

DIN EN 15309



ICS 13.030.10; 13.080.10

**Charakterisierung von Abfällen und Böden –
Bestimmung der elementaren Zusammensetzung durch
Röntgenfluoreszenz-Analyse;
Deutsche Fassung EN 15309:2007**

Characterization of waste and soil –
Determination of elemental composition by X-ray fluorescence;
German version EN 15309:2007

Caractérisation des déchets et du sol –
Détermination de la composition élémentaire par fluorescence X;
Version allemande EN 15309:2007

Gesamtumfang 47 Seiten

Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (EN 15309:2007) ist die Deutsche Fassung der vom Technischen Komitee CEN/TC 292 „Charakterisierung von Abfällen“ (Sekretariat: NEN, Niederlande) des Europäischen Komitees für Normung (CEN) ausgearbeiteten Norm EN 15309, die in Deutsch, Englisch und Französisch herausgegeben wurde.

Die vorbereitenden Arbeiten wurden von der Arbeitsgruppe 3 „Analyse und Aufschlussverfahren“ des TC 292 durchgeführt. Seitens des DIN war an der Erstellung der Europäischen Norm der NA 119-01-02-02 UA „Chemische Verfahren“ beteiligt.

Für die in diesem Dokument zitierten Internationalen Normen wird im Folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen hingewiesen:

ISO 5725-2:1994	siehe DIN ISO 5725-2:2002-12
ISO 11464	siehe DIN ISO 11464
ISO 11465	siehe DIN ISO 11465
ISO 12980:2000	siehe DIN ISO 12980:2006-05
ISO 14869-2:2002	siehe DIN ISO 14869-2:2003-01

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN ISO 5725-2:2002-12, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen — Teil 2: Grundlegende Methode für Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens (ISO 5725-2:1994 einschließlich Technisches Korrigendum 1:2002)*

DIN ISO 11464, *Bodenbeschaffenheit — Probenvorbehandlung für physikalisch-chemische Untersuchungen*

DIN ISO 11465, *Bodenbeschaffenheit — Bestimmung der Trockensubstanz und des Wassergehalts auf Grundlage der Masse — Gravimetrisches Verfahren*

DIN ISO 12980:2006-05, *Kohlenstoffmaterialien für die Herstellung von Aluminium — Grünkoks und kalzinierter Koks für Elektroden — Wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenz-Analyse (RFA) (ISO 12980:2000)*

DIN ISO 14869-2:2003-01, *Bodenbeschaffenheit — Aufschlussverfahren zur nachfolgenden Bestimmung von Element-Gesamtgehalten — Teil 2: Alkalischer Schmelzaufschluss (ISO 14869-2:2002)*

Deutsche Fassung

**Charakterisierung von Abfällen und Böden —
Bestimmung der elementaren Zusammensetzung durch
Röntgenfluoreszenz-Analyse**

Characterization of waste and soil —
Determination of elemental composition by X-ray
fluorescence

Caractérisation des déchets et du sol —
Détermination de la composition élémentaire par
fluorescence X

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 22. März 2007 angenommen.

Die CEN-Mitglieder sind gehalten, die CEN/CENELEC-Geschäftsordnung zu erfüllen, in der die Bedingungen festgelegt sind, unter denen dieser Europäischen Norm ohne jede Änderung der Status einer nationalen Norm zu geben ist. Auf dem letzten Stand befindliche Listen dieser nationalen Normen mit ihren bibliographischen Angaben sind beim Management-Zentrum des CEN oder bei jedem CEN-Mitglied auf Anfrage erhältlich.

Diese Europäische Norm besteht in drei offiziellen Fassungen (Deutsch, Englisch, Französisch). Eine Fassung in einer anderen Sprache, die von einem CEN-Mitglied in eigener Verantwortung durch Übersetzung in seine Landessprache gemacht und dem Management-Zentrum mitgeteilt worden ist, hat den gleichen Status wie die offiziellen Fassungen.

CEN-Mitglieder sind die nationalen Normungsinstitute von Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, den Niederlanden, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, der Schweiz, der Slowakei, Slowenien, Spanien, der Tschechischen Republik, Ungarn, dem Vereinigten Königreich und Zypern.



EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG
EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION
COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION

Management-Zentrum: rue de Stassart, 36 B-1050 Brüssel

Inhalt

	Seite
Vorwort	3
Einleitung.....	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen.....	5
3 Begriffe	5
4 Sicherheitshinweise	7
5 Kurzbeschreibung	7
6 Prüfeinrichtung	7
7 Reagenzien	8
8 Interferenzen und Fehlerquellen	9
9 Probenvorbereitung.....	9
9.1 Allgemeines.....	9
9.2 Trocknen und Bestimmung der Trockenmasse	10
9.3 Herstellung von Presslingen	10
9.4 Herstellung von Schmelztabletten	10
10 Durchführung	11
10.1 Analytische Messbedingungen	11
10.2 Kalibrierung.....	12
10.3 Analyse der Proben	18
11 Qualitätskontrolle	18
11.1 Verfahren der Driftkorrektur	18
11.2 Blindwert-Prüfung.....	19
11.3 Referenzmaterialien.....	19
12 Auswertung	19
13 Prüfbericht.....	19
Anhang A (informativ) Semi-quantitative Screening-Analyse von Abfall-, Schlamm- und Bodenproben.....	20
Anhang B (informativ) Beispiele für die Arbeitsschritte bei der Vorbereitung von Boden- und Abfallproben.....	23
Anhang C (informativ) Empfohlene Analysenlinien, Kristalle und Betriebsbedingungen	29
Anhang D (informativ) Auflistung von Referenzmaterialien für die RFA-Analyse.....	32
Anhang E (informativ) Validierung	34
Literaturhinweise	44

Vorwort

Dieses Dokument (EN 15309:2007) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 292 „Charakterisierung von Abfällen“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom NEN gehalten wird.

Dieses Dokument wurde in Zusammenarbeit mit ISO/TC 190 „Bodenqualität“ erstellt.

Diese Europäische Norm muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis November 2007, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis November 2007 zurückgezogen werden.

Entsprechend der CEN/CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen: Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, Schweiz, Slowakei, Slowenien, Spanien, Tschechische Republik, Ungarn, Vereinigtes Königreich und Zypern.

Einleitung

Die Röntgenfluoreszenz-Analyse stellt ein schnelles und zuverlässiges Verfahren zur Analyse der Gesamtgehalte bestimmter Elemente in verschiedenen Matrices dar.

Die Qualität der erhaltenen Ergebnisse hängt in hohem Maße vom angewendeten Typ des Gerätes ab (Tischgeräte oder Hochleistungs-Geräte und energiedispersive oder wellenlängendispersive Geräte). Im Auswahlprozess für das jeweilige Gerät sind verschiedene Einschränkungen zu berücksichtigen, beispielsweise die zu analysierenden Matrices, die zu bestimmenden Elemente, die erforderlichen Nachweisgrenzen und die Messdauer. Die Qualität der Ergebnisse hängt vom zu bestimmenden Element und der umgebenden Matrix ab.

Aufgrund des breiten Spektrums an Matrixzusammensetzungen und des Mangels an geeigneten Referenzmaterialien im Falle inhomogener Matrices wie beispielsweise Abfall ist es im Allgemeinen schwierig, eine Kalibrierung mit fallspezifischen Referenzmaterialien zu erarbeiten.

Daher werden in dieser Norm zwei unterschiedliche Verfahrensweisen beschrieben:

- ein quantitatives analytisches Verfahren für homogenen festen Abfall, Boden und bodenähnliche Materialien im normativen Teil. Die Kalibrierung beruht auf Matrix-bezogenen Standards;
- ein RFA-Screening-Verfahren für feste und flüssige Materialien wie Abfall, Schlamm und Boden im informativen Anhang A, mit dem auf einer semi-quantitativen Ebene eine vollständige Elementcharakterisierung erstellt werden kann. Die Kalibrierung beruht auf Matrix-unabhängigen Kalibrierkurven, die im Vorhinein vom Hersteller erstellt werden.

1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm legt ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Konzentrationen an Hauptbestandteilen und Spurenelementen in homogenen festen Abfällen, Böden und bodenähnlichen Materialien mit Hilfe von energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse (EDRFA, en: EDXRF — energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry) oder wellenlängendispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse (WDRFA, en: WDXRF — wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry) und Kalibrierung mit Matrix-angepassten Standards fest.

Diese Europäische Norm ist auf folgende Elemente anwendbar: Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, I, Cs, Ba, Ta, W, Hg, Tl, Pb, Bi, Th und U. Es können Konzentrationen bestimmt werden, die in Abhängigkeit vom Element und dem angewendeten Gerät zwischen 0,000 1 % und 100 % liegen.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden zitierten Dokumente sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

EN 14346, *Charakterisierung von Abfällen — Berechnung der Trockenmasse durch Bestimmung des Trockenrückstandes oder des Wassergehaltes*

EN 15002, *Charakterisierung von Abfällen — Herstellung von Prüfmengen aus der Laboratoriumsprobe*

EN ISO/IEC 17025, *Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien (ISO/IEC 17025:1999)*

ISO 11464, *Soil quality — Pretreatment of samples for physico-chemical analysis*

ISO 11465, *Soil quality — Determination of dry matter and water content on a mass basis — Gravimetric method*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

ANMERKUNG Hinsichtlich der nicht festgelegten Begriffe siehe [13] und [10].

