

DIN EN ISO 22940



ICS 75.160.10

Einsprüche bis 2020-10-28

Entwurf

**Feste Sekundärbrennstoffe –
Bestimmung der Elementzusammensetzung durch Röntgenfluoreszenz
(ISO/DIS 22940:2020);
Deutsche und Englische Fassung prEN ISO 22940:2020**

Solid recovered fuels –

Determination of elemental composition by X-ray fluorescence (ISO/DIS 22940:2020);
German and English version prEN ISO 22940:2020

Combustibles solides de recuperation –

Détermination de la composition élémentaire par fluorescence de rayons X
(ISO/DIS 22940:2020);

Version allemande et anglaise prEN ISO 22940:2020

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2020-08-28 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und
Stellungnahme vorgelegt.

Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfs
besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal von DIN unter www.din.de/go/entwuerfe bzw. für Norm-Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter www.entwuerfe.normenbibliothek.de, sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an nmp@din.de möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/go/stellungnahmen-norm-entwuerfe oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an den DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP), 10772 Berlin oder Saatwinkler Damm 42/43, 13627 Berlin.

Die Empfänger dieses Norm-Entwurfs werden gebeten, mit ihren Kommentaren jegliche relevanten
Patentrechte, die sie kennen, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 91 Seiten

DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 22940:2020) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 300 „Solid recovered fuels“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 343 „Feste Sekundärbrennstoffe“ erarbeitet, dessen Sekretariat von SFS (Finnland) gehalten wird.

Das zuständige deutsche Normungsgremium ist der Arbeitsausschuss NA 062-05-83 AA „Sekundärbrennstoffe“ im DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP).

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung beigelegt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen Text.

Für die in diesem Dokument zitierten Dokumente wird im Folgenden auf die entsprechenden deutschen Dokumente hingewiesen:

ISO 5725-2	siehe	DIN ISO 5725-2
ISO 14869-2	siehe	DIN ISO 14869-2

Aktuelle Informationen zu diesem Dokument können über die Internetseiten von DIN (www.din.de) durch eine Suche nach der Dokumentennummer aufgerufen werden.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN ISO 5725-2, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen — Teil 2: Grundlegende Methode für die Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens*

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

<i>Titel de:</i>	Feste Sekundärbrennstoffe — Bestimmung der Elementzusammensetzung durch Röntgenfluoreszenz (ISO/DIS 22940:2020)
<i>Titel en:</i>	Solid recovered fuels — Determination of elemental composition by X-ray fluorescence (ISO/DIS 22940:2020)
<i>Titel fr:</i>	Combustibles solides de recuperation — Détermination de la composition élémentaire par fluorescence de rayons X (ISO/DIS 22940:2020)

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	4
Vorwort	5
Einleitung	6
1 Anwendungsbereich	7
2 Normative Verweisungen	7
3 Begriffe	7
4 Bemerkungen zur Sicherheit	9
5 Symbole und Abkürzungen	9
5.1 Symbole	9
5.2 Abkürzungen	10
6 Kurzbeschreibung	10
7 Prüfeinrichtung	10
8 Interferenzen und Fehlerquellen	11
9 Probenvorbereitung	12
9.1 Grundsätze der Vorbereitung	12
9.2 Trocknen des Materials der allgemeinen Analysenprobe	12
9.3 Herstellung von Presslingen	12
10 Durchführung	13
10.1 Analytische Messbedingungen	13
10.1.1 Wellenlängendispersive Geräte	13
10.1.2 Energiedispersive Geräte	13
10.1.3 Intensitäten und Untergrundkorrekturen	13
10.2 Kalibrierung	15
10.2.1 Allgemeines	15
10.2.2 Allgemeines Kalibrierverfahren	15
10.2.3 Kalibrierverfahren unter Anwendung des Verfahrens mit Presslingen (empfohlenes Verfahren)	16
10.3 Verfahren zur Korrektur von Matrixeffekten	17
10.3.1 Korrektur mit internem Standard unter Anwendung des Verfahrens für (inkohärente) Compton-Streuung	17
10.3.2 Ansatz mit Fundamentalparametern	17
10.3.3 Verfahren mit fundamentalem oder theoretischem Einflusskoeffizienten	18
10.3.4 Empirische Alpha-Korrektur	18
10.4 Analyse der Proben	19
11 Qualitätskontrolle	19
11.1 Verfahren der Driftkorrektur	19
11.2 Referenzmaterialien und Qualitätskontrollproben	20
12 Berechnung der Ergebnisse	20
13 Leistungsmerkmale	20
14 Prüfbericht	20

Anhang A (informativ) Öffentlich verfügbare Referenzmaterialien für feste Sekundärbrennstoffe	21
Anhang B (informativ) Validierung	22
B.1 Hintergrund	22
Literaturhinweise	50

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 22940:2020) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 300 „Solid recovered fuels“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 343 „Feste Sekundärbrennstoffe“ erarbeitet, dessen Sekretariat von SFS gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur parallelen Umfrage vorgelegt.

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO/DIS 22940:2020 wurde von CEN als prEN ISO 22940:2020 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

Vorwort

ISO (die Internationale Organisation für Normung) ist eine weltweite Vereinigung nationaler Normungsinstitute (ISO-Mitgliedsorganisationen). Die Erstellung von Internationalen Normen wird üblicherweise von Technischen Komitees von ISO durchgeführt. Jede Mitgliedsorganisation, die Interesse an einem Thema hat, für welches ein Technisches Komitee gegründet wurde, hat das Recht, in diesem Komitee vertreten zu sein. Internationale staatliche und nichtstaatliche Organisationen, die in engem Kontakt mit ISO stehen, nehmen ebenfalls an der Arbeit teil. ISO arbeitet bei allen elektrotechnischen Normungsthemen eng mit der Internationalen Elektrotechnischen Kommission (IEC) zusammen.

Die Verfahren, die bei der Entwicklung dieses Dokuments angewendet wurden und die für die weitere Pflege vorgesehen sind, werden in den ISO/IEC-Direktiven, Teil 1 beschrieben. Es sollten insbesondere die unterschiedlichen Annahmekriterien für die verschiedenen ISO-Dokumentenarten beachtet werden. Dieses Dokument wurde in Übereinstimmung mit den Gestaltungsregeln der ISO/IEC-Direktiven, Teil 2 erarbeitet (siehe www.iso.org/directives).

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. ISO ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren. Details zu allen während der Entwicklung des Dokuments identifizierten Patentrechten finden sich in der Einleitung und/oder in der ISO Liste der erhaltenen Patenterklärungen (siehe www.iso.org/patents).

Jeder in diesem Dokument verwendete Handelsname dient nur zur Unterrichtung der Anwender und bedeutet keine Anerkennung.

Für eine Erläuterung des freiwilligen Charakters von Normen, der Bedeutung ISO-spezifischer Begriffe und Ausdrücke in Bezug auf Konformitätsbewertungen sowie Informationen darüber, wie ISO die Grundsätze der Welthandelsorganisation (WTO, en: World Trade Organization) hinsichtlich technischer Handelshemmnisse (TBT, en: Technical Barriers to Trade) berücksichtigt, siehe www.iso.org/iso/foreword.html.

Dieses Dokument wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 300, *Solid Recovered Fuels* erarbeitet.

Rückmeldungen oder Fragen zu diesem Dokument sollten an das jeweilige nationale Normungsinstitut des Anwenders gerichtet werden. Eine vollständige Auflistung dieser Institute ist unter www.iso.org/members.html zu finden.

