Universität für Bodenkultur Department für Wasser, Atmosphäre und Umwelt Institut für Abfallwirtschaft

Beurteilung der Anwendbarkeit der mobilen Röntgenfluoreszenzanalyse für die Elementanalyse von Klärschlammaschen

Masterarbeit zur Erlangung des akademischen Grades Diplomingenieur

eingereicht von Simon Neubauer Stud Kennz.:/ Matr. Nr.: H 066 427 / 01051951

Wien, Juni 2020

Danksagung

Ganz herzlich danke ich Marion Huber-Humer, nicht nur für die Betreuung meiner Masterarbeit, sondern auch dafür, dass sie seit meiner Zeit am Institut für Abfallwirtschaft bei Fragen immer ein offenes Ohr für mich hatte und mir auch die Möglichkeit gegeben hat, bessere Einblicke in die Arbeit an der Universität zu bekommen. Ein großer Dank gilt Florian Part, ohne den diese Arbeit so nicht möglich gewesen wäre. Ihm verdanke ich zahlreiche wertvolle Tipps und Anmerkungen, aber auch seine weniger wichtigen Bemerkungen haben mit Sicherheit zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Bei ihm konnte ich viel darüber lernen, wie der Hase läuft. Ich danke auch Nina Degischer, ohne die ich im Universitätsalltag oftmals verloren gewesen wäre. Insgesamt möchte ich mich beim Institut für Abfallwirtschaft für bald 5 schöne Jahre bedanken!

Schließlich gilt meinen Eltern für ihre große und langjährige Unterstützung ein riesiges Dankeschön. Sehr vieles, worauf ich heute zurückblicken kann, ist nur durch sie möglich gewesen. Und zu guter Letzt danke ich meinem Bruder, der mich nebenbei zum Mediziner ausgebildet hat.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre eidesstattlich, dass ich die Arbeit selbständig angefertigt, keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt und alle aus ungedruckten Quellen, gedruckter Literatur oder aus dem Internet im Wortlaut oder im wesentlichen Inhalt übernommenen Formulierungen und Konzepte gemäß den Richtlinien wissenschaftlicher Arbeiten zitiert, durch Fußnoten gekennzeichnet bzw. mit genauer Quellenangabe kenntlich gemacht habe.

Kurzfassung

In der Europäischen Union gibt es mittlerweile verstärkt Bemühungen, die derzeit ressourcenintensive Wirtschaftsweise Europas in eine an Kreisläufen orientierte Wirtschaft (engl. *Circular Economy*) zu transformieren. Ein Bestandteil dieser Strategie ist die Nutzung von Klärschlämmen (KS) als Rohstoffquelle. Die durch die Abwasserbehandlung anfallenden KS enthalten neben Schadstoffen auch ökonomisch wertvolle Stoffe, wie Phosphor und verschiedene Metalle. Im Sinne einer Kreislaufwirtschaft muss dieses Wertstoffpotential besser genutzt und zugleich ein unerwünschter Schadstofftransfer vermieden werden. Dafür soll in naher Zukunft die Abfallbehandlung von KS mittels Monoverbrennung forciert werden, um die reinen Klärschlammaschen (KSA) direkt zu verwenden oder um aus ihnen Rohstoffe zu extrahieren. Aufgrund der in KSA enthaltenen toxischen Spurenelemente müssen die Konzentrationen dieser verlässlich festgestellt werden, damit bei der stofflichen Verwertung der KSA keine Gefahr für Mensch und Umwelt entsteht.

In dieser Arbeit wurden die Konzentrationen von 15 Elementen (Analyten) in 16 KSA-Proben mit der mobilen Röntgenfluoreszenzanalyse (engl. *portable X-ray fluorescence analysis*, PXRF) bestimmt. Die PXRF findet seit einigen Jahren aufgrund technischer Verbesserungen vermehrt Einsatz in der Umweltanalytik, wurde bislang aber noch nicht für KSA-Analysen routinemäßig eingesetzt. Die Vorteile der PXRF gegenüber etablierten Messmethoden liegen in der schnellen und zerstörungsfreien Analyse, der relativ einfachen Probenpräparation, den geringen Kosten pro Analyse, der Vermeidung gefährlicher Abfälle, die bei der Probenaufbereitung anfallen können, und der einfachen Handhabung in der Praxis. Bisherige Untersuchungen an verschiedenen Umweltproben haben jedoch gezeigt, dass die PXRF für verlässliche Ergebnisse dem jeweiligen Probenmaterial angepasst werden muss. Um die Eignung der PXRF für KSA-Analysen beurteilen zu können, wurde ein systematischer Methodenvergleich durchgeführt. Als Vergleichsmethode diente die optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (engl. *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*, kurz: ICP-OES), die ein etabliertes Analyseverfahren darstellt.

Die mittels PXRF analysierten Elemente wurden auf Basis standardisierter Protokolle der US-amerikanischen Umweltbehörde (engl. *United States Environmental Protection Agency*, kurz: US EPA) definierten Qualitätslevel zugeordnet. Abhängig vom Analysemodus des PXRF-Geräts konnten 6 Elemente verschiedenen Qualitätslevel zugeordnet werden. Die Elemente Eisen und Zink erreichten – je nach Analysemodus – das höchste Level "definitiv", was eine Gleichwertigkeit der Messmethoden bedeutet. Phosphor und Silicium konnten dem Level "quantitativ" zugeordnet werden. In diesem Fall stimmten die Messergebnisse gut überein, aber 10% bis 20% der Daten sollten durch ein Referenzlabor bestätigt werden. Chrom und Nickel konnten als "qualitativ" eingestuft werden. Somit kann das Vorhandensein dieser beiden Elemente in den Proben bestätigt werden, eine genaue Konzentrationsbestimmung ist jedoch nicht möglich. Die Elemente Aluminium, Arsen, Barium, Blei, Cadmium, Calcium, Mangan, Molybdän und Vanadium konnten keinem Qualitätslevel zugeordnet werden. Mit anderen Worten ist die qualitative oder quantitative Bestimmung dieser Elemente mit dem verwendeten PXRF-Gerät derzeit nicht möglich. Als zusätzliches Beurteilungskriterium wurden die Wiederfindungsraten (WFR) für alle Elemente bestimmt. Bei Berücksichtigung der WFR kann auch Mangan mittels PXRF innerhalb tolerierbarer Grenzen quantifiziert werden. Die Ergebnisse dieser Arbeit haben schlussendlich gezeigt, dass die PXRF derzeit nicht ausreichend genau ist, um diese Methode zur routinemäßigen Grenzwertüberwachung im Sinne des Abfallrechts heranziehen zu können.

Zur Verbesserung der Genauigkeit wären KSA-Referenzmaterialien notwendig, um die Kalibrationen des PXRF-Geräts an die KSA-Matrix anpassen zu können. Zertifizierte Referenzmaterialien für KSA sind derzeit jedoch nicht verfügbar (Stand Juni 2020). Eine sehr aufwendige Lösung hierfür wären die Herstellung und Zertifizierung solcher KSA-Proben. Zudem war der mit 16 KSA-Proben untersuchte Stichprobenumfang relativ gering. Größere Stichproben würden somit die statistische Absicherung bzw. Aussagekraft zukünftiger Untersuchungen verbessern. Hinsichtlich der Vergleichbarkeit unterschiedlicher Analysemethoden ist darüber hinaus zu erwähnen, dass in dieser Arbeit davon ausgegangen wurde, dass die Ergebnisse der ICP-OES "korrekt" und Abweichungen vom wahren Wert auf eine etwaige Mangelhaftigkeit der PXRF zurückzuführen sind. Dennoch kann auch der notwendige Probenaufschluss bedeutenden Einfluss auf die Richtigkeit der ICP-OES-Ergebnisse haben. Dieser Einfluss sollte bei zukünftigen Studien ebenso berücksichtigt werden.

Abstract

In the European Union there are now increased efforts to transform Europe's currently resource-intensive economy into a circular economy. Part of this strategy is the use of sewage sludge (SS) as a source of raw materials. SS from wastewater treatment contains not only pollutants but also economically valuable substances such as phosphorus and various metals. To establish a circular economy, this potential of valuable substances must be better used and at the same time an undesired transfer of pollutants must be avoided. For this purpose, the waste treatment of sewage sludge by means of mono-incineration is to be promoted in the near future in order to use the pure sewage sludge ashes (SSA) directly or to extract raw materials from them. Because of the toxic trace elements contained in SSA, the concentrations of these must be determined to ensure that no danger to humans or the environment arises from the recycling of SSA.

In this work the concentrations of 15 elements (analytes) in 16 KSA samples were determined using portable X-ray fluorescence analysis (PXRF). PXRF has been increasingly used in environmental analysis for several years because of technical improvements, but has not yet been routinely used for analyses of SSA. The advantages of PXRF compared to conventional analytical methods are the fast and non-destructive analysis, the relatively simple sample preparation, the low costs per analysis, the avoidance of hazardous waste that may arise during sample preparation and easy handling in practice. Previous investigations on various environmental samples, however, have shown that the PXRF must be adapted to the respective sample material in order to obtain accurate results. In order to assess the suitability of the PXRF for analyses of SSA a method comparison was performed. Inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES), which is used for routine analysis, was used as a comparison method.

The elements analyzed by PXRF were assigned to different data quality levels based on statistical parameters defined by standardized protocols of the United States Environmental Protection Agency (US EPA). Six elements were assigned to data quality levels depending on the used PXRF analysis mode. Iron and zinc achieved depending on the analysis mode the best data quality level "definitely", which proves an equivalence of both analytical methods. Phosphorus and silicon met the requirements for data quality level "quantitative". In this case the measurement results correlated well, but 10% to 20% of the data should be confirmed by a reference laboratory. Chromium and nickel were assigned to the lowest level "qualitative". The occurrence of these two elements in the sample could be confirmed, however, an accurate quantification was not possible. The elements aluminium, arsenic, barium, cadmium, calcium, lead, manganese, molybdenum and vanadium could not be assigned to any data quality level. Currently, qualitative or quantitative determination of these elements is not possible with the used PXRF instrument. Furthermore, the recovery rates of all elements were calculated. Taking recovery rates into account, manganese can be quantified by PXRF within tolerable limits. The results of this work have demonstrated that the PXRF is currently not sufficiently sensitive to use this method for routine limit value monitoring as defined by waste legislation.

