

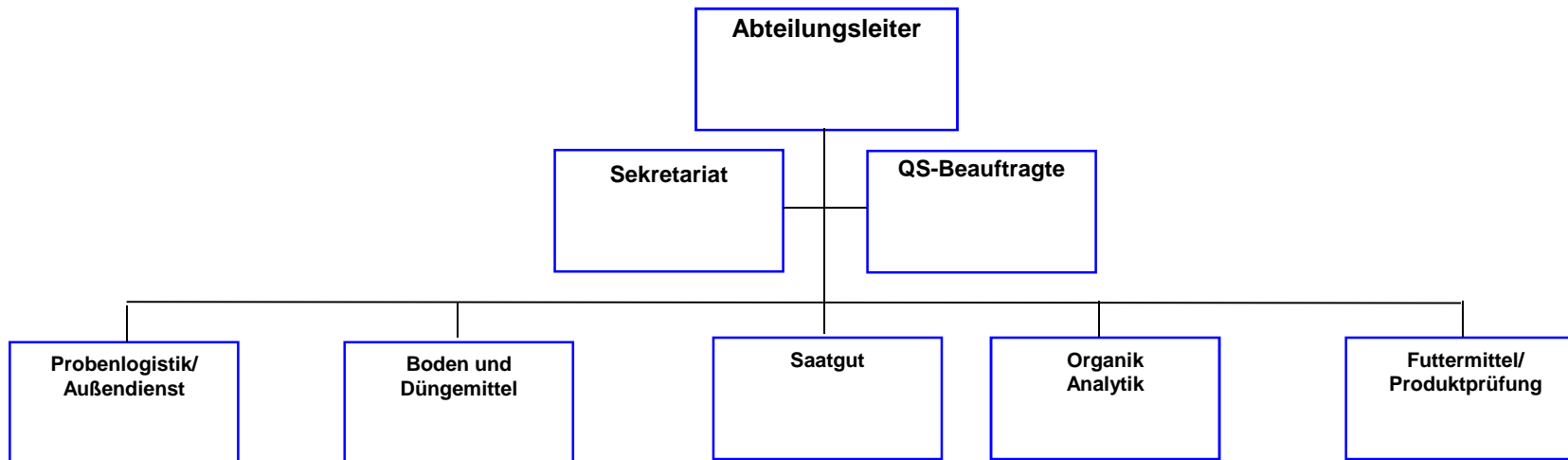
Ascheanalytik

Probleme bei der Untersuchung von
Aschen in einem Routinelabor

Untersuchungswesen der TLL



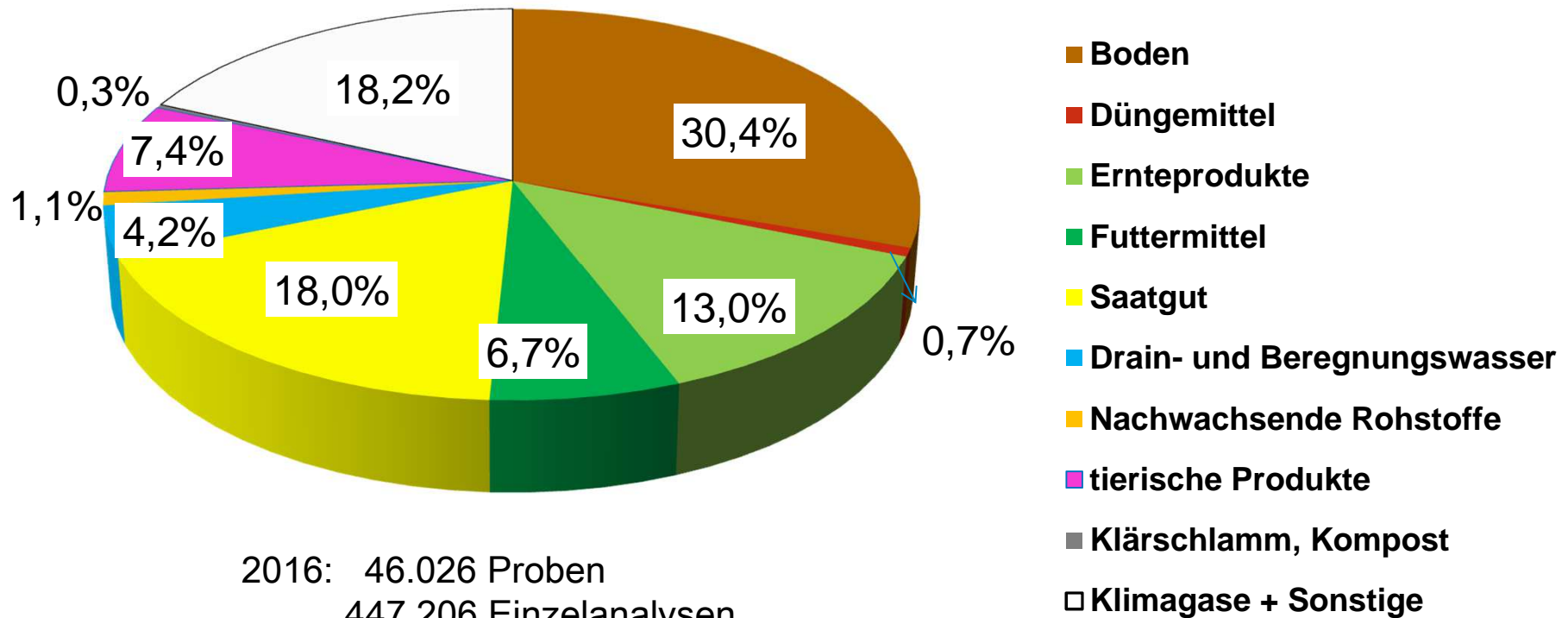
Organigramm Abteilung Untersuchungenwesen (Stand: bis 31.12.2018)



Änderungen ab 01.01.2019: aus 5 analytischen Referaten werden 2,5 (3)

Probenspektrum der Abteilung Untersuchungswesen 2016

Physikalische, chemische, mikro- und molekularbiologische sowie sensorische Laboruntersuchungen landwirtschaftlicher, gartenbaulicher- und forstwirtschaftlicher Produktionsmittel und Produkte auf wertbestimmende, wertmindernde und toxische Inhaltstoffe.