Einleitung

Die Röntgenfluoreszenz-Spektrometrie kann als ein schnelles Verfahren für einen qualitativen Überblick über aschebildende Elemente und Verunreinigungen angewendet werden. Wenn die Kalibrierung auf Referenzmaterialien oder matrixangepassten homogenen Proben von festen Sekundärbrennstoffen mit bekanntem Gehalt beruht, kann die Röntgenfluoreszenz-Spektrometrie zur quantitativen Analyse des Gesamtgehalts festgelegter Elemente in verschiedenen festen Sekundärbrennstoffen genutzt werden.

Die Qualität der erhaltenen Ergebnisse hängt in hohem Maße vom angewendeten Typ des Gerätes ab, z. B. Tischgeräte oder Hochleistungs-Geräte, energiedispersive oder wellenlängendispersive Geräte. Bei der Auswahl eines bestimmten Gerätes sind verschiedene Faktoren zu berücksichtigen, wie z. B. die zu analysierenden Matrices, die zu bestimmenden Elemente, die erforderlichen Nachweisgrenzen und die Messdauer.

Aufgrund des breiten Spektrums an Matrixzusammensetzungen und des Mangels an geeigneten Referenzmaterialien im Fall von festen Sekundärbrennstoffe unterschiedlicher Herkunft ist es im Allgemeinen schwierig, eine Kalibrierung mit an die Matrix angepassten Referenzmaterialien zu erarbeiten. Deshalb ist es wichtig, verschiedene homogenisierte Proben von festen Sekundärbrennstoffen zu nutzen, deren Eigenschaften in ausreichendem Maße den interessierenden Matrices entsprechen und deren Gehalt durch unabhängige Messtechniken abgeleitet wurde, z. B. Gesamtaufschluss von festen Sekundärbrennstoffen und Charakterisierung der Haupt- und Nebenelemente durch Messung der Aufschlusslösungen mit ICP-MS oder ICP-OES oder durch andere Techniken, wie z. B. Elementaranalyse unter Anwendung der Verbrennungstechnologie an Schwefel oder durch Verbrennung und ionenchromatographische Bestimmung von Chlor.

Daher werden in diesem Dokument zwei unterschiedliche Verfahrensweisen beschrieben:

- 1) Quantitatives analytisches Verfahren für die Hauptelemente von festen Sekundärbrennstoffen. Die Kalibrierung beruht auf verschiedenen Referenzmaterialien und Proben von festen Sekundärbrennstoffen mit bekanntem Gehalt.

Die als Hauptelemente von festen Sekundärbrennstoffen beschriebenen Elemente sind in Wirklichkeit eher Hauptelemente der Brennstoffaschen als der Brennstoffe. Die Bestimmung dieser Elemente ist möglicherweise für die Vorhersage des Schmelzverhaltens und der Schlackebildung der Aschen hilfreich. Außerdem wird durch hohe Werte bestimmter Elemente eine Kontamination des Brennstoffes mit Sand oder Boden angezeigt.

- 2) Eine vollständige Elementcharakterisierung auf einer semiquantitativen Ebene für die Haupt- und Nebenelemente von festen Sekundärbrennstoffen. Die Kalibrierung beruht auf matrixunabhängigen Kalibrierkurven, die im Vorhinein vom Hersteller erstellt werden.

Im Allgemeinen ist die Empfindlichkeit der Röntgenfluoreszenz nicht ausreichend für eine Bestimmung des Gehalts von Nebenelementen (Spurenmetallen) in festen Sekundärbrennstoffen. Die Bestimmung von Nebenelementen nach der Kalibrierung mit Proben von festen Sekundärbrennstoffen mit bekanntem Gehalt oder auf einer semiquantitativen Ebene auf der Grundlage matrixunabhängiger Kalibrierkurven könnte jedoch zur Erfassung von Daten für eine höhere Anzahl von Proben unter Berücksichtigung einer geringeren erreichbaren Präzision genutzt werden. Daher darf sie angewendet werden, um übermäßige Gehalte an Nebenelementen in festen Sekundärbrennstoffen festzustellen.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt ein Verfahren zur Bestimmung der Konzentrationen von Haupt- und Nebenelementen in Material von festen Sekundärbrennstoffen durch energiedispersive Röntgenfluoreszenz-Spektrometrie (EDRFS, en: EDXRF — energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry) oder wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenz-Spektrometrie (WDRFS, en: WDXRF — wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry) unter Anwendung einer Kalibrierung mit Referenzmaterialien für feste Sekundärbrennstoffe oder Proben von festen Sekundärbrennstoffen mit bekanntem Gehalt fest. Eine semiquantitative Bestimmung darf unter Verwendung matrixunabhängiger Standards durchgeführt werden.

Die Röntgenfluoreszenz-Spektrometrie darf als ein schnelles Verfahren für einen qualitativen Überblick über Elemente und Verunreinigungen angewendet werden und ist nach einer geeigneten Kalibrierung sehr nützlich für die Bestimmung von Hauptelementen oder sogar Nebenelementen (außer Hg), um schnell erhöhte Konzentrationen von Nebenelementen in festen Sekundärbrennstoffen (z. B. während der SRF-Produktion) zu identifizieren.

Dieses Dokument gilt für die folgenden Elemente: Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Br, Mo, Cd, Sb, Tl und Pb. In Abhängigkeit von dem Element, den verwendeten Kalibriermaterialien und dem angewendeten Gerät können Konzentrationen ab etwa 0,000 1 % und höher bestimmt werden.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente werden im Text in solcher Weise in Bezug genommen, dass einige Teile davon oder ihr gesamter Inhalt Anforderungen des vorliegenden Dokuments darstellen. 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).

ISO 21637:—¹, *Solid recovered Fuels — Terminology, definitions and descriptions*

ISO 21646:—², *Solid recovered fuels — Sample preparation*

ISO 21660-3:—³, *Solid recovered fuels — Determination of moisture content using the oven dry method — Part 3: Moisture in general analysis sample*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die Begriffe nach ISO 21637:— und die folgenden Begriffe.

3.1

Absorptionskante

plötzliche Änderung des Massenabsorptionskoeffizienten bei einer bestimmten Wellenlänge bzw. Energie

3.2

Absorption von Röntgenstrahlung

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

1 In Vorbereitung. (Stufe zum Zeitpunkt der Veröffentlichung: ISO/FDIS 21637).

2 In Vorbereitung. (Stufe zum Zeitpunkt der Veröffentlichung: ISO/CD 21646).

3 In Vorbereitung. (Stufe zum Zeitpunkt der Veröffentlichung: ISO/DIS 21660-3).

3.3

Analysenlinie

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

3.4

Bremsstrahlung

kontinuierliche Strahlung

durch Beschleunigung eines geladenen Teilchens, wie z. B. eines Elektrons, erzeugte elektromagnetische Strahlung, wenn es von einem anderen geladenen Teilchen, wie z. B. 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 1 zum Begriff: 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 Röntgenstrahlung der Probe

Strahlung, die von der Probe ausgeht, bestehend aus *Röntgenfluoreszenzstrahlung* (3.14) und gestreuter *primärer Röntgenstrahlung* (3.12)

3.8

Massenabsorptionskoeffizient

Massenschwächungskoeffizient

Konstante zur Beschreibung der partiellen Verringerung der Intensität eines Röntgenstrahles, wenn dieser durch ein absorbierendes Medium hindurchgeht

Anmerkung 1 zum Begriff: Er wird in cm^2/g angegeben.