To improve accuracy, SSA reference materials would be required to allow for the adaption of the PXRF instrument's calibrations to the SSA matrix. However, certified SSA reference materials are not available (as of April 2020). Preparation and certification of SSA samples could be a solution to this problem, even though, a time-consuming one. Furthermore, the sample size with 16 SSA samples was relatively small. A larger sample size would thus strengthen the statistical validation and significance of future investigations. With regard to the comparability of different analytical methods, it should be pointed out that this work assumed that the results of the ICP-OES are considered 'correct' and that deviations from the true value are due to a possible shortcoming of the PXRF. However, the necessary sample digestion can also have a significant influence on the trueness of the ICP-OES results. This influence should be considered in future studies.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Grundlagen zur Klärschlammbehandlung und -analytik	3
2.1 Verwertung und Entsorgung in Österreich	3
2.2 Klärschlämme als Phosphor-Quelle	5
2.3 Analytische Methoden zur Charakterisierung von Klärschlammaschen	9
2.3.1 Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)	10
2.3.2 Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (OES)	CP- 12
2.3.3 Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS)	13
2.3.4 Methodenvergleich im Überblick	13
2.4 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA/XRF)	14
2.4.1 Historischer Überblick	14
2.4.2 Physikalische Grundlagen der XRF	15
2.4.3 Mögliche Anwendungsgebiete	20
2.4.4 Vorteile gegenüber konventionellen Methoden	28
2.4.5 Limitierungen und Einflussfaktoren	28
2.5 Exkurs: Qualitätssicherung in der Umweltanalytik	31
2.5.1 Validierung, Charakterisierung und Unsicherheiten der Analyse	31
2.5.2 Wichtige Begriffe und Definitionen von Validierungsparametern	32
3. Material und Methode	37
3.1 Entnahme und Vorbereitung der Proben	37
3.2 Elementanalyse mittels PXRF	37
3.3 Referenzanalyse mittels der ICP-OES	39
3.4 Beurteilung der Messergebnisse	40
4. Ergebnisse und Diskussion	42
4.1 Wiederfindungsraten bei 30s pro Emissionsfilter	42
4.2 Wiederfindungsraten bei 60s pro Emissionsfilter	43
4.3 Beurteilung der Datenqualität	46
4.4 Einflussfaktoren auf Messergebnisse und Verbesserungsvorschläge	52
4.4.1 Einfluss des Probenaufschlusses	53
4.4.2 Einfluss der Messparameter und -bedingungen	54
4.4.3 Berücksichtigung von Messunsicherheiten	56
4.4.4 Kritische Betrachtung der statistischen Auswertung	58
5. Fazit und Ausblick	59
6. Literaturverzeichnis	60

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Verwertung und Entsorgung von KS aus Kläranlagen mit einer Ausbaukapazität \geq 2.000 EW ₆₀ im Jahr 2016 (eigene Darstellung nach Überreiter et al., 2018)
Abb. 2: P-Wertschöpfungskette für ein integriertes Ressourcenmanagement (modifiziert nach: Nättorp et al., 2019)
Abb. 3: Messprinzip der AAS (Bildquelle: Schwedt et al., 2017)
Abb. 4: Messprinzip der ICP-OES (Bildquelle: Schwedt et al., 2017)
Abb. 5: Messprinzip der ICP-MS (Bildquelle: Schwedt et al., 2017)
Abb. 6: Prinzip einer Röntgenröhre (modifiziert nach: Schwedt et al., 2017) 16
Abb. 7: Prinzip der Röntgenfluoreszenzanalyse (Bildquelle: Schwedt et al., 2017) 17
Abb. 8: Termübergänge für die inneren Elektronenniveaus (K- und L-Serie). n: Hauptquantenzahl, I: Nebenquantenzahl, j: magnetische Quantenzahl (Bildquelle: Schwedt et al., 2017)
Abb. 9: Messprinzip der EDXRF und WDXRF (Bildquelle: Schwedt et al., 2017) 19
Abb. 10: Beispielhaftes XRF-Spektrum, generiert von einem Niton XL3t GOLDD+ . 22
Abb. 11: Zielscheibenmodell zur Veranschaulichung der Begriffe "Präzision", "Richtigkeit" und "zufällige/systematische Abweichung" (modifiziert nach Haschke und Flock, 2017)
Abb. 12: Zusammenhang wichtiger Begriffe für die Beurteilung der Qualität von Messergebnissen. Die strichlierte Line des Bias deutet an, dass bei Bekanntsein des Bias auch die Unsicherheit der Bias-Korrektur (u _{bias}) angegeben werden muss (modifiziert nach: Magnusson und Ornemark, 2014)
Abb. 13: Ein Teil der homogenisierten/gesiebten Proben wie sie von der Technischen Universität Wien übergeben wurden (links). Probenbecher mit rund 9 g KSA befüllt vor und nach Verschluss mit Parafilm [®] (Mitte). Die 16 KSA-Proben, für die Analysen vorbereit (rechts) (©ABF BOKU)
Abb. 14: Links oben: das verwendete PXRF-Gerät von Thermo Scientific. Links unten: in der Probenkammer platzierte KSA-Probe ohne Probeneinsatz. Rechts: der Versuchsaufbau (Probenkammer zur Demonstration geöffnet)
Abb. 15: Wiederfindungsraten im SOM (30s) (ohne Al und Cd) 42
Abb. 16: Wiederfindungsraten im TGM (30s) (ohne Al und Cd)
Abb. 17: Wiederfindungsraten im SOM (60s) (ohne Al und Cd) 44
Abb. 18: Wiederfindungsraten im TGM (60s) (ohne Al und Cd)
Abb. 19: Diagramm der gemessenen PXRF-Konzentration gegen die ICP-OES- Konzentrationen mit 30s pro Emissionsfilter (Blau: SOM, Rot: TGM)
Abb. 20: Diagramm der gemessenen PXRF-Konzentration gegen die ICP-OES- Konzentrationen mit 60s pro Emissionsfilter (Blau: SOM, Rot: TGM)

Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Kritische Rohstoffe, definiert durch die europäische Kommission (Gislev et al., Tab. 2: Grenzwerte für Schwermetalle (in mg/kg Trockenmasse) nach der Tab. 3: Studien zur Charakterisierung von KSA, Mischungen mit KSA oder Eluaten von KSA. 10 Tab. 4: Zusammenfassung der Methoden zur Elementanalytik (nach Haschke und Tab. 5: Nachweisgrenzen in ppm (mg/kg) eines Thermo Scientific Niton XL3t GOLDD+ (ohne Helium) für eine SiO₂-Matrix mit Fe und Ca. Analysezeit pro Emissionsfilter: 60s Tab. 6: Wichtige Methoden zur Quantifizierung von XRF-Messungen (Steiner et al., Tab. 7: Zusammenfassung der Anwendungsgebiete der PXRF (nach Vanhoof et al., 2013; West et al., 2014; Weindorf et al., 2014; Weindorf et al., 2018; McGladdery et Tab. 8: In Abhängigkeit vom Prüfzweck zu beurteilende Kenngrößen (Haschke und Tab. 9: Kriterien zur Beurteilung der Datengualität (nach US EPA, 2007; US EPA, 1998). 40 Tab. 10: Zusammenfassung der durchschnittlichen Wiederfindungsraten (WFR) und relativen Abweichungen (RA) im "Soil-Modus" (SOM) und "Testall-Geo-Modus" (TGM) 30s bzw. 60s Messdauer pro Emissionsfilter. Die Differenzen der mit durchschnittlichen RA in Prozentpunkten (pp) ergeben sich aus dem Vergleich der RA für Messdauern: absolute Differenz = RA(30s) - RA(60s). RA von weniger als 20pp von der 100%-WFR sind rot markiert...... 45 Tab. 15: Mögliche Reagenzien für den Aufschluss von KSA, die wiederum Einfluss auf die in Lösung gehenden Elemente haben. 54 Tab. 16: Ausgewählte wichtige Fehlerquellen in analytischen Laboren (Funk et al.,

Abkürzungsverzeichnis

AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
Ag	Silber
As	Arsen
Au	Gold
Bspw.	beispielsweise
Са	Calcium
Cd	Cadmium
Cr	Chrom
Cu	Kupfer
EDS	Energiedispersive Spektrometer
EDXRF	Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse
Fe	Eisen
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
К	Kalium
KS	Klärschlamm
KSA	Klärschlammaschen
Mg	Magnesium
Mn	Mangan
Мо	Molybdän
Ni	Nickel
Р	Phosphor
Pb	Blei
PER	Perchlorsäureaufschluss
PIN	positive intrinsic negative (diode)
рр	Prozentpunkte
ppm	Parts per million
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
Rh	Rhodium
RSD	relative Standardabweichung
S	Schwefel
SDD	Siliciumdriftdetektor
Sr	Strontium

ТА	Totalaufschluss
Та	Tantal
Ti	Titan
V	Vanadium
v.a.	vor allem
WDS	Wellenlängendispersive Spektrometer
WDXRF	Wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenzanalyse
XRF	X-ray fluorescence
Zn	Zink

1. Einleitung

Die Europäische Union hat ihre Bemühungen in den vergangenen Jahren um die Transformation zu einer kreislauforientierten Wirtschaft (engl. *Circular Economy*) durch verschiedene Maßnahmen verstärkt, die entlang der gesamten Wertschöpfungskette von Produkten wirken sollen ("Kreislaufwirtschaftspaket"). Ziele dieser Maßnahmen sind die Reduktion des Ressourcenverbrauchs und des Abfallaufkommens auf ein Minimum, die langfristige Erhaltung des Werts von Rohstoffen und Produkten sowie die erneute Integration von Sekundärressourcen in den Wirtschaftskreislauf.

Eine alternative Rohstoffquelle, der vor allem in Industriestaaten vermehrt Beachtung geschenkt wird, ist Klärschlamm (KS). Als Senke für Abwasserinhaltsstoffe enthält Klärschlamm sowohl Wertstoffe als auch Schadstoffe (Kretschmer et al., 2018). Zu diesen Wertstoffen zählen Phosphor (P) und Metalle, die für verschiedenste Technologien von Bedeutung sind (Krüger und Adam, 2014). Um Klärschlamm in Zukunft als Rohstoffquelle zu erschließen, wird aus derzeitiger Sicht die Monoverbrennung favorisiert, um reine Klärschlammaschen (KSA) zu erhalten. KSA könnten dann direkt verwendet oder einem Recyclingverfahren (z. B.: Rückgewinnung von enthaltenen Nährstoffen mittels Auslaugung) zugeführt werden. Es ist geplant, in Österreich bis 2030 85% der anfallenden KS einer Monoverbrennung zuzuführen (Kretschmer et al., 2018).

Im Sinne einer kreislauforientierten Wirtschaft sollten KS hinsichtlich ihres gesamten Rohstoffpotential betrachtet werden. Die Diskussion konzentriert sich zur Zeit jedoch vorwiegend auf die Rückgewinnung von P (Kretschmer et al., 2018). Dies ist wahrscheinlich der Tatsache geschuldet, dass Europa von P-Importen abhängig ist, wodurch P von der EU als kritischer Rohstoff eingestuft wurde (Gislev et al., 2018). Für die Landwirtschaft ist P von größter Bedeutung, da 80% bis 90% des P in der Düngemittelproduktion eingesetzt wird (Egle et al., 2016a).

Sollen KSA in großem Maßstab als Sekundärrohstoff bzw. als P-Quelle eingesetzt werden, müssen einerseits die Konzentrationen der Wertstoffe bekannt sein, und andererseits dürfen abhängig vom Verwendungszweck die Konzentrationen der darin enthaltenen Schadstoffe nicht zu hoch sein. Zur Charakterisierung und Feststellung der Konzentrationen an Wert- und Schadstoffen können verschiedene Methoden der Umweltanalytik eingesetzt werden. Neben etablierten Methoden, wie bspw. der optischen Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma, kommt aufgrund technischer Verbesserungen vermehrt die mobile Röntgenfluoreszenzanalyse (engl. *portable X-ray fluorescence analysis*, kurz PXRF) für Umweltproben zum Einsatz. Die Vorteile der PXRF liegen in ihrer Schnelligkeit und zerstörungsfreien Analyse, im geringen Präparationsaufwand für das Probenmaterial und der einfachen Handhabung in der Praxis. Diese Gründe sprächen auch für einen Einsatz der PXRF für Analysen von KSA.

Jedoch ist die PXRF-Technologie in den meisten Fällen nicht ohne spezifische Anpassungen für die Analyse von Umweltmatrizen einsetzbar. Verschiedene Untersuchungen haben gezeigt, dass die PXRF – abhängig von der zu analysierenden Matrix – ungenaue oder erst nach Anpassungen zufriedenstellende Ergebnisse liefert. Um die Vorteile der PXRF nutzen zu können, gilt es zunächst, die Eignung der PXRF für Analysen von KSA durch Vergleich mit etablierten Methoden zu prüfen. Folglich wurden im Rahmen dieser Arbeit KSA mittels PXRF analysiert und mit den Ergebnissen einer etablierten Analysemethode verglichen. Damit soll ein Beitrag zur Beantwortung der entsprechenden Forschungsfragen geleistet werden:

- Ist die PXRF-Methode zur Bestimmung der Phosphor- und Schwermetallgehalte in Klärschlammaschen geeignet?
- Worin liegen die Stärken und Schwächen gegenüber konventionellen Messmethoden?