wesentliche gerätetechnische Ausstattung

anorganische Analytik

- Probevorbereitungstechnik (trocknen, mahlen, sieben, ...)
- nasschemische Aufschlusstechniken (KWA, DA, Eluate/Extrakte)
- Gravimetrie
- Potentiometrie, Leitfähigkeitsmesstechnik
- Ionenchromatographie
- optische Emissionsspektroskopie (ICP-OES)
- Massenspektroskopie (ICP-MS)
- Fotometrie (FIA + Diskretanalyser)
- Kaltdampf-AAS (Hg)
- Graphitrohr-AAS (GF-AAS)
- Röntgenfluoreszenzspektroskopie (RFA)

Untersuchungsprogramme/-matrices im Rahmen der Ascheanalytik

- Brennstoff (Pflanze)
- Asche
- Granulate
- Boden (für Gefäßversuche)
- Pflanzen (für Gefäßversuche)

Ascheanalytik-Untersuchungspakete

- 1. königswasserlösliche Gehalte und Gehalte lt. Düngemittelverordnung
- 2. Gehalte im wässrigen Eluat (Deponieverordnung)
- 3. RFA-Projekt
 - Gesamtgehalte RFA und ergänzende Parameter
 - Gesamtgehalte mittels Flußsäuredruckaufschluss

In der Summe werden mehr als 100 Parameter pro Probe erhoben.

königswasserlösliche Gehalte und Gehalte lt. Düngemittelverordnung

- KWA: Na, Ca, Mg, P, S, Al, Ti, Fe, Mn, Zn, Ni, Cr, Cu, Pb, Y, Zr, Ba, Sr, V, Co, Cd, Hg, Se, As, B, Tl, Sb, Mo
- P (P₂O₅): wasser-, neutralammoncitrat- und mineralsäurelöslich
- K (K₂O): wasserlöslich
- Ca, Mg (CaO, MgO): mineralsäurelöslich
- Mikronährstoffe B, Fe, Mn, Cu, Mo, Co: mineralsäurelöslich
- basisch wirksame Bestandteile (BWB)

Gehalte im wässrigen Eluat

- pH, LF, Abdampfrückstand
- Schwermetalle (Hg, As, Ba, Cd, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, Zn, Se)
- Anionen (F, Cl, Br, NO₃, SO₄)
- Ammonium
- Cr-VI

RFA-Projekt

- Gesamtgehalte mittels RFA und ergänzende Parameter
 - Mengenelemente: Si, Na, Ca, Mg, P, S, Al, Ti, Fe, Mn
 - Spurenelemente: Zn, Ni, Cr, Cu, Pb, Y, Zr, Ba, Pb, Sr, V, Co,
 - ergänzende Parameter: TM, GV, TC, TOC, Cl, Cr-VI

- Gesamtgehalte im Flußsäuredruckaufschluss
 - Mengenelemente: Ca, K, Na, Mg, P, Al, Ti, Mn, Fe, S
 - Spurenelemente: Ni, Cu, Cr, Pb, Y, Zr, Ba, Pb, Sr, V, Co, Cd, Hg, Se, As, B, Mo, Sb, Tl

Beispiele für analytische Schwierigkeiten

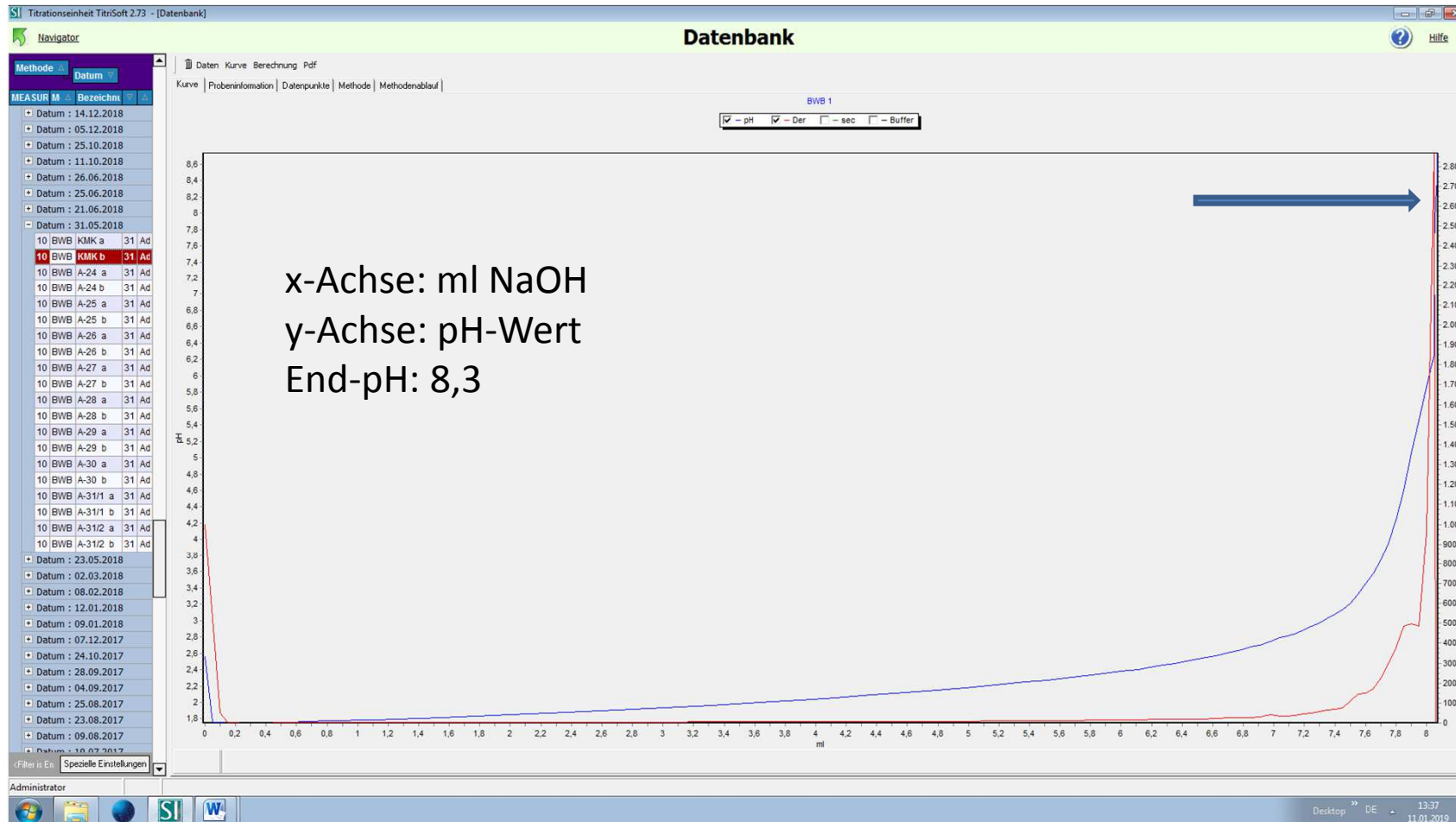
- BWB
- Gesamtkohlenstoff und organischer Kohlenstoff
- TOC im Eluat
- Chrom-VI
- Granulatzerfall
- hohe Salzfrachten bei IC
- RFA-Projekt

