

	H2 nM	Methan µg/l
t(0,25; n)	4,30	4,30
STD	0,23	0,08
n	2	2
VB(95%)	+/- 0,7	+/- 0,2
MW	3,9 nM	1,49
BG	1 nM	0,1 µg/l

Auswertungsprotokoll Probe __GWM_22_O, Pumpprobe 3.6.09

Rohdaten Chromatografie

	H2 nM	Methan µg/l	Ethen µg/l	VC µg/l	trans-1,2- Dichlor- ethen µg/l	cis-1,2- Dichlor- ethen µg/l	Trichlor- ethen µg/l	Tetra- chlor- ethen µg/l
HS-GC-ECD (Hofmann)	<i>Gasmaus 1</i>				1092	1898		n.n.
	4,24	900			1046			
	4,02	900			1026			
	4,13	900			1055	1898		n.n.
	0,16	0			33,8			
HS-GC-MS (Dorg.)	<i>Gasmaus 2</i>				980	2293	2099	n.n.
					1013	2280	2111	n.n.
					1013	2256	2083	n.n.
					1004	2135	2176	n.n.
					1002	2164	2139	n.n.
	3,97				962	2164	1774	n.n.
	4,76				978	2293	1868	n.n.
	4,365				993	2226	2036	n.n.
0,56				19,8	69,24	152,14		
HS-GC-FID (Dorg.)		8488	10,4	62,2		1920	1768	n.n.
		8238	10,4	60,8		1886	1766	n.n.
		8162	10,3	60,3		1869	1714	n.n.
		8296,00	10,37	61,10		1892	1749	n.n.
		170,56	0,06	0,98		25,97	30,62	
HS-GC-PID (Dorg.)			10,5	58,9	1016	2172	1740	n.n.
			11,5	64,6	1074	2285	1770	n.n.
			14,2	67,3	1091	2291	1799	n.n.
			12,07	63,60	1060	2249	1770	n.n.
			1,91	4,29	39,32	67,04	29,50	
Gesamt- mittelwert	4,2	8296	11,2	62,4	1036	2066	1852	n.n.
STD	0,17		1,2	1,8	37,3	198	160	

Statistische Auswertung aller Einzeldaten Chromatografie:

	Methan µg/l	Ethen µg/l	VC µg/l	trans-1,2- Dichlor- ethen µg/l	cis-1,2- Dichlor- ethen µg/l	Trichlor- ethen µg/l	Tetra- chlor- ethen µg/l
t(0,25; n)	3,18	2,45	2,45	2,16	2,14	2,16	
STD	170,56	1,53	3,10	42,00	168,85	180,19	
n	3	6	6	13	14	13	
VB(95%)	+/- 313	+/- 1,5	+/- 3,1	+/- 25	+/- 97	+/- 108	
MW	8296	11,2	62,4	1023	2136	1908	< 0,1
BG	5 µg/L	0,1 µg/L	0,1 µg/L	0,1 µg/L	0,1 µg/L	0,1 µg/L	0,1 µg/L

Statistische Auswertung Gasphase:

	H2 nM	Methan µg/l
t(0,25; n)	2,78	4,30
STD	0,36	0,00
n	4	2
VB(95%)	+/- 0,5	+/- 0,0
MW	4,2 nM	900
BG	1 nM	0,1 µg/l

Auswertungsprotokoll Probe GWM_22_O, PEB 3.6.09

Rohdaten Chromatografie

	H2 nM	Methan µg/l	Ethen µg/l	VC µg/l	trans-1,2- Dichlor- ethen µg/l	cis-1,2- Dichlor- ethen µg/l	Trichlor- ethen µg/l	Tetra- chlor- ethen µg/l
HS-GC-ECD (Hofmann)	<i>PE-Spritze 1</i>				278	984	13,25	0,03
	2,27	135			267	956	12,66	0,03
	2,19	129			276	983	13,1	0,03
	2,23	132			274	974	13,00	0,03
MW								
STD	0,06	4,24			6	16	0,31	0,00
HS-GC-MS (Dorg.)	<i>PE-Spritze 2</i>				236	1140	21	< 0,1
	2,13	142			216	1050	20,7	< 0,1
	2,47	137						< 0,1
	2,3	139,5			226	1095	21	
MW								
STD	0,24	3,54			14,14	63,64	0,21	
HS-GC-FID (Dorg.)		2812	11,2	40,5		1067	11,4	< 0,1
		2841	11,1	40,2		1062	11,5	< 0,1
		2780	10,8	39,7		1045	11	< 0,1
	MW	2811	11,03	40,13		1058	11	
STD	30,51	0,21	0,40		11,53	0,26		
HS-GC-PID (Dorg.)			11,5	41,8	315	1168	10,7	< 0,1
			12,1	43,1	320	1180	13	< 0,1
			12	41,2	304	1106	10,35	< 0,1
	MW		11,87	42,03	313	1151	11,4	
STD		0,32	0,97	8,19	39,72	1,44		
Gesamt- mittelwert	2,27	2811	11,5	41,1	271	1070	14	0,03
STD	0,05		0,59	1,34	43,6	74,2	4,55	