3.1

Absorptionskante

sprunghafte Änderung des Massenschwächungskoeffizienten bei einer bestimmten Wellenlänge bzw. Energie

3.2

Absorption von Röntgenstrahlung

Verlust der Intensität der Röntgenstrahlung durch ein isotropes und homogenes Material, wie durch das Bouguer-Lambert'sche Gesetz beschrieben

3.3

Analysenlinie

spezifische charakteristische Röntgenspektrallinie des Atoms oder Ions des Analyten, die zur Gehaltsbestimmung des Analyten verwendet wird

3.4

Bremsstrahlung

kontinuierliche Strahlung

durch Beschleunigung eines geladenen Teilchens, wie eines Elektrons, erzeugte elektromagnetische Strahlung, wenn es von einem anderen geladenen Teilchen, wie einem Atomkern, abgelenkt wird

3.5

Compton-Linie

durch inkohärente Streuung (Compton-Effekt) verursachte Spektrallinie, die entsteht, wenn das einfallende Röntgenphoton auf ein Atom auftrifft, ohne die Fluoreszenz zu fördern

ANMERKUNG Beim Zusammenprall geht Energie verloren, daher weist das sich ergebende gestreute Röntgenphoton eine geringere Energie auf als das einfallende Röntgenphoton.

3.6

Monitorproben für die Driftkorrektur

physikalisch stabile Proben für die Korrektur der Gerätedrift

3.7

emittierte Röntgen-Strahlung der Probe

Strahlung, die von der Probe ausgeht, bestehend aus Röntgenfluoreszenzstrahlung und gestreuter primärer Röntgenstrahlung

3.8

Schmelztablette

Analysenprobe, durch Schmelzen in einem Aufschlussmittel hergestellt

3.9

Flüssigprobe

Analysenprobe, die als Lösung für die direkte Messung im Probenbehälter verwendet wird

3.10

Massenschwächungskoeffizient

Konstante zur Beschreibung der partiellen Verringerung der Intensität eines Röntgenstrahles, wenn dieser durch ein absorbierendes Medium hindurchgeht, angegeben in Einheiten von cm^2/g . Der Massenschwächungskoeffizient hängt von der Wellenlänge der absorbierten Strahlung und der Atomzahl des absorbierenden Elementes ab

3.11

Polarisations-Röntgenspektrometer

energiedispersives Röntgenspektrometer, bei dem die Anregung mit polarisierter Strahlung erfolgt und die Röntgenfluoreszenzstrahlung in der Polarisationsebene gemessen wird

3.12

Pulverprobe

Analysenprobe, die als Pulver für die direkte Messung im Probenbehälter verwendet wird

3.13

Präzision

Grad der Übereinstimmung von Ergebnissen, die sich bei mehrmaliger Anwendung einer Verfahrensweise unter vorgeschriebenen Bedingungen ergibt

[ISO 5725-2:1994]

3.14

Pressling

Analysenprobe aus gemahlenem Material, das zu einer Tablette gepresst wird

3.15

primäre Röntgenstrahlung

Röntgenstrahlung, mit der die Probe bestrahlt wird

3.16**Proben für die Qualitätskontrolle**

stabile Proben mit bekannten Gehalten, z. B. zertifizierte Referenzmaterialien (CRM), für die Überwachung des Geräteverhaltens und der Kalibrierung

3.17**Röntgenfluoreszenzstrahlung**

Emission von charakteristischer Röntgenstrahlung von einer Probe, die mit Hochenergie-Röntgenstrahlen oder Gammastrahlen bestrahlt wird

4 Sicherheitshinweise

Alle mit der Analyse von Abfällen und Schlämmen befassten Personen müssen sich unabhängig von den zu bestimmenden Parametern der für diese Art von Materialien typischen Risiken bewusst sein. Abfall- und Schlammproben können gefährliche, z. B. toxische, reaktionsfähige, entflammare und infektiöse, Stoffe enthalten, die zu biologischer und/oder chemischer Aktivität neigen können. Daher wird empfohlen, diese Proben mit besonderer Vorsicht zu behandeln. Die durch die mikrobiologische oder chemische Aktivität möglicherweise entstehenden Gase sind potentiell entflammbar und erzeugen Druck in verschlossenen Flaschen. Beim Explodieren von Flaschen entstehen wahrscheinlich gefährliche Splitter, Staub und/oder Aerosole. In Hinblick auf alle mit diesem Verfahren verbundenen Gefahren sollten die nationalen Bestimmungen beachtet werden.

Das Röntgenfluoreszenzspektrometer muss den europäischen und nationalen Strahlenschutzbestimmungen entsprechen.

Die für die Leitung oder Überwachung des Betriebs der Röntgenausrüstung verantwortliche Person muss ihre Kenntnis hinsichtlich Strahlenschutz entsprechend den nationalen Vorschriften nachweisen.

