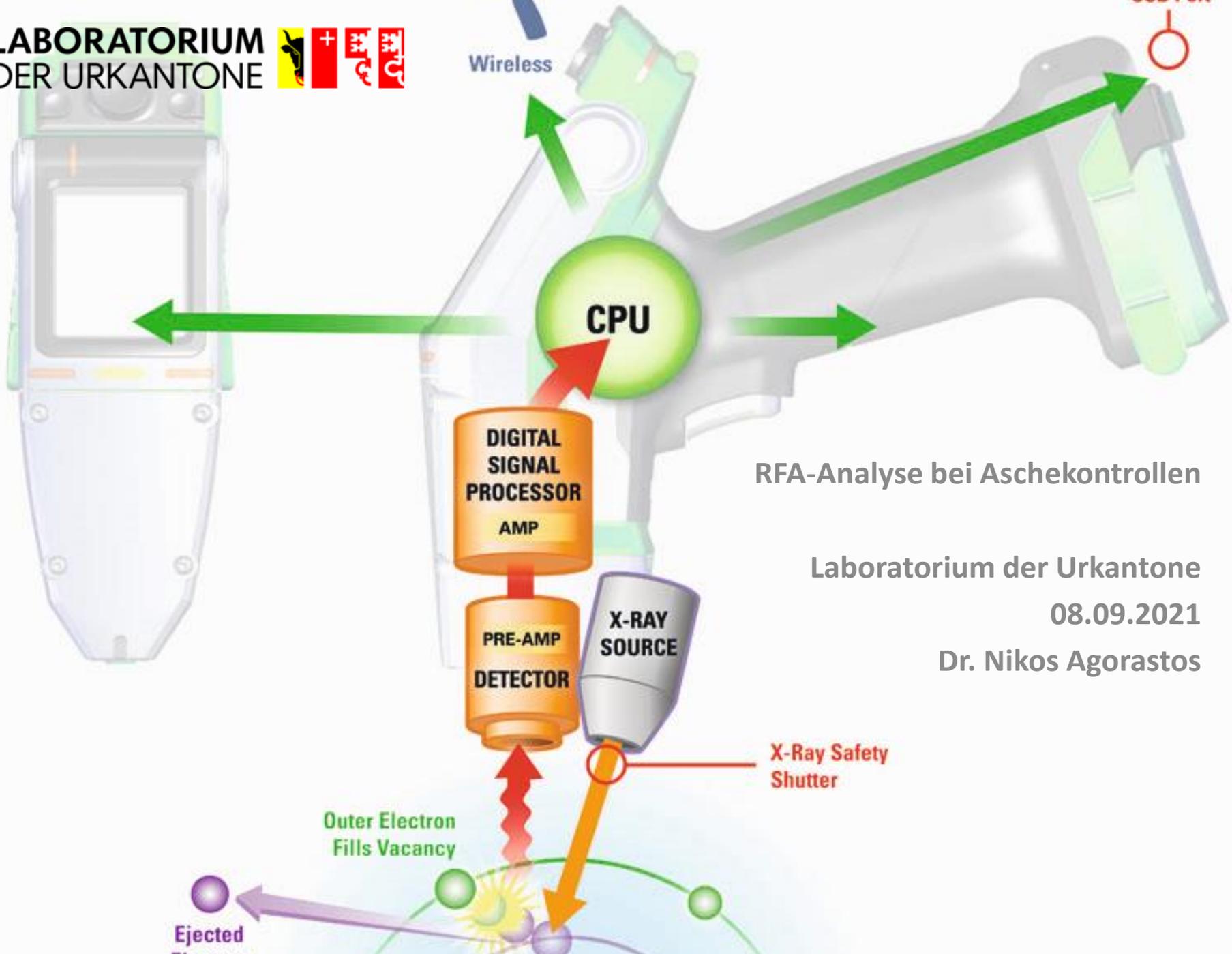




Wireless

USB Port



RFA-Analyse bei Aschekontrollen

Laboratorium der Urkantone

08.09.2021

Dr. Nikos Agorastos

# Inhalt:

- Vorstellung Labor der Urkantone
- Geschichte der Entwicklung der Ascheanalytik
- Grundlagen: Röntgenfluoreszenz-Analyse (RFA) (engl. XRF)
- Analytik
- QS
  - Vergleich mit ICP-OES oder ICP-MS
  - Gerätevergleich (ED-XRF, WD-XRF, ICP-OES)
  - Standards speziell für Elemente in Asche
  - Referenzmaterialien z.B. aus Ringversuchen
- Statistik

# Laboratorium der Urkantone

- Analytik für Umwelt, Trinkwasser, Lebensmittel
- Gleichsam «Kantonslabor» für UR, SZ, OW und NW seit 1909
- Angegliedert: Veterinärdienst 2004
- Das Labor ist nach den Normen ISO/IEC 17020 und 17025 zertifiziert

# Geschichte der Ascheanalytik

## EMPA-Schnelltest

- Beurteilung der Holzbrennstoff-Qualität gemäss LRV mittels Schnelltests von Holzaschen (EMPA Bericht 251, 2001)
- Visuelle Beurteilung: Brennstoffmissbrauch über zurückgebliebene Nägel, Kunststoff- und Kartonreste etc.
- Schnelltest: Blei, Zink und Chlorid
- Zeitaufwand ca. 30 Min.
- Orientierungswerte (OW): Chlor <200mg/kg; Zink <600mg/kg; Blei und Chrom <100mg/kg; und Kupfer <150 mg/kg
- Als nicht LRV-konform wenn OW um den Faktor 2 überschritten werden
- **Eingeschränkte Beurteilungsmöglichkeiten**
- **Grossen Anzahl Proben schwierig zu bewältigen**
- **Arbeiten mit konz. Säuren und Laugen**

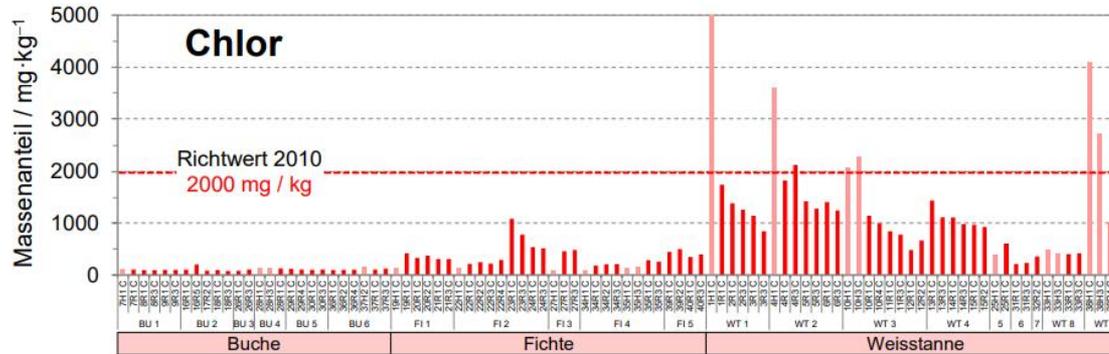
# Geschichte der Ascheanalytik

- Vorstoss R. Schuler (LdU)/BAFU
- Anschaffung XRF erster Generation 2007
- Herstellung der Aschestandards erster Generation
- XRF prädestiniert für schnelle Analyse von Feststoffen
- Geringe Probenvorbereitung
- Geeignet für qualitative sowie für quantitative Untersuchungen
- Validierung des Analyseverfahrens, gemeinsamer Projekt LdU und EMPA Dübendorf (Auftrag BAFU)
- Resultate: EMPA Bericht 206238, 2008 «Einsatz der mobilen XRF für die Analyse und Beurteilung von Aschen aus Holzfeuerungen»
- Auswertung der ermittelten Daten aus 2008: Bericht W. Vock, 2009 «Beurteilung der Holzaschenanalysen mit mobilen XRF»

# Geschichte der Ascheanalytik

- Vorschlag EMPA, Bericht 2008  
Richtwerte für sechs Elemente: Blei und Nickel <100 mg/kg;  
Chrom <150 mg/kg; Kupfer <400mg/kg; Zink <800 mg/kg und  
Chlorid <2000 mg/kg
- Bericht W. Vock, 2009, Vorschlag: neue Beurteilungswerte ab 2010  
Blei <100 mg/kg; Chrom <150 mg/kg; Kupfer <600 mg/kg; Zink  
<1500 mg/kg und Chlorid <2000 mg/kg

# neue Richtwerte ab 2010



## Mobiles Röntgenfluoreszenz-Spektrometer



# Beurteilungskriterien ZUDK

Beanstandung wegen Brennstoffmissbrauch erfolgt nur, wenn folgende beiden Kriterien erfüllt sind:

- Mindestens **2 Elemente** über dem Richtwert
- **Summe der Messwerte** (als % vom Richtwert) über alle 5 Elemente (Cr, Cu, Pb, Zn und Cl) ergibt über 500 %

# Zusammenfassung der Entwicklung der Richtwerte

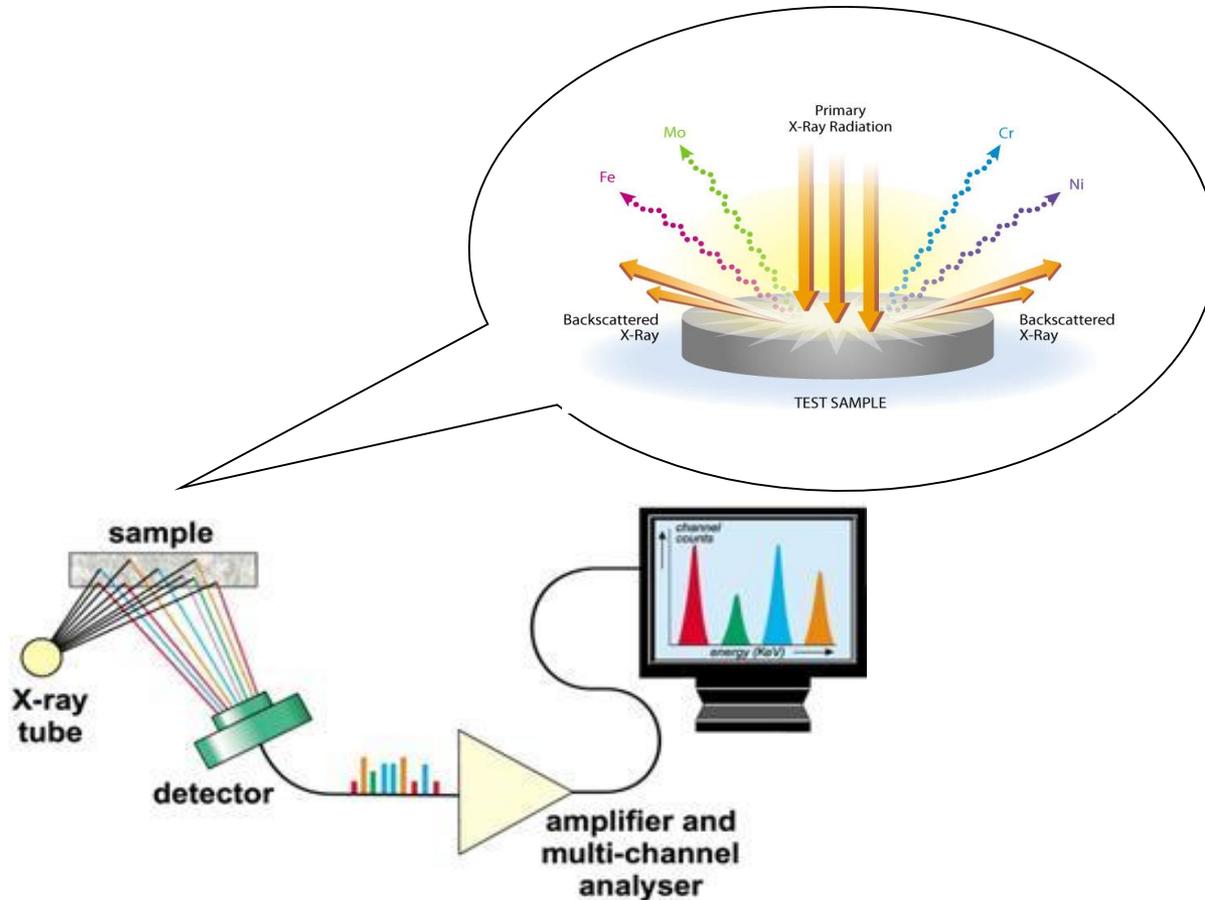
Beurteilung	Pb	Cr	Cu	Zn	Cl
	mg/kg Trockensubstanz				
Asche-Schnelltest EMPA 2001	100	100	150	600	2000
Richtwerte ZUDK 2008	100	150	400	800	2000
Richtwerte ZUDK 2010	100	150	600	1500	2000
Inertstoffe TVA 2011	500	500	500	1000	---



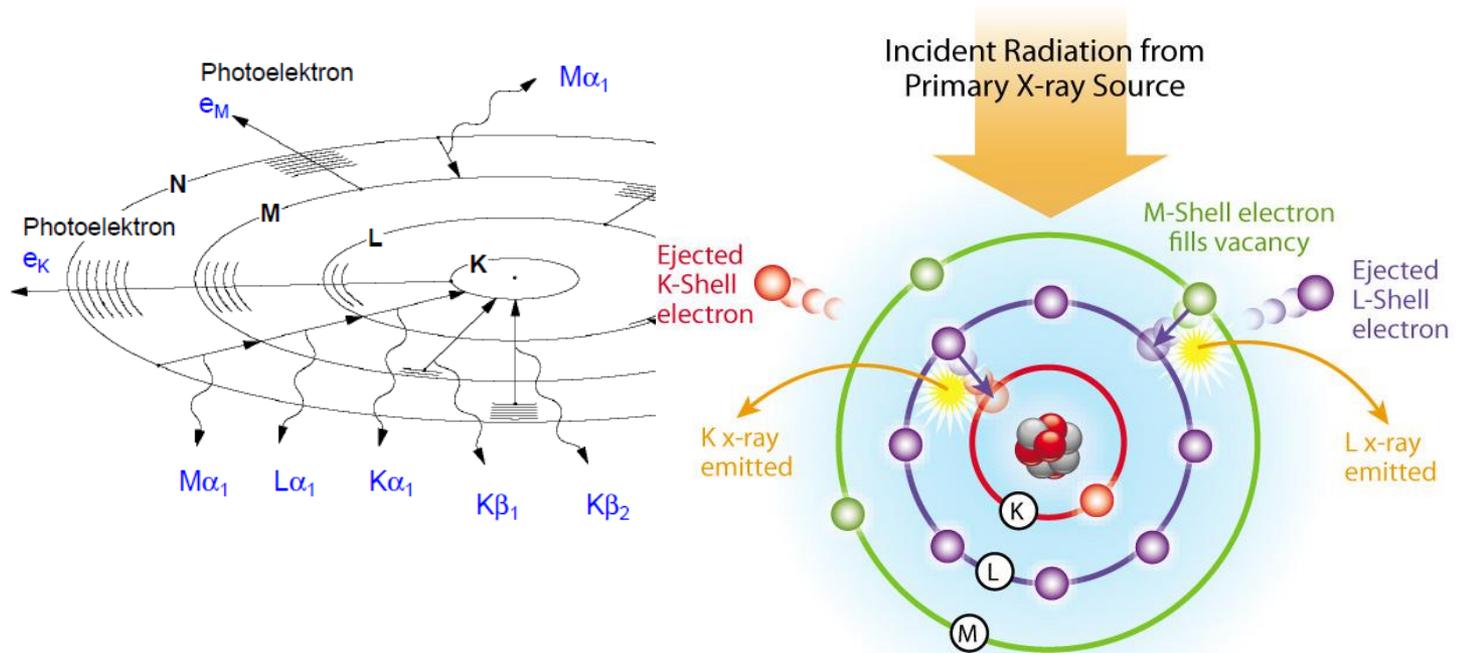
# Eignung der XRF-Analytik zur Erkennung von Brennstoffmissbrauch?

