

DIN EN 16424

ICS 13.030.01

Ersatz für
DIN EN 16424:2015-01**Charakterisierung von Abfällen –
Screening-Verfahren zur Bestimmung der elementaren
Zusammensetzung mit tragbaren Röntgenfluoreszenzspektrometern;
Deutsche Fassung EN 16424:2014**

Characterization of waste –
Screening methods for the element composition by portable X-ray fluorescence
instruments;
German version EN 16424:2014

Caractérisation des déchets –
Méthode de dépistage pour la détermination de la composition élémentaire au moyen
d'analyseurs portables de fluorescence X;
Version allemande EN 16424:2014

Gesamtumfang 34 Seiten

DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (EN 16424:2014) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 292 „Charakterisierung von Abfällen“ erarbeitet, dessen Sekretariat von NEN (Niederlande) gehalten wird.

Das zuständige deutsche Gremium ist der NA 119-01-02-02 UA „Chemische und physikalische Verfahren“ im DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW).

Die in diesem Dokument zitierten Europäischen Normen sind als DIN-EN- bzw. DIN-ISO-Normen mit gleicher Zählnummer veröffentlicht. Für das in diesem Dokument zitierte Europäische Dokument wird im Folgenden auf das entsprechende Deutsche Dokument hingewiesen.

CEN/TR 16176:2011 siehe DIN CEN/TR 16176 (DIN SPEC 19776):2012-03

Änderungen

Gegenüber DIN EN 16424:2015-01 wurden folgende Korrekturen vorgenommen:

- a) Abschnitt 8, Schritt 1 um einen Satz zu europäischen und nationalen Vorschriften ergänzt;
- b) einige Probenbezeichnungen in Anhang D korrigiert;
- c) jeweils ein Wert in den Tabellen D.1, D.3 und D.5 korrigiert;
- d) Verweise auf den Grenzwert in den Legenden der Tabellen D.1, D.2, D.9 und D.10 entfernt;
- e) die fehlenden Legenden in den Tabellen D.5 und D.6 ergänzt;
- f) die Bezeichnungen für den Grenzwert in den Tabellen D.3, D.4, D.7 und D.8 korrigiert.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN CEN/TR 16176 (DIN SPEC 19776):2012-03, *Charakterisierung von Abfällen — Anwendung von Screening-Verfahren bei der Vor-Ort-Prüfung — Bestimmung der elementaren Zusammensetzung mittels Röntgenfluoreszenzspektrometrie; Deutsche Fassung CEN/TR 16176:2011*

Deutsche Fassung

Charakterisierung von Abfällen - Screening-Verfahren zur
Bestimmung der elementaren Zusammensetzung mit tragbaren
Röntgenfluoreszenzspektrometern

Characterization of waste - Screening methods for the
element composition by portable X-ray fluorescence
instruments

Caractérisation des déchets - Méthode de dépistage pour la
détermination de la composition élémentaire au moyen
d'analyseurs portables de fluorescence X

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 16. August 2014 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-CENELEC 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, der ehemaligen jugoslawischen Republik Mazedonien, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, den Niederlanden, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, der Schweiz, der Slowakei, Slowenien, Spanien, der Tschechischen Republik, der Türkei, Ungarn, dem Vereinigten Königreich und Zypern.



