



Grundwasserprobenahme Ringversuch 2024

# Grundwasser im Altlastenbereich richtig beproben

Dr. Felix Geldsetzer

Fachtagung am 28.11.2024 im LfU Hof

## Gliederung

1. Vorgaben des Regelwerks
2. Durchführung von Grundwasserprobenahmen
3. Aufbau von Grundwasserprobenahme-Apparaturen
4. Probenkontakt-Materialien
5. Umgang mit Vor-Ort-Messgeräten

### Regelwerk (in Auswahl)

- **DIN 38402-13: 2021**  
Planung und Durchführung der Probenahme von Grundwasser
- **DVGW W 112: 2011**  
Grundsätze der Grundwasserprobennahme aus Grundwassermessstellen
- **LAWA AQS-Merkblatt P 8/2: 2023**  
Probenahme von Grundwasser

### Zusätzlich in Bayern:

- **Merkblatt 3.8/6: 2023**  
Entnahme und Untersuchung von Wasserproben bei Altlasten ...

# Schritte der Grundwasserprobenahme – 1

## 1. Planung und Probenahmeplan

Empfehlung:

DIN ISO 18400-101: 2020 - Bodenbeschaffenheit – Probenahme  
- Teil 101: ... Vorbereitung und Anwendung eines Probenahmeplans

Art der **Gefäße und** ggf. Vorlegen von **Konservierungsmitteln** mit dem Labor absprechen (i.d.R. keine Chemikalien im Gelände handhaben)

DIN EN ISO 5667-3: 2024 - Wasserbeschaffenheit – Probenahme  
- Teil 3: Konservierung und Handhabung von Wasserproben

Beachten:

Diese Norm gilt nachrangig gegenüber speziellen Analysenormen!

## Schritte der Grundwasserprobenahme – 2

### 2. Identifizieren der Messstelle

- Stimmen die Angaben im Messstellenpass mit den tatsächlichen Gegebenheiten vor Ort überein?
- GPS, einmessen, loten etc.

### 3. Prüfung auf Eignung

mechanische Unversehrtheit etc.

### 4. Prüfung auf aufschwimmende Phase

- a) Phasenheber. Achtung: Nicht vollständig eintauchen!
- b) Phasenmessgerät  
(Akustik-Kabellot mit zusätzlicher Infrarot- und Leitfähigkeits-Messfunktion)
- c) Organoleptisch (sehen, riechen)



## Schritte der Grundwasserprobenahme – 3

### 5. Einbau von Pumpe & Steigleitung, Aufbau weiterer Gerätschaften.

Pumpe i.d.R. 1 – 2 m oberhalb der Oberkante der Filterstrecke in den Vollrohrbereich einbauen, jedoch unterhalb der erwarteten maximalen Absenkung.

#### Ausnahmen:

- wenn der abgesenkte Grundwasserspiegel im Bereich des Filters liegt, ist ein Einbau im Filterabschnitt unumgänglich.
- besonders tiefe Filter / Grundwassermessstellen

## Schritte der Grundwasserprobenahme – 4

### 6. Vor-Ort-Messgeräte überprüfen

an jedem Probenahmeort durch eine Kontrollmessung mit einem von der Kalibrierung unabhängigen Standard auf einwandfreie Funktion und richtige Messergebnisse (LfU-Merkblatt 3.8/6: 2023, S.16).

### 7. Starten der Pumpe

Einstellen der Förderrate und des Teilstroms über die Messzelle.  
Messen des Volumenstromes (z. B. Auslitern)

### 8. Pumpen

bis das hydraulische Kriterium (i.d.R. 1,5-facher Austausch des wassererfüllten Bohrlochvolumens) erfüllt ist.

Protokollierung der Vor-Ort-Parameter

Achtung: Grundwasserspiegel nicht mehr als 2 m oder 1/3 der Wassersäule absenken!