basisch wirksame Bestandteile

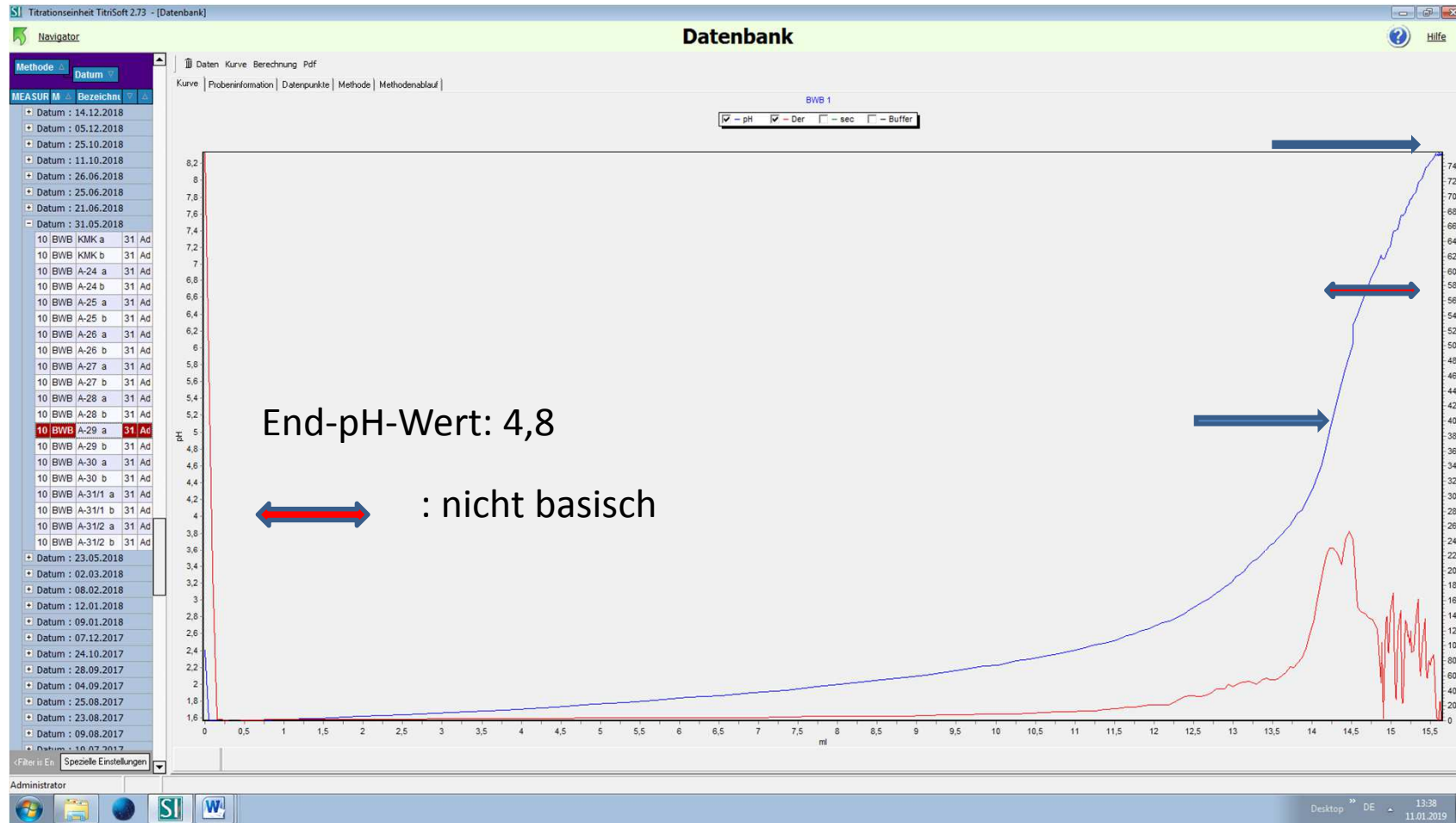
- MB VDLUFA Bd. II.1 6.3.1/6.3.2 bzw. DIN EN 12946
- *üblicher Anwendungsbereich*: Methode zur Bestimmung der BWB in Düngemitteln, Angabe in % CaO
- *Prinzip*: Umsatz aller basischen Verbindungen durch Überschuss siedender HCl, Rücktitration mit NaOH auf einen definierten pH-Wert
- *Düngemittel*: **reine** Carbonate, Oxide, Hydroxide von **Ca** und **Mg** oder Gemische, Ca-Verbindungen dominieren
- *Aschen*: Gemische von Carbonate, Oxide, Hydroxide **von Ca, Mg, K, Na, Fe, Mn, P, Si und andere Verbindungen**