Statistische Auswertung aller Einzeldaten Chromatografie:

	Methan µg/l	Ethen µg/l	VC µg/l	trans-1,2- Dichlor- ethen µg/l	cis-1,2- Dichlor- ethen µg/l	Trichlor- ethen µg/l	Tetra- chlor- ethen µg/l
t(0,25; n)	3,18	2,45	2,45	2,31	2,20	2,20	
STD	30,51	0,52	1,24	36,89	75,42	3,76	
n	3	6	6	8	11	11	
VB(95%)	+/- 56,1	+/- 0,5	+/- 1,23	+/- 30	+/- 50	+/- 2	
MW	2811	11,5	41,1	277	1067	14	< 0,1
BG	5 µg/l	0,1 µg/l	0,1 µg/l	0,1 µg/l	0,1 µg/l	0,1 µg/l	0,1 µg/l

Statistische Auswertung Gasphase:

	H2 nM	Methan µg/l
t(0,25; n)	2,78	2,78
STD	0,15	5,38
n	4	4
VB(95%)	+/- 0,2	+/- 7,5
MW	2,3 nM	136
BG	1 nM	0,1 µg/l

Auswertungsprotokoll Probe GWM_22_O, Pumpprobe 22.6.09

Rohdaten Chromatografie

	H2 nM	Methan µg/l	Ethen µg/l	VC µg/l	trans-1,2- Dichlor- ethen µg/l	cis-1,2- Dichlor- ethen µg/l	Trichlor- ethen µg/l	Tetra- chlor- ethen µg/l
HS-GC-ECD (Hofmann)	<i>Gasmaus 1</i>				975	2079	1573	n.n.
	102	3530			875	1903	1493	n.n.
	93	3545			999	2100	1569	n.n.
	MW	97,5	3537,50		950	2027	1545	n.n.
	STD	6,36	10,61		65,8	108,19	45,08	
HS-GC-MS (Dorg.)	<i>Gasmaus 2</i>				911	1802		n.n.
	87	3557			930	1748		
	90	3570			932			
	MW	88,5	3563,50		924	1775		n.n.
	STD	2,12	9,19		11,6	38,18		
HS-GC-FID (Dorg.)		7212	7,22	62,7		1862	1687	n.n.
		7134	7,45	63,7		1829	1709	
		6812	7,55	62,5		1765	1715	
	MW	7053	7,41	62,97		1819	1704	n.n.
	STD	212	0,17	0,64		49,32	14,74	
HS-GC-PID (Dorg.)			10,4		1012	2036	1828	n.n.
			11		1040	2128	1937	
			11,8		1040	2048	1880	
	MW		11,07		1031	2071	1882	n.n.
	STD		0,70		16,17	50,01	54,52	
Gesamt- mittelwert	93,0	7053	9,2	63,0	968	1923	1710	n.n.
STD	6,36	#DIV/0!	2,6		55,5	148	168	

Statistische Auswertung aller Einzeldaten Chromatografie:

	Methan µg/l	Ethen µg/l	VC µg/l	trans-1,2- Dichlor- ethen µg/l	cis-1,2- Dichlor- ethen µg/l	Trichlor- ethen µg/l	Tetra- chlor- ethen µg/l
t(0,25; n)	3,18	2,45	3,18	2,26	2,20	2,26	
STD	212,04	2,06	0,64	59,11	143,98	150,27	
n	3	6	3	9	11	9	
VB(95%)	+/- 390	+/- 2,1	+/- 1,2	+/- 45	+/- 96	+/- 113	
MW	7053	9,2	63,0	968	1936	1710	< 0,1
BG	5 µg/l	0,1 µg/l	0,1 µg/l	0,1 µg/l	0,1 µg/l	0,1 µg/l	0,1 µg/l