5 Kurzbeschreibung

Im Anschluss an die erforderlichenfalls erfolgte angemessene Vorbereitung wird die Probe in ein RFA-Spektrometer eingeführt und mit primären Röntgenstrahlen angeregt. Es werden die für jedes Element spezifischen Intensitäten der Energielinien der sekundären Fluoreszenz gemessen, und die chemische Zusammensetzung der Probe wird unter Bezugnahme auf zuvor ermittelte Kalibrierkurven oder -gleichungen sowie durch Anwendung von Korrekturen für die zwischen den Elementen auftretenden Störungen analysiert. Die Kalibriergleichungen und die Inter-Element-Korrekturen werden mit Hilfe von reinen Reagenzien und/oder Serien von internen Materialien oder Referenzmaterialien bestimmt, vorausgesetzt, sie erfüllen alle Anforderungen des betreffenden Probenvorbereitungsverfahrens.

6 Prüfeinrichtung**6.1 Röntgenfluoreszenzspektrometer**

Das Röntgenfluoreszenzspektrometer muss in der Lage sein, die Elemente entsprechend dem Anwendungsbereich dieser Norm zu analysieren. Die folgenden Typen von Röntgenfluoreszenzspektrometern sind anwendbar:

- energiedispersives Röntgenfluoreszenzspektrometer (EDRFA), bei dem die ausgestrahlte Röntgenfluoreszenzstrahlung mit Hilfe eines energiedispersiven Detektors gemessen wird;
- wellenlängendispersives Röntgenfluoreszenzspektrometer (WDRFA), bei dem die ausgestrahlte Röntgenfluoreszenzstrahlung nach der Beugung durch ein Kristall oder eine synthetische mehrlagige Folie gemessen wird.

Das Spektrometer besteht aus mehreren Bauteilen:

- einer primären Röntgenstrahlungsquelle, eine Röntgenröhre mit einem Hochspannungsgenerator;
- einem Probenhalter;
- einer Detektoreinheit, einschließlich der elektronischen Ausrüstung;
- Quellenmodifikatoren für die Modifizierung der Form oder Intensität des Quellspektrums oder der Strahlenform (beispielsweise Quellenfilter, Sekundärtargets, Polarisations targets, Kollimatoren, fokussierende Optik usw.).

Wellenlängendispersive (WDRFA) und energiedispersive (EDRFA) Spektrometer weisen unterschiedliche Detektoreinheiten auf. WDRFA-Spektrometer verwenden die ausgesendete Strahlung nach Beugung durch ein Kristall oder eine synthetische mehrlagige Folie. Der Detektor muss nicht für die Energiediskriminierung geeignet sein. EDRFA-Spektrometer wenden einen energiedispersiven Detektor an. Die Stromimpulse des Detektors, ein Maß für die Energie der einfallenden Röntgenstrahlung, werden unter Anwendung eines Mehrkanalanalysators entsprechend der Energie in Kanäle untergliedert.

ANMERKUNG 1 Die Anwendung einer Hochenergie-Röntgenröhre erhöht potentiell das Risiko des Verlustes flüchtiger Analyten aus den Proben durch die während der Analyse im Spektrometer stattfindende Erwärmung.

ANMERKUNG 2 Die neue Generation der EDRFA-Spektrometer nutzt die Theorie der Polarisations targets, was zu einer signifikanten Verringerung der Untergrundstreuung führt, wodurch niedrigere Nachweisgrenzen möglich werden (vergleichbar denen bei der WDRFA).

6.2 Mühle, vorzugsweise mit Achat-, Korund- oder Zirkonwänden.

6.3 Ausrüstung zur Herstellung der Presslinge: manuell betriebene oder automatische Presse, die einen Druck von mindestens 100 kN ausüben kann.

6.4 Aluminiumbecher: Halterung für die fertigen Presslinge.

6.5 Schmelzvorrichtung: elektrischer, gasbetriebener oder Hochfrequenz-Induktionsofen, der auf eine wählbare Temperatur von 1 050 °C bis 1 250 °C aufgeheizt werden kann.

6.6 Schmelztiegel, Tiegel aus unbenetzbarer Platinlegierung (geeignet ist: Pt 95 %; Au 5 %).

Werden Deckel verwendet, müssen sie aus einer Platinlegierung bestehen.

ANMERKUNG Bestimmte Metallsulfide (so genannte Platingifte) beschädigen die Platintiegel, in denen die Proben aufgeschmolzen werden.

6.7 Gussformen: aus einer unbenetzbaren Platinlegierung (geeignet ist: Pt 95 %; Au 5 %).

7 Reagenzien

Die nachfolgenden Reagenzien werden als Trägermaterial verwendet.

7.1 Bindemittel: flüssiges oder festes Bindemittel, das keine der interessierenden Analyte enthält. Feste Materialien können eine bestimmte Menge an Feuchte enthalten, die kompensiert werden muss.