Titrationsverlauf Kohlensaurer Kalk

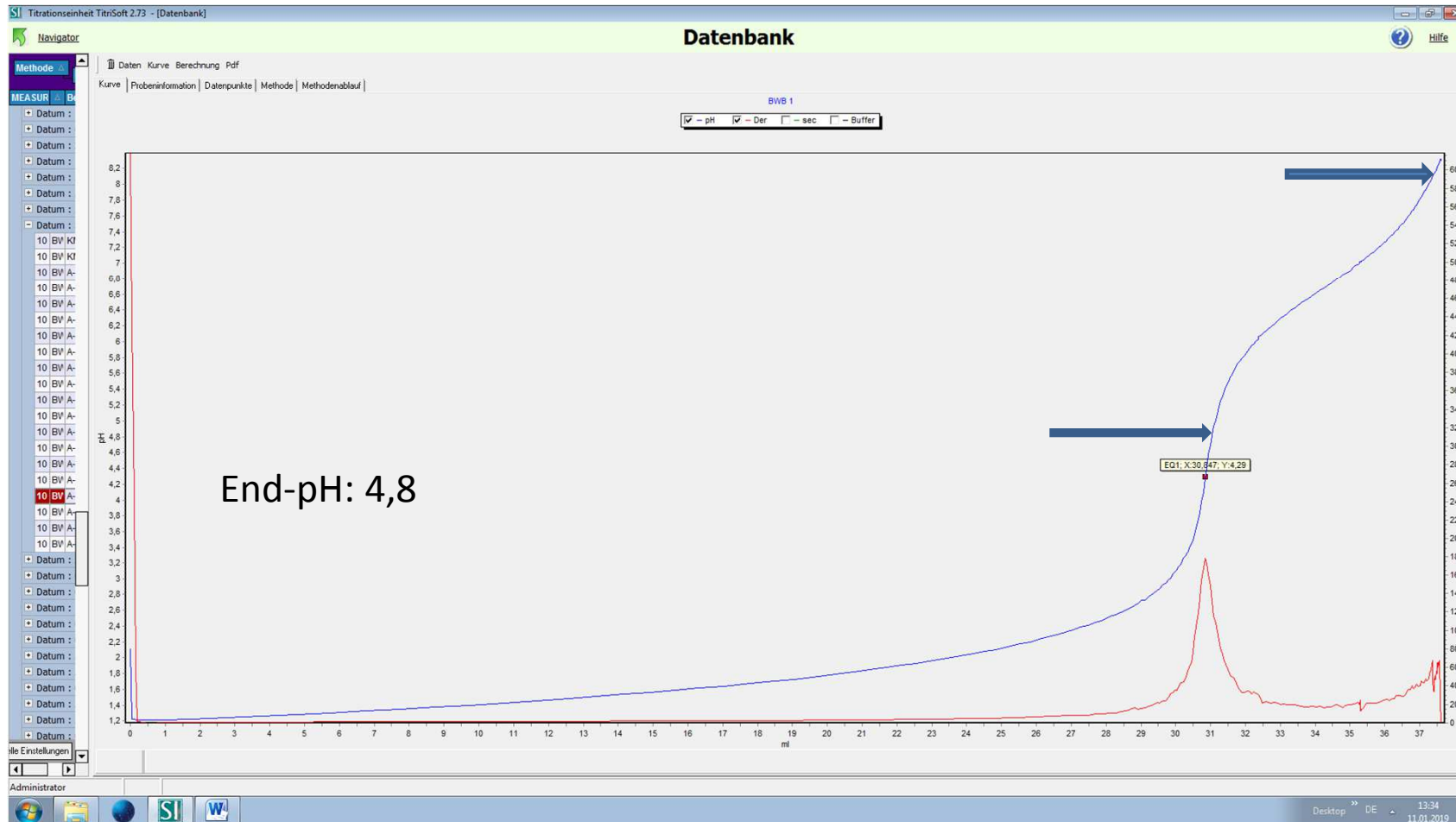
Normalfall



Titration curve Ash



Titration curve Ash



Varianten zur Bestimmung der BWB

- Die Methodenvariante mit dem Titrationsendpunkt 4,8 (BWB II) statt 8,3 (BWB I) liefert die „richtigen/richtigeren“ Werte.
- Unabhängig davon bleibt es eine Konventionsmethode mit beschränkter Aussagekraft.
- Die als Ergebnis in % ausgewiesene Verbindung „CaO“ bildet in der Regel nur den geringeren Teil der BWB.
- Gefäßversuche liefern hier sicher belastbarere Aussagen zur Kalkwirkung der Produkte.

Kohlenstoffbestimmung

- MB VDLUFA Bd. II.1 10.2 bzw. DIN EN 15936 (Boden, Abfall,..)
- Prinzip: Bestimmung mittels Elementaranalyse bei 950 °C (TC) und 570 (TOC) °C

- *Asche*: extreme Unterschiede in den Gehalten (0-90 % C)
- Gemisch aus organischen, anorganischen und wohl auch elementaren Kohlenstoff
- Verbrennung verläuft bei Extremproben nicht vollständig, Ergebnis: Untergehalte und schwankende Werte
- *Korrekturmöglichkeiten*: Verringerung der Einwaagen, Zugabe von Verbrennungshilfen
- hier ist der Sachverstand des Laboranten vor Ort gefordert

(Extrem-) Beispiel Probe A 67/18

Parameter		Messwert 1	Messwert 2	MW
TC	950 °C	85,0	84,9	85,0
TOC	570°C, 300 mg	60,8	55,1	58,0
TOC	570°C, 100 mg	65,1	68,9	67,0
TOC	570°C, 100 mg, Verbr.hilfe (AN)	82,9	83,5	83,2
TIC (zur Kontrolle)	Gasvolumetrie			0,7

Der TOC-Wert ist jetzt mit 83,2 % konventionell richtig, aber ist es auch wirklich organischer Kohlenstoff ?