Statistische Auswertung Gasphase:

	H2 nM	Methan µg/l
t(0,25; n)	2,78	2,78
STD	6,48	17,06
n	4	4
VB(95%)	+/- 9,0	+/- 23,7
MW	93,0 nM	3551
BG	1 nM	0,1 µg/l

Auswertungsprotokoll Probe GWM_22_O, PEB 22.6.09

Rohdaten Chromatografie

	H2 nM	Methan µg/l	Ethen µg/l	VC µg/l	trans-1,2- Dichlor- ethen µg/l	cis-1,2- Dichlor- ethen µg/l	Trichlor- ethen µg/l	Tetra- chlor- ethen µg/l	
HS-GC-ECD (Hofmann)	<i>PE-Spritze 1</i>				238		24,8	0,12	
	2,29	157			234		23,9	0,12	
					239		23,9	0,12	
					270	806	26,6		
					294	900	27,3		
	2,4	155			313	953	27,5		
	MW	2,345	156,00			265	886	25,67	0,12
STD	0,08	1,41			33	74	1,67	0,00	
HS-GC-MS (Dorg.)	<i>PE-Spritze 2</i>				217	843	25,8	< 0,1	
	2,4	156			214	887	22,3		
	2,47	154			227	838	24,3		
	MW	2,435	155,00			219	856	24,1	< 0,1
	STD	0,05	1,41			6,81	26,96	1,76	
HS-GC-FID (Dorg.)		2371	8,84	35		947	23,6	< 0,1	
		2374	8,9	34,9		941	23,4		
		2387	8,88	34,8		932	23,2		
	MW	2377	8,87	34,90		940	23,4	< 0,1	
	STD	8,50	0,03	0,10		7,55	0,20		
HS-GC-PID (Dorg.)			11,9		314	1015	26,2	< 0,1	
			12,2		317	1025	26,8		
			11,9		319	1040	26,8		
	MW		12,00		317	1027	26,6	< 0,1	
	STD		0,17		2,52	12,58	0,35		
Gesamt- mittelwert	2,39	2377	10,4	34,9	267	927	25,0	0,12	
STD	0,06		2,21		48,7	74,8	1,45		

Statistische Auswertung aller Einzeldaten Chromatografie:

	Methan µg/l	Ethen µg/l	VC µg/l	trans-1,2- Dichlor- ethen µg/l	cis-1,2- Dichlor- ethen µg/l	Trichlor- ethen µg/l	Tetra- chlor- ethen µg/l
t(0,25; n)	3,18	2,45	3,18	2,18	2,18	2,13	
STD	8,50	1,72	0,10	42,52	75,89	1,70	
n	3	6	3	12	12	15	
VB(95%)	+/- 15,6	+/- 1,71	+/- 0,18	+/- 26,7	+/- 48	+/- 1	
MW	2377	10,4	34,9	266	927	25	< 0,1
BG	5 µg/L	0,1 µg/L	0,1 µg/L	0,1 µg/L	0,1 µg/L	0,1 µg/L	0,1 µg/L

Statistische Auswertung Gasphase:

	H2 nM	Methan µg/l
t(0,25; n)	2,78	2,78
STD	0,07	1,29
n	4	4
VB(95%)	+/- 0,1	+/- 1,79
MW	2,4	156
BG	1 nM	0,1 µg/l