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

CEN-CENELEC Management-Zentrum: Avenue Marnix 17, B-1000 Brüssel

Inhalt

	Seite
Vorwort	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen	5
3 Begriffe	5
4 Kurzbeschreibung	6
5 Sicherheitshinweise	6
6 Geräte und Einrichtungen	6
6.1 Röntgenfluoreszenzspektrometer	6
6.2 Direkte Messung mit einem handgehaltenen Gerät in unmittelbarem Kontakt mit der Probe	7
6.3 An einer Tischhalterung angebrachtes handgehaltenes Gerät mit Probenbehältern, die mit der Probe gefüllt sind	7
6.4 Tragbares RFA-Tischgerät	7
6.5 Löffel, Stampfer und/oder Hammer	7
6.6 Mörser und Pistill	7
6.7 Dünne Fenster-Folie	8
6.8 Probenbehälter	8
7 Kalibrierung	8
7.1 Allgemeines	8
7.2 Interferenzen	8
7.3 Kalibrierverfahren	9
7.4 Validierung der Kalibrierung	9
8 Screening-Strategie	10
9 Probenvorbereitung	12
9.1 Allgemeines	12
9.2 Probenvorbereitung für die direkte Messung	12
9.3 Probenvorbereitung zum Befüllen von Probenbehältern	12
9.4 Probenvorbereitung bei heterogenen Proben	12
10 Analyse	12
10.1 Allgemeines	12
10.2 Direkte Vor-Ort-Messung (Verfahren mit handgehaltenen Geräten)	13
10.3 Messung unter Anwendung eines in einer Halterung befindlichen handhaltbaren RFA-Gerätes oder eines kleinen tragbaren geschlossenen RFA-Gerätes	13
11 Auswertung	13
12 Beurteilung der RFA-Screening-Messung	13
12.1 Allgemeines	13
12.2 Ermittlung des Vorliegens oder Fehlens der zu untersuchenden Elemente	14
12.3 Angabe des Konzentrationsbereichs der zu untersuchenden Elemente	14
13 Qualitätskontrolle	14
13.1 Verfahren der Driftkorrektur	14
13.2 Blindwertversuch	15
13.3 Referenzmaterialien	15
14 Prüfbericht	15

Anhang A (informativ) Beispiele für die Geräteausstattung 16

Anhang B (informativ) Liste mit Analysenlinien und Überlagerungen der Spektrallinien 18

Anhang C (informativ) Bewertung der Akzeptanzkriterien 19

C.1 Unsicherheit 19

C.2 Prüfung des Fehlens eines Elements 19

C.3 Prüfung der dokumentierten Konzentration eines Elements 19

C.4 Schätzung der Unsicherheit 20

Anhang D (informativ) Validation 21

Literaturhinweise 32

Vorwort

Dieses Dokument (EN 16424:2014) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 292 „Charakterisierung von Abfällen“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom NEN gehalten wird.

Diese Europäische Norm muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis April 2015, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis April 2015 zurückgezogen werden.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. CEN [und/oder CENELEC] sind nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) ist ein schnelles und zuverlässiges Verfahren zur Bestimmung des Gesamtgehaltes bestimmter Elemente in verschiedenen Matrices. Die quantitative Analyse unter Anwendung von RFA ist in EN 15309 [2] beschrieben. Für Screeningzwecke werden oft tragbare Geräte eingesetzt, besonders wenn nur das Fehlen oder Vorliegen von Elementen untersucht wird oder qualitative Ergebnisse mit Angabe eines Konzentrationsniveaus gefordert sind. Die vorliegende Norm gilt für die Vor-Ort-Prüfung auf Deponien (siehe CEN/TR 16130 [4]) und stellt eine Veranschaulichung von EN 16123 [3] dar.

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

1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm ist für tragbare Röntgenfluoreszenzgeräte (RFA-Geräte) (handgehaltene Geräte oder tragbare Tischgeräte) für den Feldeinsatz bestimmt und legt ein Screening-Verfahren zur Bestimmung der elementaren Zusammensetzung von Abfällen bei der Vor-Ort-Prüfung fest. Tragbare Röntgenfluoreszenzspektrometer (RFA-Spektrometer) werden zur schnellen und orientierenden Untersuchung von pastösen oder festen Materialien eingesetzt. Das Fehlen oder Vorliegen von bestimmten Elementen wird qualitativ mit einem Konzentrationsniveau angegeben.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente, die in diesem Dokument teilweise oder als Ganzes zitiert werden, 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 15002, *Charakterisierung von Abfällen — Herstellung von Prüfmengen aus der Laboratoriumsprobe*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

3.1

tragbares RFA-Spektrometer für den Feldeinsatz

RFA-Spektrometer zur Analyse von Proben im Feld, und zwar handgehaltene RFA-Spektrometer oder tragbare RFA-Tischspektrometer

3.2

handgehaltenes RFA-Spektrometer

RFA-Spektrometer, das für die Vor-Ort-Analyse durch direkte Untersuchung oder an einer Tischhalterung angebracht eingesetzt werden kann

3.3

Vor-Ort-Prüfung

dritte Stufe der Überprüfung gemäß der Richtlinie über AbfalldPONen und der Entscheidung zur Festlegung von Kriterien und Verfahren für die Annahme von Abfällen auf AbfalldPONen, um sicherzustellen, dass der auf der Deponie angenommene Abfall dem entspricht, der in den Begleitunterlagen beschrieben ist und dass er der grundlegenden Charakterisierung und/oder der Übereinstimmungsuntersuchung entspricht