ANMERKUNG Es können verschiedene Bindemittel verwendet werden. Häufig wird Wachs als Bindemittel eingesetzt.

7.2 Aufschlussmittel: festes Aufschlussmittel, das keine der interessierenden Analyte enthält. Feste Materialien können eine bestimmte Menge an Feuchte enthalten, die kompensiert werden muss (siehe EN ISO 12677 zur Kompensation von Feuchte im Aufschlussmittel).

ANMERKUNG Es können verschiedene Aufschlussmittel verwendet werden. Häufig verwendete Aufschlussmittel sind Lithiummetaborat, Lithiumtetraborat oder eine Mischung aus beiden.

8 Interferenzen und Fehlerquellen

Der Behälter, in dem die Probe angeliefert und gelagert wird, kann eine Fehlerquelle darstellen. Der Werkstoff dieses Behälters muss daher in Abhängigkeit von den zu bestimmenden Elementen gewählt werden.

ANMERKUNG Elementares Hg kann Polyethylenwände sehr rasch in beiden Richtungen durchdringen. Bei Glasbehältern sind Verunreinigungen durch einige Elemente zu beobachten, z. B. Al, As, Ba, Ce, K, Na, Pb.

Interferenzen bei der Röntgenfluoreszenzspektrometrie sind durch Überlagerungen der Spektrallinien, Matrixeinflüsse, spektrale Artefakte und die Korngröße oder mineralogische Effekte begründet.

Überlagerungen von Spektrallinien treten auf, wenn eine Analysenlinie nicht von der Linie eines anderen Elementes getrennt werden kann. Diese Interferenzen können durch Anwendung der mit der Software gelieferten Algorithmen behoben werden.

Matrixeinflüsse treten auf, wenn die Röntgenfluoreszenzstrahlung des zu analysierenden Elements durch andere Elemente in der Probe absorbiert oder verstärkt wird, bevor sie den Detektor erreicht. Bei komplexen Matrices müssen diese Wirkungen immer korrigiert werden.

Spektrale Artefakte (z. B. Escape-Peaks, Summen-Peaks, Impuls-Pile-up-Linien, Totzeit, Bremsstrahlungskorrektur) werden durch die mitgelieferte Software berücksichtigt. Energiedispersive und wellenlängendispersive RFA weisen unterschiedliche spektrale Artefakte auf.

Durch Mahlen der Probe können Einflüsse durch die Korngröße verringert werden, durch die Herstellung von Schmelzproben können sowohl Einflüsse durch die Korngröße als auch mineralogische Effekte vermieden werden. Es ist zu beachten, dass bei der quantitativen Analyse sowohl für die Standards als auch die zu analysierenden Proben dasselbe Verfahren der Probenvorbereitung angewendet werden muss.

9 Probenvorbereitung

9.1 Allgemeines

Bei der Röntgenfluoreszenzanalyse ist der Probenvorbereitungsschritt entscheidend, da die Qualität der Probenvorbereitung großen Einfluss auf die Genauigkeit der Ergebnisse hat.

Für die quantitative Analyse von festen Probenmaterialien sind Presslinge oder Schmelztabletten herzustellen. Die Anwendung des Verfahrens mit den Presslingen wird für die quantitative Bestimmung von Spurenelementen empfohlen und ist für die quantitative Bestimmung flüchtiger Elemente verbindlich vorgeschrieben; das Verfahren mit Schmelztablette ist für die gleichzeitige Bestimmung der Haupt- und Nebenbestandteile geeignet.

ANMERKUNG 1 Durch die Herstellung von Schmelztabletten können korngößenbezogene und mineralogische Einflüsse ausgeschlossen werden.

Die Bedingungen zur Herstellung der Schmelztablette müssen den Matrixeigenschaften angepasst sein. Andernfalls kann die Herstellung der Schmelztablette schwierig oder problematisch sein, besonders bei abfallähnlichen Matrices wie Schlamm.

Bei einer festgelegten Kalibrierung muss das Probenvorbereitungsverfahren für Analysenproben und Standards einheitlich angewendet werden.

ANMERKUNG 2 Andere Probenaufbereitungsverfahren entsprechend Anhang B dürfen in Abhängigkeit von der Art der Probe angewendet werden.

Für genaue quantitative Messungen sind homogene und repräsentative Prüfmengen erforderlich. Die Probenaufbereitung und Herstellung von Prüfmengen muss entsprechend den anzuwendenden Abschnitten aus ISO 11464 und EN 15002 vorgenommen werden. Die Korngröße der Probe beeinflusst deutlich die Präzision der Messung. Die Korngröße sollte vorzugsweise unter 150 µm liegen.

ANMERKUNG 3 Für die Analyse von leichten Elementen unter Anwendung des Presslingsverfahrens wird eine Korngröße unter 80 µm empfohlen.