Die Arbeit beginnt in Kap. 2.1 mit einem Überblick zu KS und deren Verwendung und Entsorgung in Österreich, wobei der Fokus auf KS aus kommunalen Abwässern liegt: Welche KS-Mengen werden wie verwendet und entsorgt? Im Kontext der Verwertung von KS werden in Kap. 2.2 die P-Rückgewinnung und damit verbundene rechtliche Rahmenbedingungen näher ausgeführt. In Kap. 2.3 folgt eine Zusammenstellung analytischer Methoden, die von Laboratorien in der Routineanalytik eingesetzt werden und für Analysen von KSA in Frage kämen. Den Schwerpunkt dieser Arbeit bildet die PXRF, die ausführlich in Kap. 2.4 besprochen wird. Beginnend mit den historischen und physikalischen Grundlagen der Röntgenfluoreszenzanalyse werden die möglichen Anwendungsgebiete sowie Stärken und Schwächen der PXRF erläutert. Kap. 3 beschreibt das Probenmaterial, den Ablauf der Analysen und die Kriterien zur Bewertung der Analyseergebnisse. Der erste Teil von Kap. 4 präsentiert dann die Ergebnisse des Methodenvergleichs. Im zweiten Teil werden Einflussfaktoren, die die PXRF-Ergebnisse verfälschen können, aufgezeigt und Vorschläge vorgebracht, wie man diesen begegnen kann. Die Arbeit schließt mit einem Ausblick ab, in dem aufgezeigt wird, welche weiteren Schritte für eine fundierte Bewertung der PXRF in Hinblick auf KSA-Analysen sinnvoll wären.

2. Grundlagen zur Klärschlammbehandlung und analytik

2.1 Verwertung und Entsorgung in Österreich

Als Ausgangspunkt der Arbeit soll der folgende Abschnitt veranschaulichen, wie derzeit in Österreich KS als Senke von Abwasserinhaltsstoffen (Kretschmer et al., 2018) behandelt, verwendet und entsorgt werden: dazu gehören die verschiedenen Verwertungs- und Entsorgungspfade samt deren rechtlichen Rahmenbedingungen. Die für die Zwecke dieser Arbeit untersuchten KSA stellen nämlich nur das Ergebnis eines von mehreren möglichen Verwertungspfaden dar.

Klärschlämme fallen in Kläranlagen kontinuierlich an und stellen für die Anlagenbetreiber einen – durch deren Behandlung und Entsorgung verursacht – wesentlichen Kostenpunkt dar (Kretschmer et al., 2018). Als vorläufig letzte Destination für die im Abwasser enthaltenen Stoffe weisen KS jedoch auch ein bedeutendes Ressourcenpotential auf: sie beinhalten Wertstoffe, wie z.B. Phosphor (P), Mikronährstoffe, Metalle und organische Substanzen, die man rückgewinnen und gewinnbringend veräußern könnte. Gleichzeitig akkumulieren in KS auch Schad- und Störstoffe, wie Mikrokunststoffe, endokrine Substanzen, Krankheitserreger und Schwermetalle (Kretschmer et al., 2018), die bei der Verwertung von KS zuerst entfernt bzw. unschädlich gemacht werden müssen.

Die aktuellen Daten zeigen, dass in Österreich im Jahr 2016 242.332 t Trockensubstanz (TS) KS in kommunalen Kläranlagen (keine Berücksichtigung gewerblicher Anteile) anfielen. Von diesen stammten rund 238.000 t TS KS aus Kläranlagen mit einer Ausbaukapazität $\geq 2.000 \text{ EW}_{60}$ (Überreiter et al., 2018). Artikel 14 der Richtlinie 91/271/EWG verlangt hierbei eine Entsorgung oder Verwertung von KS, die eine minimale Belastung der Umwelt sicherstellen sollen (Überreiter et al., 2018). Die Entsorgung oder Verwertung von KS erfolgt bzw. erfolgte in Österreich auf vier verschiedenen Wegen:

- Verwertung in der Landwirtschaft
- Thermische Behandlung (Verbrennung)
- Sonstige Verwertung
- Entsorgung/Deponierung

Nach Überreiter et al. (2018) fallen unter "sonstige Verwertung" – abweichend von der Abfallhierarchie der RL 2008/98/EG ("Abfallrahmenrichtlinie") – die Kompostierung, der Einsatz für den Landschaftsbau oder als Bauzuschlagsstoff, die Zwischenlagerung oder Abgabe in Kleinmengen. Die größte Bedeutung, die in den nächsten Jahren weiter zunehmen wird, kommt der thermischen Behandlung bzw. Verbrennung von KS zu (Abb. 1). Mittlerweile wird mehr als die Hälfte der anfallenden KS in Österreich thermisch behandelt (54%), wobei derzeit noch flüssige und feste Brennstoffe mitverbrannt werden, was zu einer Kontamination und Verdünnung der Wertstoffe in den KSA führt (Egle et al., 2016a). Durch diese Praxis wird eine Rückgewinnung von Wertstoffen aus



KSA erschwert bis unmöglich, weshalb für das Recycling eine Monoverbrennung von KS anzustreben ist.

Abb. 1: Verwertung und Entsorgung von KS aus Kläranlagen mit einer Ausbaukapazität ≥ 2.000 EW₆₀ im Jahr 2016 (eigene Darstellung nach Überreiter et al., 2018).

Die direkte Ausbringung von KS – welcher Stickstoff und andere Makronäherstoffe beinhaltet – auf landwirtschaftlich genutzte Flächen ist schon seit Jahrzehnten umstritten, da hier die Gefahr des Einbringens von Schadstoffen in Böden und folglich des Anreicherns in Lebensmitteln besteht. Dennoch ist der Anteil landwirtschaftlich verwerteter KS seit dem Jahr 2000 relativ konstant geblieben (Kretschmer et al., 2018; Oliva et al., 2009). Rund 26 % der KS werden einer sonstigen Verwertung/Entsorgung zugeführt. Die Deponierung von KS spielt keine Rolle mehr, da nach Auslaufen von Ausnahmeregelungen zur Deponieverordnung eine direkte Deponierung von KS nicht mehr zulässig ist (BMNT, 2017).

Neben der üblichen Wirbelschichtfeuerung in Monoverbrennungsanlagen stellt die energetische und stoffliche Nutzung von KS in der Zementindustrie einen weiteren Verwertungsweg dar (ÖWAV, 2014; Roskosch und Heidecke, 2018). Zum einen können (vor allem getrocknete) KS als Ersatzbrennstoffe (EBS) in geringen Mengenanteilen in Anlagen zur Zementherstellung mitverbrannt werden. Zum anderen können KSA bei der Zementherstellung Rohstoffe wie Sand und Eisenerz substituieren. Daraus ergeben sich die Vorteile der Roh- und Brennstoffeinsparung sowie der Reduktion der CO₂-Emissionen, da KS aufgrund ihres weitgehend biogenen Ursprungs als klimaneutral angesehen werden. Ein Nachteil dieser Verwendung von KS ist – wie oben bereits beschrieben – die dauerhafte Entfernung von P aus dem Nährstoffkreislauf, da dieser entweder fest im Zement gebunden oder in Schlacken und anderen Verbrennungsrückständen in geringer Konzentration verteilt ist (Roskosch und Heidecke, 2018). Für das Jahr 2018 gibt die österreichische Zementindustrie einen Verbrauch von sonstigen EBS – worunter auch KS fallen – im Ausmaß von rund 51.600 t an. Insgesamt wurden in der gesamten Zementindustrie etwa 555.000 t EBS eingesetzt. Sonstige EBS (inkl. KS) machten folglich weniger als 10 % der eingesetzten EBS-Gesamtmengen aus. Unter "sonstige EBS" fallen des weiteren Abraum, Altholz, Tiermehle und fette, Sägemehl, Pilzmyzel, sowie landwirtschaftliche Rückstände (Mauschitz, 2019). Welchen Anteil KS an den sonstigen EBS haben, wird nicht ausgewiesen.

Die Verbrennung von Abfällen in Abfallverbrennungsanlagen oder Mitverbrennungsanlagen wird durch die Abfallverbrennungsverordnung (AVVO) geregelt. Anlagen zur Zementproduktion zählen zu den Mitverbrennungsanlagen. Unter Mitverbrennungsanlagen versteht man Anlagen, deren Hauptzweck in der Produktion stofflicher Erzeugnisse oder in der Energieerzeugung liegt (Egle et al., 2018). Sollen KS in Mitverbrennungsanlagen thermisch behandelt werden, sind die Vorgaben gemäß Anlage 8 AVVO einzuhalten. Diese Vorgaben betreffen Schadstoffgrenzwerte, Probenahmeplanungen und Durchführungen von Untersuchungen. Werden die Grenzwerte für Emissionen in die Luft laut Anlage 1 AVVO eingehalten, sind KS gemäß § 6a Abs. 2 von der Einhaltung der Grenzwerte ausgenommen. In diesen Fällen gelten für die eingesetzten KS keine Input-Grenzwerte und eine Qualitätssicherung (Probenahme und –aufbereitung, Analysen) ist ebenso nicht erforderlich (Egle et al., 2018).

2.2 Klärschlämme als Phosphor-Quelle

Kommunale KS gehören (neben Tiermehlen) zu den bedeutendsten P-Ressourcen Österreichs (Egle et al., 2018). Und obwohl es im Sinne der Kreislaufwirtschaft und eines integrierten Ressourcenmanagements ratsam wäre, das gesamte Ressourcenpotential von KS zu betrachten, fokussiert sich die derzeitige Diskussion hauptsächlich auf die Rückgewinnung von P (Kretschmer et al., 2018). Bis zum Jahr 2030 sollen in Österreich bis zu 85% der anfallenden KS einer Monoverbrennung zugeführt werden, damit der in den KSA enthaltene P einem Recycling zugeführt werden kann (Kretschmer et al., 2018).

Die Attraktivität des P-Recyclings ist in der starken Abhängigkeit Europas von P-Importen begründet. Allein Marokko und die Westsahara verfügen über mehr als 70 % der globalen P-Reserven und ihr Anteil daran steigt, da andere Länder ihre P-Reserven schneller abbauen (Nättorp et al., 2019). 80 bis 90 % des abgebauten P-Erzes wird für die Düngemittelproduktion eingesetzt (Egle et al., 2016a) und rund die Hälfte der globalen Lebensmittelproduktion ist nur durch Düngemittel, die auch P enthalten, möglich (Scholz und Wellmer, 2018). Mit Ausnahme Finnlands, das kleinere Lagerstätten besitzt, gibt es in Europa keine abbauwürdigen P-Quellen, wodurch P nahezu zur Gänze importiert werden muss (Egle et al., 2016a; Nättorp et al., 2019). Angesichts der Abhängigkeit Europas von P-Importen und der Wichtigkeit von Düngemitteln für die europäische Lebensmittelproduktion hat die Europäische Kommission Phosphor und Phosphatgesteine als kritische Rohstoffe (critical raw materials, CRM) eingestuft (Gislev et al., 2018). Tab. 1 zeigt alle von der europäischen Kommission identifizierten kritischen Rohstoffe, die für die europäische Wirtschaft essentiell und zugleich mit einem erhöhten Versorgungsrisiko verbunden sind (Gislev et al., 2018).

Antimon	Gallium	Magnesium	Scandium
Baryt	Germanium	Naturkautschuk	Siliciummetalle
Beryllium	Hafnium	Natürliches Graphit	SSE ²
Bismut	Helium	Niob	Tantal
Borate	Indium	Phosphatgestein	Vanadium
Cobalt	Kokskohle	Phosphor	Wolfram
Flussspat	LSE ¹	Platinmetalle	

Tab. 1: Kritische Rohstoffe, definiert durch die europäische Kommission (Gislev et al., 2018).