3.4

tragbares Tischspektrometer

kompaktes RFA-Tischspektrometer, das problemlos zum Feldeinsatz mitgenommen werden kann

3.5

Screening

Anwendung eines analytischen Verfahrens für orientierende Untersuchungen

4 Kurzbeschreibung

Die Probe kann entweder direkt oder nach einer geeigneten Probenvorbereitung gemessen werden. Grundsätzlich werden zwei verschiedenen Verfahren zur (orientierenden) Untersuchung der Probe angewendet, entweder indem ein pistolenähnliches Gerät direkt auf die Probe gerichtet oder eine hinreichend umfangreiche Prüfmenge entnommen und zur Messung mit dem RFA-Gerät in einen Probenbehälter gegeben wird. Das Vorliegen eines bestimmten Elements ist nachgewiesen, wenn für dieses Element eine signifikante Intensität gemessen wird. Die Intensitäten der Linien können ausgewertet werden, um eine Angabe für den Konzentrationsbereich zu erhalten.

5 Sicherheitshinweise

Die auf dem Markt befindlichen Röntgenfluoreszenzspektrometer sind im Allgemeinen vollständig geschützte Geräte, die festgelegten amtlichen Genehmigungs- und Zulassungsbedingungen unterliegen. Das bedeutet, dass der Anwender bei der sachgemäßen Bedienung des Gerätes keiner Strahlung ausgesetzt ist. Dennoch kann bei der Messung im Feld eine Streustrahlung erzeugt werden, wenn die Probe direkt untersucht wird. Die Bereitstellung eines Strahlenschutzschirms um die Probe herum während der Messung dient der Vermeidung dieser Risiken.

Die für die Leitung oder Überwachung des Betriebs von RFA-Geräten verantwortliche Person muss ihre Kenntnisse auf dem Gebiet des Strahlenschutzes gemäß den nationalen Vorschriften nachweisen.

Bei der Durchführung von RFA-Messungen im Feld sind entsprechende Sicherheitsvorkehrungen zu beachten. Die ausführende Person sollte sich immer dessen bewusst sein, dass bei den Messungen Röntgenstrahlen erzeugt werden. Die ausführende Person sollte nie die offene Strahlungsquelle auf jemanden richten und sich dessen bewusst sein, dass Röntgenstrahlen Matrices mit geringer atomarer Masse durchdringen können. Eine angemessene Schulung zur Handhabung von RFA-Geräten ist Pflicht.

Mit Proben, die scharfe Gegenstände enthalten oder staubförmig sind, ist sorgfältig umzugehen. Die Handhabung von Proben sollte mit Handschuhen erfolgen und im Fall von staubförmigen Materialien mit Atemschutzmaske und Handschuhen.

Bei Proben von potentiell gefährlichen Abfällen sind besondere Vorkehrungen zu treffen. Jeglicher Hautkontakt und/oder das Einatmen von Staub sind zu vermeiden.

6 Geräte und Einrichtungen

6.1 Röntgenfluoreszenzspektrometer

Das Röntgenfluoreszenzspektrometer muss den europäischen und nationalen Strahlenschutzbestimmungen entsprechen.

Das Röntgenfluoreszenzspektrometer muss in der Lage sein, die betreffenden Elemente zu analysieren. Die folgenden Typen von Röntgenfluoreszenzspektrometern sind anwendbar:

- energiedispersives Röntgenfluoreszenzspektrometer (EDRFA), bei dem die Dispersion der ausgesendeten Röntgenfluoreszenzstrahlung mit Hilfe eines energiedispersiven Detektors erfolgt;
- wellenlängendispersives Röntgenfluoreszenzspektrometer (WDRFA), bei dem die Dispersion der ausgesendeten Röntgenfluoreszenzstrahlung nach der Beugung durch ein Kristall erfolgt.

Zur Screening-Analyse werden im Allgemeinen EDRFA-Geräte eingesetzt.