Anmerkung 2 zum Begriff: Der Massenabsorptionskoeffizient hängt von der Wellenlänge der absorbierten Strahlung und der Atomzahl des absorbierenden Elementes ab.

3.9

Polarisations-Röntgenspektrometer

energiedispersives Röntgenspektrometer, bei dem die Anregung mit polarisierter Strahlung erfolgt und die emittierte *Röntgenfluoreszenzstrahlung* (3.14) in der Polarisationssebene gemessen wird

3.10

Pulverprobe

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

3.11

gepresste Probe

Pressling

Analytprobe, die durch Pressen von gemahlenem Material zu einer Tablette hergestellt wird

3.12

primäre Röntgenstrahlung

Röntgenstrahlung, mit der die Probe bestrahlt wird

3.13

Qualitätskontrollprobe

stabile Probe mit bekannten Gehalten, z. B. (zertifiziertes) Referenzmaterial (ZRM) oder homogenisierte Proben von festen Sekundärbrennstoffen bekannter Herkunft, deren Gehalte durch unabhängige Analyse abgeleitet wurden, für die Überwachung der Geräte- und Kalibrierleistung

3.14

Röntgenfluoreszenzstrahlung

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

4 Bemerkungen zur Sicherheit

Das Röntgenfluoreszenzspektrometer muss den internationalen und nationalen Strahlenschutzbestimmungen entsprechen.

Die Person, die für die Leitung oder die Überwachung des Betriebs der Röntgeneinrichtung verantwortlich ist, muss ihre Kenntnisse auf dem Gebiet des Strahlenschutzes nach nationalen Bestimmungen belegen.

5 Symbole und Abkürzungen

5.1 Symbole

Al	Aluminium
As	Arsen
Br	Brom
Ca	Calcium
Cd	Cadmium
Cl	Chlor
Co	Cobalt
Cr	Chrom
Cu	Kupfer
Fe	Eisen
K	Kalium
Mg	Magnesium
Mn	Mangan
Mo	Molybdän
Na	Natrium
Ni	Nickel

P	Phosphor
Pb	Blei
S	Schwefel
Sb	Antimon
Si	Silicium
Sn	Zinn
Ti	Titan
Tl	Thallium
V	Vanadium
Zn	Zink

5.2 Abkürzungen

EDXRF	energiedispersive Röntgenfluoreszenz
MCA	Mehrkanalanalysator
WDXRF	wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenz

6 Kurzbeschreibung

Im Anschluss an eine geeignete 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 elementare Zusammensetzung der Probe wird unter Bezugnahme auf zuvor ermittelte Kalibrierkurven oder -gleichungen sowie durch Anwendung von Korrekturen für die Interelementeffekte (Wechselwirkung zwischen den Elementen) analysiert. Die Kalibriergleichungen und die Interelementkorrekturen werden mit Hilfe von reinen Reagenzien und/oder Serien von internen Materialien oder Referenzmaterialien bestimmt, vorausgesetzt, dass sie alle Anforderungen des betreffenden Probenvorbereitungsverfahrens erfüllen.

7 Prüfeinrichtung

7.1 Röntgenfluoreszenzspektrometer, muss in der Lage sein, die Elemente entsprechend dem Anwendungsbereich dieses Dokuments zu analysieren. Die folgenden Typen von Röntgenfluoreszenzspektrometern sind anwendbar:

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

Das Spektrometer besteht aus den folgenden Bauteilen:

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

WDRFA- und EDRFA-Spektrometer weisen unterschiedliche Detektoreinheiten auf. WDRFA-Spektrometer nutzen die Streuung der emittierten Strahlung nach Beugung durch ein Kristall oder eine synthetische mehrlagige Folie. Der Detektor braucht nicht zur Energiediskriminierung fähig zu sein. EDRFA-Spektrometer wenden einen energiedispersiven Detektor an. Die Stromimpulse des Detektors, die ein Maß für die Energie der einfallenden Röntgenstrahlung sind, werden unter Anwendung eines Mehrkanalanalysators (MCA, en: Multi-Channel Analyser) entsprechend der Energie in Kanäle untergliedert.

ANMERKUNG 1 Die Anwendung einer Hochenergie-Röntgenröhre erhöht die Möglichkeit des Verlustes von flüchtigen 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 (vergleichbar denen bei der WDRFA) erreicht werden können.

7.2 Tabletten-Pressen, die einen Druck von mindestens 30 kN aufbringen kann. Die Tabletten-Pressen darf eine Kaltpresse oder Heißformpresse sein, die bei Temperaturen von bis zu 180 °C betrieben wird.

8 Interferenzen und Fehlerquellen

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

Überlagerungen von Spektrallinien treten auf, wenn eine Analysenlinie nicht von der Linie eines anderen Elementes getrennt werden kann. Korrekturen dieser Interferenzen erfolgen durch Anwendung der mit der Geräte-Software gelieferten Algorithmen.

Matrixeffekte treten auf, wenn die Röntgenfluoreszenzstrahlung des Analytelements durch andere Elemente in der Probe absorbiert oder verstärkt wird, bevor sie den Detektor erreicht. Bei komplexen Matrices müssen diese Effekte im Allgemeinen korrigiert werden. Das Korrekturverfahren hängt vom Röntgenfluoreszenzspektrometrie-System (EDXRF oder WDXRF) und dem Typ des Gerätes selbst ab.

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

9 Probenvorbereitung

9.1 Grundsätze der Vorbereitung

Die Probenvorbereitung ist bei der Röntgenfluoreszenzanalyse von festen Sekundärbrennstoffen von sehr entscheidender Bedeutung. Die Qualität der Probenvorbereitung hat großen Einfluss auf die Genauigkeit der Ergebnisse. Die folgenden verschiedenen Möglichkeiten bestehen:

- Für die quantitative Analyse von Proben fester Sekundärbrennstoffe wird die Herstellung von Presslingen aus dem Material der vorbereiteten allgemeinen Analysenprobe empfohlen.
- Für die semiquantitative Analyse von festen Sekundärbrennstoffen darf das allgemeine Analysenmaterial direkt (in Pulverform) verwendet werden und in Bezug auf Proben von Pellets aus festen Sekundärbrennstoffen dürfen die ursprünglichen Pellets direkt ohne Probenvorbereitung verwendet werden. Sie darf angewendet werden, um schnelle grundlegende Informationen über die annähernde Zusammensetzung einer Probe zu erhalten. Ähnliche Ergebnisse können unter Anwendung von tragbaren RFA-Geräten für die Feldanalyse erhalten werden.

Bei einer gegebenen Kalibrierung muss immer dasselbe Probenvorbereitungsverfahren, sowohl für Proben als auch für Standards, angewendet werden.

Für präzise quantitative Messungen sind homogene und repräsentative Prüfmengen erforderlich. Nach ISO 21646:— muss die nominelle Siebgröße des Materials 0,5 mm oder weniger betragen.

9.2 Trocknen des Materials der allgemeinen Analysenprobe

Eine hinreichende Menge des Materials der allgemeinen Analysenprobe wird unmittelbar vor dem Pressen der Tabletten für die Röntgenfluoreszenzanalyse nach ISO 21660-3:— getrocknet.

ANMERKUNG Bei einigen RFA-Geräten trocknet das beaufschlagte Vakuum das Material der allgemeinen Analysenprobe während der Bestimmung und führt zu den gleichen Ergebnissen wie eine vorherige Trocknung der Probe.