1 Leichte seltene Erdelemente

2 Schwere seltene Erdelemente

Die technische Rückgewinnung von P kann direkt aus dem Abwasser, den KS oder KSA erfolgen (Egle et al., 2016a). Die verfahrenstechnischen Ansätze unterscheiden sich hinsichtlich ökonomischer, ökologischer und technischer Kriterien (Amann et al., 2018; Egle et al., 2016b). Die P-Rückgewinnung aus KSA ist eine vielversprechende Alternative für die Verwendung im Großmaßstab, da hierfür keine Adaptionen der Kläranlagen notwendig sind und KSA zentralisiert an die Anforderungen der Düngemittelindustrie angepasst werden könnten (Kabbe und Kraus, 2018). Es gibt zahlreiche Ansätze zur Extraktion von P aus KSA, die unterschiedliche Rohstoffe bzw. Rezyklate produzieren (Egle et al., 2016a):

- Bioleaching: Magnesium-Ammonium-Phosphate (MAP)
- Nasschemische Extraktion: Calcium(Ca)-, Eisen(Fe)- oder Aluminium(Al)-P, MAP
- Nasschemisches Leaching: Ca(AI)P
- Thermochemisch: Entfrachtete Asche, "Rhenania Phosphat"
- Thermoelektrisch/reduktiv: P4, H3PO4 (P-Säure)
- Aufschluss mit Konverterschlacke: Konverterschlacke/KSA-Gemisch

Im Sinne eines integrierten P-Managements können KSA Bestandteil einer P-Wertschöpfungskette sein. Eine derartige Wertschöpfungskette könnte in Industriestaaten nach Nättorp et al. (2019) in Zukunft, wie in Abb. 2 dargestellt, aussehen. Durch intelligente Kombination verschiedener Prozesse sollen Synergien genutzt und P in einem Kreislauf geführt werden. Zur Realisierung einer (möglichst geschlossenen) P-Kreislaufführung benötigt es jedoch noch weitere technische Entwicklungen (Nättorp et al., 2019), wie bspw.:

- Effiziente Rückgewinnung von P aus sekundären P-Quellen
- Nasschemische Verfahren zur Produktion von Phosphorsäure (PS) aus dem rückgewonnen P
- Thermische Reduktion (mit Kohlenstoff) von PS zu weißem Phosphor (P4)
- Neue Verfahren zur Herstellung spezieller P-Verbindungen (verbunden mit hoher Wertschöpfung)



Abb. 2: P-Wertschöpfungskette für ein integriertes Ressourcenmanagement (modifiziert nach: Nättorp et al., 2019).

Da ein Großteil des (fossilen) P für die Düngemittelproduktion eingesetzt wird und dies auch für P-haltige Recyclingprodukte bzw. Rezyklate gelten wird, spielen die rechtlichen Grundlagen für Düngemittel eine wichtige Rolle. Ebenfalls von Interesse sind die abfallrechtlichen Bestimmungen, da es von Bedeutung ist, wie ein P-haltiger Abfall die Abfallende-Kriterien erfüllen kann, um als Düngemittel eingesetzt werden zu können.

Für die Zulassung eines Düngemittels als EG-Düngemittel auf EU-Ebene müssen die Anforderungen der Verordnung (EG) Nr. 2003/2003 des europäischen Parlaments und des Rates über Düngemittel erfüllt werden (Egle et al., 2016a). Um die gleichen rechtlichen Voraussetzungen für die Verwendung von Primärrohstoffen und Sekundärrohstoffen aus Abfällen für Düngemittel zu schaffen (Kabbe und Kraus, 2018), wurde die bestehende Verordnung durch eine mit Juli 2019 in Kraft getretene Verordnung (EG) Nr. 2019/1009 ersetzt. Damit endet im Juli 2022 die Gültigkeit der Verordnung (EG) Nr. 2003/2003. Auch die österreichische DüngemittelVO 2004 wird dadurch abgeändert oder ersetzt werden müssen.

In Österreich wird das Düngemittelrecht durch das Düngemittelgesetz 1994 (DMG 1994) und die Düngemittelverordnung 2004 (DüngemittelVO 2004) konstituiert. Mit dem DMG 1994 werden die grundsätzlichen Anforderungen für das Inverkehrbringen von Düngemitteln geregelt (BMNT, 2014). Düngemittel dürfen in Verkehr gebracht werden, wenn sie einem in der DüngemittelVO 2004 oder EG-VO Nr. 2003/2003 festgelegten Typ entsprechen (BMNT, 2014). Die DüngemittelVO 2004 schreibt für mineralische P-Dünger folgende Parameter vor:

- Mindestgehalt an P₂O₅ (Phosphorpentoxid: 10 %)
- Typenbestimmende Bestandteile, Nährstoffformen und -löslichkeiten
- Erlaubte Ausgangsstoffe
- Besondere Bestimmungen
- Grenzwerte für Schwermetalle, Organische Schadstoffe, Radioaktivität und Rückstände
- Hygienische Parameter (bakterielle Belastung)

Erlaubte Ausgangsstoffe sind u.a. gemahlene, teil- oder vollaufgeschlossene Rohphosphate, Phosphorsäure, Magnesiumphosphat, Monocalciumphosphat, Tricalciumphosphat usw. Somit sind P-reiche Aschen und Recyclate derzeit nicht als Ausgangsstoffe zugelassen (Egle et al., 2016a). Das österreichische Abfallwirtschaftsgesetz (AWG 2002) spielt insofern eine Rolle für das P-Recycling, als durch § 4 des DMG 1994 Abfälle gemäß AWG 2002 sowie KS, KS-Komposte, Fäkalien und Verbrennungsrückstände (KSA) nicht in den Geltungsbereich des DMG 1994 fallen. Damit können diese Stoffe auch nicht als Düngemittel eingesetzt werden. Im Vergleich dazu ist der Einsatz von KSA als Düngemittel in Deutschland bereits erlaubt, sofern diese den gesetzlichen Anforderungen genügen (Egle et al., 2016a). Die DüngemittelVO 2004 schreibt die in Tab. 2 dargestellten Grenzwerte für Schwermetalle vor, die eingehalten werden müssen, damit ein Düngemittel in Verkehr gesetzt werden darf. Weiters verweist § 8 Abs. 2 DüngemittelVO 2004 darauf, dass zur Analyse von Proben geeignete Methoden entsprechend dem Stand der Wissenschaft und Technik anzuwenden sind. Dabei sind europäische Rechtsvorschriften, insbesondere harmonisierte europäische Normen, zu berücksichtigen. In der österreichischen Gesetzgebung wird dementsprechend keine spezielle Vorgehensweise für den Aufschluss der Proben vorgeschrieben.

	Grenzwerte		
Schwermetall	Düngemittel*, Boden- hilfsstoffe, Pflanzen- hilfsmittel	Mineralische Düngemit- tel mit mehr als 5 % P ₂ O ₅	Kultursubstrate
Blei (Pb)	100	100	50
Cadmium (Cd)	3	75 mg/kg P_2O_5	1
Chrom(VI) (Cr)	2	2	2
Nickel (Ni)	100	100	70
Quecksilber (Hg)	1	1	0,5
Vanadium (V)	-	1500	-
Arsen (As)	40	40	40

Tab. 2: Grenzwerte für Schwermetalle (in mg/kg Trockenmasse) nach der DüngemittelVO 2004.

* ausgenommen mineralische Düngemittel mit mehr als 5 % P2O5

2.3 Analytische Methoden zur Charakterisierung von Klärschlammaschen

Für die Analysen zur Charakterisierung von KSA stehen verschiedene Methoden der analytischen Chemie zur Verfügung. Welche Methode(n) für die Untersuchung einer Probe gewählt werden soll(en), hängt von den chemischen Parametern ab, die zu bestimmen sind – mit anderen Worten: es kommt darauf an, über welche(n) Analyt(en) Aussagen getroffen werden sollen. Laut (Cieślik et al., 2015) können verschiedenste (chemische) Parameter von KSA bestimmt werden, wie zum Beispiel:

- der pH-Wert,
- die Ökotoxizität,
- das Auslaugverhalten,
- der chemische Sauerstoffbedarf,
- die Konzentration organischer Schadstoffe oder
- die Konzentration verschiedener (Schwer-)Metalle.

Da in der gegenständlichen Arbeit KSA lediglich hinsichtlich der Konzentration verschiedener Metalle und Schwermetalle charakterisiert werden, soll in diesem Abschnitt der Fokus auf jenen analytischen Methoden liegen, die für derartige Analysen in Frage kommen. Es ist in diesem Zusammenhang auch davon auszugehen, dass organische Schadstoffe, Medikamentenrückstände und Pathogene durch die thermische Behandlung der KS nahezu vollständig zerstört werden (Egle et al., 2016a; Schipper, 2019). Zur Bestimmung von (Schwer-)Metallen in KSA werden häufig die optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (engl. *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*, kurz ICP-OES) und Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (engl. *inductively coupled plasma mass spectrometry*, kurz ICP-MS) verwendet. Daneben werden auch die Röntgenfluoreszenzanalyse (engl. *X-ray fluorescence*, kurz XRF) und die Atomabsorptionsspektroskopie (engl. *Atomic absorption spectroscopy*, kurz AAS) für derartige Analysen eingesetzt. Das Augenmerk dieser Arbeit gilt der XRF, welche im Abschnitt 2.4 detailliert beschrieben wird. Eine Übersicht über verschiedene Untersuchungen zur Charakterisierung von KSA gibt Tab. 3 wieder.

Analytische Methoden	Analyten	Quelle
ICP-OES ICP-MS	As, Cd, Ni, Pb, Hg	Krüger und Adam, 2015
ICP-OES ICP-MS XRF	Na, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, Fe, Sc, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Pd, Ag, Cd, Sn, Sb, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Pt, Au, Hg, Pb, Th, U	Krüger und Adam, 2014
XRF XRD	Pb, Sb, As, Cr, Cu, Ni, Zn, Cd	Franz, 2008
ICP-OES	Cu, Pb, Zn	Nowak et al., 2013
ICP-OES	P, Na, Al, Fe, Zn, Cu, Pb, Ni	Ottosen et al., 2013
ICP-OES	Na, K, Mg, Al, P, S, Ca, Fe, Cu, Zn, Cr, Cd, Ni	Paltrinieri et al., 2019
XRF ICP-OES	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , MnO, MgO, CaO, Na ₂ O, K ₂ O, P ₂ O ₅ As, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sn, Zn	Adam et al., 2009
ICP-MS	Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, S, Si	Benassi et al., 2019
AAS	As, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, Al, Fe, Cr	Lapa et al., 2007
AAS	As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Zn	Barbosa et al., 2011

Tab. 3: Studien zur Charakterisierung von KSA, Mischungen mit KSA oder Eluaten von KSA.

2.3.1 Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)

Die AAS wird zu den atomspektroskopischen Methoden gezählt. Ein Atomspektrum entsteht, wenn ein Atom Energie aufnimmt oder abgibt und dies mit der Änderung einer der vier Quantenzahlen (Haupt-, Neben-, magnetische und Spinquantenzahl) verbunden ist. Das Funktionsprinzip der AAS im Speziellen basiert auf der Absorption von elektromagnetischer Strahlung im optischen Spektrum, was Elektronensprünge in der Elektronenhülle der Atome bewirkt. Es findet somit eine Schwächung (Absorption) der Anregungsstrahlung durch den Analyten statt. Elektronübergängen zwischen zwei Energieniveaus können bestimmte beobachtbare Spektrallinien zugeordnet werden (Schwedt et al., 2017).

Das Messprinzip der AAS ist in Abb. 3 dargestellt. Eine Hohlkathodenlampe, deren Kathode aus dem zu analysierenden Element besteht, sendet durch eine elektrische Glimmentladung ein Emissionsspektrum des Kathodenelements aus. Die erzeugte

Strahlung wird durch einen "Atomizer" geschickt, in dem sich die zu analysierende Probe im nicht-angeregten Gaszustand befindet. Aufgrund der sogenannten Resonanzabsorption von Gasen wird nur Strahlung ganz bestimmter Wellenlänge absorbiert. Das ausgesendete Lichtquant des angeregten Kathodenelements wird somit von demselben nicht-angeregten Element in der gasförmigen Probe absorbiert, was zu einer Abschwächung der Primärstrahlung führt. Andere Spektrallinien werden nicht absorbiert und somit auch nicht abgeschwächt. Der nachgeschaltete Monochromator ist nur für jene Strahlung durchlässig, die für die Analyse von Interesse ist (Resonanzlinie). Die Registrierung der Abschwächung der Resonanzlinie erfolgt durch einen Detektor und schließlich wird ein reziprokes Spektrum ausgegeben (Schwedt et al., 2017).