- Die Röntgenfluoreszenz- Spektrometrie eignet sich für die preiswerte, effiziente Qualitätskontrolle von Holzaschen auf Cu, Zn, Cr, Pb und C
- Elemente wie Al, Si, S und Ti sind Indikatorelemente und können für mitverbranntes Fremdmaterial wie Rest- und Altholz herangezogen werden
- Die summarische Betrachtung des «Fingerprint» von mehreren Elementen ist sinnvoll

# Grundlagen: makroskopische Betrachtung

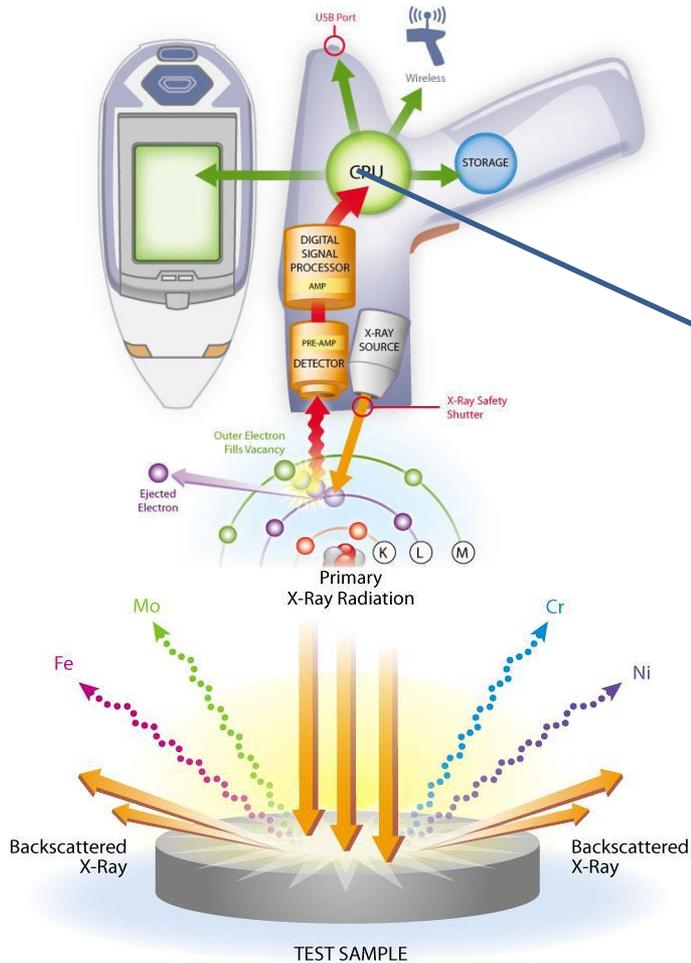


# Grundlagen: mikroskopische Betrachtung



1. **Anregung** durch energiereiche Röntgenstrahlung: Ionisierung schafft Elektronenlücke (Vakanz)
2. **Relaxation** (Füllung der Vakanz durch Elektron von äusserer Schale)
3. **Charakteristisches Spektrum** (Energie bzw. Wellenlängen werden beobachtet) ist
  - abhängig vom Element (Signal) und der Matrix (Hintergrund)
  - aber unabhängig vom Bindungszustand der Elemente (kaum Probenvorbereitung nötig)
4. Ausgangszustand der Probe ist **zerstörungsfrei** wiederhergestellt (Energie als Wärme umgewandelt)

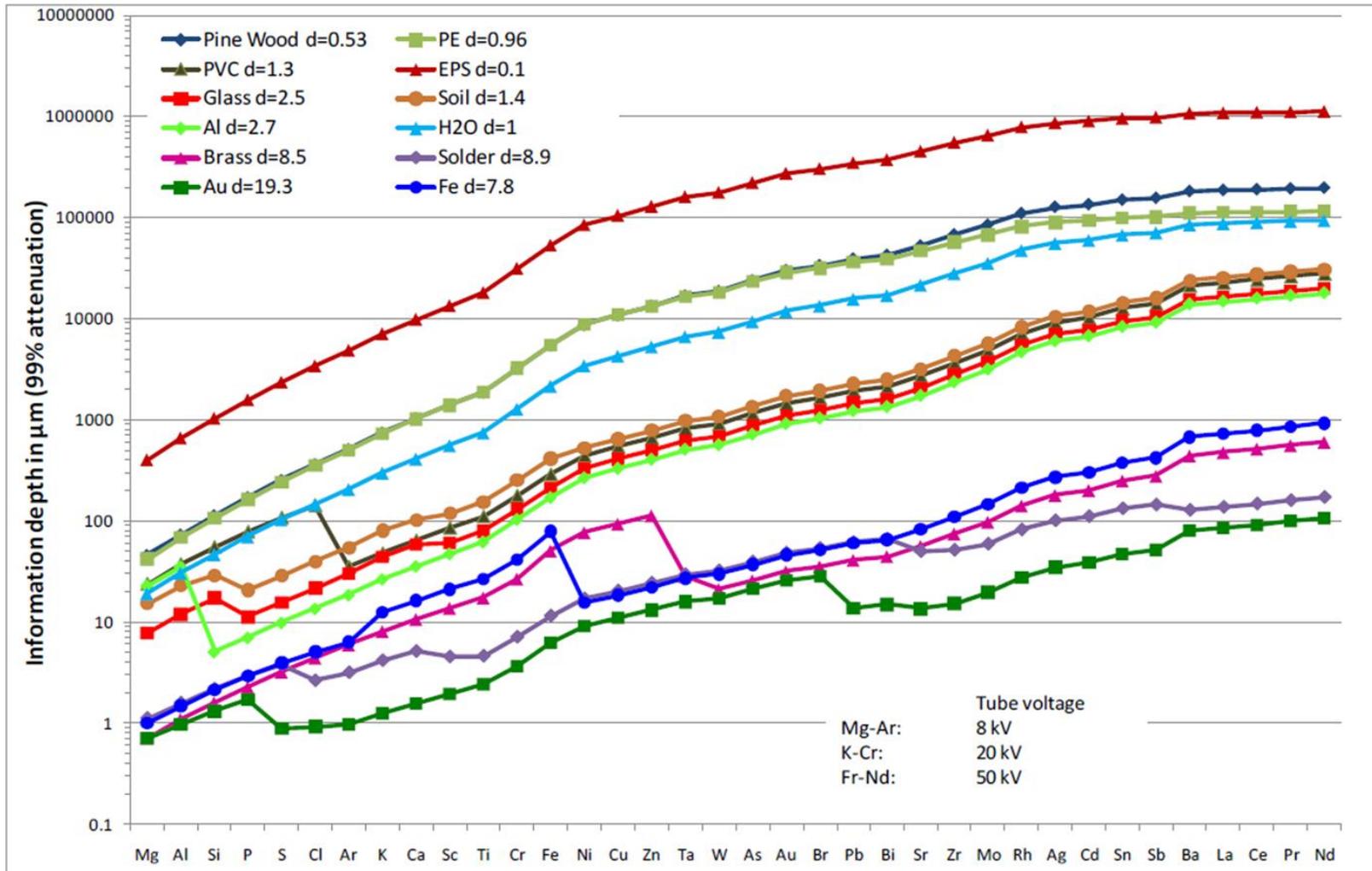
# Grundlagen: Aufbau des XRF



## Auswertemöglichkeiten:

- Fundamental-Parameter (Messunsicherheit ca. 30 %)
- externe Kalibration (Messunsicherheit ca. 10 %)