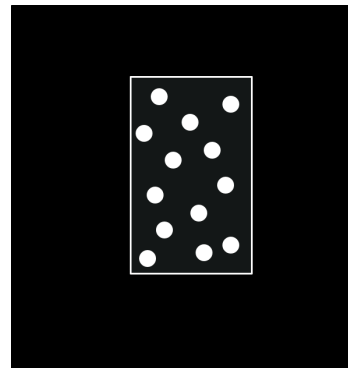
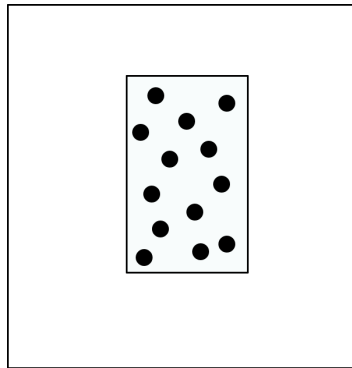
## Schritte der Grundwasserprobenahme – 5

### 8. Reinigen des Probenahmeschlauches

von außen und innen. Wasser am besten bei geringem Durchfluss (z. B. 1 L/min) ununterbrochen fließen lassen und auffangen

### 9. Trübung & Färbung qualitativ beurteilen

vor weißem und schwarzem Hintergrund





## Schritte der Grundwasserprobenahme – 6

### 10. Abfüllen der Proben

verwirbelungs- und blasenfrei

Für Untersuchung auf Schwermetalle vorher druckfiltrieren  
(Membranfilter mit Porenweite = 0,45 µm)  
in mit Säure vorgelegtes Probengefäß

Achtung:

Keine Zwischengefäße verwenden - wegen Kontaminationsrisiko!

### 11. Stopp der Pumpe, Wiederanstieg

messen, ob der Wasserspiegel wieder ansteigt

Tipp

Nach Erreichen der tiefsten Absenkung das Licht- bzw. Akustiklot  
ein kleines Stück heraufziehen und hängen lassen.  
Ein Signal zeigt automatisch den Wiederanstieg an.

## Schritte der Grundwasserprobenahme – 7

### 12. Proben-Logistik, Schnittstelle Probenehmer / Labor

Fachgerechte Übergabe dokumentieren.

