

Mustertabelle zur Erarbeitung einer Analysentoolbox für den AZB zwecks Vorlage bei der Genehmigungsbehörde durch den Antragssteller nach Erarbeitung des Gutachters im Zusammenwirken mit der Laborleitung einer Untersuchungsstelle

A r b e i t s b l a t t
z u r
E r s t e l l u n g
einer
Analysentoolbox
für den Ausgangszustandsbericht
(AZB)

Stand: 13.08.2018

Version 5.3

LANUV-NRW: Dr. Axel Barrenstein

Mustertabelle zur Erarbeitung einer Analysentoolbox für den AZB zwecks Vorlage bei der Genehmigungsbehörde durch den Antragssteller nach Erarbeitung des Gutachters im Zusammenwirken mit der Laborleitung einer Untersuchungsstelle

Kriterien zur Erarbeitung einer Analysentoolbox	
Grundsätzliches	Die Auswahl von Analysenmethoden für die Erarbeitung eines AZB bedarf der Berücksichtigung einiger Kriterien, um relevante gefährliche Stoffe (rgS) qualifiziert bestimmen zu können. In seltenen Fällen stehen Analysenverfahren für rgS direkt zur Verfügung, so dass vielfach auf Analysenstrategien ausgewichen werden muss. Hierbei sind weitere Randbedingungen zu berücksichtigen. Neben ihrer methodischen Eignung muss auch eine weitgehende zukünftige Verfügbarkeit des Analysenverfahrens gewährleistet sein. Idealerweise wird auf in Methodensammlungen zitierte Analysenmethoden zurückgegriffen, so dass neben der Verknüpfung mit untergesetzlichen Regelwerken und Fachmodulen auch ein Bezug zur Akkreditierung von Untersuchungsstellen gegeben ist. Die Verwendung von sog. Hausmethoden zur stoffspezifischen Analyse/Bestimmung der rgS ist zulässig, wenn keine validierten Analysenmethoden zur Verfügung stehen. Dies erfordert eine flexible Akkreditierung und eine sehr ausführliche und detaillierte Dokumentation aller experimenteller analytisch-chem. Kenngrößen.
Quelle zitierfähiger Analysenmethoden	<ul style="list-style-type: none"> • FBU-Methodensammlung Boden/Altlasten V 1.1 (02/2018) („FBU-Methosa BoAI“) • LAGA Methodensammlung Abfalluntersuchung V3.0 (10/2016) („LAGA-Methosa“)
Anforderung an Untersuchungsstellen	<ul style="list-style-type: none"> • Akkreditierung gemäß Fachmodul Boden/Altlasten (Stand: 08/2012) • Fachmodul Abfall (Stand: 08/2012) • Flexible Akkreditierung Kategorie I „Prüfbereiche: freie Auswahl von genormten oder gleichzusetzenden Verfahren“ (Hausmethode); Die Anwendung ist an zwingend nachzuweisende Qualitätskriterien¹ geknüpft; d.h. vollständige Dokumentation der Erarbeitung der „Hausmethode“ u.a. mit: <ul style="list-style-type: none"> ○ Vollständiger Verfahrensvorschrift (SAA²) ○ Robustheitsstudien (Verfahrenselektivität und Matrixunabhängigkeit), ○ Verfahrenskenndaten (stat. Kenngrößen; Nachweisvermögen) <ul style="list-style-type: none"> ▪ Reproduzierbarkeit <ul style="list-style-type: none"> • Wiederfindungsraten inkl. Extraktionsausbeuten ▪ Empfindlichkeit
Anforderungen an Analysenmethoden im Einzelnen	<p>Primär ist auf ein Analysenverfahren zur Direktbestimmung eines relevanten gefährlichen Stoffes zurückzugreifen, d.h.:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Gesamtgehaltsbestimmung des rgS (StV³-Komponente 0. Grades) <p>Vielfach ist dieses nicht möglich, so dass auf eine „Indirektbestimmung“ eines Molekülkrementes des rgs zurückgegriffen werden muss. Für chlororganische Verbindungen ist die Cl-Bestimmung nach oxidativem Druckaufschluss durchzuführen, d.h.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Indirektbestimmung eines Molekülkrementes des rgs (StV-Komponente 1. Grades) <p>Besitzt ein rgS keine analysierbaren Molekülkrementen, sondern ausschließlich spezifische Eigenschaften, wie bei Säuren und Laugen, so kann nur auf eine spezifische Sekundär-Reaktionen des rgS zurückgegriffen werden. Dieses bedeutet im Falle von anorg. Säuren und Laugen, dass die Pufferkapazität als Indikator heranzuziehen ist. D. h.:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Indirektbestimmung durch sekundäre Reaktionen; z.B. ANC-Best. nach hydrolysebedingter Säure-/Base-Einwirkung (StV-Komponente 2.Grades) <p>Existiert kein aussagekräftiges Molekülkrement im rgS, sondern lediglich eine z.B. hydrolysebedingte Reaktivität, so kann auf eine Indirektbestimmung des pH-Wertes zurückgegriffen werden. Die Aussagekraft ist hierbei recht begrenzt. D.h.:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Indirektbestimmung durch sekundäre Reaktionen; z.B. Feststoff-pH-Best. (StV-Komponente 3. Grades)
Aussagekraft von Analysenverfahren auf rgS	Die Aussagekraft von Untersuchungsergebnissen zu rgS nimmt von der „StV-Komponente 0. Grades“ bis zur StV-Komponente 3.Grades sehr stark ab.