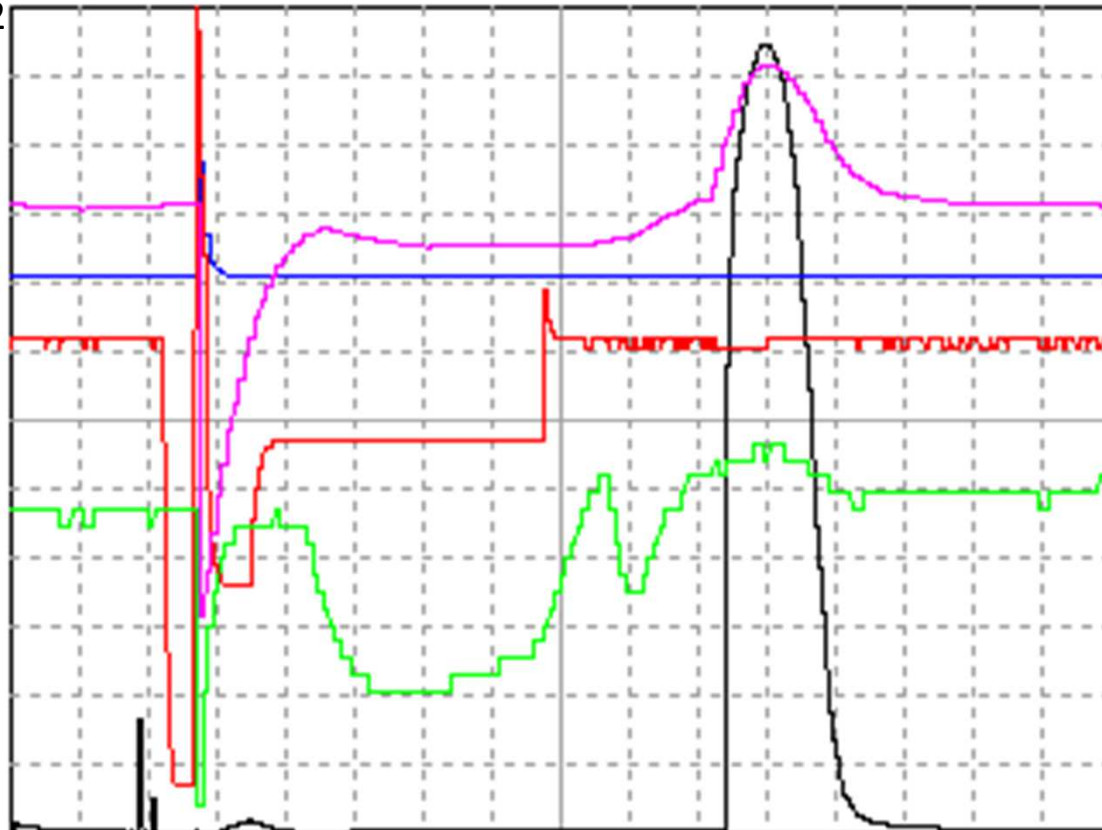
Glühverlust: 89,0 %

Verbrennungsverhalten Aschen

Elementaranalysator Vario max, Fa. Elementar

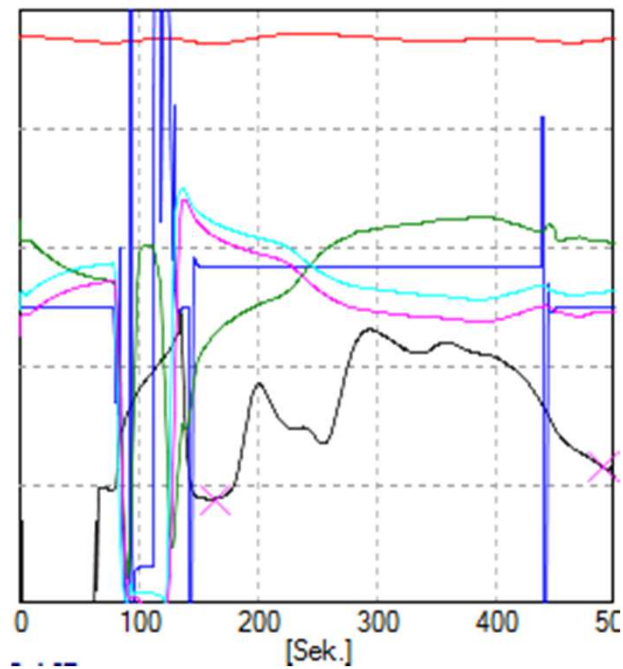
analytischer Prozeß

- Verbrennung 950/570 °C
- kata. Nachverbrennung ca. 900 °C
- Reduktion NO_x zu N₂
- Sorption CO₂
- Detektion N₂
- Desorption CO₂
- Detektion CO₂

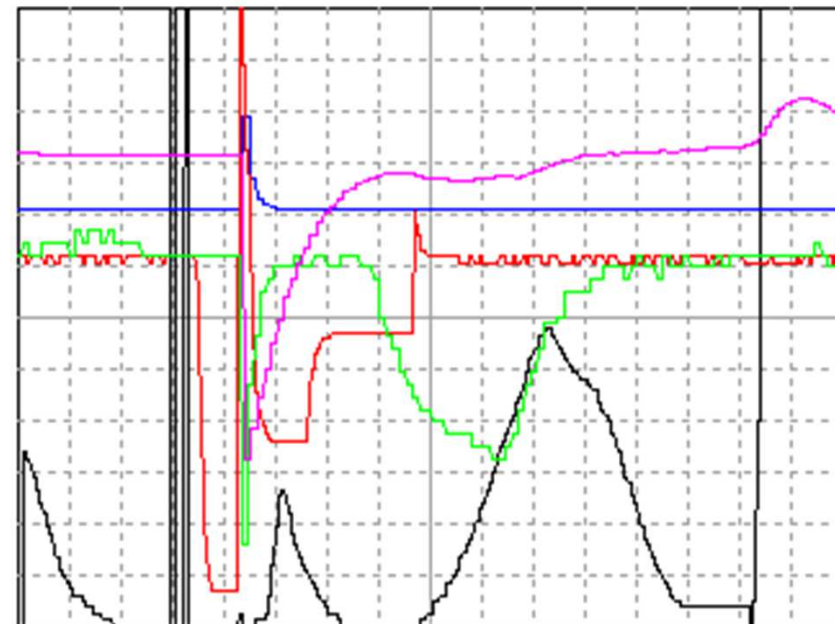


Verbrennungsverhalten A-67

N-Signal 950 °C



N-Signal 570°C



Problem DOC/TOC im Eluat

- Bestimmung mittels Hochtemperaturverbrennung nach Abtrennung des anorganischen Kohlenstoffs durch Ansäuern und Ausblasen nach DIN EN 1484 (*Norm für Wasser*)
- pH-Werte der Eluate bei 10 – 13, dh. Laugenlösungen
- bei Routineanalytik: Überbefunde, da TIC nicht oder nicht vollständig ausgeblasen wird
- jede Lösung muss vorab individuell neutral gestellt werden, um sicheres Ansäuern vor der Analyse zu gewährleisten
- hoher Verschleiß bei Verbrennungsrohren und Katalysatoren durch die hohen Alkalifrachten