Transport bei  $(5 \pm 3)$  Grad Celsius, dunkel

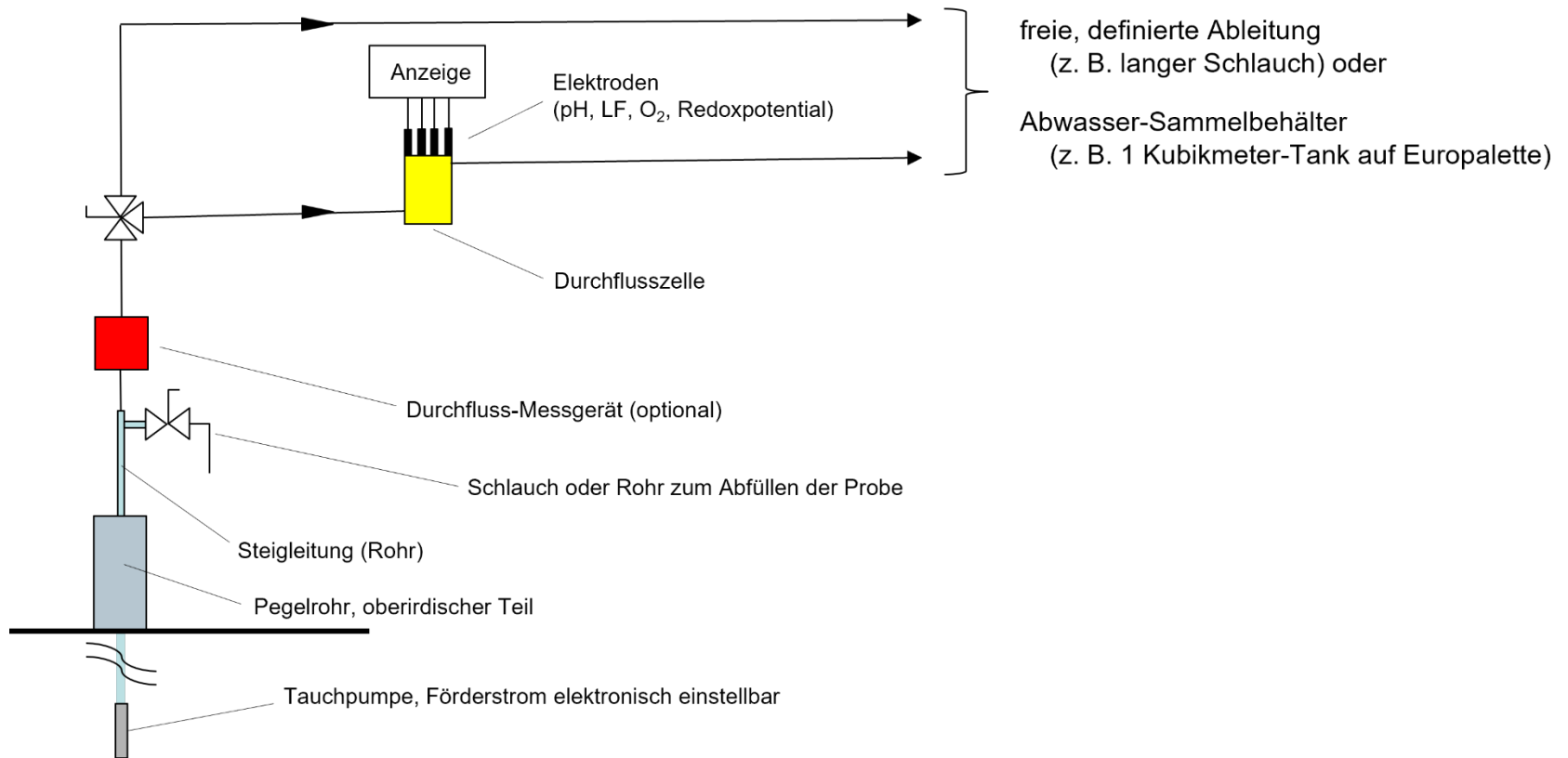
### 13. Dokumentation

Empfehlung:

Muster-Probenahme-Protokoll,

Anhang 4 LfU-Merkblatt 3.8/6: 2023

## Fließbild Probenahmestrecke - Empfehlung



## Beispiel: Probenahme-Aufbau eines Teilnehmers



## Probenkontakt-Materialien

Tauchpumpe, Steigleitung sowie Kopf mit Absperrhahn, Probenahme-Schlauch bzw. –Rohr aus:

**HDPE** Polyethylen mit hoher Dichte

**PP** Polypropylen

**Edelstahl**

**Glas**

**PTFE** Polytetrafluorethylen (Teflon®) - nicht bei Untersuchung auf PFAS\*

Günstig für repräsentative Probenahmen ist, das zu beprobende Wasser nicht mit anderen Materialien (Gummi, Messing, verchromte oder verzinkte Oberflächen, Klebestreifen etc.) in Kontakt zu bringen.

\* PFAS Polyfluorierte Alkylsubstanzen z. B. Perfluorooctansulfonsäure (PFOS)

## pH-Bestimmung: 1-Punkt-Kalibrierung - 1

mit einem Standard-Puffer z. B. pH 6,86

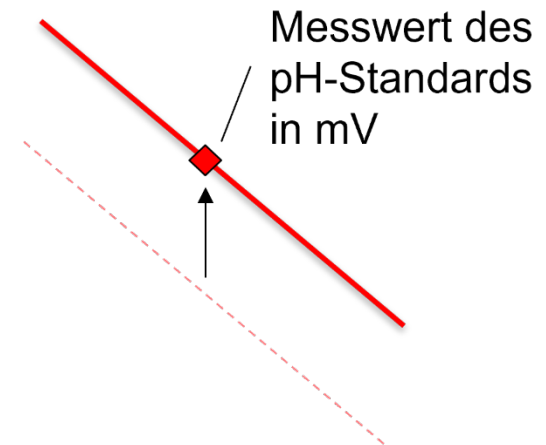
### Problem

Eine Kalibriergerade festzulegen erfordert 2 Standards:

- 1 Standard für den Achsenabschnitt und
- 1 Standard für die Steigung (Steilheit)

### Behelf

Steilheit wird (unzutreffend) als konstant angenommen und nur der Achsenabschnitt kalibriert.