¹ Vgl. DAkkS-Regel "Validierung und Verifizierung von Prüfverfahren nach den Anforderungen der DIN EN ISO/IEC 17025 für Prüflaboratorien auf dem Gebiet der chemischen und chemisch-physikalischen Analytik im Bereich der Abteilung 4 (Gesundheitlicher Verbraucherschutz ☒ Agrarsektor ☒ Chemie ☒ Umwelt)" Dok. Nr. 71 SD 4 019 | Revision: 1.1 | 14.01.2015

² SAA: **S**tandard**a**rbeits**a**nweisung

³ StV: **S**tell**v**ertreter

Laboranalytik

Die Bodenuntersuchungen sind in Anlehnung an die **BBodSchV** oder mit gleichwertigen Analyseverfahren durchzuführen. Für die **Methodensammlung Boden- / Altlastenuntersuchung (Version 1.1 vom 28.02.2018)** (https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/359/dokumente/methosa_boal_v1.1.pdf) ist die Feststellung der Gleichwertigkeit erfolgt, so dass die dort beschriebenen Methoden den aktuellen Stand der gesetzlich geregelten Boden- und Altlastenuntersuchungen darstellen. Den Analyseergebnissen ist ein Probenbegleitprotokoll nach Anhang A DIN 19747:2009 beizulegen.

Die Erhebung der sog. „**Vorortparameter**“ (Färbung, Trübung, Geruch, Leitfähigkeit, pH-Wert, Temperatur, Sauerstoffkonzentration, Redoxpotential, Pumpenförderleistung und Wasserspiegelabsenkung, s. DVGW Arbeitsblatt W 112) bei der **Grundwasserprobennahme** und die Erhebung der **grundlegenden Bodenparameter** bei der **Bodenprobennahme** (Boden- / Torfart des Feinbodens, Kornfraktionen und Anteilsklassen des Grobbodens, substantielle Beimengungen, Humusgehalt, Carbonatgehalt, Wasserstand unter Geländeoberfläche) sind hier nicht beschrieben (Erhebung weiterhin erforderlich).

Der pH-Wert als grundlegender Parameter in Boden (DIN ISO 10390 (12/2005)) und Grundwasser ist in allen für die Analytik vorgesehen Proben im Labor zu bestimmen.

Tab.1: Mustertabelle zur Erarbeitung einer Analysetoolbox für den AZB (**Beispieleintragungen**)