9.3 Herstellung von Presslingen

In der Tabletten-Presse (7.2) wird ein Pressling hergestellt. Vor dem Pressen muss die Probe gemischt und homogenisiert werden. Für jeden einzelnen Satz von Standards und Proben wird die gleiche Masse verwendet und bei Bedarf wird Bindemittel (z. B. Wachs oder flüssiges organisches Bindemittel) hinzugefügt.

Bei der Herstellung sind die Anweisungen des Herstellers einzuhalten.

ANMERKUNG 1 Es können verschiedene Bindemittel verwendet werden. Im Fall von flüssigen organischen Bindemitteln (~ 0,6 % der Masse der Probe) wird der Pressling für mindestens 10 Minuten in einem Ofen mit einer Temperatur zwischen 70 °C und 100 °C angeordnet, um das organische Lösemittel zu verdampfen oder zur Bildung von langkettigen Polymeren, die durch Erwärmen gebildet werden (z. B. PVP-Methylcellulose-Bindemittel).

ANMERKUNG 2 Im Fall von Wachs als Bindemittel beträgt das Verhältnis der Probenmasse zum Wachs rund 10 : 1.

10 Durchführung

10.1 Analytische Messbedingungen

10.1.1 Wellenlängendispersive Geräte

Die zu verwendenden Analysenlinien und empfohlenen Betriebsbedingungen sind in Tabelle 1 angegeben. Die Einstellungen hängen in hohem Maße von der Spektrometerkonfiguration, z. B. dem Typ der Röntgenröhre (Rh, Cr), der Röhrenleistung, den verfügbaren Kristallen, den Kollimatorentypen, ab. Die Empfehlungen des Geräteherstellers sollten in jedem Fall beachtet werden.

10.1.1.1 Intensitäten und Untergrundkorrekturen

Für die Bestimmung von Spurenelementen müssen die gemessenen Intensitäten hinsichtlich des Untergrundes korrigiert werden. Die gemessenen Untergrundpositionen sollten frei von Interferenzen durch Spektrallinien sein. Die Netto-Peakintensität, I , des interessierenden Elementes (i), angegeben als Anzahl der Impulse je Sekunde, wird als die Differenz zwischen der gemessenen Peakintensität des Elementes und der Untergrundintensität nach Gleichung (1) 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, wenn kein Analyt vorliegt, angegeben als Anzahl der Impulse je Sekunde.

10.1.1.2 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 wird ein Referenzmaterial oder eine Qualitätskontrollprobe mit einem Konzentrationsniveau ausgewählt, das in der Mitte des Arbeitsbereiches liegt, und die Zählrate wird gemessen. Die Zähldauer für jedes Element kann nach Gleichung (2) berechnet werden:

$$T = \left(100/2\sigma_{\%} \times 1/(\sqrt{I_p} - \sqrt{I_b}) \right)^2 \quad (2)$$

Dabei ist

T die Gesamtzähldauer für die Peaks und den Untergrund, angegeben in Sekunden;

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

10.1.2 Energiedispersive Geräte

Die zu verwendenden Analysenlinien und empfohlenen Betriebsbedingungen sind in Tabelle 1 angegeben. Die Einstellungen hängen in hohem Maße von der Spektrometerkonfiguration, z. B. dem Typ der Röntgenröhre (Rh, Pd), der Röhrenleistung, den verfügbaren Targets, den Filtertypen ab. Die Empfehlungen des Geräteherstellers sollten in jedem Fall beachtet werden.

10.1.3 Intensitäten und Untergrundkorrekturen

Bei der Analyse von Proben mit sich überlagernden Linien sind eine Entfaltung der Spektren und Untergrundkorrektur erforderlich. Üblicherweise sind RFA-Geräte für diesen Zweck mit einem speziellen Software-Modul ausgestattet.

Tabelle 1 — Empfohlene Analysenlinien, Überlagerungen der Spektrallinien und Korrekturverfahren

Element	Linie	Überlagerung der Spektrallinien	Art des Verfahrens der Matrixkorrektur
Na	K α	ZnL β	Alpha oder FP
Mg	K α	AsL α	Alpha oder FP
Al	K α	BrL α	Alpha oder FP
Si	K α		Alpha oder FP
P	K α		Alpha oder FP
S	K α	CoK α PbM α NbL β	Alpha oder FP oder MAC
Cl	K α		Alpha oder FP oder MAC
K	K α		Alpha oder FP
Ca	K α		Alpha oder FP
Ti	K α	BaL α Il β	Alpha oder FP
V	K α	Ti K β	Alpha oder FP oder MAC
Cr	K α	VK β PbL α	Alpha oder FP oder MAC
Mn	K α	CrK β	Alpha oder FP
Fe	K α	MnK β	Alpha oder FP
Co	K α	FeK β	Alpha oder FP oder MAC
Ni	K α	CoK β	Compton oder FP oder MAC
Cu	K α	TaL α ThL β	Compton oder FP oder MAC
Zn	K α	WL α	Compton oder FP oder MAC
As	K α K β	PbL α BrK α	Compton oder FP oder MAC
Br	K α	AsK β	Compton oder FP oder MAC
Mo	K α	ZrK β UL β	Compton oder FP oder MAC
Ag	K α L α	CrK β	Compton oder FP oder MAC Alpha oder FP
Cd	K α L α	AgL β	Compton oder FP oder MAC Alpha oder FP
Sb	K α L β	CoK β	Compton oder FP oder MAC Alpha oder FP oder MAC
Sn	K α L β	CoK α	Compton oder FP oder MAC Alpha oder FP oder MAC
Tl	L β	PbL β	Compton oder FP oder MAC
Pb	L β	ThL α BiL β SnK α	Compton oder FP oder MAC

10.2 Kalibrierung

10.2.1 Allgemeines

Das Kalibrierverfahren ist für das energiedispersive und das wellenlängendispersive Verfahren vergleichbar.

Im Allgemeinen erfolgt die Kalibrierung unter Verwendung von matrixangepassten Referenzmaterialien (sofern verfügbar) oder Proben mit bekanntem Gehalt an Neben- und Hauptelementen. Die Kalibriergleichungen und Interelementkorrekturen werden von der Software des Gerätes berechnet. Die Genauigkeitsprüfung wird mit ZRM (sofern für die jeweilige Matrix verfügbar) oder Proben mit bekannter Zusammensetzung durchgeführt.

Entsprechend der geforderten analytischen Genauigkeit dürfen für die Korrektur von Matrixeffekten verschiedene Verfahren angewendet werden.

- Das Verfahren mit Streustrahlung beruht auf dem Grundsatz, dass die Intensitäten der Analytlinie und der Compton-Linie aufgrund des Gesamt-Massenabsorptionskoeffizienten der Probe im gleichen Verhältnis beeinflusst werden. Diese lineare Beziehung gilt auch, wenn alle Analyten eine geringe Konzentration aufweisen (Nebenelemente) und deren Absorptionskoeffizienten nicht durch eine angrenzende Absorptionskante beeinflusst sind. In diesem Fall kann eine interne Compton-Korrektur angewendet werden. Außerdem ist auch noch ein Korrekturverfahren anwendbar, bei dem die Compton-Intensität mit Massenabsorptionskoeffizienten (MAC) verwendet wird. Bei diesem Verfahren werden die Intensitäten der Hauptelemente gemessen, um eine Kantensprungkorrektur für die analysierten Spurenelemente anwenden zu können.
- Korrektur unter Anwendung des Ansatzes mit Fundamentalparametern.
- Korrektur unter Anwendung von theoretischen Korrekturkoeffizienten (Alphas), wobei grundlegende physikalische Prinzipien, die Gerätegeometrie usw. berücksichtigt werden.
- Korrektur unter Anwendung empirischer Korrekturkoeffizienten (Alphas) auf der Grundlage der Regressionsanalyse von Standards mit bekannten Elementkonzentrationen. Dieses Verfahren erfordert üblicherweise mehr Standards als eine Kalibrierung auf der Grundlage theoretischer Korrekturkoeffizienten.