Auswertungsprotokoll Probe __GWM_15_O, Pumpprobe 4.6.09

Rohdaten Chromatografie

	H2 nM	Methan µg/l	Ethen µg/l	VC µg/l	trans-1,2-Dichlor-ethen µg/l	cis-1,2-Dichlor-ethen µg/l	Trichlor-ethen µg/l	Tetra-chlor-ethen µg/l
HS-GC-ECD (Hofmann)	<i>Gasmaus 1</i>				4,45	245	111	0,01
	17,2	1,94			4,42	247	113	
	17,3	1,82			4,63	240	111	
	MW 17,25	1,88			4,50	244	112	0,01
	STD 0,07	0,08			0,11	3,61	1,15	
HS-GC-MS (Dorg.)	<i>Gasmaus 2</i>			7,19	4,24	205	128	
	17,3	1,85		7,1	4,28	190	110	
	17,5	1,82		7,04	4,16	195	108	
	MW 17,4	1,84		7,11	4,23	197	115	< 0,1
	STD 0,14	0,02		0,08	0,06	7,64	11,02	
HS-GC-FID (Dorg.)		n.n.	0,34	6,22		219	108	
		n.n.	0,3	6,07		218	105	
		n.n.	0,36	6,25		217	106	
	MW	n.n.	0,33	6,18		218	106	
	STD		0,03	0,10		1,00	1,53	
HS-GC-PID (Dorg.)			< 0,2	6,26	5,02	222	114	< 0,1
				6,05	5,32	218	113	< 0,1
				6,12	5,37	233	120	< 0,1
	MW			6,14	5,24	224	116	< 0,1
	STD			0,11	0,19	7,77	3,79	
Gesamt- mittelwert	17,3	n.n.	0,33	6,48	4,65	221	112	< 0,1
STD	0,11			0,55	0,52	20	4	

Statistische Auswertung aller Einzeldaten Chromatografie:

	Methan µg/l	Ethen µg/l	VC µg/l	trans-1,2-Dichlor-ethen µg/l	cis-1,2-Dichlor-ethen µg/l	Trichlor-ethen µg/l	Tetra-chlor-ethen µg/l
t(0,25; n)		3,18	2,26	2,26	2,18	2,18	
STD		0,03	0,48	0,47	18,31	6,38	
n		3	9	9	12	12	
VB(95%)		+/- 0,06	+/- 0,36	+/- 0,4	+/- 12	+/- 4	
MW	< 5	0,33	6,48	4,65	221	112	< 0,1
BG	5 µg/l	0,1 µg/l	0,1 µg/l	0,1 µg/l	0,1 µg/l	0,1 µg/l	0,1 µg/l

Statistische Auswertung Gasphase:

	H2 nM	Methan µg/l
t(0,25; n)	2,78	2,78
STD	0,13	0,06
n	4	4
VB(95%)	+/- 0,2	+/- 0,08
MW	17,3 nM	1,9
BG	1 nM	0,1 µg/l

Auswertungsprotokoll Probe GWM_15_O, PEB 4.6.09

Rohdaten Chromatografie

	H2 nM	Methan µg/l	Ethen µg/l	VC µg/l	trans-1,2- Dichlor- ethen µg/l	cis-1,2- Dichlor- ethen µg/l	Trichlor- ethen µg/l	Tetra- chlor- ethen µg/l
HS-GC-ECD (Hofmann)	<i>PE-Spritze 1</i>				21,2	400	513	n.n.
	4,96	0,31			20,6	394	496	n.n.
	5	0,29			20,9	397	522	n.n.
	4,98	0,30			20,9	397	510	n.n.
STD	0,03	0,01			0,3	3,00	13,20	
HS-GC-MS (Dorg.)				7,04				
	MW			7,04				
STD								
HS-GC-FID (Dorg.)		n.n.	0,31	7,37		393	515	
		n.n.	0,3	7,38		394	517	
		n.n.	0,22	7,3		395	516	
	MW	n.n.	0,28	7,35		394	516	
STD		0,05	0,04		1,00	1,00		
HS-GC-PID (Dorg.)			0,32	7,09	14,6	401	503	
			0,3	6,62	14,7	409	507	
					15,3	381	526	
	MW		0,31	6,86	14,87	397	512	
STD		0,01	0,33	0,38	14,42	12,29		
Gesamt- mittelwert	4,98	< 5	0,29	7,08	17,9	396	513	n.n.
STD			0,02	0,25	4,3	2	3	

Statistische Auswertung aller Einzeldaten Chromatografie:

	Methan µg/l	Ethen µg/l	VC µg/l	trans-1,2- Dichlor- ethen µg/l	cis-1,2- Dichlor- ethen µg/l	Trichlor- ethen µg/l	Tetra- chlor- ethen µg/l
t(0,25; n)		2,57	2,45	2,45	2,26	2,26	
STD		0,04	0,29	3,32	7,53	9,38	
n		5	6	6	9	9	
VB(95%)		+/- 0,05	+/- 0,29	+/- 3,3	+/- 6	+/- 7	
MW	< 5	0,29	7,13	17,9	396	513	< 0,1
BG	5 µg/l	0,1 µg/l	0,1 µg/l	0,1 µg/l	0,1 µg/l	0,1 µg/l	0,1 µg/l