Bestimmung von Chrom-VI

- Methoden Bereich Düngemittelverordnung
 - MB VDLUFA Bd. II.1 9.4.2 „*Bestimmung des wasserlöslichen Chromats in Düngemitteln*“
 - DIN EN 16318: *Düngemittel und Kalkdünger-Bestimmung von Chrom (VI) mit Photometrie (A) und mit Ionenchromatographie mit spektroskopischer Detektion nach Extraktion mit heißer NaOH (B)*
- diverse Normen aus dem Wasser -/Abwasser-/Boden-
Abproduktbereich
 - DIN 38414-S4 *Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser*
 - DIN 3804-24 *Photometrische Bestimmung von Chrom (VI) mittels Diphenylcarbazid*
 - DIN EN ISO 10304-3 *Bestimmung von Chromat, Iodid, Sulfit, Thiocyanat und Thiosulfat mittels Ionenchromatographie*
 - *uam.*

Probleme bei Cr-VI-Analytik

- Instabilität/Überführbarkeit Cr-III zur Cr-VI
- in der Regel deutlicher Überschuss Cr-III zu Cr-VI
- Eigenfärbung der Extrakte
- Einfluss oxidierender/reduzierender Substanzen auf Farbreaktion
 - einige Normen fordern hier Korrekturmaßnahmen, andere nicht
 - Normen widersprechen sich teilweise

Es muss eine besondere Aufmerksamkeit auf Positivbefunde gelegt werden.

Kontrolle bei Positivbefunden

- Plausibilitätstest Cr/Cr-VI im Eluat
 - Cr-III schlecht wasserlöslich, Cr-VI gut wasserlöslich – passt bei Aschen leider nicht -
- Standardaddition zur Bestätigung von Positivwerten
- Überprüfung mit unabhängiger Methode
 - Ausfällung von Cr-III mit Al-Sulfat, Bestimmung des Rest-Cr (= Cr-VI) mit ICP
- Kontrolle des Redoxpotentials im Eluat/Extrakt
 - Redoxpotentiale in Ascheeluat immer stark positiv = oxidierend
 - keine Störung durch reduzierende Substanzen möglich

Die Ergebnisse der fotometrischen Bestimmung werden in allen Fällen bestätigt.

Das Problem Cr-VI an sich

- Methodik/Grenzwerte aus der Zementindustrie
- Proben gehen bei land-/forstwirtschaftlicher Verwertung in ein **primär reduzierendes** System (Humus)
- bei Böden mit natürlichem Gleichgewicht Cr-III/**Cr-VI** müsste dann der Gesamt-Cr-Eintrag betrachtet/beschränkt werden

- und die Frage: Woher kommt das Cr-VI in den Aschen ?
 - unvermeidlich aus Einsatzprodukten und Prozessführung ?
 - aus eingesetzten Anlagenmaterial ?

Beispiel Altdaten

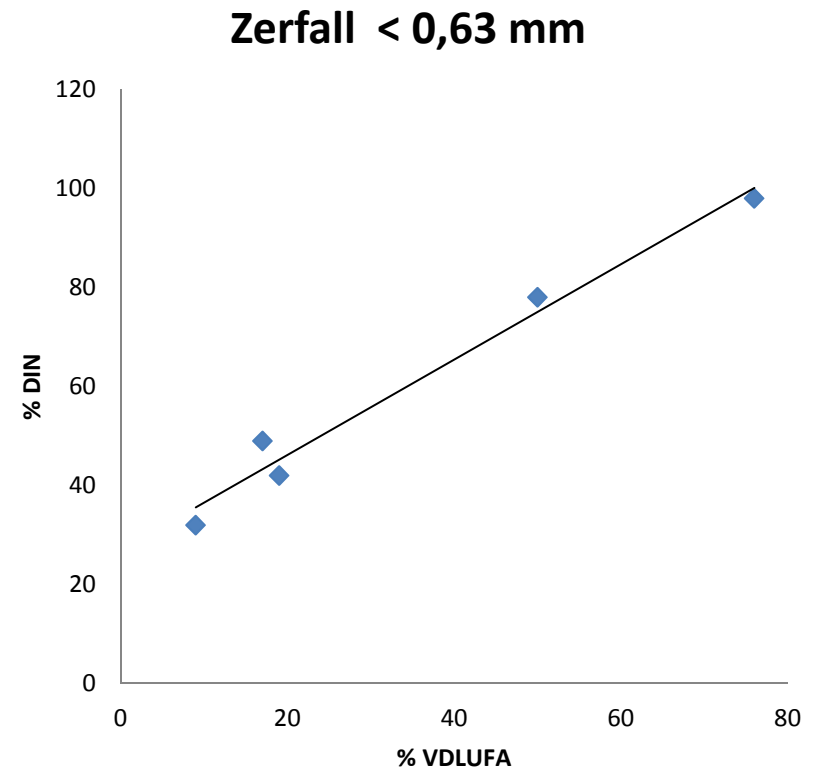
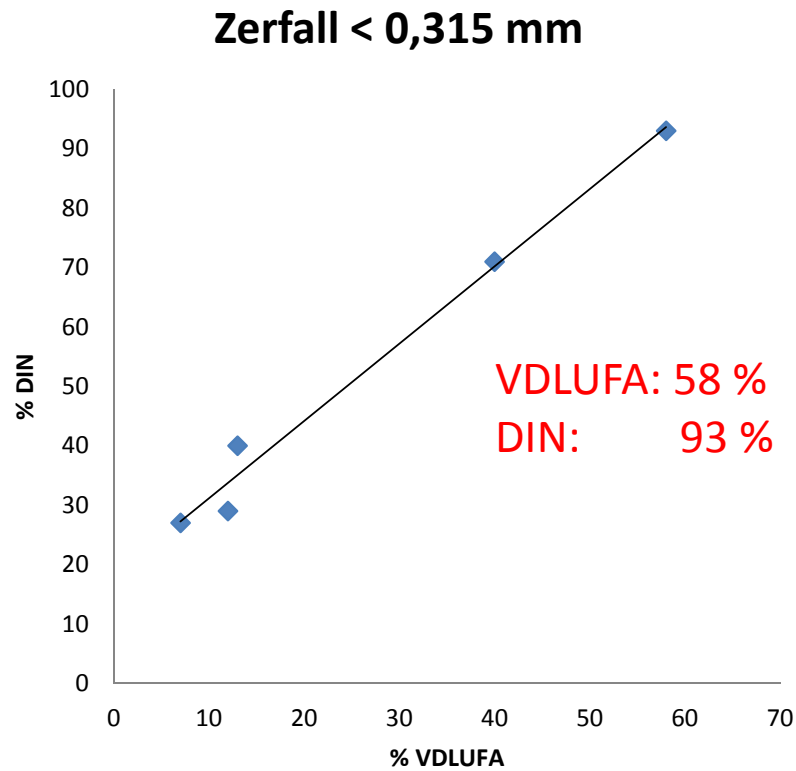
1,3 MW Anlage, Entgasungsfeuerung