9.2 Trocknen und Bestimmung der Trockenmasse

Die Probe ist nach ISO 11464 oder EN 15002 zu trocknen. Die Trockenmasse der Probe ist nach ISO 11465 oder EN 14346 zu bestimmen.

9.3 Herstellung von Presslingen

Nach dem Trocknen und Mahlen bzw. Zerkleinern der Probe ist in der Presse (6.3) ein Pressling herzustellen. Vor dem Pressen ist die Probe mit einem Wachsbindemittel (7.1) zu mischen und zu homogenisieren. Für die Herstellung von Presslingen mit einem Durchmesser von 40 mm werden etwa 10,0 g der Probe verwendet, für Presslinge mit einem Durchmesser von 32 mm etwa 4,5 g. Die Menge des Bindemittels im Pressling ist für den Verdünnungsfaktor zu berücksichtigen. Es wird empfohlen, zur Unterstützung der Probe in einem Aluminiumtiegel (6.4) zu pressen.

ANMERKUNG 1 Es können verschiedene Bindemittelarten eingesetzt werden. Bei flüssigen Bindemitteln wird der Pressling in einen Ofen gegeben, um das organische Lösemittel zu verdampfen.

ANMERKUNG 2 Es können verschiedene Verdünnungsfaktoren angewendet werden. Ein übliches Verhältnis der Probe zum Wachs, bezogen auf die Masse, beträgt 10 : 1.

9.4 Herstellung von Schmelztabletten

Schmelztabletten werden unter Benützung der Schmelzvorrichtung (6.5) nach dem Trocknen und Mahlen oder Zerkleinern der Probe hergestellt.

Die Probe bei einer geeigneten Temperatur bis zur Massenkonstanz glühen. Den Glühverlust bei der gleichen Temperatur bestimmen, um eine Korrektur für die während des Glühens der Probe freigesetzten flüchtigen Elemente und/oder Verbindungen vornehmen zu können.

ANMERKUNG 1 Die Glühtemperatur kann in Abhängigkeit von der Probenmatrix variiert werden. Eine übliche Temperatur beträgt $1\,025\text{ °C} \pm 25\text{ °C}$.

Aufgrund der universellen Einsetzbarkeit des Schmelztabletteverfahrens sind verschiedene Aufschlussmittel und Kalibrierverfahren zulässig, vorausgesetzt, es wurde nachgewiesen, dass sie bestimmte Kriterien der Wiederholbarkeit, Empfindlichkeit und Genauigkeit erfüllen.

Für die Anwendung des Alkali-Schmelzverfahrens (z. B. Auswahl des Aufschlussmittels, Schmelztemperatur, Zusatzstoffe) sollte ISO 14869-2 oder der CEN/TR 15018 angewendet werden.

ANMERKUNG 2 Üblicherweise angewendete Aufschlussmittel sind Lithiummetaborat, Lithiumtetraborat oder Mischungen davon.

ANMERKUNG 3 Während des Glüh- und des Schmelzvorganges kann es zum Verlust von flüchtigen Elementen wie As, Br, Cd, Cl, Hg, I, S, Sb, Se oder Tl kommen. Wird ein Bromid freisetzendes Reagenz verwendet, kann auch Cu flüchtig sein.

Die Aufschlussmittel (7.2) werden dem geglühten Material hinzugefügt. Für die Herstellung von Tabletten mit einem Durchmesser von 40 mm sind etwa 1,6 g der geglühten Probe erforderlich, für Tabletten mit einem Durchmesser von 32 mm etwa 0,8 g. Die eingesetzte Menge an Aufschlussmittel muss zur Berechnung des Verdünnungsfaktors berücksichtigt werden. Für Kalibrierproben und Analysenproben sind dasselbe Probenvorbereitungsverfahren und dieselben Mengen zu verwenden. Die hergestellten Tabletten sollten sichtbar homogen und transparent sein.

ANMERKUNG 4 Es darf zur Herstellung der Schmelztablette auch nicht geglühtes Probenmaterial eingesetzt werden, jedoch sollte der Glühverlust bestimmt und für die Berechnung der Ergebnisse berücksichtigt werden. Allerdings kann nicht vorgeglühtes Material Bestandteile enthalten, die den Platintiegel während des Schmelzvorgangs beschädigen können.

ANMERKUNG 5 Es können unterschiedliche Verdünnungsfaktoren angewendet werden. Ein übliches Verhältnis der Probe zum Aufschlussmittel, bezogen auf die Masse, beträgt 1 : 5.

Nach dem Schmelzen im Platin-Gold-Schmelztiegel (6.6) wird die Schmelze zur Herstellung der Schmelztablette in eine Gussform (6.7) gegossen.