Lfd. Nr.	Rel. gef. Stoff (rgs)	Einsatzorte	Inhaltsstoffe	Nachweis von	Parameter (Anorg./Org./ Summarisch)	Boden	GW ⁴	Aufschluss	Eluat	Analysenprinzip Organik: Trenn- /Detektionsverf. Anorganik: Trenn- /Detektionsverf./ Spektroskopie	Aufschluss Normzitat/Datum	Eluat Normzitat/Datum	Boden-/ Feststoff- Norm Normzitat/Datum	Wasser- Norm Normzitat/Datum
1	Natronlauge	Wasseraufbereitung	Natronlauge 45 %, Natriumhydroxid	Natronlauge (Sekundärreaktion)	ANC	x	-	-	x	pH-Messung bei fortlaufender 24h-Titration; Berechnung der ANC aus Säureverbrauch	-	LAGA EW 98p	LAGA EW 98p	-
				Natronlauge	Natrium	x	x	KöWa	-	ICP-OES	DIN EN 13657 (01/2003)	-	DIN ISO 22036 (07/2009)	DIN ISO 22036 (07/2009)
2	Salzsäure	Wasseraufbereitung	Salzsäure 35-37%	Salzsäure (Sekundärreaktion)	ANC	x	-	-	x	pH-Messung bei fortlaufender 24h-Titration; Berechnung der ANC aus Säureverbrauch	-	LAGA EW 98p	LAGA EW 98p	-
				Salzsäure	Cl ⁻	x	x	-	x	IC	-	Heißes Schüttel-eluat s/l=1:2 (gemäß DIN 19529 (12/15)) (neu)*	DIN EN ISO 10304-1 (10/2009)	DIN EN ISO 10304-1 (10/2009)
3	Diesel	Tankstelle / Notstrom- aggregat	Kohlenwasserstoff- gemisch	Kohlenwasserstoff- verbindungen	KW- Feststoffüber- sichtsscreening (Chromato- gram)	x	x	-	-	GC-FID	-	-	LAGA KW/04 (11/2009) (C ₁₀ - C ₂₂ u. C ₁₀ -C ₄₀ integriert, inter- pretierte Chromatogramme beifügen)	DIN ISO 9377-2 (07/2001) (interpretierte Chromatogram- me beifügen)
				Kohlenwasserstoffe	MKW C ₁₀ -C ₂₂ C ₁₀ -C ₄₀	x	-	-	-	GC-FID	-	-	LAGA KW/04 (11/2009) (Chromatogramme beifügen)	-
				Kohlenwasserstoffe	KW-Index C ₁₀ -C ₃₉	-	x	-	-	GC- FID	-	-	-	DIN ISO 9377-2 (07/2001) (Chromatogramme beifügen)

⁴ GW: Grundwasser

Tab.1 (Fortsetzung): Mustertabelle zur Erarbeitung einer Analysetoolbox für den AZB (**Beispieleintragungen**)

Lfd. Nr.	Rel. gef. Stoff (rgs)	Einsatzorte	Inhaltsstoffe	Nachweis von	Parameter (Anorg./Org./ Summarisch)	Boden	GW ⁵	Aufschluss	Eluat	Analysenprinzip Organik: Trenn- /Detektionsverf. Anorganik: Trenn- /Detektionsverf./ Spektroskopie	Aufschluss Normzitat/Datum	Eluat Normzitat/Datum	Boden-/ Feststoff- Norm Normzitat/Datum	Wasser- Norm Normzitat/Datum
4	Cetaplex V211	Wasseraufbereitung	Cyclohexylamin, Monoethanolamin, (Z)-N-9- Octadecenylpropan- 1,3-diamin	Cyclohexylamin, Monoethanolamin, (Z)-N-9- Octadecenylpropan- 1,3-diamin	Amine (R- NH ₂)***	x	-							siehe Erläuterungen unter ***
				Cyclohexylamin, Monoethanolamin, (Z)-N-9- Octadecenylpropan- 1,3-diamin	Amine (R-NH ₂) ****	-	x							
				BTEX	BTEX (Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylole, Styrol)	x	x	-	-	HSGC	-	-	DIN EN ISO 22155 (05/2013)	DIN 38407-43 (10/2014)
				PAK	PAK _{EPA}	x	x	-	-	GC-MS	-	-	DIN ISO 18287 (05/2006)	DIN 38407-39 (09/2011)
				Phenole	Phenole**	x	x	-	x	GC-MS	-	Heißes alkalisches Schütteleluat s/l=1:2 (gemäß DIN 19529 (12/15)) (neu)	DIN 38407-27 (10/2012)	DIN 38407-27 (10/2012)
				Kupfer	Cu	x	x	KöWa	x	ICP-MS	DIN EN 13657 (01/2003)	Schütteleluat s/l=1:2 gemäß DIN 19529	DIN EN ISO 17294-2 (01/2017)	DIN 17294-2 (01/2017)