**Welche Konsequenzen hat das?**

## pH-Bestimmung: 1-Punkt-Kalibrierung - 2

Eine Kalibriergerade hat idealerweise (Nernst-Gleichung) eine Steilheit von  $-59 \text{ mV/pH-Einheit}$ . Neue pH-Elektroden erreichen diesen Wert. Gealterte pH-Elektroden zeigen bei Aussonderung z. B.  $-53 \text{ m/pH-Einheit}$ .

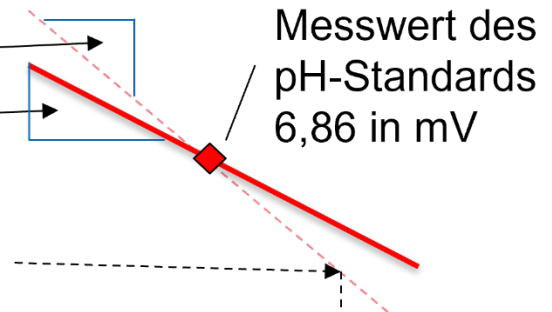
### Beispiel

angenommene Steilheit:  $-59 \text{ mV/pH}$

tatsächliche Steilheit:  $-53 \text{ mV/pH}$

Kalibrierung mit Standard pH 6,86

Ausgangssignal der pH-Elektrode in mV bei Messung der Probe



pH(Probe)	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
Anzeige	3,4	4,3	5,2	6,1	7,0	7,9	8,8	9,7

**Fazit: 1-Punkt-Kalibrierung reicht auf Dauer nicht aus!**

## pH-Bestimmung: 2-Punkt-Kalibrierung - 1

Mit 2 Standard-Pufferlösungen z. B. pH 4,01 und pH 7,00

### Mögliches Problem

Außerhalb des kalibrierten Bereichs (hier: pH-Werte  $< 4$  oder  $> 7$ ) gilt das Kalibriermodell nicht.

### Lösung

Kalibrierung mit Standards, die den erwarteten Bereich abdecken.

z. B.: Wird ca. pH 9 erwartet,  
kann man mit den Standards pH 6,86 und pH 10,00 kalibrieren  
und die Richtigkeit mit dem Standard pH 7,00 überprüfen.



## pH-Bestimmung: 3-Punkt-Kalibrierung - 1

Mit 3 Standard-Pufferlösungen

### Mögliche Probleme

Ist ein Standard verfälscht, wirkt sich das fast auf den gesamten Messbereich aus. Basische Standards sind i.d.R. deutlich kürzer haltbar als saure, weil erstere durch Absorption von  $\text{CO}_2$  aus der Luft versauern.