10.2.2 Allgemeines Kalibrierverfahren

Die Messungen von Analytlinien von Proben mit bekannter Zusammensetzung sind für Kalibrierzwecke erforderlich. Die Grundgleichung setzt einen linearen Zusammenhang zwischen der Intensität und der Konzentration voraus, wie in Gleichung (3) angegeben:

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

Dabei ist

- | | |
|-----------|---|
| C_i | die Konzentration des interessierenden Elementes, angegeben als mg/kg oder prozentualer Anteil, bezogen auf die Trockenmasse; |
| $a_{i,0}$ | der Schnittpunkt 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 Matrixeffekte entsprechend der Gleichung (4) zu berücksichtigen:

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

Dabei ist

M der Korrekturfaktor für die Matrixeffekte.

Der Korrekturfaktor für die Matrixeffekte darf aus einem Faktor für die Compton-Korrektur mit internem Standard bestehen oder aus mathematischen Modellen berechnet werden.

10.2.3 Kalibrierverfahren unter Anwendung des Verfahrens mit Presslingen (empfohlenes Verfahren)

Das Verfahren mit Presslingen wird zur Bestimmung der Konzentrationen von Haupt- und Nebenelementen angewendet.

Es werden Kalibrierstandards mit einer ähnlichen Zusammensetzung wie die zu untersuchenden Proben ausgewählt, die die interessierenden Elemente enthalten und den interessierenden Konzentrationsbereich abdecken. Die Verwendung von Referenzmaterialien von verschiedenen anerkannten Herstellern wird empfohlen, sofern sie für die jeweilige Matrix verfügbar sind (siehe Anhang A). Andernfalls müssen Proben von festen Sekundärbrennstoffen verwendet werden, deren Zusammensetzung durch unabhängige Analysetechniken beurteilt wurde (Gesamtgehalte von Haupt- und Nebenelementen). Die Elementkonzentrationen müssen in den Standards frei variieren. Falls die Kalibrierung eine Vielzahl von Elementen über einen breiten Konzentrationsbereich abdeckt, ist möglicherweise eine große Anzahl von Kalibrierproben erforderlich.

Die Presslinge werden nach 9.3 aus den ausgewählten Kalibrierstandards hergestellt.

Das analytische Messverfahren für EDRA bzw. WDRA wird nach der Beschreibung in 10.1 festgelegt.

Das RA-Gerät wird entsprechend dem Handbuch des Geräteherstellers eingeschaltet und die Kalibrierstandards werden unter Anwendung des festgelegten Messverfahrens gemessen. Sämtliche Messungen müssen unter Vakuumbedingungen oder in einer inerten Atmosphäre durchgeführt werden. Es sollten mindestens vier verschiedene Kalibrierproben mit unterschiedlichen Konzentrationen verwendet werden.

Hinsichtlich der Durchführung der Regression, der Untergrundkorrektur, der Korrektur der Linienüberlagerung und der Matrixkorrekturen für alle betrachteten Elemente sind die Anweisungen im Handbuch des Geräteherstellers zu befolgen. In Tabelle 1 sind die (in Abhängigkeit von der Gerätekonfiguration) möglichen Überlagerungen der Spektrallinien und auch die Verfahren der Matrixkorrektur angegeben, die angewendet werden können. Für Nebenelemente mit einer Absorptionskante, die über der Absorptionskante von Eisen liegt, kann eine Compton-Korrektur unter Anwendung eines internen Standards angewendet werden. Anderenfalls sollte eine theoretische Alphakorrektur oder Korrektur der Absorptionskante erfolgen (für diese Korrekturen müssen sämtliche Elemente in der Probe analysiert werden).

In Abhängigkeit vom Typ des Geräts und den verfügbaren Software-Programmen können alternative Korrekturverfahren angewendet werden. Die Validierung der endgültigen Kalibrierkurven muss die Messunsicherheit (= Genauigkeit und Präzision) des Verfahrens nachweisen.

Die Regressionsberechnung wird durchgeführt und es wird nachgewiesen, dass die Korrelationsfaktoren innerhalb der geforderten Grenzen liegen.

ANMERKUNG Bei der Bestimmung von Nebenelementen könnte es ausreichend sein, höhere Messunsicherheiten zu berücksichtigen.

10.3 Verfahren zur Korrektur von Matrixeffekten

Die Anwendung von Korrekturverfahren sollte nur durch Anwender mit hohem Maß an Fachwissen erfolgen. Die Auswahl der verschiedenen Verfahren sollte in Übereinstimmung mit den Anweisungen des Herstellers getroffen werden.

10.3.1 Korrektur mit internem Standard unter Anwendung des Verfahrens für (inkohärente) Compton-Streuung

Die gemessene Intensität der inkohärenten Streuung darf direkt verwendet werden, um Matrixeffekte zu kompensieren, oder indirekt, um den effektiven Massenabsorptionskoeffizienten μ für die Korrektur von Matrixeffekten zu ermitteln. Die Kompensation von Matrixeffekten beruht auf einer Kombination aus Probenvorbereitung und experimentell gewonnenen Intensitätsdaten, jedoch nicht auf Fundamental- und experimentellen Parametern.

Das Streuungsverfahren nach Compton kann nach Gleichung (5) angegeben werden:

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

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.

10.3.2 Ansatz mit Fundamentalparametern

Der Ansatz mit Fundamentalparametern wendet die physikalischen Prozesse an, die die Grundlage der Röntgenfluoreszenzemission und -streuung bilden, um ein theoretisches Modell für die Korrektur von Matrixeffekten in der Praxis zu erstellen. Der Korrekturterm M wird nach Ausdrücken erster Ordnung berechnet. Diese werden aus den Grundlagen der Röntgenphysik abgeleitet und enthalten physikalische Konstanten und Parameter, die Absorptionskoeffizienten, 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 dem Erhalt von zunehmend genaueren Schätzwerten für die Zusammensetzung mit Hilfe eines Iterationsverfahrens.

Diese Iterationszyklen werden solange ausgeführt, wie die Differenz zwischen den zu vergleichenden Ergebnissen unterhalb eines bestimmten Wertes liegt.

ANMERKUNG Der für das Verfahren angewendete Algorithmus ist üblicherweise in der Software des Herstellers enthalten.

10.3.3 Verfahren mit fundamentalem oder theoretischem Einflusskoeffizienten

Das Verfahren mit fundamentalem Einflusskoeffizienten umfasst jeglichen mathematischen Ausdruck im Zusammenhang mit emittierten Intensitäten und Konzentrationen, in dem die Einflusskoeffizienten in Form von Fundamentalparametern definiert und explizit abgeleitet werden.