ANMERKUNG 6 Die Tabletten können sich bei ungünstigen Temperatur- und Feuchtebedingungen zersetzen. Daher wird empfohlen, sie im Exsikkator zu lagern.

10 Durchführung

10.1 Analytische Messbedingungen

10.1.1 Wellenlängendispersive Geräte

Die zu verwendenden Analysenlinien und empfohlenen Betriebsbedingungen sind in Tabelle C.1 angegeben. Die Einstellungen sind in hohem Maße von der Spektrometerkonfiguration hinsichtlich z. B. des Typs der Röntgenröhre (Rh, Cr), der Röhrenleistung, der verfügbaren Kristalle, der Kollimatorentypen usw. abhängig.

Intensitäten und Untergrundkorrekturen

Für die Bestimmung von Spurenelementen müssen die gemessenen Intensitäten hinsichtlich des Untergrundes korrigiert werden. Die gemessenen Untergrund-Peakpositionen sollten frei von Interferenzen durch Spektrallinien sein. Die als die Anzahl der Impulse je Sekunde angegebene Netto-Peakintensität I des interessierenden Elementes wird als Differenz zwischen der gemessenen Peakintensität des Elementes und der Untergrundintensität berechnet:

$$I = I_p - I_b \quad (1)$$

Dabei ist

I_p die Zählrate des Elements i , angegeben als Anzahl der Impulse je Sekunde;

I_b die Untergrund-Zählrate des Elements i , angegeben als Anzahl der Impulse je Sekunde.

Zähldauer

Bei der Mindestzähldauer handelt es sich um die Zeit, die erforderlich ist, um eine Unsicherheit ($2 \sigma_{\%}$) zu erreichen, die unter der für die Messung gewünschten Präzision liegt. Es ist ein Referenzmaterial mit einem Konzentrationsniveau auszuwählen, das in der Mitte des Betriebsbereiches liegt, um die Zählrate zu messen. Die für jedes Element erforderliche Zähldauer kann wie folgt berechnet werden:

$$t = \left(\frac{100}{2 \sigma_{\%}} \cdot \frac{1}{\sqrt{I_p} - \sqrt{I_b}} \right)^2 \quad (2)$$

Dabei ist

t die Gesamtzähldauer für die Peaks und den Untergrund, in Sekunden;

$2 \sigma_{\%}$ die relative Target-Präzision bei einem Vertrauensniveau von 95 %, angegeben in Prozent.

10.1.2 Energiedispersive Geräte

Die zu verwendenden Analysenlinien und empfohlenen Betriebsbedingungen sind in Tabelle C.2 angegeben. Die Einstellungen sind in hohem Maße von der Spektrometerkonfiguration hinsichtlich z. B. des Typs der Röntgenröhre (Rh, Pd), der Röhrenleistung, der verfügbaren Targets, der Filtertypen usw. abhängig.

Intensitäten und Untergrundkorrekturen

Bei der Analyse komplexer Proben mit sich überlagernden Linien sind spektrale Bandenkorrekturen und Untergrundkorrektur erforderlich. Üblicherweise sind RFA-Geräte für diesen Zweck mit einem speziellen Software-Modul ausgestattet.

10.2 Kalibrierung

10.2.1 Allgemeines

Das Kalibrierverfahren ist für das energiedispersive und das wellenlängendispersive Verfahren vergleichbar. Die Kalibrierung wird normalerweise unter Verwendung von matrixangepassten Referenzmaterialien durchgeführt. Die Kalibriergleichungen und Interelement-Korrekturen werden von der Software des Gerätes berechnet. Zur Überprüfung der Genauigkeit werden CRMs oder Proben mit bekannter Zusammensetzung verwendet.

Entsprechend der geforderten analytischen Genauigkeit können für die Korrektur der Matrixeinflüsse verschiedene Verfahren angewendet werden:

- Das Verfahren mit Streustrahlung beruht auf dem Grundsatz, dass die Intensitäten der Analysenlinie und der Compton-Linie aufgrund des Gesamt-Massenschwächungskoeffizienten der Probe im gleichen Verhältnis beeinflusst werden. Diese lineare Beziehung ergibt sich, wenn alle Analyte eine geringe Konzentration aufweisen (Spurenelemente) und deren Massenschwächungskoeffizienten nicht durch die angrenzende Absorptionskante beeinflusst sind. In diesem Fall kann eine interne Compton-Korrektur angewendet werden. Außerdem ist auch noch eine Korrekturmethode anwendbar, die die Compton-Intensität mit Massenschwächungskoeffizienten (MAC) verwendet. Für diese Methode werden die Intensitäten der Hauptelemente gemessen, um einen Korrekturfaktor zur Korrektur der Absorptionskante für die analysierten Spurenelemente anwenden zu können.
- Korrektur unter Anwendung des Ansatzes mit den Fundamentalparametern;
- Korrektur unter Anwendung von theoretischen Korrekturkoeffizienten (Alphas), wobei grundlegende physikalische Grundsätze, die Gerätegeometrie usw. berücksichtigt werden;
- Korrekturen unter Anwendung empirischer Korrekturkoeffizienten (Alphas) auf der Grundlage der Regressionsanalyse von Standards mit bekannten Elementkonzentrationen.