Statistische Auswertung Gasphase:

	H2 nM	Methan µg/l
t(0,25; n)	4,30	4,30
STD	0,03	0,01
n	2	2
VB(95%)	+/- 0,1	+/- 0,04
MW	5,0 nM	0,3
BG	1 nM	0,1 µg/l

Auswertungsprotokoll Probe GWM_15_O, Pumpprobe 23.6.09

Rohdaten Chromatografie

	H2 nM	Methan µg/l	Ethen µg/l	VC µg/l	trans-1,2-Dichlor-ethen µg/l	cis-1,2-Dichlor-ethen µg/l	Trichlor-ethen µg/l	Tetra-chlor-ethen µg/l
HS-GC-ECD (Hofmann)	<i>Gasmaus 1</i>					238	102	0,01
	33,2	1,64				244	99,6	0,009
	32,9	1,68				230	102	0,01
	MW 33,05	1,66				237	101	0,01
	STD 0,21	0,03				7,02	1,39	0,00
HS-GC-MS (Dorg.)	<i>Gasmaus 2</i>		keine Messung am MS					
	38,4	1,85						
	37,1	1,79						
	MW 37,75	1,82						
	STD 0,92	0,04						
HS-GC-FID (Dorg.)		n.n.	0,26	5,65		192	83,7	
		n.n.	0,28	6,45		223	96,6	
		n.n.	0,33	6,45		225	97,1	
	MW	n.n.	0,29	6,18		213	92	
	STD		0,04	0,46		18,50	7,60	
HS-GC-PID (Dorg.)			0,33		5,02	240	102	
			0,33		5,32	231	102	
			0,38		5,37	235	105	
	MW		0,35		5,24	235	103	
	STD		0,03		0,19	4,51	1,73	
Gesamt- mittelwert	35,4	n.n.	0,32		5,24	229	99	0,01
STD	3,32		0,04			13	6	

Statistische Auswertung aller Einzeldaten Chromatografie:

	Methan µg/l	Ethen µg/l	VC µg/l	trans-1,2-Dichlor-ethen µg/l	cis-1,2-Dichlor-ethen µg/l	Trichlor-ethen µg/l	Tetra-chlor-ethen µg/l
t(0,25; n)		2,45	3,18	3,18	2,26	2,26	
STD		0,04	0,46	0,19	15,36	6,28	
n		6	3	3	9	9	
VB(95%)		+/- 0,04	+/- 0,85	+/- 0,3	+/- 12	+/- 5	
MW	< 5	0,32	6,18	5,24	229	99	< 0,1
BG	5 µg/l	0,1 µg/l	0,1 µg/l	0,1 µg/l	0,1 µg/l	0,1 µg/l	0,1 µg/l

Statistische Auswertung Gasphase:

	H2 nM	Methan µg/l
t(0,25; n)	2,78	2,78
STD	2,77	0,10
n	4	4
VB(95%)	+/- 3,8	+/- 0,13
MW	35,4 nM	1,7
BG	1 nM	0,1 µg/l

Auswertungsprotokoll Probe GWM_15_O, PEB 23.6.09

Rohdaten Chromatografie

	H2 nM	Methan µg/l	Ethen µg/l	VC µg/l	trans-1,2- Dichlor- ethen µg/l	cis-1,2- Dichlor- ethen µg/l	Trichlor- ethen µg/l	Tetra- chlor- ethen µg/l
HS-GC-ECD (Hofmann)	<i>PE-Spritze 1</i>					225	122	0,007
	4,4	0,18				217	115	0,007
	4,3	0,21				231	123	0,007
	MW 4,35	0,20				224	120	0,007
	STD 0,07	0,02				7,02	4,36	0,00
HS-GC-MS (Dorg.)	<i>PE-Spritze 2</i>		keine Messung am MS					
	4,3	0,2						
	4,4	0,2						
	MW 4,35	0,20						
	STD 0,07	0,00						
HS-GC-FID (Dorg.)		n.n.	0,22	5,33		245	111	< 0,1
		n.n.	0,21	5,25		250	115	< 0,1
		n.n.	0,19	5,3		250	116	< 0,1
	MW	n.n.	0,21	5,29		248	114	< 0,1
	STD		0,02	0,04		2,89	2,65	
HS-GC-PID (Dorg.)			0,2		7,4	279	140	
					6,8	273	155	
					7,1	277	155	
	MW		0,20		7,10	276	150	
	STD				0,30	3,06	8,66	
Gesamt- mittelwert	4,35	n.n.	0,20	5,29	7,1	250	128	0,007
STD	0,00		0,00			26,0	19,3	