Abb. 3: Messprinzip der AAS (Bildquelle: Schwedt et al., 2017).

Die AAS ist die am häufigsten verwendete und gehört zu den leistungsstärksten Methoden in der Elementspurenanalytik. Es können jedoch nur einzelne Elemente analysiert werden bzw. höchstens mehrere Elemente, wenn eine Mehrelementkathode zum Einsatz kommt; im Gegensatz zur optischen Atomemissionsspektrometrie, die eine Multielementanalyse darstellt. Die Stärken der AAS liegen in den variablen Durchführungsmöglichkeiten und die je nach Problemstellung vielfältig anwendbaren Analysetechniken (Flammen-, Hybrid-, elektrothermische und Kaltdampf-Techniken sowie die elektrothermische Feststoff-AAS) (Schwedt et al., 2017).

2.3.2 Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)

Wie die AAS, zählt auch die ICP-OES als eine Form der optischen Emissionsspektrometrie zu den atomspektroskopischen Methoden. In der OES macht man sich die Emission charakteristischer Strahlungsenergie durch angeregte Atome für die qualitative und quantitative Elementanalyse zunutze. Die durch die Anregung der Atome verursachte Spektrallinie entspricht dabei der Differenz zweier Energiezustände eines Elektrons. Die emittierte Strahlung kann in Abhängigkeit ihrer Wellenlänge in optische Atomspektren ("VIS-Bereich") und Röntgenspektren unterteilt werden. Weiters werden die verschiedenen Formen der Atomemissionsspektrometrie anhand der Anregungsquelle unterschieden, bspw. induktiv gekoppeltes Plasma (Schwedt et al., 2017). Im Unterschied zur AAS, bei der eine nicht-angeregte Probe elektromagnetische Strahlung der Kathode absorbiert und man somit ein Absorptionsspektrum erhält, nutzt man bei der OES das direkt von der Probe verursachte Emissionsspektrum.



Abb. 4: Messprinzip der ICP-OES (Bildquelle: Schwedt et al., 2017).

Induktiv gekoppelte Hochfrequenz-Plasmen bei Temperaturen von über 6000 °C werden heute in der OES am häufigsten als Anregungsquelle verwendet. Unter einem Plasma versteht man elektrisch leitendes System, das aus Atomen, Molekülen, positiv und negativ geladenen Ionen sowie Elektronen besteht (Schwedt et al., 2017). Abb. 4 zeigt den Aufbau und das Messprinzip einer ICP-OES. Ein Zerstäuber (nicht dargestellt) saugt die Probenlösung (flüssige Probe) an und bringt die Probe in Form möglichst kleiner Tropfen (im µm-Bereich) mit konstanter Geschwindigkeit in die Plasmafackel ein, wobei Argon als Plasmagas verwendet wird. Das Probenaerosol verweilt bei der ICP-OES relativ lange im Zentrum der Plasmafackel bei hohen Temperaturen (5700 bis 7700 °C) und wird dort ionisiert und angeregt. Prismen- oder Gittermonochromatoren dienen wie bei der AAS dazu, nur die erwünschten Wellenlängen durchzulassen. Schließlich wird das Signal von einem Fotomultiplier registriert (Schwedt et al., 2017).

Die ICP-OES ermöglicht Multielement-Analysen und wird hauptsächlich zur Elementanalyse in Umweltmatrizen, vor allem Wasserproben, eingesetzt. Daneben wird sie auch für die Spurenanalytik in Boden, Schlamm- und Gesteinsproben, Lebensmittel und medizinische Proben eingesetzt. Feste Proben müssen vor der Analyse durch einen Aufschluss in gelöste Form gebracht werden (Schwedt et al., 2017).

2.3.3 Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS)

Die ICP-MS stellt im Vergleich zur ICP-OES eine noch empfindlichere Analysemethode dar: mit ihr sind noch niedrigere Nachweisgrenzen möglich. Sie ermöglicht ebenso Multielement-Analysen. Wie bei der ICP-OES müssen feste Proben zuerst in eine gelöste Form überführt, um dann in der Plasmafackel ionisiert zu werden. Die gebildeten Ionen werden in der Folge durch zwei hintereinandergeschaltete Blenden hindurch in den Massenspektrometer geleitet, welcher in der Regel ein Quadrupol-Gerät ist (Schwedt et al., 2017). Im Gegensatz zur AAS und ICP-OES wird bei der MS weder ein Absorptions- noch ein Emissionsspektrum aufgezeichnet, sondern die Ionen der Probe werden anhand ihrer Masse getrennt und schließlich detektiert. Die Trennung erfolgt durch einen Trennmagneten (z. B. mittels Quadrupol) bei dem die Magnetfeldstärke einstellbar ist. So werden immer nur Ionen mit der gewünschten Masse auf den Austrittsspalt gelenkt (Abb. 5). Aus den Isotopenhäufigkeiten kann auf die Konzentration des Elements in der Probe geschlossen werden (Schwedt et al., 2017).



Abb. 5: Messprinzip der ICP-MS (Bildquelle: Schwedt et al., 2017).

2.3.4 Methodenvergleich im Überblick

Tab. 4 bietet einen vereinfachten Überblick bezüglich verschiedener Parameter der AAS, ICP-OES, MS und XRF (Details zur XRF: siehe Kap. 2.4.2), die für analytische Problemstellungen von Relevanz sind. Mittels ICP-MS lassen sich die niedrigsten Nachweisgrenzen erzielen, zudem können mit ihr auch Isotopenhäufigkeiten festgestellt werden. Im Gegenzug erweist sich die ICP-MS als sehr kapitalintensiv betreffend sowohl die Anschaffung als auch den laufenden Betrieb. Allgemein hängt die Wahl des

"besten" Instruments von der jeweiligen Problemstellung ab (Tyler, 1994). Wie bereits in Tab. 3 dargestellt, werden zur Analyse von KSA häufig die ICP-OES und ICP-MS eingesetzt. Mit Bezug auf KSA liegen für diese Verfahren bereits standardisierte Protokolle vor, die die vom Probenaufschluss bis zur Messung nötigen Arbeitsschritte festlegen (ÖNORM EN 13656: 2002 12 01; ÖNORM EN 15309: 2007 07 01; ÖNORM EN 16424: 2015 03 01).

	AAS	ICP-OES	MS	WDXRF	EDXRF
Analysier- bare Proben- qualität	flüssig, fest	flüssig, pastös	fest, flüssig	fest, pulver- förmig, flüssig	fest, pulver- förmig, flüssig
Element- bereich	alle Elemente, mit wenigen Ausnahmen	alle Elemente, mit wenigen Ausnahmen	alle Elemente	alle Elemente mit Z ≥ 5 (B)	alle Elemente mit Z ≥ 11 (Na)
Konzen- trations- bereich	einige 10 µg/l bis ungefähr 100 mg/l	100 ng/l bis einige 100 mg/l	< 1 ng/l bis 100 mg/l	einige mg/kg bis 100 %	einige mg/kg bis 100 %
Mobile Messungen	nicht möglich	nicht möglich	prinzipiell möglich, ab- hängig von Art der Anregung	nur einge- schränkt mög- lich	möglich

Tab. 4: Zusammenfassung der Methoden zur Elementanalytik (nach Haschke und Flock, 2017).

2.4 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA/XRF)

2.4.1 Historischer Überblick

Im Jahr 1895 entdeckte der deutsche Physiker Wilhelm Conrad Röntgen in Würzburg eine neue Form von Strahlen, die er als X-Strahlen bezeichnete. Auf diese Entdeckung folgten weitere Erkenntnisse über Radioaktivität von Bequerel sowie Marie und Pierre Curie (Weindorf et al., 2014). Schließlich erkannte Henry Moseley 1913, dass zwischen der Frequenz bestimmter Röntgenlinien und dem Quadrat der Ordnungszahl Z ein linearer Zusammenhang besteht (Haschke und Flock, 2017; Schwedt et al., 2017).

Die ersten XRF-Prinzipaufbauten gab es in den 1930er-Jahren, die aber für die Routineanalytik nicht geeignet waren. Erste kommerziell produzierte Geräte waren rund 20 Jahre später verfügbar. Im Laufe der Zeit vergrößerte sich die analytische Leistungsfähigkeit und das Anwendungsspektrum der XRF. Erreicht wurde dies durch Verbesserungen im Bereich der eingesetzten Kristalle, Röntgenröhren, Auswertemodelle und des Probenmanagements (Haschke und Flock, 2017). Durch die in den 1970er-Jahren aufkommende Datentechnik steigerte sich die Leistungsfähigkeit der XRF nochmals. Entscheidend für den Erfolg der XRF war im weiteren Verlauf auch die Entwicklung von leistungsstarken energiedispersiven Festkörperdetektoren auf Basis von Silicium oder Germanium. Aufgrund von rauscharmer Signalelektronik, Kühlung und verbesserter Herstellungstechnologien konnte man bessere Energieauflösungen erzielen, wodurch die Detektoren auch für niedrigere Energiebereiche geeignet waren (Haschke und Flock, 2017).

Energiedispersive Spektrometer (EDS) kamen zunächst hauptsächlich in der qualitativen Analyse zum Einsatz. Durch die Nutzung spezieller Anregungsgeometrien und die Verbesserung des Leistungsvermögens der EDS, ließen sich bessere Analyseergebnissen erzielen. Der nächste Schritt waren Siliciumdriftdetektoren (SDD), die das Niveau der statistischen Fehler von EDS auf ein von wellenlängendispersiven Spektrometern (WDS) erzielbares Niveau senkte (Haschke und Flock, 2017).

In der Entwicklung der Röntgenspektrometer gab es immer Bemühungen die Größe der Geräte zu reduzieren. Die ersten kommerziell verfügbaren Röntgenspektrometer waren noch raumfüllend, heutige Geräte haben auf einem Tisch ausreichend Platz. Diese Tendenz zur Verkleinerung mündete schließlich in die Entwicklung von Geräten, die sogar mit einer Hand bedient werden können (Haschke und Flock, 2017).

2.4.2 Physikalische Grundlagen der XRF

Röntgenstrahlung (engl. *X-rays*) ist elektromagnetische Strahlung kurzer Wellenlänge und hoher Energie. Röntgenstrahlung liegt im Energiebereich von 0,1 bis 100 keV oder als Wellenlänge ausgedrückt im Bereich von etwa 25 bis 0,01 nm. Beide Größen können über folgenden Zusammenhang ineinander übergeführt werden (Haschke und Flock, 2017):

$$E (\text{keV}) = \frac{1,242}{\lambda} \text{ (nm)}. \tag{1}$$

In der XRF nutzt man hochenergetische Strahlung, um Atome mit mittlerer bis hoher Kernladungszahl zu ionisieren. Durch energiereiche Strahlung können in inneren Orbitalen gebundene Elektronen entfernt werden. Die daraus resultierenden "Leerstellen" werden durch Elektronen gefüllt, die aus weiter außenliegenden Orbitalen stammen. Eine Folge eines solchen Elektronenübergangs ist die Emission von Röntgenquanten (Röntgenfluoreszenz), die für das betreffende Atom charakteristisch ist und detektiert werden kann (Schwedt et al., 2017; Haschke und Flock, 2017). Als energiereiche Strahlung für die Ionisierung eines Atoms können Röntgen-, Gamma-, Elektronen- oder Ionenstrahlen verwendet werden (Schwedt et al., 2017).