Die Berechnung der Konzentration aus den Intensitäten erfolgt mit Hilfe der linearen Regression, wobei die Nettointensitäten um die vorliegenden Matrixeffekte korrigiert werden. Für jedes Element wird die Konzentration nach Gleichung (6) und Gleichung (7) berechnet:

$$C_{i,u} = \left(C_{i,r} / I_{i,r} \times \left(1 + \sum \alpha_{ij} C_{j,r} \right) \right) \times I_{i,u} \times M \quad (6)$$

$$C_{i,u} = \left(C_{i,r} / I_{i,r} \times \left(1 + \sum \alpha_{ij} C_{j,r} \right) \right) \times I_{i,u} \times \left(1 + \sum \alpha_{ij} C_{j,u} \right) \quad (7)$$

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;
- $I_{i,r}$ die Intensität des interessierenden Elementes i des Kalibrier-Referenzmaterials, angegeben als Impulse je Sekunde;
- $I_{i,u}$ die Intensität des interessierenden Elementes i der Probe, angegeben als Impulse je Sekunde;
- $C_{j,r}$ die Konzentration des Matrixelementes j des Kalibrier-Referenzmaterials, angegeben als mg/kg oder Anteil in Prozent, bezogen auf die Trockenmasse;
- $C_{j,u}$ die Konzentration des Matrixelementes j der Probe, angegeben als mg/kg oder Anteil in Prozent, bezogen auf die Trockenmasse;
- M der Matrix-Korrekturfaktor;
- α_{ij} der Korrekturkoeffizient α_{ij} (als Alphas bezeichnet), der theoretisch berechnet wurde, obwohl bestimmte Näherungswerte enthalten sind.

Es gibt verschiedene Typen von Alphakoeffizienten, diese werden jedoch alle ohne Bezug auf experimentell ermittelte Daten und stattdessen unter Anwendung von Intensitätsdaten berechnet, die sich aus einem Fundamentalparameterausdruck ergeben. Die Alphakoeffizienten schwanken in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Proben und werden in einem iterativen Prozess berechnet.

10.3.4 Empirische Alpha-Korrektur

Die empirischen Alphas werden experimentell bestimmt, wobei eine Regressionsanalyse der Daten von Referenzmaterialien durchgeführt wird, bei denen die zu messenden Elemente bekannt sind und der gesamte Konzentrationsbereich abgedeckt ist.

Die besten Ergebnisse werden erhalten, wenn Proben und Referenzmaterialien eine ähnliche Zusammensetzung aufweisen. Daher beruhen empirische Alphas konsequent auf experimentell bestimmten Daten und berücksichtigen keine Fundamental- und Geräteparameter. Es können unterschiedliche Modelle

angewendet werden; im Allgemeinen beruhen sie jedoch auf der vorstehend angegebenen Gleichung, wobei der Korrekturfaktor für die Matrixeffekte eine Funktion der Konzentrationen ist.

Die empirischen Alphas gelten nur für einen begrenzten Konzentrationsbereich und ein gut definiertes analytisches Verfahren, bei dem die Matrices von Proben und Standards ähnlich sind. Die verwendeten Referenzmaterialien sollten jeden Analyt in Kombination mit relativ breiten Konzentrationsbereichen jedes Matrixelementes enthalten.

Mangelhafte Analysenergebnisse werden erhalten, wenn nicht geeignete Analytkombinationen ausgewählt wurden. Für die Definition der Alphas ist eine große Anzahl von Referenzmaterialien zu analysieren (Faustregel: mindestens das Dreifache der Anzahl der zu berechnenden Parameter).

10.4 Analyse der Proben

Hinsichtlich der Einstellung, Konditionierung, Vorbereitung und Wartung des RFA-Spektrometers sind die Anweisungen des Geräteherstellers zu befolgen.

Das erforderliche Vorbereitungsverfahren wird ausgewählt und die Proben werden vorbereitet. Für die quantitative Bestimmung von Haupt- und Nebenelementen wird die Anwendung des Verfahrens mit Presslingen empfohlen und für die semiquantitative Bestimmung von Hauptelementen kann das Verfahren mit Pulver angewendet werden.

Für die Analyse der vorbereiteten Proben muss ein analytisches Messverfahren festgelegt werden. Das Messverfahren beschreibt die zu messenden Analysenlinien und die Messparameter, wie z.B. die Einstellungen des RFA-Generators (Röhrenspannung und -strom), die Auswahl der Primärstrahlfilter, Targets und Kristalle, den anzuwendenden Detektor, die Messdauer.

Auf die Proben werden die gleichen Messparameter angewendet, die für die Kalibrierung nach 10.2 angewendet wurden.

Zu Beginn der Analyse und in kurzen Zeitintervallen sind Qualitätskontrollproben zu messen, um entsprechend den Anweisungen des Herstellers die Stabilität des Geräts und die Qualität der Analysen zu überprüfen.

Die vorbereitete Probe wird in das RFA-Spektrometer gegeben und nach den Anweisungen des Herstellers analysiert.

11 Qualitätskontrolle

11.1 Verfahren der Driftkorrektur

Einmal erstellte RFA-Kalibrierungen neigen dazu, über lange Zeiträume stabil zu bleiben. Eine geringe Gerätedrift kann durch Analyse von stabilen Monitorproben so häufig korrigiert, wie dies aufgrund der Erfahrung mit der Durchführung des Verfahrens angezeigt ist.

Bei den Monitorproben für die Driftkorrektur handelt es sich um stabile Schmelzproben, die alle zu bestimmenden Elemente in Konzentrationen enthalten sollten, die mit denen der Proben vergleichbar sind oder darüber liegen.

Um die Ausgangsintensitäten zu speichern, müssen die Monitorproben zusammen mit dem Kalibrierstandard gemessen werden. Ist eine Driftkorrektur erforderlich, werden sie erneut gemessen. Die Sätze der Ausgangsintensitäten und der tatsächlichen Intensitäten werden für die Anpassung der Kalibrierregression verwendet. Das beschriebene Verfahren ist üblicherweise Teil der Geräte-Software.

Für EDRFA-Spektrometer ist regelmäßig und wie in den Anweisungen des Herstellers festgelegt eine zusätzliche Energiekalibrierung durchzuführen.

11.2 Referenzmaterialien und Qualitätskontrollproben

Die Genauigkeit der Ergebnisse wird durch Anwendung des Verfahrens auf ein oder mehrere Referenzmaterialien oder auf stabile Qualitätskontrollproben mit bekanntem Gehalt verifiziert, die nicht für die Kalibrierung verwendet wurden und den interessierenden Konzentrationsbereich abdecken.

Der Elementgehalt des verwendeten Referenzmaterials und der verwendeten Qualitätskontrollproben muss dem interessierenden Konzentrationsbereich entsprechen.

ANMERKUNG 1 Zertifizierte Referenzmaterialien stehen zur Verfügung, z. B. von BCR (siehe Anhang A).

ANMERKUNG 2 Da es schwierig sein kann, außer Schlämmen zertifizierte Referenzmaterialien für feste Sekundärbrennstoffe zu finden, werden homogenisierte Qualitätskontrollproben (reale Proben) mit bekanntem Gehalt an Neben- und Hauptelementen empfohlen.

12 Berechnung der Ergebnisse

Hinsichtlich der Durchführung der Regression, der Untergrundkorrektur und der Überlagerungskorrektur sind die Leilinen im Handbuch des Geräteherstellers zu befolgen.