Statistische Auswertung aller Einzeldaten Chromatografie:

	Methan µg/l	Ethen µg/l	VC µg/l	trans-1,2- Dichlor- ethen µg/l	cis-1,2- Dichlor- ethen µg/l	Trichlor- ethen µg/l	Tetra- chlor- ethen µg/l
t(0,25; n)		2,78	3,18	3,18	2,26	2,26	
STD		0,01	0,04	0,30	22,91	17,44	
n		4	3	3	9	9	
VB(95%)		+/- 0,02	+/- 0,07	+/- 0,6	+/- 17	+/- 13	
MW	< 5	0,21	5,29	7,10	250	128	< 0,1
BG	5 µg/l	0,1 µg/l	0,1 µg/l	0,1 µg/l	0,1 µg/l	0,1 µg/l	0,1 µg/l

Statistische Auswertung Gasphase:

	H2 nM	Methan µg/l
t(0,25; n)	2,78	2,78
STD	0,06	0,01
n	4	4
VB(95%)	+/- 0,1	+/- 0,02
MW	4,4 nM	0,2
BG	1 nM	0,1 µg/l

Auswertungsprotokoll Probe __GWM_15_U, Pumpprobe 4.6.09

Rohdaten Chromatografie

	H2 nM	Methan µg/l	Ethen µg/l	VC µg/l	trans-1,2- Dichlor- ethen µg/l	cis-1,2- Dichlor- ethen µg/l	Trichlor- ethen µg/l	Tetra- chlor- ethen µg/l
HS-GC-ECD (Hofmann)	<i>Gasmaus 1</i>				20,1	658	399	n.n.
	32,7	24,95			20,15	679	419	n.n.
	31	24,85			20,85	655	407	n.n.
	MW	31,85	24,90		20,37	664,0	408,3	n.n.
	STD	1,20	0,07		0,42	13,08	10,07	
HS-GC-MS (Dorg.)	<i>Gasmaus 2</i>			2,1	17	847	365	
	32	24,95		2,08	17	847	362	
	39,3	24,85		2,14	17,4	853	368	
	MW	35,65	24,90	2,11	17,13	849	365	
	STD	5,16	0,07	0,03	0,23	3,46	3,00	
HS-GC-FID (Dorg.)		39,6	0,07	2,24		853	358	n.n.
		41,7	0,05	2,29		846	353	n.n.
		53	0,04	2,31			384	n.n.
	MW	44,77	0,05	2,28		850	365	n.n.
	STD	7,21	0,02	0,04		4,95	16,64	
HS-GC-PID (Dorg.)			< 0,2		16,8	917	408	
			< 0,2		17,1	926	411	
			< 0,2		17,3	958	426	
	MW		< 0,2		17,07	934	415	
	STD				0,25	21,55	9,64	
Gesamt- mittelwert	33,75	44,77	0,05	2,19	18,19	824	388	n.n.
STD	2,69			0,12	1,89	114	27	

Statistische Auswertung aller Einzeldaten Chromatografie:

	Methan µg/l	Ethen µg/l	VC µg/l	trans-1,2- Dichlor- ethen µg/l	cis-1,2- Dichlor- ethen µg/l	Trichlor- ethen µg/l	Tetra- chlor- ethen µg/l
t(0,25; n)	3,18		2,45	2,26	2,20	2,18	
STD	7,21		0,10	1,66	108,31	26,22	
n	3		6	9	11	12	
VB(95%)	+/- 13,2		+/- 0,10	+/- 1,2	+/- 72	+/- 16,5	
MW	44,8	< 0,1	2,19	18,19	822	388	< 0,1
BG	5 µg/l	0,1 µg/l	0,1 µg/l	0,1 µg/l	0,1 µg/l	0,1 µg/l	0,1 µg/l