### Beispiel (siehe Graphik auf nächster Folie)

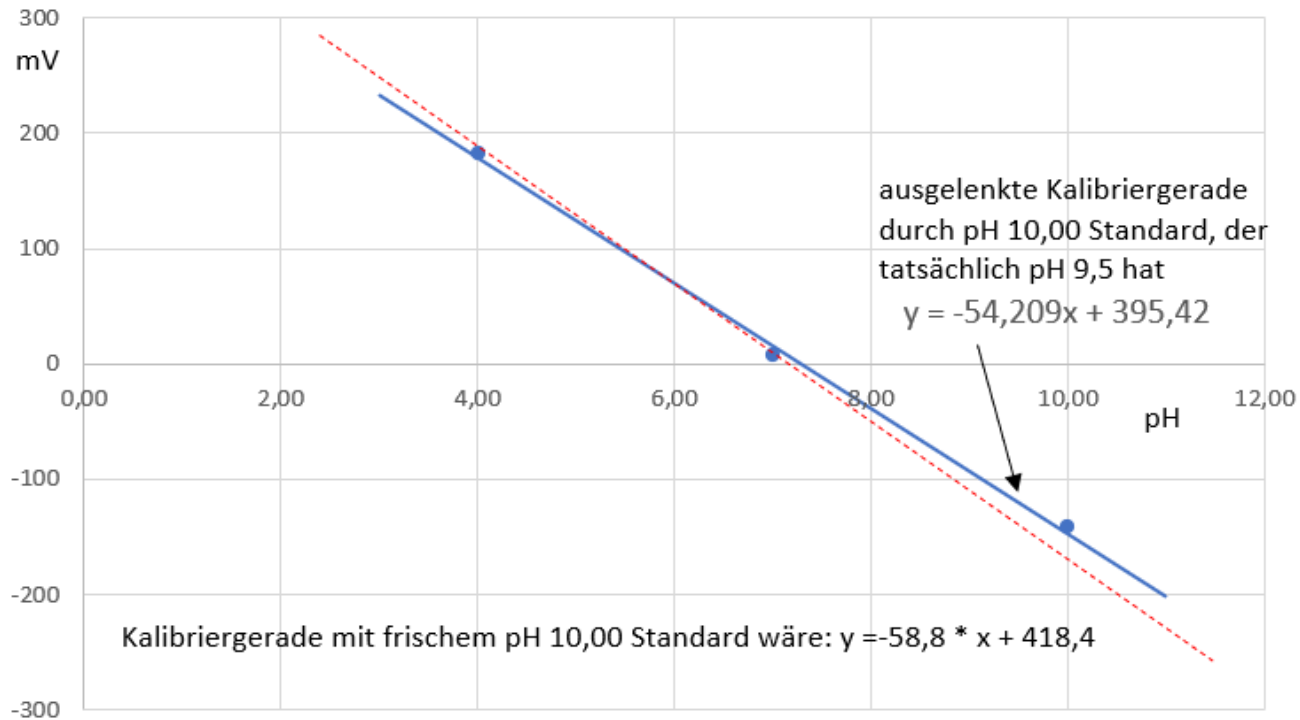
Wird mit den Standards pH 4,01, pH 7,00 und pH 10,00 kalibriert und hat letzterer tatsächlich pH 9,5, verändert das die Kalibriergerade.

### Fazit

3-Punkt-Kalibrierung führt nicht immer zu richtigeren Ergebnissen als 2-Pkt.

## pH-Bestimmung: 3-Punkt-Kalibrierung – 2

Kalibriergerade für pH-3-Punkt-Kalibrierung

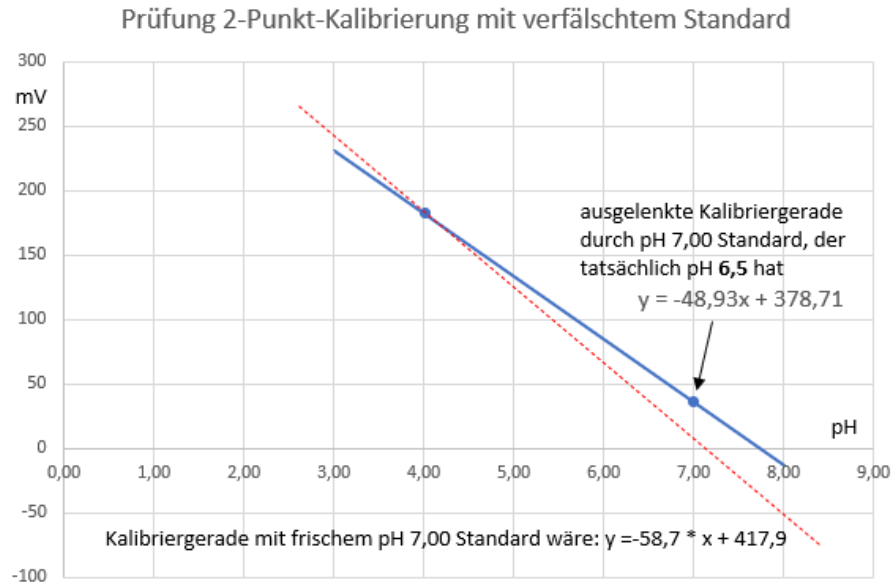


pH(Probe)	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
Anzeige	2,8	3,9	5,0	6,1	7,2	8,3	9,3	10,4