# Grundlagen: Eindringtiefe



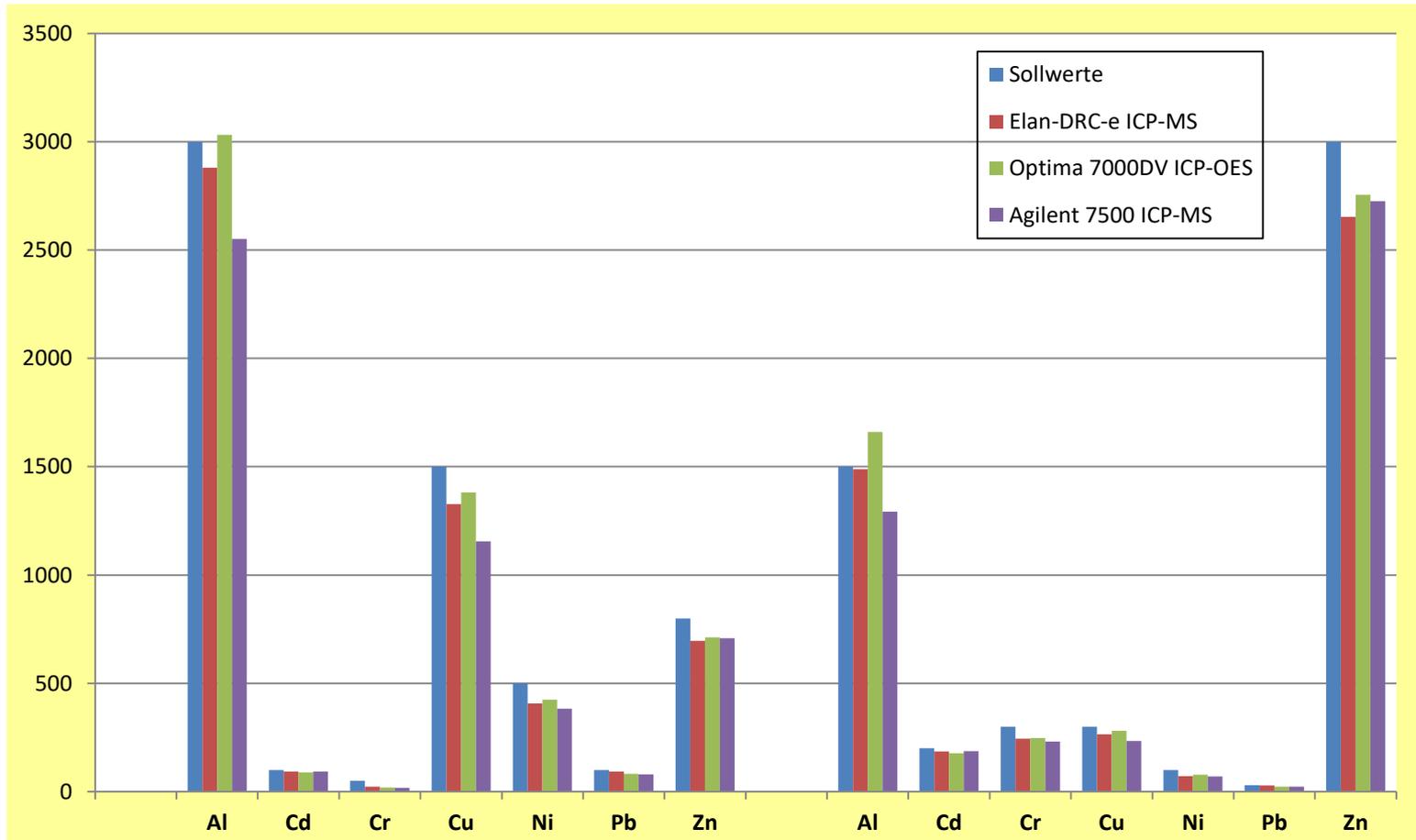
# Grundlagen: Externe Kalibration

Zusammensetzung der Kalibrierungsstandards Set 1					
ELEMENT	Blindwert	Std-1	Std-2	Std-3	Std-4
	[mg / kg]				
Al	0.0	3000.0	1500.0	5000.0	2000.0
Cd	0.0	100.0	200.0	30.0	500.0
Cr	0.0	50.0	300.0	150.0	500.0
Ni	0.0	500.0	100.0	200.0	50.0
Pb	0.0	100.0	30.0	200.0	200.0
Zn	0.0	800.0	3000.0	200.0	200.0

Zusammensetzung der Kalibrierungsstandards Set 2					
ELEMENT	Blindwert	Std-5	Std-6	Std-7	Std-8
	[mg / kg]				
S	0.0	800.0	300.0	3000.0	1500.0
Cu	0.0	1500.0	300.0	50.0	600.0
Ti	0.0	1500.0	200.0	500.0	3000.0
Cl	0.0	3000.0	6000.0	1000.0	300.0

# Bestimmung der Sollwerte der Standards



# Analytik: XRF der ersten Generation 2007-2009



# Analytik: XRF der ersten Generation 2007-2009

- Probeneingang: Aufnahme in Datenbank mit Prüfplan
- Probenvorbereitung: Messkuvette mit speziellem, dünnem Film verschliessen, Probe gleichmässig einfüllen, mit Watte stopfen (Sieben, Mörsern, Trocknen nur bei Bedarf)
- Messung mit mobilem ED-XRF unter Abschirmung (Schutz vor
- Ionisierender Strahlung!)
- Download der Rohdaten (Spektren plus Zahlen)
- Resultateingabe in LdU-Datanbank und Ausdruck auf Papier
- Resultate-upload via Netzwerk: e-Mail → lange Reaktionszeiten bei Problemen
- Recycling Messkuvette, Probenaufbewahrung in Proberaum

# Resultaten-Eingabe

V_Nr	Pb	Cr	Cu	Zn	Cl
76870	<30		60	151	210
76878	<30	<50		151	390
76889	<30	<50		119	<200
76898		90	<50	308	235
77916	<30		65	160	1125
77919		105	108	289	905
77922	<30	<50		141	225
77925	<30		63	136	250
77928	<30	<50		89	<200
77931	<30		59	189	340
77934	<30		90	127	465
77937	<30		69	127	<200
77940	<30		71	164	<200
77941	<30		60	94	<200
77944		32	69	424	278
77949	<30		75	131	91
77959	<30		65	152	<200
77962		61	65	214	45
77965	<30		63	111	26
77969	<30	<50		83	<200



<b>76870</b>	60.04	151.07	47	1	210.5
<b>76878</b>	47.46	150.98	47	9.33	388.98
<b>76889</b>	39.91	118.73	47	1	198.76
<b>76898</b>	30.71	308.34	47	89.9	234.06
<b>77916</b>	64.97	160.33	47	1	1123.84
<b>77919</b>	108.4	289.29	47	105.19	907.01
<b>77922</b>	30.11	141.25	47	1	227.35
<b>77925</b>	63.34	136	47	11.19	251.26
<b>77928</b>	48.48	88.85	47	1	105.91
<b>77931</b>	58.68	188.78	47	1	338.43
<b>77934</b>	89.62	127.4	47	27.48	463.09
<b>77937</b>	69.23	127.37	47	1	132.79

DB-Eintrag

0	0	0	0	0	0	-1	0	-2	-1	0	-2
0	0	0	0	0	0	1	0	0	-1	0	-1
0	0	0	0	0	0	0	-4	0	-2	0	0
0	0	0	0	0	0	1	0	0	-1	0	1
0	0	0	0	0	0	1	2	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	-2	0	0	-1	0	0
0	0	0	0	0	0	-2	0	0	2	0	0
0	0	0	0	0	0	-1	4	0	-2	0	2
0	0	0	0	0	0	0	0	0	-2	0	0
0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	1
0	0	0	0	0	0	2	3	1	-2	0	2
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	2	-3	1	1	0	1
0	0	0	0	0	0	2	-2	0	-1	0	1
0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0
0	0	0	0	0	0	1	5	-2	-1	0	2
0	0	0	0	0	0	-1	0	0	1	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	0	0

# XRF der zweiten Generation von 2010-2014

- Herstellung neuer STD
- Kauf eines neuen XRF-Gerätes mit He-Spülung → bessere Nachweisempfindlichkeit bei den «leichten» Elementen z.B. Cl



# Grenzfälle

Mögliche Auswahlkriterien (Definitions-Kriterien) für Grenzfälle  
Auswirkungen auf 4061 Proben ab 2012 bis März 2013

Anzahl GW Überschritten	%-Summen Beurteilung	Anzahl Grenzfälle (in % der Proben)
<b>Mindestens 2</b>	500 bis <b>700</b>	<b>110 (= 2.7 %) *</b>
Mindestens 2	500 bis 650	82 (= 2.0 %)
Mindestens 2	500 bis 600	61 (= 1.5 %)
Exakt 2	500 bis 700	67 (= 1.65 %)
Andere Kriterien ?	Andere Kriterien ?	Zielvorgabe ?

*\*Fett: Empfehlung LdU, aufgrund der Unsicherheiten, die sich aus Messunsicherheit, Unsicherheit bei der Summen-%-Berechnung durch Nachweisgrenzen (+/- 100 % in der Summe der 5 Elemente) und Unsicherheit bezüglich Homogenität, Matrix, und Probenahme (Hauptunsicherheit) zusammensetzen. Grenzfälle wären nur Proben, die nach der Einfachbestimmung beanstandet würden !*

# Grenzfälle: Lösungsansätze

Vorgehen	Gewinn an Sicherheit	Aufwand
Homogenisierung	Bei inhomogener Probe bis zu 2/3 kleinere Messunsicherheit der Einzelelemente	Gross
Mehrfach-Bestimmung mit Mittelwert-Resultat	Unsicherheit sinkt mit der Wurzel der Messungen (bei 4fach-Bestimmung Faktor 2 weniger Mess-Unsicherheit)	Normal
Mehrfach-Messung, wobei jede Einzelmessung Beanstandungskriterien erfüllen muss, damit eine Beanstandung erfolgt.	Gross «Reproduzierbarkeit» des Messwerts «Beanstandung» wird verbessert	Normal
Beispiel <a href="#">Testkiste</a> : Doppelbestimmung aller Proben inklusive Grenzfälle und klaren Fällen	Gering	Gross

# Grenzfälle

Beispiel 1: Anzahl GW = 1; Summe = 1306% >> 500%

Beispiel 2: Grenzfall nur nach Rundung

Beispiel 3: Sehr inhomogen (Pb, Zn)