Statistische Auswertung Gasphase:

	H2 nM	Methan µg/l
t(0,25; n)	2,78	2,78
STD	3,77	0,06
n	4	4
VB(95%)	+/- 5,2	+/- 0,08
MW	33,8 nM	24,9
BG	1 nM	0,1 µg/l

Auswertungsprotokoll Probe GWM_15_U, PEB 4.6.09

Rohdaten Chromatografie

	H2 nM	Methan µg/l	Ethen µg/l	VC µg/l	trans-1,2- Dichlor- ethen µg/l	cis-1,2- Dichlor- ethen µg/l	Trichlor- ethen µg/l	Tetra- chlor- ethen µg/l
HS-GC-ECD (Hofmann)	<i>PE-Spritze 1</i>				22,4	981	524	n.n.
	23	4,5			19,25	960	497	n.n.
	20,9	3,4			23,3	974	529	n.n.
	MW STD	21,95 1,48	3,95 0,78			21,65 2,13	972 10,69	517 17,21
HS-GC-MS (Dorg.)	<i>PE-Spritze 2</i>			2,49	16,6	769	402	n.n.
	14,8	3,6		2,55		765	405	n.n.
	17,7	3,7						
	MW STD	16,25 2,05	3,65 0,07		2,52 0,04	16,6	767,0 2,83	403,5 2,12
HS-GC-FID (Dorg.)		35,2	0,04	2,75		1009	512	n.n.
		34,2	0,05	2,81		1019	517	n.n.
		32,8	0,08	2,8		1010	506	n.n.
	MW STD		34,07 1,21	0,06 0,02	2,79 0,03		1013 5,51	512 5,51
HS-GC-PID (Dorg.)					18	1034	546	n.n.
					17,9	1067	544	n.n.
					17,5	1024	554	n.n.
	MW STD				17,8 0,26	1042 23	548 5	n.n.
Gesamt- mittelwert STD	19,1 4,03	34,07	0,06	2,65 0,19	18,68 2,64	948 124	495 63	n.n.

Statistische Auswertung aller Einzeldaten Chromatografie:

	Methan µg/l	Ethen µg/l	VC µg/l	trans-1,2- Dichlor- ethen µg/l	cis-1,2- Dichlor- ethen µg/l	Trichlor- ethen µg/l	Tetra- chlor- ethen µg/l
t(0,25; n)	3,18		2,57	2,36	2,20	2,20	
STD	1,21		0,15	2,58	102,13	52,32	
n	3		5	7	11	11	
VB(95%)	+/- 2		+/- 0,17	+/- 2,3	+/- 68	+/- 35	
MW	34	< 0,1	2,68	19,28	965	503	< 0,1
BG	5 µg/l	0,1 µg/l	0,1 µg/l	0,1 µg/l	0,1 µg/l	0,1 µg/l	0,1 µg/l

Statistische Auswertung Gasphase:

	H2 nM	Methan µg/l
t(0,25; n)	2,78	2,78
STD	3,60	0,48
n	4	4
VB(95%)	+/- 5,0	+/- 0,67
MW	19,1 nM	3,8
BG	1 nM	0,1 µg/l

Auswertungsprotokoll Probe GWM_15_U, Pumpprobe 23.6.09

Rohdaten Chromatografie

	H2 nM	Methan µg/l	Ethen µg/l	VC µg/l	trans-1,2- Dichlor- ethen µg/l	cis-1,2- Dichlor- ethen µg/l	Trichlor- ethen µg/l	Tetra- chlor- ethen µg/l
HS-GC-ECD (Hofmann)	<i>Gasmaus 1</i>					890	297	n.n.
	49,8	21,6				919	305	n.n.
	51,4	22,6						
	MW	50,6	22,10			904,5	301,0	n.n.
	STD	1,13	0,71			20,51	5,66	
HS-GC-MS (Dorg.)	<i>Gasmaus 2</i>						334	
	56,2	19,6					339	
	44,8	20					391	
	MW	50,5	19,80				355	
	STD	8,06	0,28				31,56	
HS-GC-FID (Dorg.)		42,9	0,03	2,31		855	327	
		47,8	0,12	2,39		856	326	
			0,02			857	330	
	MW		45,35	0,06	2,35	856	328	
	STD		3,46	0,06	0,06	1,00	2,08	
HS-GC-PID (Dorg.)			< 0,2		17,8	920	370	
					20,1	902	364	
					20,1	882	358	
					16,2	980		
					15,7	1047		
					15,3	1054		
	MW				17,53	964	364	
STD				2,16	74,50	6,00		
Gesamt- mittelwert	50,55	45,35	0,06	2,35	17,53	908	337	n.n.
STD	0,07					54	28	