10.2.2 Allgemeines Kalibrierverfahren

Für die Kalibrierung ist die Messung der Analysenlinien von Proben mit bekannter Zusammensetzung erforderlich. Die Basisgleichung legt einen linearen Zusammenhang zwischen Intensität und Konzentration zugrunde.

$$C_i = a_{i,0} + a_{i,1} \cdot I_i \quad (3)$$

Dabei ist

- C_i die Konzentration des interessierenden Elementes, angegeben als mg/kg oder prozentualer Anteil, bezogen auf die Trockenmasse;
- $a_{i,0}$ der Versatz der Kalibrierkurve;
- $a_{i,1}$ die Steigung der Kalibrierkurve;
- I_i die Nettointensität des interessierenden Elementes, angegeben als Impulse je Sekunde.

Bei der Röntgenspektrometrie sind die Matrixeinflüsse entsprechend der folgenden Gleichung zu berücksichtigen:

$$C_i = (a_{i,0} + a_{i,1} \cdot I_i) \cdot M \quad (4)$$

Dabei ist

M der Korrekturterm für die Matrixeinflüsse.

Der Korrekturterm für die Matrixeinflüsse kann aus einem Compton-Korrekturverfahren mit internem Standard bestehen oder aus mathematischen Modellen berechnet werden.

10.2.3 Korrektur mit internem Standard unter Anwendung der Methode für (inkohärente) Compton-Streuung

Die gemessene Intensität der inkohärenten Streuung kann direkt verwendet werden, um Matrixeinflüsse zu kompensieren, oder indirekt, um den wirksamen Massenschwächungskoeffizienten μ für die Korrektur der Matrixeinflüsse zu ermitteln. Das Kompensieren der Matrixeinflüsse beruht auf einer Kombination aus Probenvorbereitung und experimentell gewonnenen Intensitätsdaten, jedoch nicht auf Fundamental- und experimentellen Parametern.

Das Streuungsverfahren nach Compton kann wie folgt ausgedrückt werden:

$$C_{i,u} = (C_{i,r} \cdot \frac{I_{inc,r}}{I_{i,r}}) \cdot (\frac{I_{i,u}}{I_{inc,u}}) \quad (5)$$

Dabei ist

- $C_{i,u}$ die Konzentration des interessierenden Elementes i der Probe, angegeben als mg/kg oder Anteil in Prozent, bezogen auf die Trockenmasse;
- $C_{i,r}$ die Konzentration des interessierenden Elementes i des Kalibrier-Referenzmaterials, angegeben als mg/kg oder Anteil in Prozent, bezogen auf die Trockenmasse;
- $I_{inc,u}$ die Intensität der inkohärenten Compton-Linie der Probe, angegeben als Impulse je Sekunde;
- $I_{inc,r}$ die Intensität des Elementes der inkohärenten Compton-Linie des Kalibrier-Referenzmaterials, angegeben als Impulse je Sekunde;
- $I_{i,u}$ die Intensität des interessierenden Elementes i der Probe, angegeben als Impulse je Sekunde;
- $I_{i,r}$ die Intensität des interessierenden Elementes i des Kalibrier-Referenzmaterials, angegeben als Impulse je Sekunde.

10.2.4 Ansatz mit Fundamentalparametern

Der Ansatz mit Fundamentalparametern wendet die physikalischen Prozesse an, die die Grundlage der Röntgenfluoreszenzemission bilden, um so ein theoretisches Modell für die Korrektur der Matrixeinflüsse in der Praxis bereitzustellen. Der Korrekturterm M wird nach Ausdrücken erster Ordnung berechnet. Diese werden aus grundlegenden physikalischen Grundsätzen abgeleitet und enthalten physikalische Konstanten und Parameter, die Massenschwächungskoeffizienten, Koeffizienten für die Streuung, die Fluoreszenzausbeute, die primären spektralen Verteilungen und die Geometrie des Spektrometers umfassen. Die Anwendung von Streustrahlung (Compton und/oder Rayleigh) erlaubt die Bestimmung von Matrixeffekten, die durch nicht direkt messbare Probenelemente hervorgerufen werden. Die Berechnung der Analytkonzentrationen in den Proben beruht auf einer zunehmend genaueren Abschätzung der Zusammensetzung mit Hilfe eines Iterationsverfahrens. Diese Iterationszyklen werden solange ausgeführt, wie die Differenz zwischen den zu vergleichenden Ergebnissen unterhalb eines bestimmten Wertes liegt.