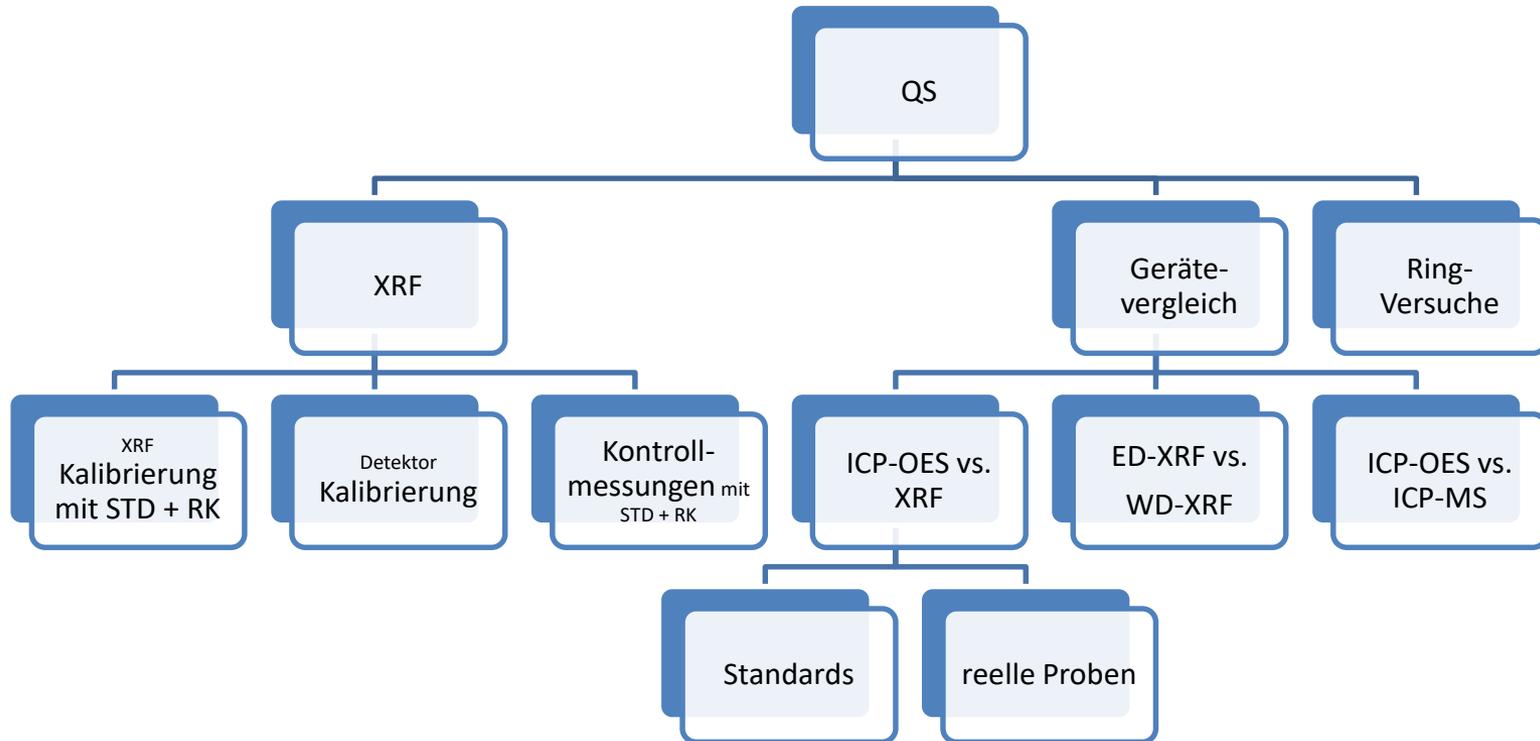
Bsp	Σ %	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Al	Ti	S	Cd	Cl
1	1306 %	<50	7571	<50	<30	662	5400	278	9398	<30	<300
2	500.08 %	<50	221	<50	263	1200	39340	1230	18860	<30	2405
3 (einfach)	533 %	<50	159	<50	258	3291	6620	(189)	11721	<30	586
3a (dreifach)	619 %	<50	141	<50	383	2849	7695	(189)	11357	<30	449
3b (dreifach)	575 %	<50	150	<50	340	2758	8764	253	11586	<30	531
3c (dreifach)	2773 %	<50	131	<50	2256	7044	7966	201	11858	<30	522
Schnitt 3 (abc)	1322 %	<50	140	<50	993	4217	8142	214	11600	<30	501

# XRF der dritten Generation von 2014-

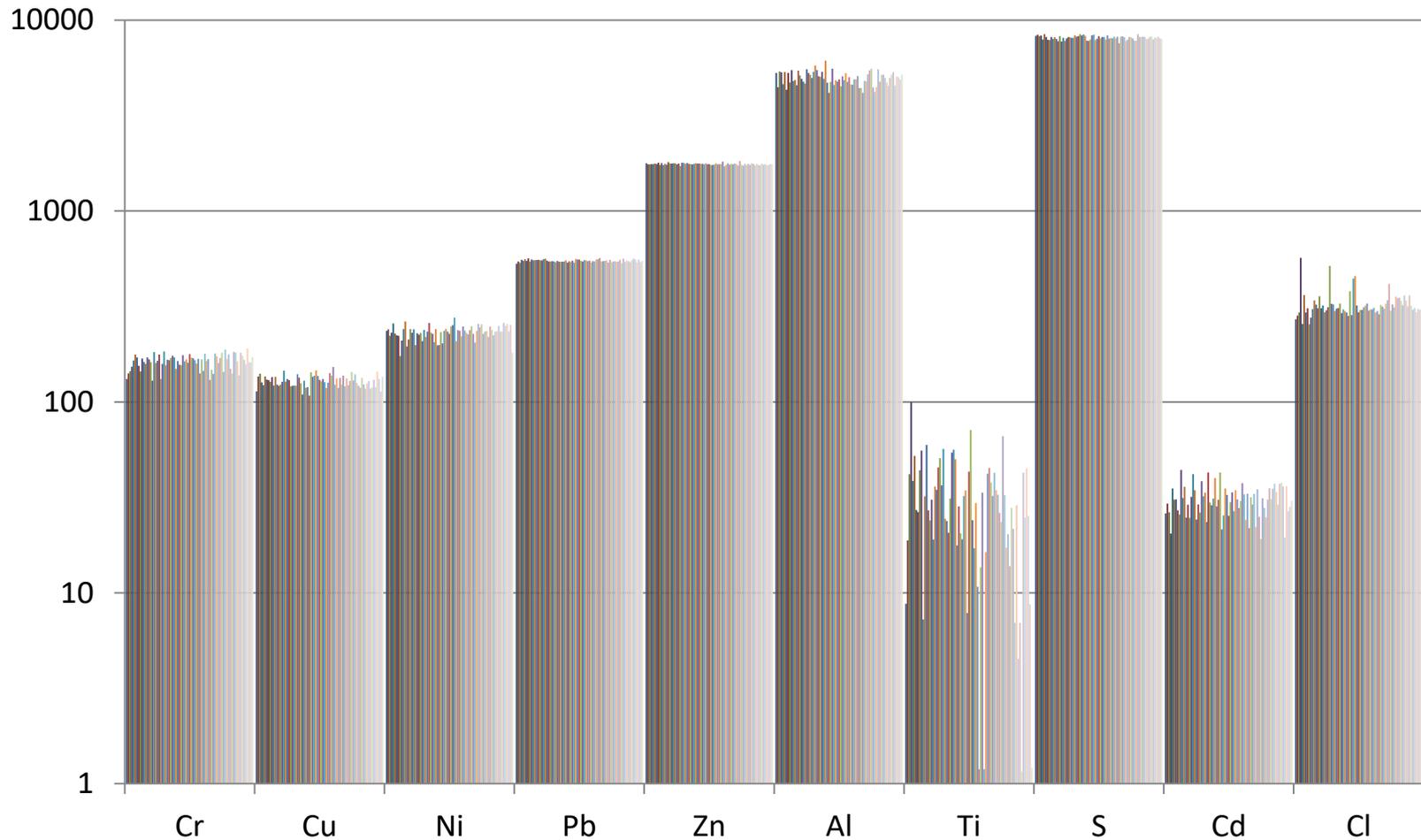


- Automatisierung
- Keine Punktmessung
- Effizienz-, Zuverlässigkeits-und Empfindlichkeitssteigerung
- Seit 2020 direkten Zugriff an der FEKO-DB → schnelle Reaktionszeit

# Qualitätssicherung: Konzept



# Qualitätssicherung: Stabilität der täglichen Standardmessung



# Qualitätssicherung: Regelkarten

Shewhartregelkarte für Einzel- und Mittelwerte

F AA 0001.02 Version 01

SOP PV 0 Analyt Blei  
Matrix Asche Einheit ppm

Mittelwert	105.237	ppm obere Kontrollgrenze +3s	118.50	ppm
Stabw.	4.421	ppm obere Warngrenze +2s	114.08	ppm
rel. Stabw.	4.201	% untere Warngrenze -2s	96.39	ppm
Messunsi. +/-	8.842	ppm untere Kontrollgrenze -3s	91.97	ppm
rel. Messunsi.	8.402	% obere festgelegte Grenze	115.28	ppm
		untere festgelegte Grenze	94.32	ppm

Annahme: die Blindwerte sind normalverteilt  
Ausserkontrollsituationen: siehe nebenstehende Tabelle  
Massnahmen: der AL entscheidet über allfällige Massnahmen

Messung	Wert	Einheit	Beurteilung Warngrenze (WG) Kontrollgrenze (!! KG !!)	Beurteilung festgelegte Grenzen (FG)
1	107	ppm	i.O.	i.O.
2	111	ppm	i.O.	i.O.
3	104.5	ppm	i.O.	i.O.
4	103.5	ppm	i.O.	i.O.
5	109	ppm	i.O.	i.O.
6	106	ppm	i.O.	i.O.
7	109.5	ppm	i.O.	i.O.
8	111.5	ppm	i.O.	i.O.
9	113.5	ppm	i.O.	i.O.
10	99.5	ppm	i.O.	i.O.
11	106.5	ppm	i.O.	i.O.
12	107.5	ppm	i.O.	i.O.
13	100.5	ppm	i.O.	i.O.
14	101	ppm	i.O.	i.O.
15	99	ppm	i.O.	i.O.
16	103.5	ppm	i.O.	i.O.