Statistische Auswertung aller Einzeldaten Chromatografie:

	Methan µg/l	Ethen µg/l	VC µg/l	trans-1,2- Dichlor- ethen µg/l	cis-1,2- Dichlor- ethen µg/l	Trichlor- ethen µg/l	Tetra- chlor- ethen µg/l
t(0,25; n)	4,30		4,30	2,45	2,20	2,20	
STD	3,46		0,06	2,16	72,45	28,24	
n	2		2	6	11	11	
VB(95%)	+/- 10,5		+/- 0,2	+/- 2,2	+/- 48,1	+/- 18,7	
MW	45,4	< 0,1	2,35	17,5	924	340	< 0,1

BG 5 µg/L 0,1 µg/L 0,1 µg/L 0,1 µg/L 0,1 µg/L 0,1 µg/L 0,1 µg/L

Statistische Auswertung Gasphase:

	H2 nM	Methan µg/l
t(0,25; n)	2,78	2,78
STD	4,70	1,40
n	4	4
VB(95%)	+/- 6,5	+/- 1,9
MW	50,6 nM	21,0

BG 1 nM 0,1 µg/l

Auswertungsprotokoll Probe GWM_15_U, PEB 23.6.09

Rohdaten Chromatografie

	H2 nM	Methan µg/l	Ethen µg/l	VC µg/l	trans-1,2- Dichlor- ethen µg/l	cis-1,2- Dichlor- ethen µg/l	Trichlor- ethen µg/l	Tetra- chlor- ethen µg/l
HS-GC-ECD (Hofmann)	<i>PE-Spritze 1</i>					990	388	0,008
	11,2	2,53				941	363	0,007
								0,007
MW	11,2	2,53				966	376	0,01
STD						34,65	17,68	0,00
HS-GC-MS (Dorg.)	<i>PE-Spritze 2</i>				keine Messung am MS			
	10	1,9						
MW	10	1,90						
STD								
HS-GC-FID (Dorg.)		37,5	0,03	2,55		932	396	< 0,1
		37,2	< 0,1	2,64		928	393	
		34,8	< 0,1			920	386	
							399	
							401	
				2,56			397	
MW		36,50	0,03	2,58		927	395	
STD		1,48		0,05		6,11	5,32	
HS-GC-PID (Dorg.)					15	883		
					13,8	829		
					14,3	858		
						1056	407	
						1045	398	
						1034	409	
MW					14,4	951	405	
STD					0,60	105	6	
Gesamt- mittelwert	10,6	36,50	0,03	2,58	14,37	948	392	0,007
STD	0,85					20	15	

Statistische Auswertung aller Einzeldaten Chromatografie:

	Methan µg/l	Ethen µg/l	VC µg/l	trans-1,2- Dichlor- ethen µg/l	cis-1,2- Dichlor- ethen µg/l	Trichlor- ethen µg/l	Tetra- chlor- ethen µg/l
t(0,25; n)	3,18		3,18	3,18	2,20	2,20	
STD	1,48		0,05	0,60	76,29	12,48	
n	3		3	3	11	11	
VB(95%)	+/- 2,7		+/- 0,1	+/- 1,1	+/- 50,6	+/- 8,3	
MW	36,5	< 0,1	2,58	14,4	947	394	< 0,1
BG	5 µg/L	0,1 µg/L	0,1 µg/L	0,1 µg/L	0,1 µg/L	0,1 µg/L	0,1 µg/L

Statistische Auswertung Gasphase:

	H2 nM	Methan µg/l
t(0,25; n)	4,30	4,30
STD	0,85	0,45
n	2	2
VB(95%)	+/- 2,6	+/- 1,4
MW	10,6	2,2
BG	1 nM	0,1 µg/l