# pH-Bestimmung: Überprüfung der Richtigkeit

**immer mit einem von der Kalibrierung unabhängigen Standard!**

Anderenfalls ergibt die Überprüfung mit verfälschtem Standard keine Abweichung vom Sollwert. Gemessene pH-Werte sind aber falsch!  
Z. B.:



pH(Probe)	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
Anzeige	2,8	4,0	5,2	6,4	7,6	8,8	10,0	12,4

## Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit

Die Bestimmung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit ist sehr robust. Daher Zellkonstante auf Werkseinstellungen belassen (**nicht kalibrieren**). Bei Abweichungen des Messwertes vom Sollwert die Sonde reinigen und frischen Standard verwenden.

Führt dies nicht zum Erfolg, den Service des Herstellers kontaktieren.

### Achtung

Die Standards sind KCl-Lösungen geringer Konzentration - keine Puffer!  
→ Risiko unbeabsichtigter Verfälschung

### Überprüfung der Richtigkeit

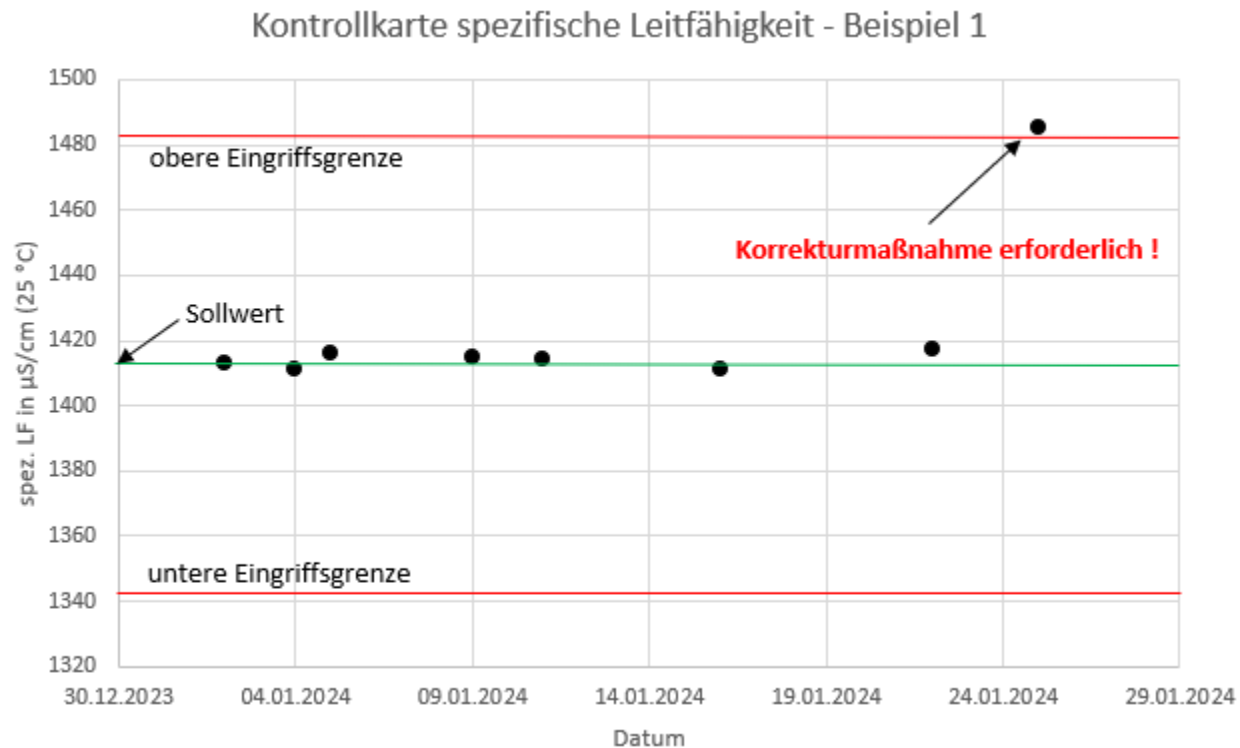
Einzeichnen der Messwerte eines Standards (z. B. 1413  $\mu\text{S}/\text{cm}$  bei 25 °C) in eine Kontrollkarte, die Trends graphisch sichtbar macht (vgl. LAWA AQS-Merkblatt A-2: 2004).

# Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit: Überprüfung - 1

## Beispiel 1

Plötzlicher Ausreißer nach oben.

Mögliche Ursache: Kontamination des Standards z. B. mit Säure.

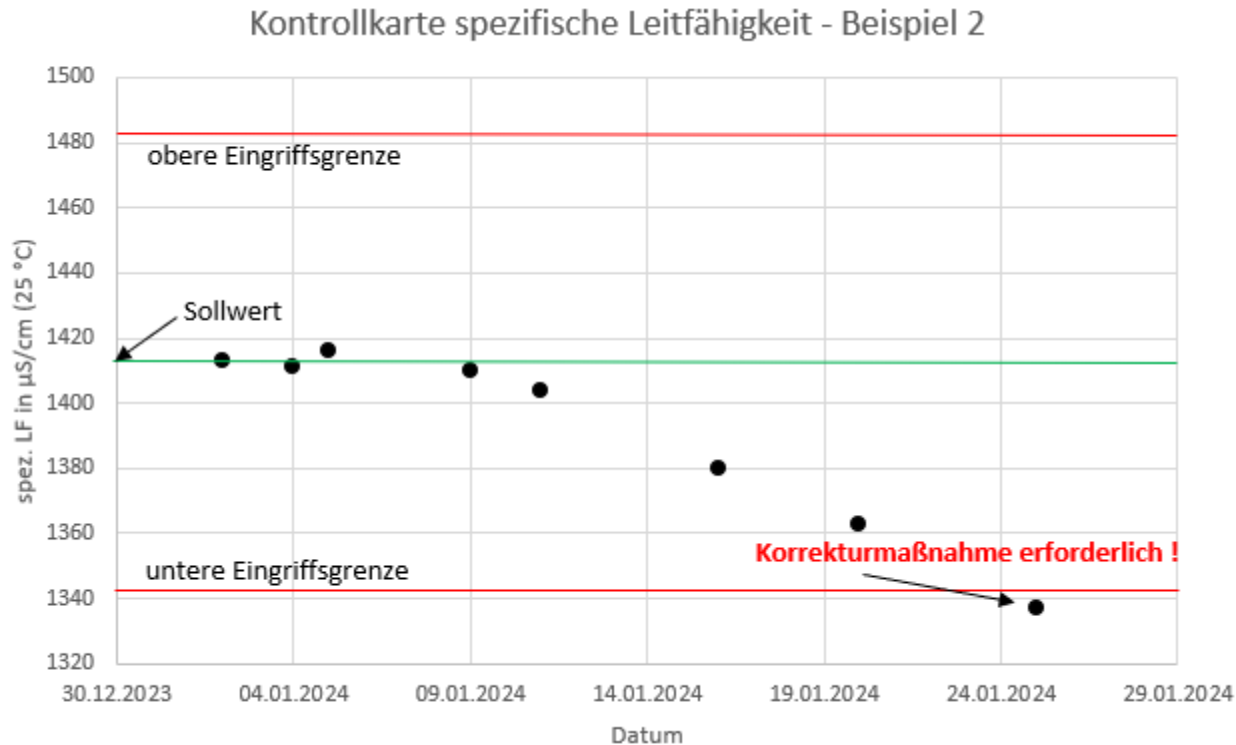


## Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit: Überprüfung - 2

### Beispiel 2

Abwärtstrend.

Mögliche Ursache: Zunehmende Verschmutzung der Sonde.



## Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit: Kalibrieren

Leitfähigkeitssonden **selbst zu kalibrieren ist meist eine Scheinlösung:**

- Kalibrieren mit verfälschtem Standard

→ falsche Messwerte

z.B.:

Hat ein Standard „LF 1413  $\mu\text{S}/\text{cm}$ “ tatsächlich 2500  $\mu\text{S}/\text{cm}$  und wird mit diesem kalibriert, dann werden Messwerte angezeigt, die um den Faktor  $1413/2500 = 0,565$  zu klein sind.