Units	SAMPLE	Cr	Cu	Ni	Pb
ppm	Std_6-1	345.51	396.22	112.72	6.95
ppm	Std_6-1	347.89	402.53	106.25	4.92
ppm	Std_6-1	339.21	408.97	121.1	4.95
ppm	Std_6-1	369.77	409.51	111.31	6.99
ppm	Std_6-1	355.93	407.82	95.52	12.51
ppm	Std_6-1	334.53	409.91	126.48	6.23
ppm	Std_6-1	333.33	396.2	135.74	5.26
ppm	Std_6-1	329.59	401.54	125.35	7.75

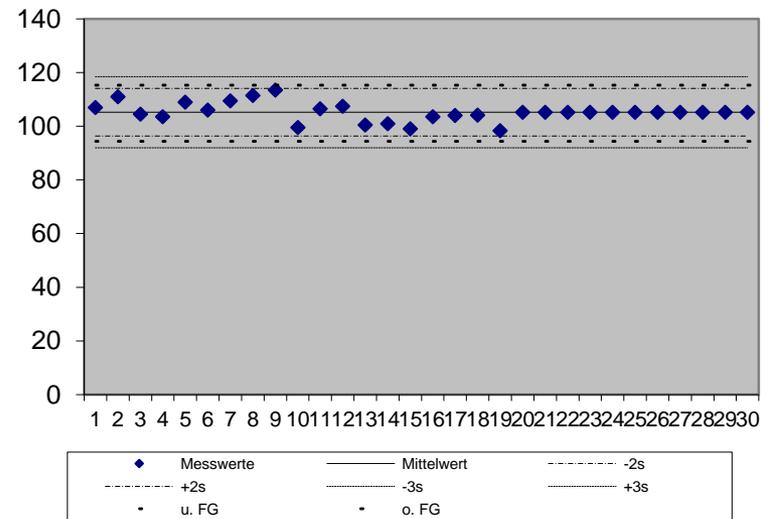
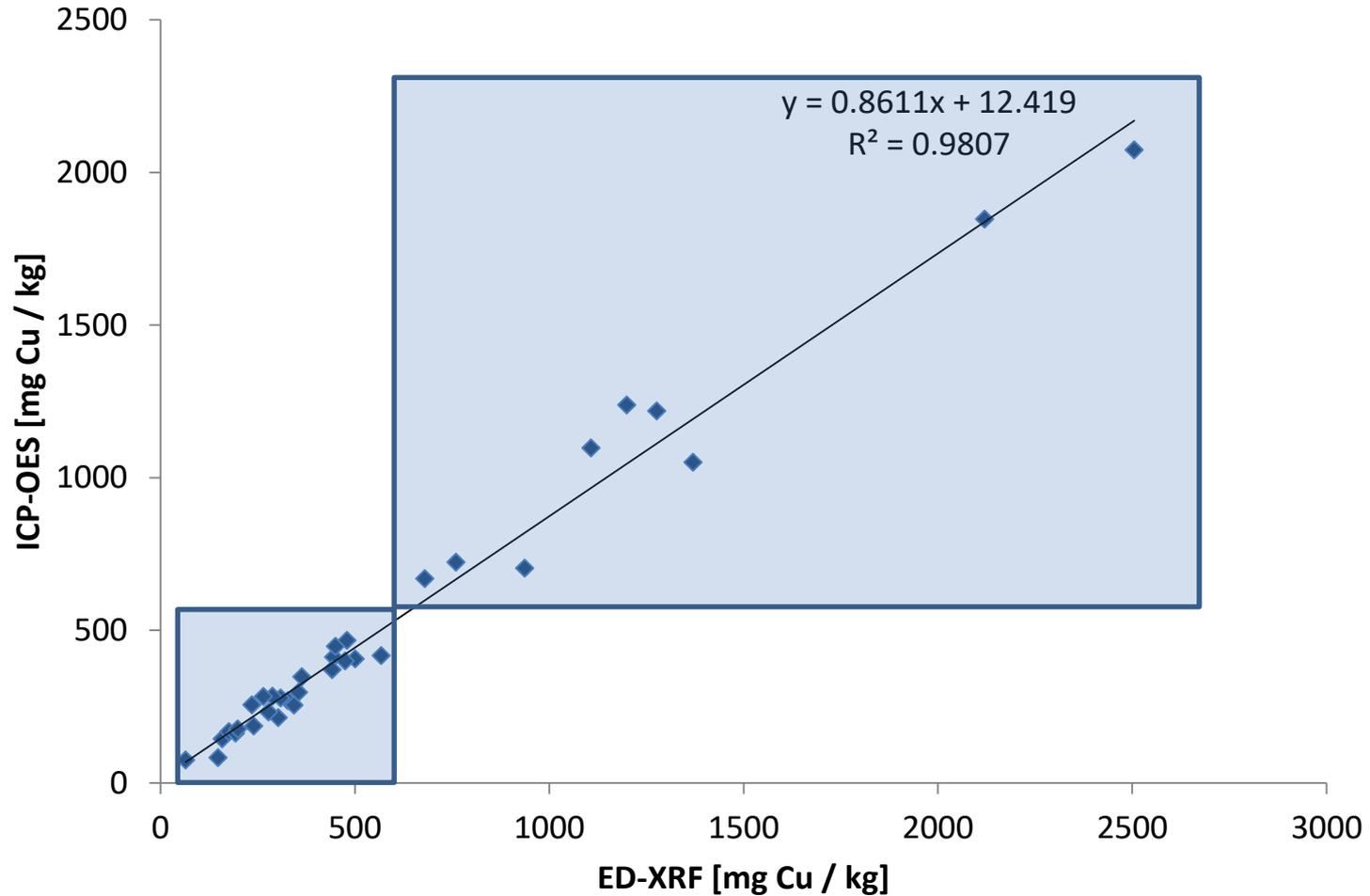


