

Charakterisierung von Abfällen
Aufschluss mittels Mikrowellengerät mit einem Gemisch aus
Fluorwasserstoffsäure (HF), Salpetersäure (HNO₃) und Salzsäure (HCl)
für die anschließende Bestimmung der Elemente im Abfall
Deutsche Fassung EN 13656:2002

DIN
EN 13656

ICS 13.030.40

Characterization of waste — Microwave assisted digestion with hydrofluoric (HF), nitric (HNO₃) and hydrochloric (HCl) acid mixture for subsequent determination of elements; German version EN 13656:2002

Caractérisation des déchets — Digestion assistée par micro-sondes avec un mélange d'acides fluorhydrique (HF), nitrique (HNO₃) et chlorhydrique (HCl) pour la détermination ultérieure d'éléments contenus dans les déchets; Version allemande EN 13656:2002

Die Europäische Norm EN 13656:2002 hat den Status einer Deutschen Norm.

Nationales Vorwort

Diese Europäische Norm ist die Deutsche Fassung der vom Technischen Komitee TC 292 „Charakterisierung von Abfällen“ (Sekretariat: Niederlande) des Europäischen Komitees für Normung (CEN) ausgearbeiteten Norm EN 13656, die in Deutsch, Englisch und Französisch herausgegeben wurde.

Die vorbereitenden Arbeiten wurden von der Arbeitsgruppe 3 „Mineralsäure- oder wasserlösliche substanzbezogene Parameter: Analyse und Aufschlussverfahren“ des TC 292 durchgeführt. Seitens des DIN war an der Erstellung der Europäischen Norm der NAW I 2/UA 2 „Chemische Verfahren“ beteiligt.

Deutschland hat der Veröffentlichung von EN 13656 nicht zugestimmt. Begründung:

Zur Ermittlung der Vergleichbarkeit der Europäischen Normen EN 13656 und EN 13657 wurde ein umfangreicher Ringversuch durchgeführt, dessen Ergebnisse in dem Bericht „The Validation of CEN Draft Standards for the Analysis of wastes“, JRC, H. Muntau u. a., EUR 19680 EN, zusammengefasst sind und die in verkürzter Form als Bestandteil des Anhangs B in die jeweilige Europäische Norm aufgenommen wurden. Ziel der Untersuchung war es einerseits, die Validierungsdaten für die europäischen Norm-Entwürfe (Ausgabe 1999-07) zu ermitteln, und andererseits, Aussagen über die Gleichwertigkeit der fünf unterschiedlichen Extraktionsverfahren nach EN 13656 und EN 13657 zu erhalten.

Fortsetzung Seite 2 bis 5
und 26 Seiten EN

Beide Europäische Normen dienen dem gleichen Ziel, nämlich der Ermittlung der Elementgehalte in Abfallproben. Sie sind nur dann praxisgerecht, wenn die unterschiedlichen Verfahren – einerseits die Königswasser-Druckextraktion mit geschlossener und halboffener Mikrowelle sowie ohne Druck, Kochen am Rückfluss (EN 13657) und andererseits Druckaufschluss mit HF/HNO₃/HCl-Gemisch in geschlossener und halboffener Mikrowelle (EN 13656) – gleichwertige Analysenergebnisse liefern.

Im Validierungsringversuch wurden diese fünf Verfahrensvarianten (Verfahren A bis E) der Normen für 31 Elemente an sehr homogenen Probenmaterialien, davon vier Abfall- und zwei Referenzmaterialien (Klärschlamm und Müllverbrennungssasche), angewendet. Da für eine statistische Prüfung der Gleichwertigkeit von Prüfverfahren aus Ringversuchsdaten bisher keine geeigneten Rechenmodelle vorliegen, wurden im zitierten Bericht die Ergebnisse nur grafisch gegenüber gestellt. Leider weisen die Laborergebnisse große Streuungen bei vielen Elementen, Materialien und Extraktionsverfahren auf, so dass eine objektive Bewertung nur sehr schwer möglich ist. Hinzu kommt, dass bei einigen Elementen und Extraktionsverfahren und insbesondere beim Verfahren mit der halboffenen Mikrowelle in der Norm EN 13656 die Datenbasis für eine repräsentative Aussage zu gering war.

Aus der Boden- und Klärschlammanalytik ist seit etwa 20 Jahren bekannt, dass die mit Königswasser (Rückfluss) extrahierbaren Elementgehalte – je nach Bindungsform der Elemente in der Matrix – etwa 50 % bis 100 % der echten Totalgehalte betragen. In den sechs verfügbaren Boden-/Klärschlamm Certified Reference Materials (CRM) des BCR (BCR 141 bis 146) wurden aus diesem Grunde getrennt sowohl echte Totalgehalte als auch königswasserextrahierbare Elementgehalte zertifiziert. Die Elementgehalte in diesen Proben unterscheiden sich z. T. deutlich. Bei der jahrelangen Entwicklung der Königswasser-Bodennorm, ISO 11466, wurde der Begriff „Aufschluss“, der die Ermittlung der Gesamtgehalte beschreibt, bewusst vermieden und durch den Begriff „mit Königswasser extrahierbare Elementgehalte“ ersetzt. Verwendet man jedoch ein Gemisch aus HF/HNO₃/HCl in der Mikrowelle unter Druck, so werden viele Materialien, insbesondere silikatische Materialien, vollständig in Lösung gebracht und bei der nachfolgenden Bestimmung erfasst.