Die Konzentrationen der Analyte werden mit Hilfe der zuvor erstellten Kalibrierkurven durch das Software-Programm aus den gemessenen Intensitäten berechnet. Die Ergebnisse werden als Massenanteil in Prozent auf wasserfreier Bezugsbasis oder in mg/kg auf wasserfreier Bezugsbasis angegeben. Die Ergebnisse dürfen auch auf anderer Bezugsbasis berechnet werden, z. B. auf der Bezugsbasis im Anlieferungszustand.

13 Leistungsmerkmale

Daten zur Wiederhol- und Vergleichpräzision werden für vorher festgelegte Proben von festen Sekundärbrennstoffen (in Bezug auf Schlämme und typische Mischungen von festen Sekundärbrennstoffen) erarbeitet.

14 Prüfbericht

Der Prüfbericht muss mindestens die folgenden Angaben enthalten:

- a) eine Verweisung auf dieses Dokument;
- b) Ergebnisse der Prüfung einschließlich der Bezugsbasis, in der sie angegeben werden, wie in Abschnitt 12 angeführt;
- c) Bezeichnung des Laboratoriums, das die Prüfung durchführt, und das Prüfdatum;
- d) Kennzeichnung des geprüften Produktes (der geprüften Probe);
- e) sämtliche Arbeitsabläufe, die nicht in diesem Dokument enthalten sind oder als wahlfrei angesehen werden;
- f) alle ungewöhnlichen während des Prüfverfahrens festgestellten Besonderheiten.

Anhang A
(informativ)

**Öffentlich verfügbare Referenzmaterialien für feste
Sekundärbrennstoffe**

- BCR-143R. Mit Klärschlamm durchsetzter Boden — Spurenelemente
- BCR-145R. Klärschlamm (gemischter Herkunft) — Spurenelemente
- BCR-146R. Klärschlamm (industrieller Herkunft) — Spurenelemente
- BCR-597. Klärschlamm — Spurenelemente (Cr)
- NIST SRM 2781. Kommunaler Klärschlamm
- NIST SRM 2782. Industrieller Klärschlamm

Anhang B (informativ)

Validierung

B.1 Hintergrund

Vom Umweltbundesamt Österreich wurde 2019 ein Ringversuch an Elementen von festen Sekundärbrennstoffen (SRF) mittels Röntgenfluoreszenz (RFA) organisiert und Teilnehmer aus 10 Ländern (UK, IT, AT, JP, ES, SE, DE, HU, SK, NL) wurden registriert (Probenversand: 5. November 2019; Frist für die Einreichung von Ergebnissen: 3. Dezember 2019; Verlängerung bis spätestens 20. Januar 2020).

Für den Ringversuch an SRF mittels RFA wurden drei reale Proben ausgewählt und an die registrierten Teilnehmer verteilt. Die Probenvorbereitung für alle Proben nach EN 15443 und EN 15413, Homogenisierung und Homogenitätsprüfung erfolgten durch das Umweltbundesamt Österreich.

- SRF A: Abfallfraktion mit hohem Energiegehalt von nicht gefährlichen festen Siedlungsabfällen (1 Flasche (50 g) je Probe für jeden Teilnehmer je ausgewählte Variante (Probe/Vorbereitung und Analysenverfahren); Partikelgröße: < 0,5 mm).
- SRF B: Abfallfraktion mit hohem Energiegehalt von Gewerbeabfällen (1 Flasche (50 g) je Probe für jeden Teilnehmer je ausgewählte Variante (Probe/Vorbereitung und Analysenverfahren); Partikelgröße: < 0,5 mm).
- SRF C: kommunaler Klärschlamm (1 Flasche (50 g) je Probe für jeden Teilnehmer je ausgewählte Variante (Probe/Vorbereitung und Analysenverfahren); fein gemahlen.

Die bereitgestellten Proben waren reale Proben, wie beschrieben, und enthielten die interessierenden Elemente, wie sie in ihrer ursprünglichen Zusammensetzung vorkommen (es erfolgte keine Aufstockung). Es ist anzugeben, dass SRF A und SRF B heterogenere Matrices sind, während SRF C sehr homogen ist (siehe Tabelle B.1).

Tabelle B.1 — Materialien, Varianten (Verfahren der Probenvorbereitung/Analysenverfahren) und Analyte

Material	Verfahren/Variante(n)		
	Proben-vorbereitung	Analysenverfahren	Typ des Röntgenfluoreszenz-spektrometers
SRF A: Abfallfraktion mit hohem Energiegehalt von nicht gefährlichen festen Siedlungsabfällen	Kaltpresse und/oder Heißformpresse und/oder (Pulver)	quantitativ: Kalibrierung mit Referenzmaterial und/oder Referenzproben	Energiedispersives RF-Spektrometer
SRF B: Abfallfraktion mit hohem Energiegehalt von Gewerbeabfällen		und/oder semiquantitativ: Grundlegender Ansatz (vom Hersteller vorkalibrierte Analysenverfahren)	und/oder Wellenlängendispersives RF-Spektrometer
SRF C: kommunaler Klärschlamm		und/oder Screening: Grundlegender Ansatz	
Analyte	Al Aluminium, As Arsen, Br Brom, Ca Calcium, Cd Cadmium, Cl Chlor, Co Cobalt, Cr Chrom, Cu Kupfer, Fe Eisen, K Kalium, Mg Magnesium, Mn Mangan, Mo Molybdän, Na Natrium, Ni Nickel, P Phosphor, Pb Blei, Sb Antimon, Si Silicium, Sn Zinn, S Schwefel, Ti Titan, Tl Thallium, V Vanadium, Zn Zink		

Die Proben wurden zur RFA an alle registrierten Laboratorien (n = 20) versendet. Leider übermittelten nicht alle Laboratorien Daten entsprechend ihrer Registrierung. Deshalb wurden für jede der Varianten weniger Daten als erwartet gemeldet.

Den Teilnehmern wurde geraten, die Verfahren für die Vorbereitung der Proben und die Messung durch RFA nach diesem Dokument einzuhalten. Je Variante sollten zwei unabhängige Probenvorbereitungen je Probe und eine Doppelanalyse der vorbereiteten Proben durch RFA unter Wiederholbedingungen durchgeführt werden.

Die Datenauswertung erfolgte nach ISO 5725-2 unter Anwendung von R-Studio. Für die statistische Auswertung wurden die Ergebnisse für jede Variante getrennt behandelt, nur Messungen mit WDXRF und EDXRF wurden kombiniert. Da nicht alle Laboratorien Daten entsprechend der Registrierung übermittelten, konnten bis zu 9 verschiedene Datensätze ausgewertet werden. Die Variante Kaltpresse/semiquantitativ wurde von den teilnehmenden Laboratorien am häufigsten angewendet.

Ausreißer wurden nach ISO 5725-2 (Grubbs-Test) bestimmt, nach einer Plausibilitätsprüfung wurden die Ausreißer für die statistische Aufbereitung eliminiert. Wiederhol- und Vergleichpräzision wurden nach ISO 5725-2 berechnet.

Der vollständige Datensatz für jede Variante ist nachfolgend in Tabelle B.2 bis Tabelle B.16 dargestellt.