Altholz- verbrennung	Cr-gesamt mg/kg	Cr-VI mg/kg	Brennstoff Cr mg/kg
Rostasche	823	54	1,1-2,0
Zyklonasche	213	91	
Filterstaub	913	713	

Problem Granulaterfall

- **MB VDLUFA Bd. II.1 6.6** „Zerfall von granulierten Kohlensäure Kalken unter Feuchtigkeitseinfluss“ und **DIN EN 15704** „Bestimmung des Zerfalls von granulierten Calcium- und Calcium-/Magnesium-carbonaten unter Wassereinwirkung“
- Methodenprinzip **ähnlich**: nasschemischer Zerfall und Siebung unter gut definierten Bedingungen
aber Unterschiede bei Dauer und Intensität des Siebverfahrens
- Ergebnis:
 - völlig unterschiedliche Werte
 - Korrelation untereinander **aber nicht** anderen Verfahren (Druck)
- Frage: Welches Verfahren ist das für diese Produkte richtige/geeignete?

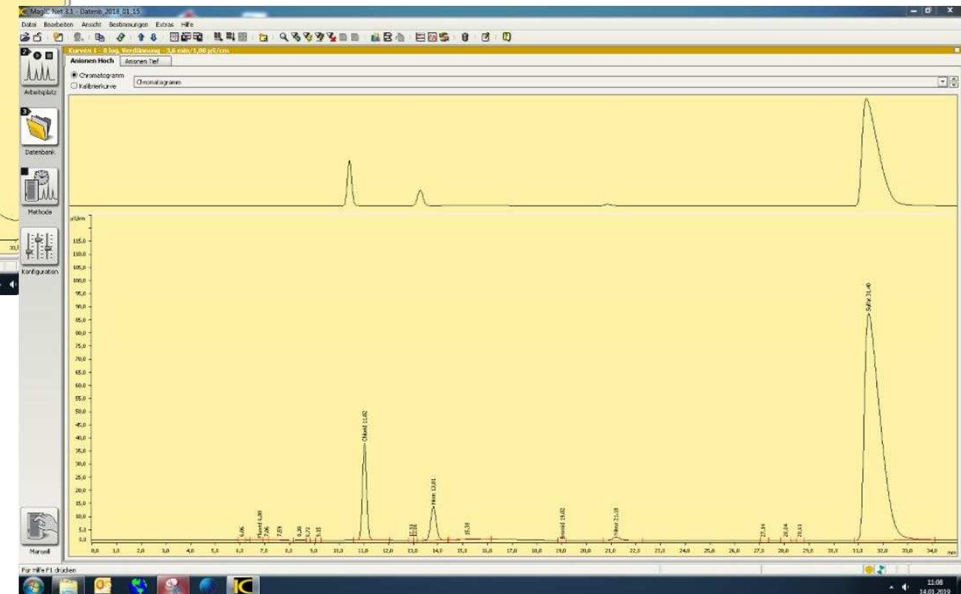
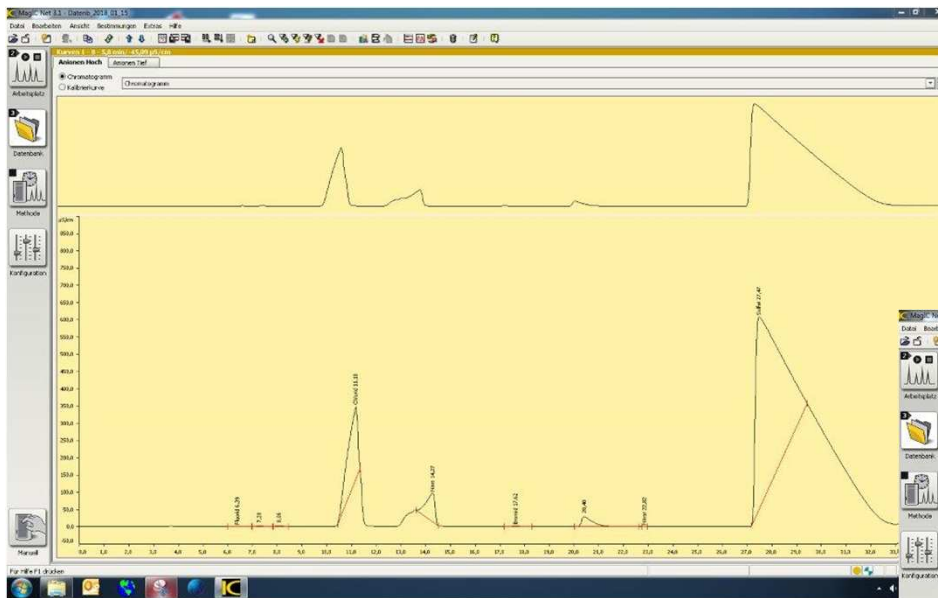
Vergleich der Ergebnisse von 5 Granulaten



hohe Salzfrachten bei IC

Eluat LF > 100.000 $\mu\text{s/cm}$

Eluat LF im Normalbereich



Das Problem ist durch hohe Verdünnungsverhältnisse aber lösbar.