Somit ist allein durch den Chemismus der unterschiedlichen Verfahren in den Europäischen Normen EN 13656 und EN 13657 zu erwarten, dass verschiedene Anteile der Materialien in Lösung gebracht und als Elementgehalte ermittelt werden. Nach dem Prinzip des Druckaufschlusses steigt das Oxidationspotential der Salpetersäure mit steigender Temperatur und Druck an. Es ist also zu erwarten, dass gerade bei kohlenstoffreichem Material die Mikrowellenextraktion unter hohem Druck (geschlossenes System) höhere Elementgehalte liefert als halboffene Systeme oder gar offene Systeme wie die Königswasserextraktion unter Rückfluss. Diese Effekte werden allerdings durch den Zeitfaktor, der in den vorliegenden Normen für die Verfahren sehr unterschiedlich ist, und durch die verschiedenen chemischen Eigenschaften der Elemente überlagert. Es handelt sich um ein sehr komplexes System, das einer objektiven, vergleichenden Prüfung nur schwer zugänglich ist.

Prüfung der Gleichwertigkeit

Um eine objektive Prüfung der Gleichwertigkeit der Verfahren auf der Grundlage der verfügbaren Daten aus den Ringversuchsergebnissen zu ermöglichen, wurden in der nachfolgenden Berechnung die Mittelwerte und Wiederholstandardabweichungen (SI) paarweise gegenübergestellt. Es wurden jeweils die ermittelten Elementgehalte der untersuchten Materialien geprüft nach:

- 1) **gleiche Verfahren des geschlossenen Mikrowellen-Druckaufschlusses**
Extraktion nach Verfahren „Königswasser (EN 13657)“
gegenüber Aufschluss Verfahren „HF/HNO₃/HCl (EN 13656)“
- 2) **gleiche Lösemittel, nur Königswasser (EN 13657)**
Extraktion nach Verfahren „Mikrowelle, geschlossen“
gegenüber Verfahren „Rückfluss“
- 3) **gleiche Lösemittel, Königswasser, Mikrowelle (EN 13657)**
Extraktion nach Verfahren „Mikrowelle, geschlossen“
gegenüber Verfahren „Mikrowelle, halboffen“

Zur Prüfung der Gleichwertigkeit der Verfahren wurden Streuungen in Form der Wiederholstandardabweichungen (SI) mit dem F-Test sowie Mittelwerte nach dem t-Test für jedes Element und für die untersuchten Probematerialien untersucht. Der Differenzen-t-Test konnte in Ermangelung des Vorliegens der Labor-Einzeldaten nicht angewendet werden. Es wurden Berechnungen nach folgenden Gleichungen durchgeführt:

F-Test:

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2}$$

$$s_1 > s_2 \quad f_1 = n_1 - 1 \quad f_2 = n_2 - 1$$

Wenn s_1 und s_2 sich nicht signifikant unterscheiden, dann **t-Test**:

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{\frac{(n_1 - 1) \cdot s_1^2 + (n_2 - 1) \cdot s_2^2}{n_1 + n_2 - 2}}} \cdot \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}}$$

$$f = n_1 + n_2 - 2$$

s_1 und s_2 unterscheiden sich möglicherweise signifikant, dann Anwendung des modifizierten **t-Tests** nach Fischer und Behrend:

$$f = \frac{\left[\frac{(s_1^2 / n_1) + (s_2^2 / n_2)}{(s_1^2 / n_1)^2 + (s_2^2 / n_2)^2} \right]^2}{\frac{1}{n_1 - 1} + \frac{1}{n_2 - 1}}$$

Ergebnisse:

zu 1) Vergleich Totalgehalte – königswasserextrahierbare Gehalte:

HF/HNO₃/HCl-Aufschluss mit Königswasser-Extraktion,
beide Verfahren mit Druckextraktion in der Mikrowelle, geschlossen

Der statistische t-Test lieferte das Ergebnis, dass die Mittelwerte für die unterschiedlichen Lösemittel überwiegend nicht vergleichbare Elementgehalte ermitteln. Während die Schwermetalle Wiederfindungsaten häufig im Bereich von 80 % bis 95 % bezogen auf den zertifizierten Gesamtgehalt aufweisen, sind die Differenzen bei den Alkalielementen und Aluminium und Titan besonders groß.

Auch die statistischen Prüfungen für die im Ringversuch eingesetzten 4 Abfallmaterialien zeigten ein ähnliches Bild.

Auch wenn der t-Test für den Einsatzbereich der Normen zu scharf sein sollte, so konnte gezeigt werden, dass Abweichungen über 20 % bei vielen Elementen und Materialien auftreten, die nicht toleriert werden können. Die beiden Extraktions-/Aufschlussverfahren sind daher nicht gleichwertig.

Zu 2) Vergleich nur Königswasser-Extraktion:

Verfahren „Mikrowelle, geschlossen“ mit Verfahren „Rückfluss“

Auch hier zeigten sich deutliche Differenzen, allerdings nicht ganz so gravierend wie das Ergebnis unter Punkt 1. Für Chrom und Zn sind keine Unterschiede feststellbar, für die anderen Elemente liefert die Druckextraktion in der Mikrowelle überwiegend höhere Gehalte.

Die Wiederfindungsraten zum Referenzwert, „City waste incineration ash“, BCR 176, für beide Extraktionsverfahren zeigten deutlich, dass diese Verfahren ohne die Verwendung von Flusssäure erwartungsgemäß zum Teil erhebliche Minderbefunde gegenüber dem Gesamtgehalt aufweisen (Al, Sb, Ba, Cr, Mg, Ni, S, Na, Sr und Ti). Der t-Test weist auch hier bei den meisten Elementen keine Gleichwertigkeit nach.