Tabelle B.2 — Validierungsdaten von Probe SRF A, Kaltpresse/quantitativ

Ele- ment	L	N	O	m _{all} [mg/kg dm]	SD _{all} [mg/kg dm]	V _{all} [%]	L (5725-2)	N (5725-2)	O (5725-2)	m [mg/kg dm]	S _R [mg/kg dm]	V _R [%]	S _r [mg/kg dm]	V _r [%]	m _(Reflab) [mg/kg dm]	S _{R (Reflab)} [mg/kg dm]	V _{R (Reflab)} [%]	Wie- derfin- dung [%]
Al	2	8	0	9 302	778	8	2	8	0	9302	758	8	882	9	30 206	5 275	17	31
As	3	9	0	5	1	12	2	8	0	5	0,3	8	0,4	8	< 7 (2)	2	78	242
Br	3	12	0	138	28	20	3	12	0	138	26	19	13	9	< 100 (88)	NA	NA	157
Ca	2	8	0	17 653	8 856	50	2	8	0	17 653	11 712	66	344	2	18 085	2 415	13	98
Cd	4	13	0	4	2	51	3	12	0	4	2	56	1	13	4	1	30	88
Cl	3	12	0	17 169	4 134	24	3	12	0	17 169	4 720	27	1 475	9	17 333	NA	NA	99
Co	3	9	0	8	1	18	2	8	0	7	2	24	0,3	4	6	3	48	135
Cr	3	12	0	69	11	16	3	12	0	69	11	16	6	9	55	10	18	126
Cu	4	13	0	136	47	34	3	12	0	135	46	34	28	21	682	996	146	20
Fe	2	8	0	2 497	688	28	2	8	0	2 497	901	36	152	6	2278	415	18	110
K	2	8	2	1 226	691	56	1	4	0	781	NA	NA	34	4	1 011	533	53	121
Mg	2	8	0	1 104	560	51	2	8	0	1 104	611	55	308	28	1 454	396	27	76
Mn	4	13	0	157	33	21	3	12	0	157	38	24	6	4	171	34	20	92
Mo	3	9	1	1	1	114	2	8	0	1	1	142	0,1	11	< 5 (2,6)	1	47	27
Na	1	4	0	1 413	474	34	1	4	0	1 413	NA	NA	193	14	3 908	2 130	54	36
Ni	4	13	0	17	2	10	3	12	0	17	1	8	1	7	27	16	59	61
P	2	8	0	565	301	53	2	8	0	565	393	70	76	14	464	68	15	122
Pb	4	13	0	99	17	17	3	12	0	100	19	19	11	11	110	33	30	90
S	2	8	0	1 103	587	53	2	8	0	1 103	776	70	12	1	1 129	385	34	98
Sb	4	13	0	54	15	29	3	12	0	56	16	28	7	12	78	23	30	69

Ele- ment	L	N	O	m _{all} [mg/kg dm]	SD _{all} [mg/kg dm]	V _{all} [%]	L (5725-2)	N (5725-2)	O (5725-2)	m [mg/kg dm]	S _R [mg/kg dm]	V _R [%]	S _r [mg/kg dm]	V _r [%]	m _(Reflab) [mg/kg dm]	S _{R (Reflab)} [mg/kg dm]	V _{R (Reflab)} [%]	Wie- derfin- dung [%]
Si	2	8	0	9 833	4 727	48	2	8	0	9 833	6 145	62	1 606	16	24 218	10 360	43	41
Sn	4	13	1	31	3	10	3	12	0	31	3	11	3	9	51	13	26	61
Ti	2	8	0	3 442	1 368	40	2	8	0	3 442	1 809	53	48	1	3 083	197	6	112
Tl	3	9	0	1	1	80	2	8	0	1	0,2	41	0,2	37	< 1 (0,53)	NA	NA	151
V	3	12	4	7	1	14	2	8	0	7	1	14	1	11	6	1	21	113
Zn	4	13	0	352	95	27	3	12	0	340	96	28	25	7	670	785	117	53

Tabelle B.3 — Validierungsdaten von Probe SRF A, Kaltpresse/semiquantitativ

Ele- ment	L	N	O	m _{all} [mg/kg dm]	SD _{all} [mg/kg dm]	V _{all} [%]	L (5725-2)	N (5725-2)	O (5725-2)	m [mg/kg dm]	S _R [mg/kg dm]	V _R [%]	S _r [mg/kg dm]	V _r [%]	m _(Reflab) [mg/kg dm]	S _{R (Reflab)} [mg/kg dm]	V _{R (Reflab)} [%]	Wie- derfin- dung [%]
Al	8	33	1	11 128	5 740	52	8	32	0	11 128	5 976	54	2 081	19	30 206	5 275	17	37
As	3	8	0	3	2	54	2	7	0	3	2	62	1	21	< 7 (2)	2	78	172
Br	6	24	0	114	35	31	6	24	0	114	37	32	16	14	< 100 (88)	NA	NA	129
Ca	8	33	5	13 297	3 284	25	7	28	0	13 297	3 454	26	665	5	18 085	2 415	13	74
Cd	2	8	0	8	2	29	2	8	0	8	3	36	1	11	4	1	30	192
Cl	7	29	1	10 471	5 986	57	7	28	0	10 471	6 302	60	2 105	20	17 333	NA	NA	60
Co	2	8	0	7	2	32	2	8	0	7	3	42	1	10	6	3	48	119
Cr	8	29	0	62	21	34	7	28	0	62	23	37	3	6	55	10	18	113
Cu	7	28	0	144	86	59	7	28	0	144	90	62	20	14	682	996	146	21
Fe	8	29	1	1 847	985	53	7	28	0	1 847	1 042	56	109	6	2 278	415	18	81

Element	L	N	O	m _{all} [mg/kg dm]	SD _{all} [mg/kg dm]	V _{all} [%]	L (5725-2)	N (5725-2)	O (5725-2)	m [mg/kg dm]	S _R [mg/kg dm]	V _R [%]	S _r [mg/kg dm]	V _r [%]	m _(Reflab) [mg/kg dm]	S _{R (Reflab)} [mg/kg dm]	V _{R (Reflab)} [%]	Wiederfindung [%]
K	8	29	1	929	382	41	7	28	0	929	404	43	65	7	1 011	533	53	92
Mg	8	33	0	1 786	1 496	84	8	32	0	1 653	1 374	83	102	6	1 454	396	27	123
Mn	7	28	0	93	40	43	7	28	0	93	42	45	6	7	171	34	20	54
Mo	4	10	0	10	9	97	2	8	0	9	13	143	3	29	< 5 (2,6)	1	47	365
Na	8	29	1	2 408	1167	48	7	28	0	2 408	1 235	51	134	6	3908	2 130	54	62
Ni	7	28	0	22	12	55	7	28	0	22	13	59	1	5	27	16	59	80
P	8	33	1	626	276	44	8	32	0	626	289	46	25	4	464	68	15	135
Pb	6	23	0	67	24	36	6	23	0	65	26	40	13	20	110	33	30	60
S	6	25	1	976	276	28	6	24	0	976	295	30	57	6	1 129	385	34	86
Sb	2	8	0	76	43	57	2	8	0	76	57	75	10	13	78	23	30	97
Si	8	33	1	6 777	2 885	43	8	32	0	6 777	3 022	45	499	7	24 218	10 360	43	28
Sn	2	5	1	24	1	4	1	4	0	24	NA	NA	0,3	1	51	13	26	47
Ti	7	32	0	3 642	1 692	46	8	32	0	3 642	1 773	49	200	5	3083	197	6	118
Tl	2	8	0	1	1	82	2	8	0	1	1	106	0,2	19	< 1 (0,53)	NA	NA	215
V	1	4	0	4	1	15	1	4	0	4	NA	NA	0,3	8	6	1	21	67
Zn	7	32	0	342	170	50	8	32	0	342	178	52	31	9	670	785	117	51