Wäre beispielsweise die richtige spezifische Leitfähigkeit 800  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , dann würden 452  $\mu\text{S}/\text{cm}$  angezeigt.

- Kalibrieren einer verschmutzten Sonde mit korrektem Standard

→ Messwerte, die sich mit Änderung der Verschmutzung verändern



## Bestimmung der spez. Leitfähigkeit: Temperaturabhängigkeit

Die spezifische Leitfähigkeit ist stark von der Temperatur abhängig. Moderne Messgeräte verfügen über eine einstellbare automatische Kompensation.

Laut EN 27888: 1993 ist als Bezugstemperatur 25,0 °C festgelegt.

Angabe des Messergebnisses

z.B.:

„841  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (25 °C; nach EN 27888: 1993)

Messtemperatur: 12,5 °C

Korrektur mit einer Temperaturkompensationseinrichtung“



## Bestimmung des gelösten Sauerstoffs

Elektrochemisches Verfahren: DIN EN ISO 5814: 2013

Optisches Verfahren: DIN ISO 17289: 2014

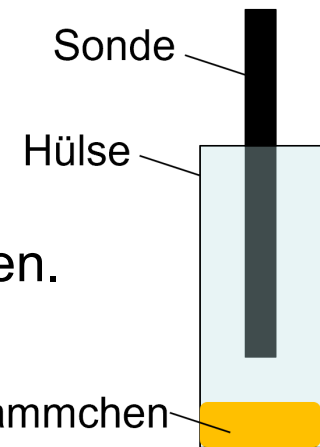
Beide Verfahren sind gleichermaßen geeignet.

### Überprüfung der Richtigkeit der Messwerte

Sonde mit feuchtegesättigter Luft ins Gleichgewicht bringen.

Im Messmodus soll dann  $(100 \pm 2) \%$  angezeigt werden.

feuchtes Schwämmchen



Hinweis:

Anzeigen wie „\*\*\*“ oder „Steilheit zwischen 0,9 und 1,1“ sind zu ungenau!

## Bestimmung des Redoxpotentials - 1

Das Redoxpotential ist die Potentialdifferenz (Spannung in mV), die sich einstellt zwischen einer Normal-Wasserstoffelektrode und einer inerten Metall-Messelektrode, die in eine wässrige Probe mit Molekülen oder Ionen eintaucht, welche miteinander in einem Redox-Gleichgewicht (z. B.  $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 1 \text{e}^-$ ) stehen.

Weil Normal-Wasserstoffelektroden schwierig zu handhaben sind, haben handelsübliche Redoxpotential-Sonden eine andere Bezugselektrode (meist eine Ag-/AgCl-Elektrode in einer oft 3-molaren wässrigen KCl-Lösung).

→ Messwerte handelsüblicher Redoxpotential-Sonden sollen laut DIN 38402-6: 1984 in das Redoxpotential bezogen auf eine Normal-Wasserstoffelektrode umgerechnet werden:

## Bestimmung des Redoxpotentials - 2

Redoxspannung („Redoxpotential“)  $U_H = U_G + U_B$

$U_G$  Spannung zwischen Mess- und Bezugselektrode

$U_B$  Spannung zwischen Bezugs- und Normal-Wasserstoffelektrode

### Beispiel:

Mittels Redoxpotential-Sonde mit Ag-/AgCl-Bezugselektrode in 3 m KCl wird  $U_G = 500$  mV gemessen. Bei  $10$  °C ist  $U_B = 217$  mV.

Angabe des Messergebnisses:

„ $U_H = 720$  mV (nach DIN 38 404-6: 1984)

Messtemperatur  $10,3$  °C

pH-Wert  $7,3$ “

Hermetisch dichte Messzelle einsetzen, um Luftzutritt auszuschließen  
d. h. auch Elektroden gegen die Öffnungen der Messzelle abdichten!



Vielen Dank für ihre Aufmerksamkeit



Haben Sie Fragen?