Ein tragbares Spektrometer besteht hauptsächlich aus den folgenden Bauteilen:

- einer primären Röntgenstrahlungsquelle, einer miniaturisierten Röntgenröhre mit Niederspannungsgenerator;
- einer Detektoreinheit einschließlich der elektronischen Ausrüstung;
- einer Stromversorgung einschließlich aufladbarer Batterien;
- einer Strahlungsabschirmung entsprechend den Sicherheitsbestimmungen;
- wahlweise Quellenmodifikatoren für die Modifizierung der Form oder Intensität des Quellspektrums oder der Strahlenform, z. B. Primärstrahlungsfiltren.

Tragbare Spektrometer sind größtenteils handgehaltene Geräte, die an einer Tischhalterung angebracht werden können. Alternativ stehen kleine Tischgeräte zur Verfügung, die mit einem Probenhalter ausgestattet sind. Im Allgemeinen sollte das Gewicht eines tragbaren Gerätes weniger als 10 kg betragen und die Größe unter einer Breite von 500 mm, einer Tiefe von 500 mm und Höhe von 200 mm liegen.

Wellenlängendispersive (WDRFA) und energiedispersive (EDRFA) Spektrometer haben unterschiedliche Detektoreinheiten. WDRFA-Spektrometer nutzen die Dispersion der ausgesendeten Strahlung nach Beugung durch einen Kristall. 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 getrennt.

6.2 Direkte Messung mit einem handgehaltenen Gerät in unmittelbarem Kontakt mit der Probe

Mit einem pistolenähnlichen Gerät ist eine direkte Untersuchung der Probe möglich (siehe Bild A.1 und Bild A.2). Um Unsicherheiten aufgrund unterschiedlicher Messgeometrie, wie z. B. Abstand zur Probe, Winkel zwischen Probe und einfallendem Strahl, zu vermeiden, sollte sich das Messfenster des Gerätes in unmittelbarem Kontakt mit der Probe befinden.

6.3 An einer Tischhalterung angebrachtes handgehaltenes Gerät mit Probenbehältern, die mit der Probe gefüllt sind

Aus praktischen Gründen oder zur Verbesserung der durch unterschiedliche Messgeometrie bedingten Genauigkeit der Ergebnisse dürfen handgehaltene Geräte an einer Halterung angebracht werden, um sie mit einer genau festgelegten Messgeometrie zu betreiben. Probenbehälter, die das zu untersuchende Material enthalten, werden an einer festgelegten Stelle im Gerät angeordnet (siehe Bild A.3 und Bild A.4).

6.4 Tragbares RFA-Tischgerät

Tragbare RFA-Tischgeräte, die mit einem Probenhalter zum Anordnen der Probenbehälter ausgestattet sind, können im Vergleich zu handgehaltenen Geräten eine bessere Wiederholpräzision aufweisen. Ein angebrachter Schirm zum Schutz vor Röntgenstrahlung bietet einen höheren Sicherheitsschutz (siehe Bild A.5).

6.5 Löffel, Stampfer und/oder Hammer

Zur Vorbereitung (z. B. verdichten, flachdrücken) der Probe vor der Messung.

6.6 Mörser und Pistill

Zum Zerkleinern der Probe, sofern gefordert.

6.7 Dünne Fenster-Folie

Es ist eine dünne Fenster-Folie zu wählen, die eine maximale Durchlässigkeit aufweist und gegenüber den Bestandteilen in der Probe beständig ist (z. B. Mylar, Polypropylen). Vorzugsweise werden die Proben unter Verwendung der gleichen Folie analysiert, die bei der Kalibrierung verwendet wurde. Die gewählte dünne Folie muss in Bezug auf die zu analysierenden Elemente frei von Verunreinigungen sein.

6.8 Probenbehälter

Es ist ein Probenbehälter zu wählen, der im angewendeten RFA-System angeordnet werden kann. Der Probenbehälter ist unter Verwendung einer geeigneten dünnen Fenster-Folie zu montieren.

7 Kalibrierung

7.1 Allgemeines

Die Kalibrierstrategie ist für das energiedispersive und das wellenlängendispersive Verfahren vergleichbar.

Bei der Analyse komplexer Proben mit sich überlagernden Linien unter Anwendung energiedispersiver Geräte ist eine Trennung der Spektren notwendig. Üblicherweise werden RFA-Geräte für diesen Zweck mit einem speziellen Software-Modul geliefert.