Röntgenfluoreszenzanalytik

- **Prinzip:** Bestrahlung einer Probe mit **Röntgenstrahlen**, Messung und der dadurch ausgelösten analyt- und mengenspezifischen **Fluoreszenzstrahlung**
- Vorteile
 - ✓ Multielementverfahren
 - ✓ relativ geringer Aufwand Probevorbereitung
 - ✓ keine Nasschemie, keine Abfälle
 - ✓ der sonst schwierig zu bestimmende Analyt Silizium wird miterfasst

Ziel der RFA-Analytik im Projekt

- Erstellung einer eigenen Gerätekalibration zunächst auf Basis von Bodenproben später auf Basis der Ascheproben des Projekts
- Vergleich mit den Ergebnissen der standardlosen Kalibration des Geräteherstellers (Fa. Bruker)

Vorarbeiten

- Erstellung einer Kalibration auf Basis von ca. 40 Böden aus Ringversuchen WEPAL (Böden weltweit)
- Vergleich der Ergebnisse mit der standardlosen Kalibration Bruker
- Messung aller Aschen sowohl standardlos als auch gegen Bodenkalkulation
- nasschemische Bestimmung der Gesamtgehalte der Aschen (Flußsäuredruckaufschluß)

Kalibrierbereich Bodenmethode

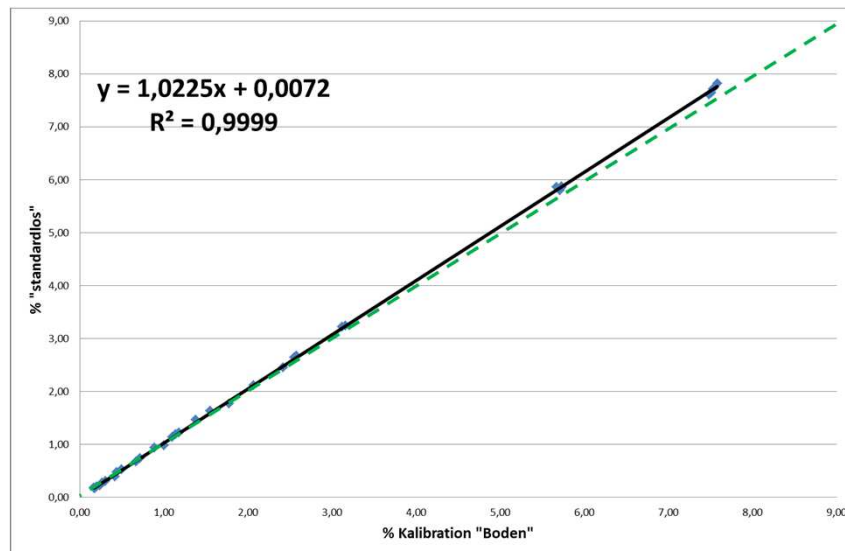
Mengenelemente

Analyt	Bereich %	Analyt	Bereich %
Al	0,98 - 18,17	P	0,01 - 0,28
K	0,04 - 3,57	S	0,01 - 0,43
Ca	0,03 - 32,44	Si	7,17 - 45,19
Mg	0,02 - 2,26	Ti	0,06 - 1,12
Mn	0,01 - 0,18	Fe	0,20 - 10,73
Na	0,01 - 1,90		

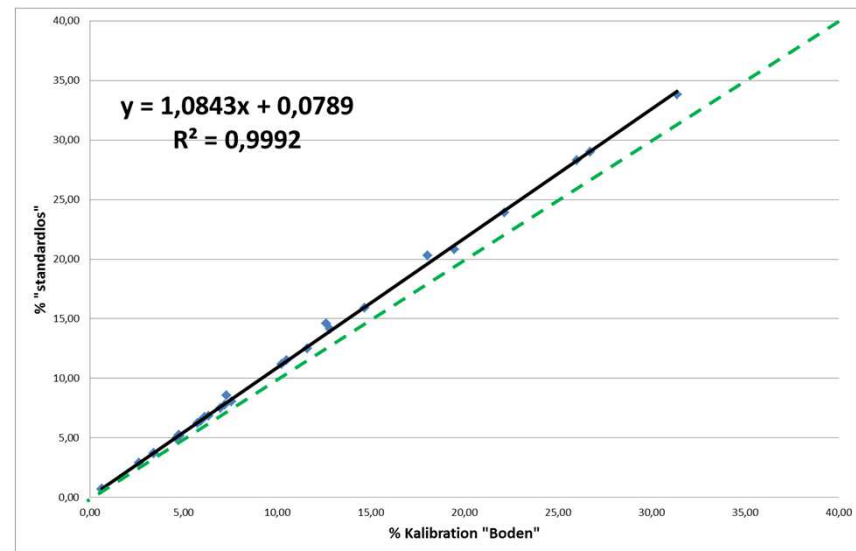
Die für die Ascheanalytik notwendigen Kalibrationsbereiche sind nicht bei allen Analyten (zB. K, Mg, P, S abgedeckt !

Vergleich Kalibrationsverfahren (n=33)

Aluminium



Calcium



X: Kalibration Boden

y: Kalibration standardlos durch Hersteller

erste Ergebnisse RFA-Projekt

- **Korrelation** der Ascheergebnisse gegen die standardloser Messung und gegen die selbst erstellte Kalibration bei Mengenelementen sehr gut
- teilweise aber elementspezifisch zu hohe **absolute Unterschiede** (5-10 % relativ) zwischen den Verfahren
- Gehalte im Bereich < 50 mg/kg nur für einige schwerere Verbindungen zu bestimmen
- Kalibration mit Bodenproben überdeckt nicht bei allen Elementen den Gehalt der Ascheproben
- **für eine eindeutige Aussage welche der beiden Varianten die richtigeren Werte liefert oder ob eine neue Kalibration auf Basis der Ascheproben validere Ergebnisse liefert, ist auf Grund der Probezahl noch nicht möglich**

Schlussfolgerungen

- Ascheanalytik in einen Labor, dass sich im wesentlichen mit ganz anderen Matrices beschäftigt, ist möglich,
- aber zur reinen Routine wird sie eher nicht.

Info Ringversuch 2019

- 4 Proben: 2 Aschen, 1 Königswasseraufschluss, 1 Blindprobe
- Untersuchungsparameter
 - Analyten in KWA
 - obligatorisch: Na, K, Mg, Ca, Al, P, S, Fe, Mn, Cd, Hg, As, Cr, Ni, Pb, Tl, Cu, B, Mo, Co
 - fakultativ: Ti, Sb, Se, Rb, Y, Zr, Ba, Sr, V
 - Cr-VI (nach Düngemittelrecht)
- eventuell weitere (fakultative) Parameter auf Anregung von Teilnehmern
- Probenversand: bis 31.03.2019
- Ergebnisabgabe: bis 31.05.2019
- Auswertung: nach DIN 38402 – A 45 bis 31.08.2019
- Kosten: keine