⁵ GW: Grundwasser

- * Sonderfall Eluate als „(Heiß-)Extrakt“ für gut lösl. Anorganika: (Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , ...) auf Basis der E-DIN 19902 (09/2017)
- ** gemäß Methodensammlung Boden-/Altlastenuntersuchung (Juni 2014) ergänzt um: 2-Ethylphenol, 3-Ethylphenol, 4-Ethylphenol (S. 64)
- *** Bestimmung der Amine im Boden
 - 1) Bestimmung **leichtlöslicher anorg. N-Spezies** im wässrigen Eluat als Extrakt nach DIN 19529 (12/2015) (neu)
 - Nitrat, Nitrit** gemäß DIN EN ISO 10304-1 (10/2009)
 - Ammonium** ($\text{NH}_4\text{-N}$) gemäß DIN ISO 14255 (11/1998) (CFA)
 - Umrechnung auf Feststoff zwecks in Abzug-Bringung vom TNb
 - 2) Bestimmung des **Gesamtstickstoffs (TNb)** gemäß DIN ISO 13878 (11/1998)
 - 3) Bestimmung der **Amine** (Ergebnis von 2 minus Ergebnis von 1)
- **** Bestimmung der Amine im Grundwasser
 - 1) Bestimmung **leichtlöslicher anorg. N-Spezies**
 - Nitrat, Nitrit** gemäß DIN EN ISO 10304-1 (10/2009)
 - Ammonium** ($\text{NH}_4\text{-N}$) gemäß DIN ISO 14255 (11/1998) (CFA)
 - 2) Bestimmung des **Gesamtstickstoffs (TNb)** gemäß DIN EN 12260 (12/2003)
 - 3) Bestimmung der **Amine** (Ergebnis von 2 minus Ergebnis von 1)

Bei den chemischen Untersuchungen ist vom Auftragnehmer sicherzustellen, dass die **Bestimmungsgrenzen der Verfahren unterhalb der maßgeblichen Beurteilungswerte** liegen. Möglichen Auffälligkeiten im Chromatogramm ist mit geeigneten parameterspezifischen oder regelwerkskonformen Konventionen nachzugehen.

Tab.2: Mustertabelle zur Angabe von Qualitätskriterien zur Analyse von rgS bei Anwendung von Hausmethoden im Rahmen der Erarbeitung einer Analysetoolbox für den AZB

Lfd. Nr. der Hausmethode	Relevanter gefährlicher Stoff (rgS)	Parameter	Boden	GW ⁶	Eluat	Extraktionsmittel (Lösungsmittelgemisch)	Materialtyp I (Feststoff A)	Materialtyp II (Feststoff B)	Materialtyp III (Feststoff C)	Derivatisierung (Derivatisierungsmittel)	Clean up	Analysen-/ Detektionsprinzip (Trenn-/ Detektionsverfahren)	Trennsäule
							Natives Bodenmaterial (Huminstoffreiches Material)	Stadtbodenmaterial (Tonmineralhaltiges Material mit mineralischen Fremddanteilen)	Anschüttungsmaterial (Mineralisches Material) [Schlacke, Asche, Baustoffgemisch (Ziegel-/Betonbruch)]				
							WFR ⁷ A[%]:	WFR B[%]:	WFR C[%]:				
							75%	80%	85%				
							BG ⁸ : 0,01 mg/kg	Linearer Arbeitsbereich: 0,1 bis 12,5 mg/kg					
							Reproduzierbarkeit von n=8 Parallelen CV ⁹ (%) rel. Stabw						
1	Phenole	2,3-Dimethylphenol	x	-	-	Cyclohexan	Konzentrationsbereich: 0,01-12,5 mg/kg			Acetylierung (Essigsäureanhydrid)	-	GC-MS	Agilent, HP5ms,60m 0,25mm Innendurchmesser, Filmdicke 0,25 µm
							WFR A	WFR B	WFR C				
							80%	85%	90%				
							BG: 0,01 mg/kg		Linearer Arbeitsbereich: 0,2 bis 9,5 mg/kg				
							Reproduzierbarkeit (n=8 Parallelen): CV[%]= 23 % rel. Stabw						

ANMERKUNG: Der Genehmigungsbehörde ist die Standardarbeitsanweisung (SOP¹⁰) zur jeweiligen Hausmethode zusammen mit der ausgefüllten Analysetoolbox (Tab. 1 u.Tab.2) mit den Antragsunterlagen vorzulegen.

⁶ GW: Grundwasser

⁷ WFR: Wiederfindungsrate

⁸ BG: Bestimmungsgrenze

⁹ CV: Variationskoeffizient

¹⁰ SOP: Standard Operating Procedure