Tabelle: Auszug aus Regelkarte

# Qualitätssicherung: Vergleich XRF mit ICP-OES



# Qualitätssicherung: Ringversuche

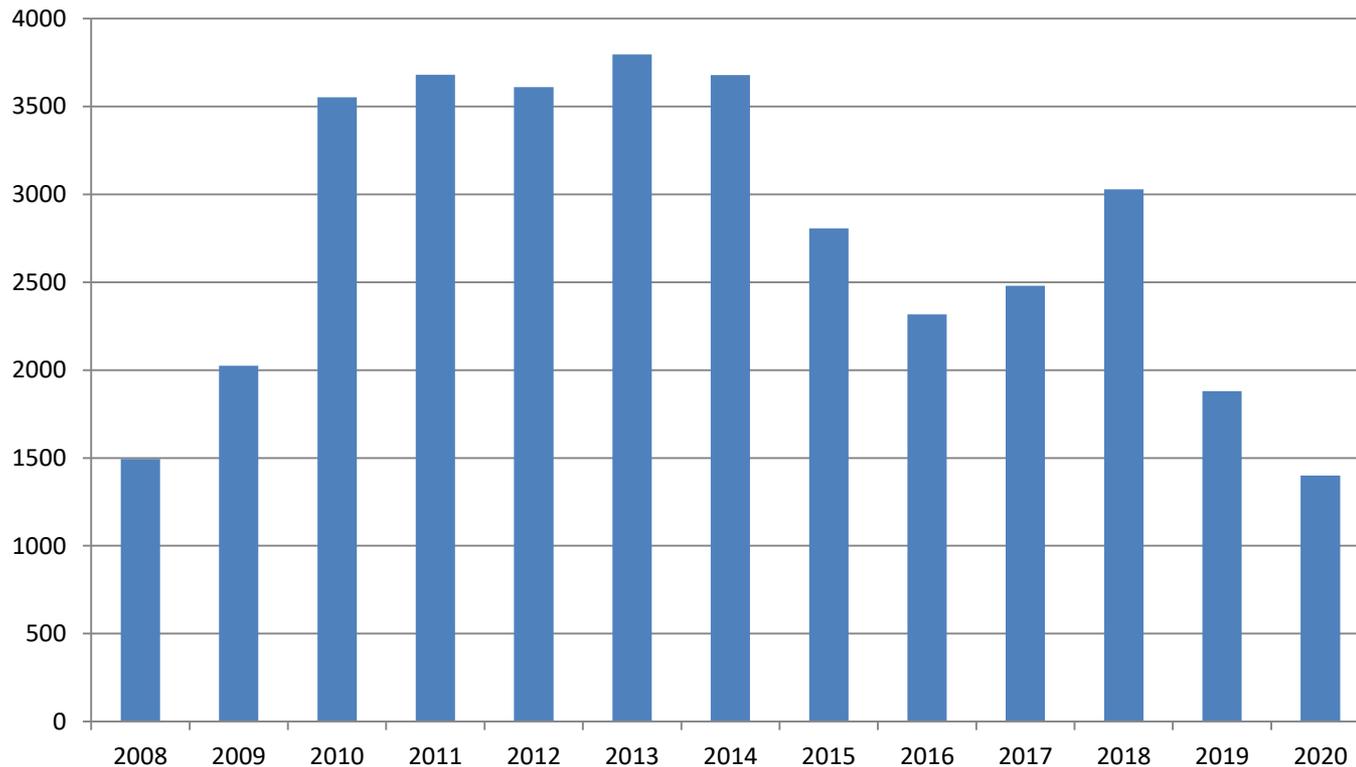
internationaler RV DCC* Teilnahme einmal jährlich			
#1024 IPTA® Holzasche			
Analyt	Messwert	**z-score	Hampel-estimator
Residue, dry (ar) %	99,11	-0.64	99,1434
Ash 550°C (d) %	75.64	-0.48	76.3692
Ash 815°C (d) %	64.4	-0.31	66.2033
Aluminium Al (d) mg/kg	5927	-1.33	11224.9915
Antimony Sb (d) mg/kg	1.66	0.46	0.9241
Arsenic As (d) mg/kg	3.7	0.24	3.5774
Lead Pb (d) mg/kg	19	-1.13	30.9353
Cadmium Cd (d) mg/kg	13.8	0.11	16.6398
Chromium Cr (d) mg/kg	25.5	-1.43	42.02
Iron Fe (d) mg/kg	6701	-1.3	8569
Cobalt Co (d) mg/kg	17.77	-0.21	18.11
Copper Cu (d) mg/kg	46.5	-1.34	66.1
Manganese Mn (d) mg/kg	17353	-0.58	17958,7823
Nickel Ni (d) mg/kg	46,75	-1.03	53.46
Vanadium V (d) mg/kg	19.8	-0.39	21.3361
Zinc Zn (d) mg/kg	663,5	-1.31	863,7191
Chloride Cl- (d) ma%	0.12	0.65	0.0872

\*DCC Delta Coal Control GmbH, D-45701 Herten Germany

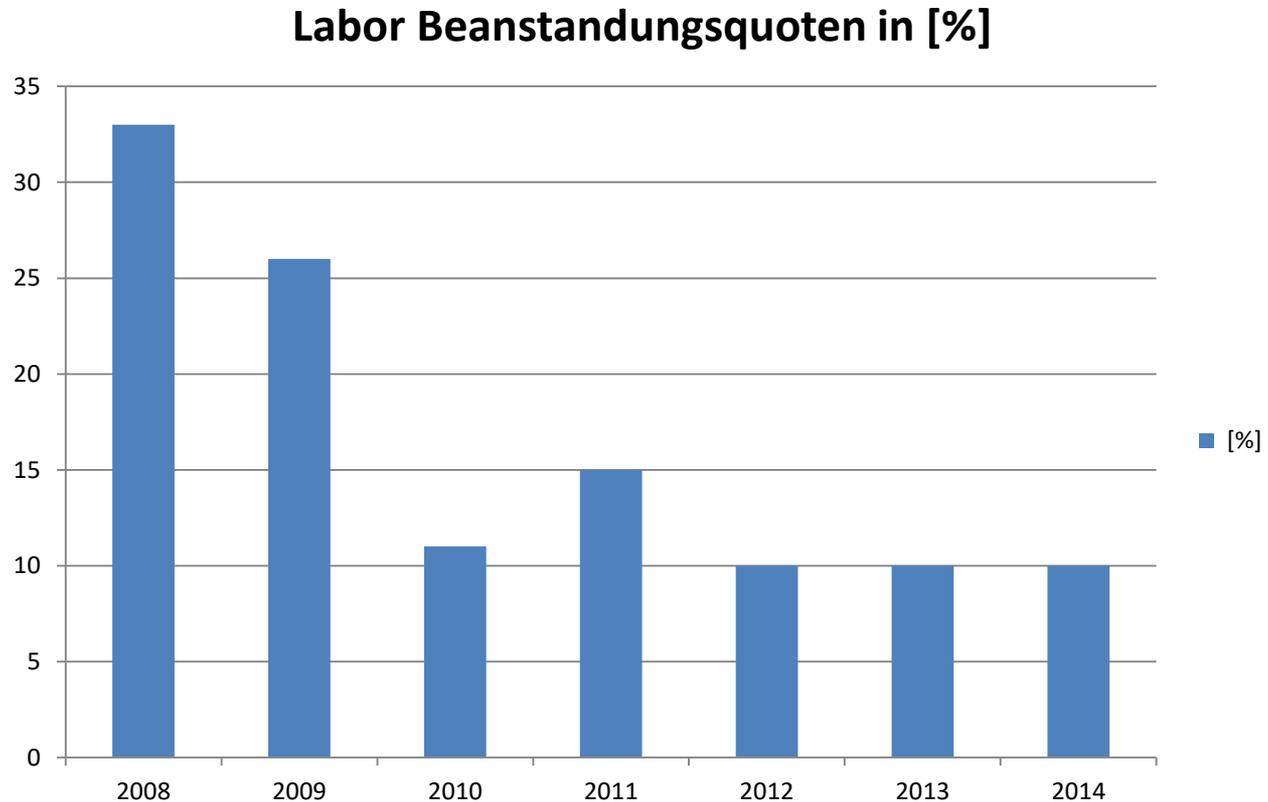
\*\*Ringversuch gilt als bestanden wenn z-score: -2 bis 2