Aus praktischen Gründen werden häufig Röntgenröhren zur Erzeugung von Röntgenstrahlen eingesetzt. In einer Röntgenröhre werden von einer Kathode Elektronen emittiert, die einem elektrischen Feld in Richtung einer Anode beschleunigt werden (Abb. 6). Die Elektronen interagieren mit dem Anodenmaterial durch verschiedene Prozesse: Erstens werden die Elektronen durch die Atomkerne elastisch und unelastisch gestreut, ein Teil kann auch in die entgegengesetzte Richtung rückgestreut werden. Dabei überwiegt die elastische Streuung bei der die Summe der kinetischen Energie gleich bleibt. Nur ein relativ kleiner Teil der Elektronen wird durch die Wechselwirkung mit den Atomkernen abgebremst, wodurch die Elektronen kinetische Energie verlieren, die dann in Form von Photonen abgegeben und als Bremsstrahlung bezeichnet wird. Die Bremsstrahlung zeigt sich als ein kontinuierliches Spektrum von Röntgenstrahlen. Zweitens können die emittierten Elektronen mit den Elektronen des Anodenmaterials interagieren. In den meisten Fällen sind dies Wechselwirkungen mit Elektronen äußerer Orbitale. Interaktionen mit Elektronen innerer Orbitale sind ebenfalls möglich, was die Emission von Röntgenquanten bewirkt (Linienspektrum) (Beckhoff, 2006).



Abb. 6: Prinzip einer Röntgenröhre (modifiziert nach: Schwedt et al., 2017).

Damit die Strahlung der Röntgenröhre innere Elektronenniveaus der Atome in der Probe ionisieren kann, muss ihre Energie höher sein als die Bindungsenergie der Elektronen. Die Energien von Elektronenniveaus sind von der Protonenzahl und somit vom Element abhängig. Die Energiedifferenzen hängen von der Atomsorte ab und werden durch das Moseleysche Gesetz beschrieben:

$$E = C_1 \cdot (Z - C_2)^2$$
 (2)

mit

- *E* Energiedifferenz zwischen den Elektronenniveaus
- *Z* Ordnungszahl des Atoms
- C_1, C_2 Konstanten

Die primäre Wechselwirkung zwischen dem Atom und der hochenergetischen Strahlung ist die Photoionisation, was das Atom in einen angeregten Zustand versetzt, welcher aber instabil ist. Um wieder einen stabilen Zustand zu erreichen, emittiert das Atom entweder Röntgenquanten oder Auger-Elektronen (Sekundärstrahlung) (Abb. 7). Dabei ist die Emission von Röntgenquanten Voraussetzung, um das charakteristische Röntgenemissionsspektrum eines Elements zu erhalten. Mit Ausnahme von Elementen sehr niedriger Ordnungszahlen (Z < 8) emittieren fast alle Elemente charakteristische Röntgenlinien (Schwedt et al., 2017; Haschke und Flock, 2017).



Abb. 7: Prinzip der Röntgenfluoreszenzanalyse (Bildquelle: Schwedt et al., 2017).

In Abhängigkeit von der ionisierten Schale und der Schale aus denen die Elektronen stammen, die die "Leerstellen" einnehmen, werden die vom Atom emittierten Röntgenquanten entsprechend einer Nomenklatur benannt. Die noch häufig verwendete Nomenklatur der Röntgenlinien basiert auf festen Intensitätsverhältnissen und stammt von M. Siegbahn (Abb. 8). Wird die innerste Schale (K-Schale) ionisiert, spricht man von K-Strahlung. Dabei können die "Ersatzelektronen" entweder aus der L- oder M-Schale stammen. Man fasst diese Elektronenübergänge zur K-Serie zusammen. Analog dazu, spricht man von L-Strahlung, wenn die L-Schale ionisiert wird. Die dazugehörigen Röntgenlinien fasst man zur L-Serie zusammen. Gleiches gilt für die M-Serie, die hier nicht dargestellt ist (Haschke und Flock, 2017). Zu den wichtigsten Elektronenübergängen zählen (Weindorf et al., 2014):

- $L_{II} \rightarrow K(K_{\alpha 2})$
- $L_{III} \rightarrow K(K_{\alpha 1})$
- $M_{III} \rightarrow K(K_{\beta 1})$
- $M_V \rightarrow L_{III} (L_{\alpha 1})$
- $M_{IV} \rightarrow L_{III} (L_{\alpha 2})$
- $M_{IV} \rightarrow L_{II} (L_{\beta 1})$

Die Intensität der Strahlen variiert innerhalb der und zwischen den Serien. Grundsätzlich hängt sie vom Massenanteil der Atome im angeregten Volumen ab, zum anderen spielen die Anregungsbedingungen eine wichtige Rolle. Die Intensitäten zwischen den Serien K, L und M verhalten sich ungefähr 100 : 5-10 : 1. Die Indices der Röntgenlinien drücken die Übergangswahrscheinlichkeit p der Elektronen aus, wenn eine innere Elektronenschale ionisiert wurde. Bei Schalen mit ähnlichen Energieniveaus hat p den größten Wert, es handelt sich dann um die intensivsten Linien innerhalb einer Serie (α -Linien). Bei energetisch weiter entfernt liegenden Niveaus ist die Übergangswahrscheinlichkeit geringer. β -Linien zeigen im Spektrum eine geringere Intensität, wobei deren Energien (keV) aber höher sind (Haschke und Flock, 2017).



Abb. 8: Termübergänge für die inneren Elektronenniveaus (K- und L-Serie). n: Hauptquantenzahl, I: Nebenquantenzahl, j: magnetische Quantenzahl (Bildquelle: Schwedt et al., 2017).

Wichtig für die Durchführung der XRF ist die Fluoreszenzausbeute. Sie ist das Verhältnis der Anzahl vom Atom emittierten Röntgenquanten und der primär erfolgten lonisierungen. Die Emission von Auger-Elektronen stellt beim Verfall des angeregten Zustands eine Konkurrenzreaktion zur Emission von Röntgenquanten dar. Die Fluoreszenzausbeute nimmt mit der Ordnungszahl Zzu, während Elemente niedriger Ordnungszahlen nur Röntgenlinien geringer Intensität emittieren. Für schwere Elemente ergeben sich Fluoreszenzausbeuten zwischen 70 und 90 % (Schwedt et al., 2017).

Für die Analyse von Röntgenquanten werden Röntgenspektrometer eingesetzt. Sie dienen der Dispersion der Fluoreszenzstrahlung, d.h. einzelne Strahlanteile unterschiedlicher Energie werden aufgetrennt und deren Intensität bestimmt, indem Detektoratome ionisiert werden (Haschke und Flock, 2017; Bosco, 2013). Für die Analyse sind sowohl die Energie als auch die Intensität wichtig. Erstere gibt darüber Auskunft, um welches Element es sich handelt, während letztere Informationen zur Konzentration des Elements liefert (Weindorf et al., 2014). Zur Detektion können zwei verschiedene Gerätetypen eingesetzt werden, die sich in der Weise der Dispersion unterscheiden (Abb. 9):

- Energiedispersive XRF (engl. energy-dispersive XRF, kurz EDXRF): verwendet Halbleiter-Detektoren in denen direkt im Detektor eine Dispersion nach der Energie der Fluoreszenzstrahlung erfolgt. Jedes Röntgenquant, das in den Detektor gelangt, erzeugt ein energieabhängiges Signal. Das Emissionsspektrum erhält man durch eine Impulshöhenanalyse.
- Wellenlängendispersive XRF (engl. *wavelength-dispersive XRF, kurz WDXRF*): die Dispersion erfolgt durch Beugung an einem Analysatorkristall, der die weitere

Auftrennung der Fluoreszenzstrahlung nach Wellenlängen bewirkt. Dabei werden einzelne Energien nur unter einem bestimmten Streuwinkel reflektiert (Schwedt et al., 2017; Haschke und Flock, 2017).

Abgesehen von der unterschiedlichen Bauart und Funktionsweise, gibt es noch weitere Unterschiede zwischen diesen beiden Spektrometertypen: Die WDXRF hat gegenüber der EDXRF die Vorteile der höheren spektralen Auflösung (v.a. im Niedrigenergiebereich) und der Möglichkeit sehr leichte Elemente bis zu Beryllium zu messen. Umgekehrt benötigen WDXRF-Geräte Röntgenröhren höhere Leistung, sind komplexer im Aufbau und die Detektionseffizienz ist niedriger (Weindorf et al., 2014).



Abb. 9: Messprinzip der EDXRF und WDXRF (Bildquelle: Schwedt et al., 2017).

Als Ergebnis der XRF erhält man ein Spektrum der Röntgenstrahlung (Abb. 10). Das Spektrum ist ein Histogramm und trägt die Zählrate (in cps: counts per second) auf der Ordinate gegen die Energie der Röntgenphotonen (in keV) auf der Abszisse auf. Ein Element weist dabei typischerweise 2 bis 4 analytische Linien auf. Für ein genaues Analyseergebnis ist die Quantifizierung der eingehenden Signale entscheidend, wobei der wichtigste Einflussfaktor auf die Qualität des erhaltenen Spektrums das Auflösungsvermögen des Detektors ist.

Ein XRF-Spektrum enthält neben den charakteristischen Peaks der Analyten weitere Informationen (Artefakte), die Aussagen erlauben über die Anregungsquelle (Peaks der Rayleigh- und Compton-Streuung, Bremsstrahlung), den Detektor (Escape- und Summen-Peaks) und die untersuchte Probe (Hintergrund, Höhe und Breite der Streuungs-Peaks). Alle Elemente – auch nicht durch Fluoreszenz identifizierbare – tragen zur Entstehung des XRF-Spektrums bei.

Die Rayleigh- und Compton-Streuung entstehen durch die Ablenkung der Röntgenstrahlung der Röntgenröhre durch die Atome der Probe. Bei der Rayleigh-Streuung (elastische/kohärente Streuung) interagieren die Röntgenstrahlen mit stark gebundenen Elektronen der inneren Orbitale. Dabei wird keine Energie übertragen. Deshalb ergeben sich im Spektrum Rayleigh-Peaks, die den charakteristischen Röntgenlinien des Anodenmaterials entsprechen. Elemente mit hoher Kernladungszahl verursachen intensivere Rayleigh-Signale, da diese über einen hohen Anteil stark gebundener Elektronen verfügen. Die Compton-Streuung (unelastische/inkohärente Streuung) entsteht durch Interaktion der Röntgenstrahlung mit schwach gebundenen Elektronen äußerer Orbitale. In diesem Fall wird Energie übertragen, wodurch die Wellenlänge der gestreuten Röntgenstrahlung größer ist als die der ursprünglichen. Compton-Peaks erscheinen im Spektrum bei Energien, die geringer sind, als die Energien der charakteristischen Röntgenlinien. Die Intensität der Compton-Streuung fällt stärker aus, wenn die untersuchte Probe einen hohen Anteil an Elementen mit niedriger Kernladungszahl enthält (Beckhoff, 2006).

2.4.3 Mögliche Anwendungsgebiete

2.4.3.1 Grundlagen der PXRF

Die XRF wird in wissenschaftlichen Untersuchungen bereits seit Jahrzehnten eingesetzt. Technischer Fortschritt ermöglichte es, mobile XRF-Geräte zu entwickeln, womit die XRF für einen verbreiteten Einsatz in der Wissenschaft leistbarer und leichter zugänglich wurde (Weindorf et al., 2014). Die Begriffe portable bzw. mobile XRF (PXRF) werden in der wissenschaftlichen Literatur häufig verwendet, jedoch ist auf den ersten Blick nicht immer klar, ob Laborinstrumente in einem Feldlabor oder Handheld-Instrumente für In-situ-Messungen verwendet werden (West et al., 2014). Die mobile XRF umfasst sowohl handgehaltene Geräte (engl. *handheld*) als auch tragbare Geräte mit größerem Schutzgehäuse, die auf einem Tisch abgestellt werden können (engl. *portable bench-top*) (Haschke und Flock, 2017). Da die Analysen für diese Arbeit mit einem handgehaltenen XRF-Gerät durchgeführt wurden, beziehen sich auch die weiteren Ausführungen in erster Linie auf solche Geräte und werden mit PXRF abgekürzt.