Die Kalibrierverfahren für Screeningzwecke hängen von dem analysenbezogenen Software-Paket des Gerätes ab. Die meisten der Geräte nutzen ein Programm, das — oft vom Hersteller — zuvor eingestellte Kalibrierkurven enthält. In den meisten Fällen kann auch der Anwender Kalibrierprogramme erstellen oder bestehende verbessern.

7.2 Interferenzen

Interferenzen umfassen in der Röntgenfluoreszenzspektrometrie Überlagerungen der Spektrallinien, Matrixeffekte, Spektrenartefakte und die Korngröße oder mineralogische Effekte.

Überlagerungen von Spektrallinien treten auf, wenn eine Analysenlinie nicht von der Linie eines anderen Elements getrennt werden kann. Im Allgemeinen werden diese Interferenzen durch Anwendung der mit der Software gelieferten Algorithmen behoben. Aufgrund der Komplexität der Abfallproben ist eine optimale matrixbezogenen Kalibrierung jedoch in den meisten Fällen für Screening-Versuche finanziell nicht tragbar. Deshalb muss sich der Anwender der charakteristischen Interferenzen bewusst sein, die bei den zu untersuchenden Abfallproben auftreten können. Eine Liste mit charakteristischen Interferenzen ist in Anhang B angeführt.

Matrixeffekte treten auf, wenn die Röntgenfluoreszenzstrahlung des zu analysierenden Elements durch andere Elemente in der Probe absorbiert oder verstärkt wird, bevor sie den Detektor erreicht.

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

7.3 Kalibrierverfahren

Die Kalibrierung umfasst die Messung der emittierten Intensitäten charakteristischer Linien von Proben mit bekannter Zusammensetzung. Die Grundgleichung legt einen linearen Zusammenhang zwischen Intensität und Konzentration zugrunde.

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

Dabei ist

C_i die Konzentration des interessierenden Elementes;

$a_{i,0}$ der Versatz der Kalibrierkurve;

$a_{i,1}$ die Steigung der Kalibrierkurve;

I_i die Nettointensität des interessierenden Elementes.

Zur Bestimmung der Elementkonzentration können verschiedene Kalibrierverfahren nach EN 15309 [2] angewendet werden.

Es ist notwendig, ein Kalibrierprogramm zu wählen, das in der Lage ist, die zu untersuchenden Probenmatrices zu bewältigen, d. h. die Entfaltung, die Interelementkorrekturen und die Berechnung der Elementkonzentration sachgerecht durchzuführen. Das kann durch ein universelles oder matrixspezifisches Kalibrierprogramm erfolgen. Es ist die Aufgabe des Anwenders der RFA, das System mit repräsentativen Referenzproben zu validieren.

7.4 Validierung der Kalibrierung

Die Kalibrierung muss den Konzentrationswerten entsprechen, die durch die Untersuchung zu verifizieren sind. Das Kalibrierprotokoll muss in der Lage sein, den geringsten (höchsten) Wert innerhalb des Kalibrierbereichs zu verifizieren.

Das verfügbare vorkalibrierte Analysenverfahren muss unter Verwendung von Referenzmaterialien mit einer vergleichbaren Zusammensetzung wie die unbekannten Proben validiert werden. Auf der Grundlage der erhaltenen Ergebnisse kann für jeden Analyten ein Schätzwert für den Unsicherheitsbereich festgelegt werden. Die Referenzprobe kann aus Folgendem bestehen:

- a) zertifizierten Referenzmaterialien mit Matrices ähnlich denen der unbekannten Probe;
- b) laboreigenen Referenzmaterialien mit Matrices ähnlich denen der unbekannten Probe;
- c) synthetischen Standardproben, die durch Einwägen der entsprechenden Menge der einzelnen reinen Reagenzien erhalten wurden;
- d) orts- oder chargenspezifischen Proben, die der Matrix der unbekannten Probe ähnlich sind;
- e) liegen für ein interessierendes Element keine geeigneten Referenzmaterialien vor, dürfen auch ein Standardadditionsverfahren oder aufgestockte Proben verwendet werden. Das Matrixmaterial muss dem der unbekannten Probe entsprechen.

Die Elementkonzentrationen dieser Referenzproben müssen bekannt sein, sei es durch Zertifizierung oder durch Bestimmung mit einem anderen analytischen Verfahren.