# Probenentwicklung von 2008 bis 2020

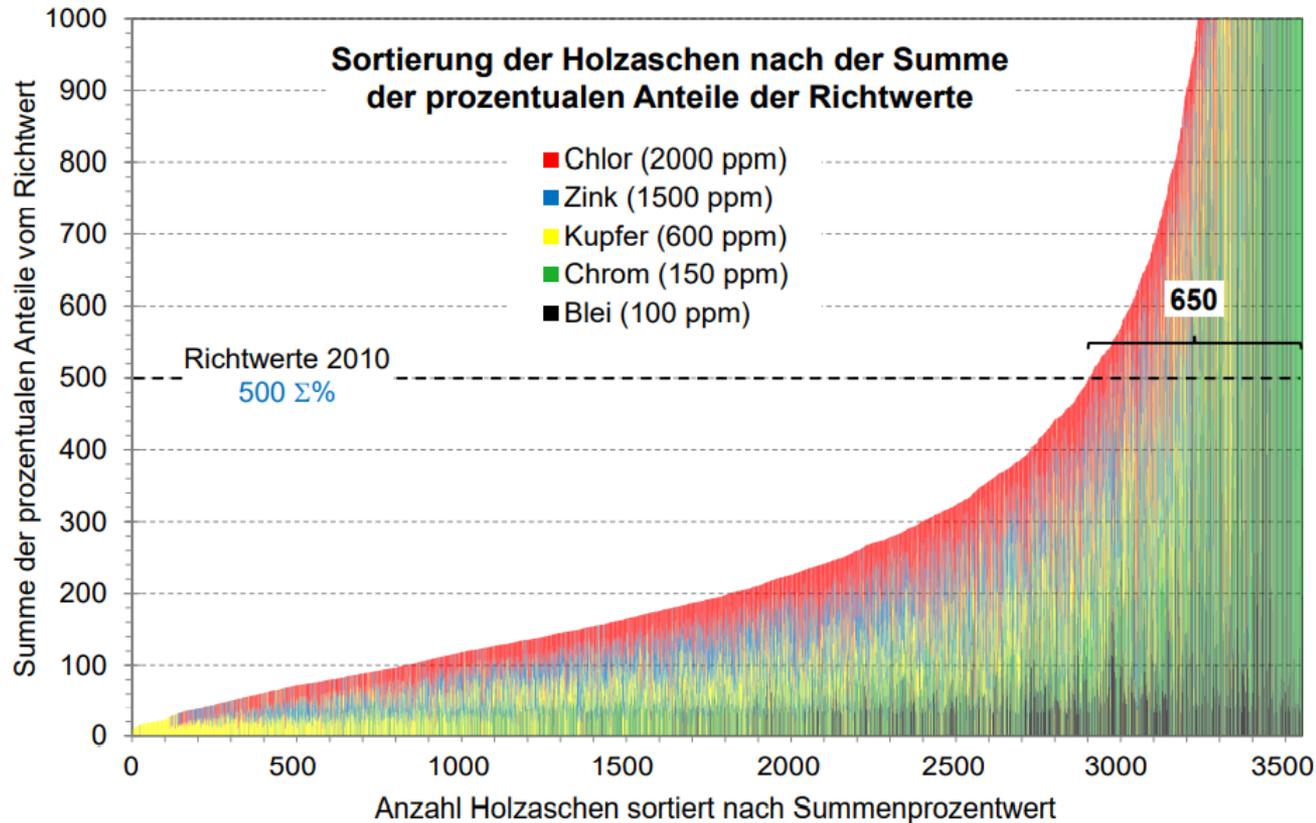
Anzahl Proben Pro Jahr



# Laborbeanstandungen von 2008 bis 2014

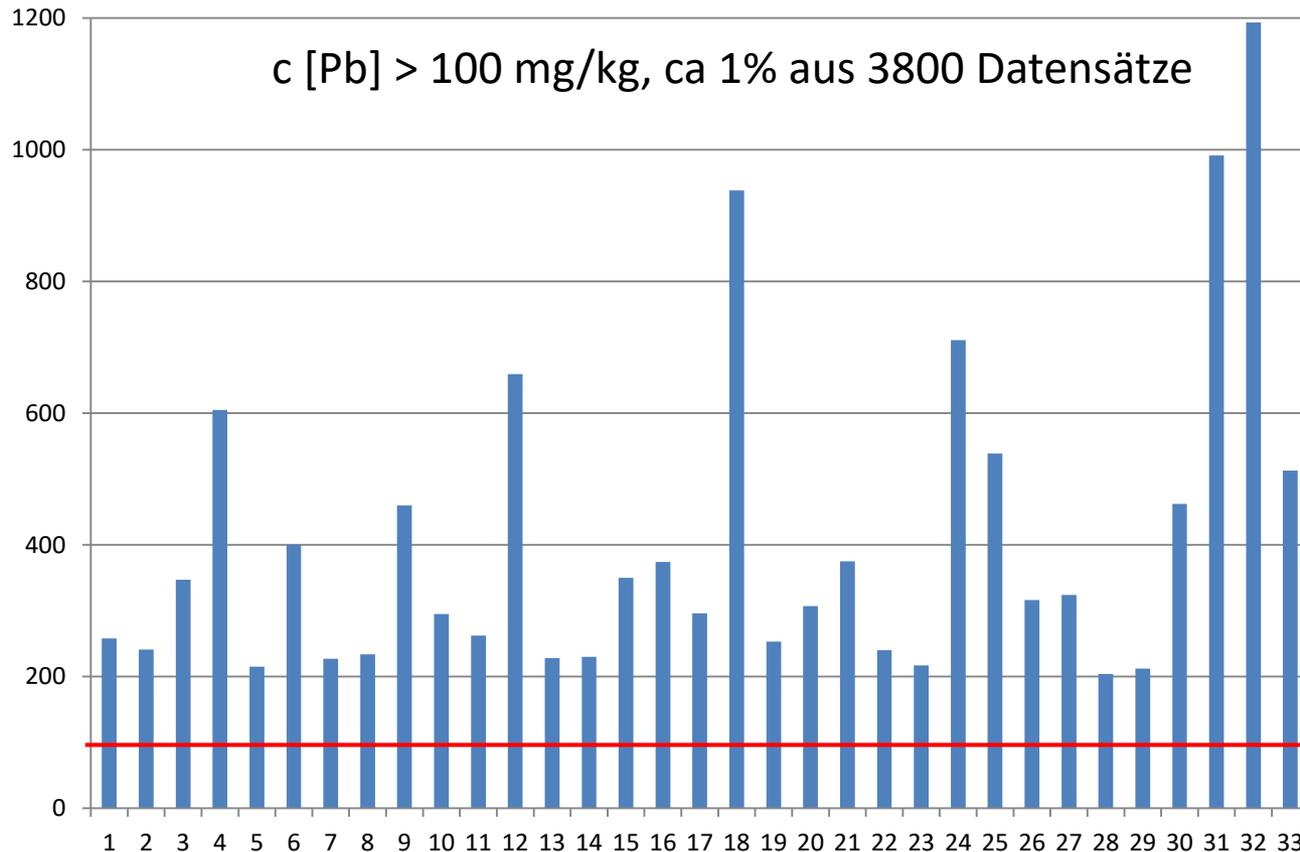


# Holzaschen der Feuerungskontrolle 2011

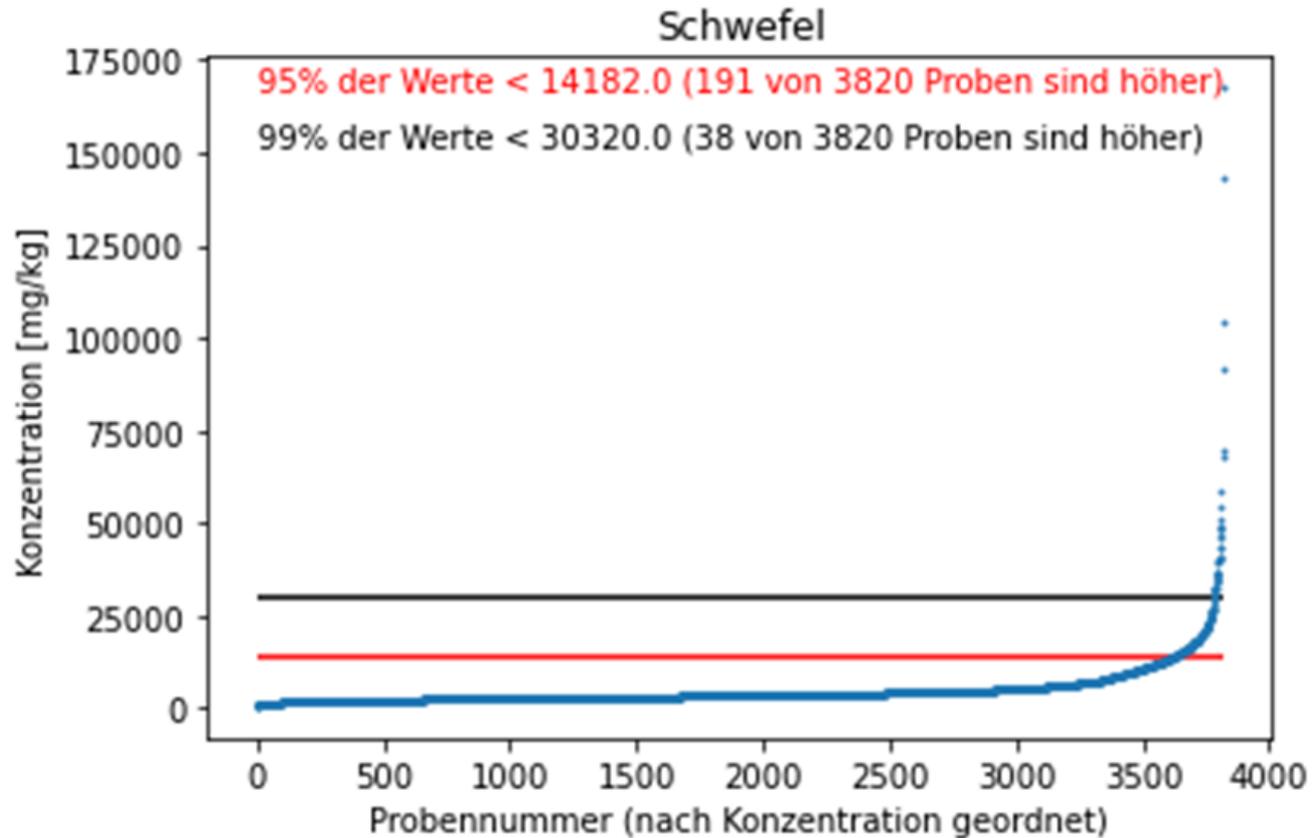


# Brennstoffmissbrauch?

Blei über dem Grenzwert (alle anderen Elemente mit Grenzwert d.h. Chrom, Kupfer, Zink, Chlor unter ihrem jeweiligen Grenzwert)



# Holzaschen: Fingerprint



# Holzaschen: Fingerprint