Die Leistungsfähigkeit von PXRF-Geräten hat sich in den letzten Jahren deutlich gesteigert, was auf die Verbesserung einzelner Komponenten, wie die Anregungsquelle oder Detektoren, aber auch auf bessere Rechentechnik zurückzuführen ist (Haschke und Flock, 2017). Als Charakteristika von PXRF-Geräten lassen sich folgende Punkte ausmachen:

- PXRF-Geräte arbeiten immer energiedispersiv, dabei sind die Arbeitsabstände sehr gering (weniger als 5 mm). Das erlaubt es, Röntgenröhren mit geringer Leistung (1–50W; 10–50kV; 0,1–1mA) zu verwenden, wodurch die Hitzeentwicklung geringer und eine Luftkühlung ausreichend ist (Haschke und Flock, 2017; Weindorf et al., 2014; Bosco, 2013; Parsons et al., 2013).
- Als Anregungsquelle sind heute Ta/Au-, Rh- oder Ag-Röntgenröhren üblich. Bis vor kurzem verwendete man auch radioaktive Quellen zur Emission von Röntgenstrahlen, die nun aber vorwiegend für spezielle Anwendungsgebiete eingesetzt werden (Weindorf et al., 2014)

- Der Durchmesser der analysierten Fläche einer Probe beträgt nur wenige Millimeter. Das hat den Vorteil, dass sowohl inhomogene Materialien als auch unregelmäßige Probenflächen analysiert werden können. Zur genauen Positionierung des Messfensters des Geräts verfügen PXRF-Geräte über integrierte Kamerasysteme (Haschke und Flock, 2017). Neben der angeregten Fläche ist für die Analyse auch die Informationstiefe entscheidend. Wie weit der Strahl in das Probenmaterial eindringen kann, hängt von der Energie der Röntgenstrahlung und der Matrix einschließlich aller enthaltenen Elemente ab. Bei einer Platte aus Eisen ist in einer Tiefe von 5 mm nur mehr 1/1000 der ursprünglichen Energie vorhanden, während im Boden für die dieselbe Abschwächung 5cm bis 10cm Tiefe notwendig sind (Analyticon Instruments GmbH, s.a.).
- Zur Detektion werden in der XRF f
 ür verschiedenste Anwendungen
 üblicherweise gasgef
 üllte und Szintillationsdetektoren eingesetzt. Hingegen in PXRF-Ger
 äten sind h
 äufig PIN-Dioden (engl. *positive intrinsic negative diode*) und SDD (Siliciumdriftdetektoren) – Solid-State-Detektoren – im Einsatz (Weindorf et al., 2014).
- Die üblichen Analysezeiten reichen von 60s bis 300s, wobei längere Zeiten generell bessere Ergebnisse erzielen (Weindorf et al., 2014). Hall et al. (2014) fassen zusammen, dass eine Analysezeit von 60s pro Emissionsfilter¹ einen guten Kompromiss zwischen Präzision und Effizienz darstellt. Kürzere Zeiten von 10s bis 30s sollten vermieden werden, während längere Zeiten bei geringen Konzentrationen sinnvoll sein können, was aber von Fall zu Fall beurteilt werden muss. Bei ein- oder zweifachen Bestimmungen sind aufgrund der verbesserten Präzision längere Analysezeiten empfehlenswert. Parsons et al. (2013) argumentieren andererseits, dass keine generell gültige "optimale Analysezeit" existiert, da die optimale Messdauer vorwiegend vom zu untersuchenden Element und dessen Konzentration abhängt. Vor allem bei vorab definierten Qualitätskriterien für die Analyseergebnisse sollten Vorversuche hinsichtlich der Messdauer durchgeführt werden.

¹ Emissionsfilter verändern das (Energie-)Spektrum der primären Röntgenstrahlung, um spektrale Interferenzen zu minimieren oder eliminieren. Dadurch lässt sich die Detektion verschiedener Elemente optimieren (Hall et al., 2013).



Abb. 10: Beispielhaftes XRF-Spektrum, generiert von einem Niton XL3t GOLDD+ (eigene Darstellung).

2.4.3.2 Nachweisgrenzen der PXRF

Mit der PXRF können alle Elemente ab $Z \ge 11$ (Na) in den Probenqualitäten fest, flüssig und pulverförmig analysiert werden. Die feststellbaren Konzentrationsbereiche reichen von einigen mg/kg bis 100 % (Haschke und Flock, 2017). Welche Nachweisgrenzen tatsächlich bei der Analyse möglich sind, hängt zum einen vom Detektor des PXRF-Geräts, zum anderen von der Matrixzusammensetzung und dem gewählten Konfidenzkoeffizienten ab. Deshalb müssen Nachweisgrenzen eigens für jede Anwendung bestimmt werden (Lemière, 2018; Thermo Fisher Scientific, 2010b). Die erzielbaren Nachweisgrenzen des für diese Arbeit verwendeten Geräts für eine SiO₂-Matrix sind in Tab. 5 zusammenfassend dargestellt. Die Nachweisgrenzen sind von der zu analysierenden Matrix und weiters vom verwendeten Analysemodus des Geräts abhängig (letzteres wird vom Hersteller vorgegeben).

tific, 2010b; 2010a).		
Element	Mining-Modus	Soil-Modus
Al	1000	nicht detektierbar
As	5	7
Ba	40	45
Ca	50 ^a	40 ^a
Cd	10	12
Cr	30	22
Fe	35 ^a	25ª
Mn	65	50
Мо	3	3
Ni	30	30
Р	400	nicht detektierbar
Pb	10	8
Si ^b	-	-
V	20	25
Zn	15	10

Tab. 5: Nachweisgrenzen in ppm (mg/kg) eines Thermo Scientific Niton XL3t GOLDD+ (ohne Helium) für eine SiO₂-Matrix mit Fe und Ca. Analysezeit pro Emissionsfilter: 60s (Thermo Fisher Scientific, 2010b; 2010a).

^a Nachweisgrenzen für eine reine SiO₂-Matrix

^b Matrix ist für die Angabe einer Nachweisgrenze nicht geeignet

2.4.3.3 Quantitative Analyse mittels PXRF

Abhängig von der Zielsetzung einer Analyse müssen verschiedene Kenngrößen bestimmt und beurteilt werden (siehe Tab. 8). In vielen Fällen ist die Bestimmung der Konzentrationen der Analyten in der Probe von Interesse (quantitative Analyse). Dabei ist die gemessene Photonenzahl eines Analyten in erster Annäherung proportional zur Konzentration des Analyten. Die Photonenzahl ist eine Funktion vieler verschiedener Faktoren. Entscheidend sind der Gewichtsanteil oder die Masse des Analyten, die Matrix, die Probenqualität, die bestrahlte Fläche, Form und Dicke, die Vorbereitung und Verarbeitung der Probe, die Geometrie der Messanordnung und das Detektionssystem. Für die Bestimmung von Konzentrationen können sowohl theoretische als auch empirische Ansätze eingesetzt werden (Beckhoff, 2006).

Theoretische Ansätze basieren auf mathematischen Modellierungen. Berücksichtigt werden die Anregung der Atome und der Verfall des angeregten Zustands, die Absorption (Abschwächung) der einfallenden Strahlung innerhalb der Probe durch die Analyten und Matrix sowie die potentielle indirekte Anregung durch die Atome der Matrix. Es werden bestimmte vereinfachende Annahmen getroffen, um die Modellierung zu erleichtern (z.B. homogene Fläche der Probe). Da für die Modellierung grundlegende physikalische Parameter (Abschwächungskoeffizient, Übergangswahrscheinlichkeiten, Fluoreszenzausbeute) verwendet werden, wird dieser Ansatz auch als Fundamentalparameter-Methode (FP) bezeichnet. FP-Methoden umfassen dabei verschiedene Algorithmen (Beckhoff, 2006). Nachteil der FP-Methode ist die

Verschlechterung der Nachweisgrenzen, was bei sehr geringen Konzentrationen der Analyten ein Problem sein kann (Bosco, 2013; Walter und Fellinger, s.a.).

Für empirische Ansätze werden einfache mathematische Beschreibungen verwendet, um den Zusammenhang zwischen gemessener Photonenzahl und Konzentration des Analyten darzustellen. Empirische Ansätze funktionieren am besten durch Verwendung standardisierter Proben, deren Zusammensetzungen jener der unbekannten Probe ähnlich sind. Der Anwendungsbereich beschränkt sich auf einen bestimmten Konzentrationsbereich. Das Konzept der Einflusskoeffizienten kann je nach Bestimmung der Koeffizienten zu den theoretischen oder empirischen Ansätzen gezählt werden. Theoretische Einflusskoeffizienten werden aus FP-Gleichungen abgeleitet, empirische stammen ausschließlich aus Experimenten (Beckhoff, 2006).

Das Konzept der Einflusskoeffizienten basiert auf der Annahme einer linearen Beziehung zwischen Photonenzahl und Konzentration des Analyten. Eine Abweichung von dieser linearen Beziehung wird auf die Matrix der Probe zurückgeführt und muss dementsprechend korrigiert werden. Daher wird jedem Matrixelement ein bestimmtes Potential (mathematisch: Einflusskoeffizient) zur Verringerung oder Erhöhung der gemessenen Photonenzahl des Analyten zugeordnet (Beckhoff, 2006).

Für die Compton-Normalisierung werden die Peaks der Analyten in Verhältnis zu den Compton-Peaks gesetzt. Die Korrektur durch die Compton-Normalisierung basiert darauf, dass die Intensitäten der charakteristischen Röntgenlinien und der Compton-Streustrahlung in gleichem Verhältnis aufgrund des Massenabschwächungskoeffizienten der Probe variieren (ÖNORM EN 15309: 2007 07 01). Deshalb reagiert deren Verhältnis durch Änderung der Zusammensetzung der Probe nicht sensitiv (Markowicz, 2011). Tab. 6 gibt einen Überblick der wichtigsten Methoden zur Quantifizierung von XRF-Messungen.

Methode	Vorteile	Nachteile
Fundamental- parameter	Analyse jedes Materials möglich ohne die Verwendung von Standards. Ba- sierend auf der Physik von Röntgen- strahlung	Für bestimmte Materialien nicht die ge- naueste Methode (höhere Nachweis- grenzen); benötigt hohe Rechenleis- tung
Einfluss- koeffizienten	Genauste Methode für bestimmte Ma- terialien; nützlich für alle Elemente	Benötigt ein volles Röntgenspektrum
Compton- Normalisierung	Korrektur von Ergebnissen bei der Analyse von unregelmäßigen Oberflä- chen	Nur näherungsweise Korrektur der Ab- sorption; schwierig auf leichte Ele- mente anzuwenden
Multivariate statistische Analyse	kein analytisches Wissen nötig	Große Anzahl von Referenzmaterialien notwendig; ungenau bei Zusammen- setzungen, die den Kalibrierbereich überschreiten

Tab. 6: Wichtige Methoden zur Quantifizierung von XRF-Messungen (Steiner et al., 2017).
2.4.3.4 Anwendungen der PXRF

Umfassende Literaturzusammenfassungen der verschiedenen Einsatzgebiete der PXRF bieten bspw. Bosco (2013) und Weindorf et al. (2014). Bosco (2013) führt die mittlerweile große Bandbreite an Einsatzgebieten von PXRF-Geräten an: Diese umfassen Überprüfungen auf Blei in Wandfarben, Analysen von Metalllegierungen, Analysen der Zusammensetzung von Erzen im Bergbau, Analysen von Altmetall, Spielsachen und Konsumgütern etc. Die Verwendung von PXRF-Geräten beschreiben Weindorf et al. (2014) für die Umweltanalytik (Umweltqualitätsbeurteilung, Räumliche Statistik), die Pedologie (chemische und physikalische Vorgänge der Bodenbildung) und Agrar- und Pflanzenwissenschaften. Im Folgenden werden einzelne Studien detaillierter ausgeführt.

Abfallproben. Der Einsatz der PXRF ist auch in der Abfallwirtschaft ein Thema, da aufgrund verschiedener EU-Richtlinien einfache und schnelle Methoden zur Charakterisierung von Abfällen notwendig sind (bspw. für In-situ-Analysen auf Deponien oder Eingangskontrollen vor thermischer Behandlung). Vanhoof et al. (2013) haben 6 verschiedene PXRF-Geräte zur Analyse von Bauabfällen, Shredder-Materialien, kontaminiertem Erdreich, Altholz, Bleigranulat und Schlacke aus Müllverbrennungsanlagen verwendet. Die Vorbehandlung der beprobten Materialien war von geringer Relevanz, während die Homogenität des Probematerials einen starken Einfluss auf die Präzision der Messungen hatte. Bei teilweise starker Streuung der Messwerte um die Referenzwerte produzierten die getesteten Geräte keine falsch-negativen Ergebnisse, lieferten jedoch vereinzelt falsch-positive. Vanhoof et al. (2013) kommen zum Schluss, dass nach Korrekturen und Adjustierungen der Geräte (z.B. für Matrixeffekte oder Überlappungen von Spektren), die PXRF das Mittel der Wahl für ein Screening von Abfällen darstellt.

Bodenproben. Die PXRF ist mittlerweile so verlässlich, dass die amerikanische Umweltbehörde EPA ein Screening-Verfahren entwickelt hat, um mit der PXRF Elektroaltgeräte zu analysieren, um in weiterer Folge die Einhaltung der RoHS- und WEEE-Richtlinien zu überprüfen (Bosco, 2013). Rouillon und Taylor (2016) haben eine umfangreiche Analyse von mit Metallen kontaminierten Bodenproben und Referenzmaterialien für 11 Elemente durchgeführt und mit Analyseergebnissen der ICP-OES und ICP-MS verglichen. Die Analysen wurden zunächst mit den Werkseinstellungen des PXRF-Geräts durchgeführt, um sie in weiterer Folge nach Anpassung an die Bodenmatrix mit den Analyseergebnissen vergleichen zu können. Durch die Anpassung an die Matrix konnte vor allem in niedrigen Konzentrationsbereichen eine Verbesserung der Wiederfindungsrate (WFR) erreicht werden. Nach Kalibrierung des PXRF-Geräts erzielten sie eine sehr gute Übereinstimmung mit den Konzentrationswerten der Referenzmaterialien. Für die Elemente Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Sr, Cd und Pb sind die mittels PXRF ermittelten WFR gleichwertig oder besser als die WFR der ICP-OES, schlechtere WFR erzielte die PXRF für Ni und As. Rouillon und Taylor (2016) bezeichnen die PXRF als eine taugliche Alternative zur ICP-OES, wenn die Proben hinsichtlich Homogenisierung und Reproduzierbarkeit richtig vorbereitet und das PXRF-Gerät entsprechend kalibriert wird.

Sedimentproben. Dahl et al. (2013) verwendeten ein PXRF-Gerät zur Untersuchung von Sedimentgesteinen auf Molybdän, in denen ein erhöhter Mo-Gehalt einen Hinweis

auf frühere euxinische Bedingungen in Urmeeren liefert. Es wurden sowohl gemahlene, homogenisierte Gesteinsproben als auch Gesteinsoberflächen analysiert. Zum Vergleich wurden ICP-MS-Analysen durchgeführt. Für Konzentrationen von 0 bis >30 ppm Mo in den Proben wurde durchwegs ein Bestimmtheitsmaß R^2 > 0,90 erzielt. Nach Kalibrierung mit zertifiziertem Referenzmaterial (Konzentrationen bis zu 248 ppm) wichen die korrigierten PXRF-Daten um < 13% von diesen ab. Eine akzeptable Impuls-Konzentration-Umwandlung konnte durch eine einmalige Kalibrierung mit Stahl (16.200 ppm Mo) erreicht werden, was den Aufwand deutlich verringert. Die Ergebnisse zeigen auch, dass bei den gemahlenen Proben mit einer Schichtdicke von < 3 mm die Compton-Normalisierung nicht ordnungsgemäß funktioniert.

Pflanzenproben. Zur Bestimmung von Elementkonzentrationen in Pflanzenbestandteilen ist die PXRF bisher selten eingesetzt worden, was Gegenstand der Untersuchung von McGladdery et al. (2018) war. Sie analysierten 228 Proben von Pflanzenbestandteilen (Laubstreu, Borke, Blätter von Laubbäumen, Gräser und krautige Pflanzen) aus 2 Städten in Rumänien, die durch Erzförderung und Verhüttung mit Schwermetallen belastet waren. Die Proben wurden im Labor in 3 verschiedenen Zuständen mit der PXRF analysiert: 1.) im ursprünglichen Zustand, in dem die Proben aus dem Feld gekommen sind (feucht), 2.) getrocknet bei 70 °C und 3.) getrocknet und gemahlen (< 2 mm). Die Proben wurden zum Vergleich mittels ICP-OES analysiert. Ihre Ergebnisse zeigen, dass die PXRF für die Bestimmung von Zn (R^2 : 0,86) und Cu (R^2 : 0,77), selbst bei frischen Proben, verwendet werden könnte, während bei getrocknetgemahlenen Proben für Pb (R^2 : 0,90), Fe (R^2 : 0,80), Cd (R^2 : 0,75), Zn (R^2 : 0,93) und Cu (R^2 : 0,98) bessere Resultate erzielt werden konnten. Diese Ergebnisse verdeutlichen, dass die Beschaffenheit der Proben (Feuchte, Körnung) einen wesentlichen Einfluss auf die Messergebnisse hat.

Die PXRF wurde bereits auf zahlreiche andere Umweltproben angewandt, die hier nicht näher ausgeführt werden. Tab. 7 zeigt eine Zusammenfassung der verschiedenen Anwendungen von PXRF-Geräten in wissenschaftlichen Untersuchungen.

Tab. 7: Zusammenfassung der Anwendungsgebiete der PXRF (nach Vanhoof et a	al., 2013; West et al.,
2014; Weindorf et al., 2014; Weindorf et al., 2018; McGladdery et al., 2018	8).

Anwendungsgebiete	Beispiele			
Geologie und Klimafor-	Ca, S in gipshaltigen Böden			
schung	P in landwirtschaftlichen Böden			
	S, As, Mo, Cr, Ni, U und V in Sedimenten			
	Ba, Cs, Pb, Rb und Sr in Kalium-Feldspat			
	Cr, Pb, Fe, Ga, Ti, Se und Zn in Mineralien (z.B.: Dolomit, Pyrit)			
	Mg, P und S in Korallen			
Industrielle Mineralien	Fe, Cu und U in Erzen			
und Ablagerungen aus Abbauaktivitäten	Spurenelemente in Gebäude und Baumaterialien			
	Fe und Ti in Kaolinit für Papierindustrie			
	As, Co, Cu und Pb in Bergbaurückständen			
	Ba, Cu, Ni, Pb, U, V in diversen Ablagerungen			
Industrielle Materialien, Industrierückstände und Abfälle	S, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Sn, Sb, Ba und Pb in Recyc- lingbaustoffen, Shredder-Rückständen, kontaminierten Böden, Altholz und Blei-Granulaten			
	Al, As, Ba, Ca, Cl, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Rb, S, Sr, V und Zn in Biomasse und deren Aschen			
	P in Flugasche			
	Zn und Fe in Autoreifen, Schlacken, metallurgischen Rückständen			
	Nb, Ni, Mo und Cr in Legierungen			
	Al, Cl, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, P, Pb, S, Si, Ti, V und Zn in Erdölprodukten			
	Ca, P, S, Mg, Mo, Zn, Na, Nb, Ti und W in Motorölen			
	S, Al, Fe und Si (als Füllstoffe) in diversen Kunststoffen			
	Br, Cd, Cr, Hg und Pb in Re-Granulaten und Müllverbrennungsschla- cken			
	Ag, Au, Co, Ni und Pd in Leiterplatten und anderen Elektronikabfällen			
	Pb und Br (als Flammhämmer) in diversen Alt-/Kunststoffen			
	As, Pb und Sb in Alt-/Glas			
	Seltene Erden in Schlacken			
	Cu, Pb und Zn in abgelagerten Recyclingrückständen			
	S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb, Sr, Zr, Pb in Komposten			
Biomonitoring	As, Cu, Hg, Mn, Ni, Se und Zn in Pflanzenwurzeln			
	Cd in Reis			
	diverse Spurenelement in Trinkwasser			
Archäometrie	K, Ca, P und diverse Schwer-/Metalle an archäologischen Fundorten			
Forensik	diverse Schwer-/Metalle in Gemäldepigmenten, Gläsern etc.			
Pharmazie	Hg in Kosmetika			
	(Nano-)Ag in Nahrungsergänzungsmittel			

2.4.4 Vorteile gegenüber konventionellen Methoden

Parsons et al. (2013) führen zusammenfassend eine Reihe von Vorteilen an, über die die PXRF gegenüber herkömmlichen Labor-Multielementmethoden, wie ICP-OES oder ICP-MS, verfügt:

- Verminderter Aufbereitungsaufwand für feste Proben
- Zerstörungsfreie Analyse
- Höherer Probendurchsatz und insgesamt schnellere Analysen
- Geringerer Anfall gefährlicher Rückstände aus der Probenaufbereitung
- Geringe Investitionskosten und Kosten pro Test
- Analyseergebnisse sind auch im Feldeinsatz sofort verfügbar
- Reduzierung der Kosten für Probentransport und -lagerung
- Erleichterung der Kartierung von Elementen im Feldmaßstab durch schnelle Insitu-Analysen

Nach Bosco (2013) lässt sich diese Liste noch erweitern, da bei PXRF-Analysen die Anzahl der Tests nicht beschränkt ist, die Verfahrensparameter sehr schnell geändert werden können und PXRF-Geräte für die meisten Anwendungen kosteneffiziente Analysen ermöglichen. Brand und Brand (2014) beschreiben PXRF-Geräte als gebrauchstaugliche Instrumente, die sofort Analyseergebnisse liefern und es ermöglichen auf Basis dieser Daten sofortige Entscheidungen zu treffen. Vorausgesetzt der Anwender/die Anwenderin weiß um den korrekten Gebrauch und die Limitierungen dieser Geräte, ist der zeitliche Vorteil gegenüber kommerziellen Laboratorien beträchtlich, in denen von Probennahme bis zum Analysebericht Tage bis Monate vergehen können. So kann die PXRF bspw. zum quantitativen Screening von As in Böden eingesetzt werden (Parsons et al., 2013). In diesem Zusammenhang wird darauf hingewiesen, dass Elemente wie As zu hohen Fluoreszenzausbeuten führen und daher mittels PXRF auch in sehr niedrigen Konzentrationsbereichen quantitativ gemessen werden können. So war in den von Parsons et al. (2013) durchgeführten Analysen eine eigene Kalibrierung bei minimaler Probenvorbereitung nicht notwendig, da das verwendete Instrument eine Kombination aus FP-Korrektur und Compton-Normalisierung integriert hatte, was den Benutzeraufwand nochmals verringerte.

2.4.5 Limitierungen und Einflussfaktoren

Faktoren, die Auswirkungen auf die Richtigkeit der PXRF-Ergebnisse haben können, sind durch das analysierte Probenmaterial oder PXRF-Gerät bedingt. Zu diesen Einflussfaktoren zählen unter anderem (Ravansari et al., 2020; Walter und Fellinger, s.a.):

- der Wassergehalt und organische Anteil der Probe
- die Homogenität der Probenmatrix (Dichte, Korngröße und –verteilung, Schichtaufbau- und dicke)
- die Verwendung unterschiedlicher Korrekturlogarithmen und Kalibrationen in PXRF-Geräten
- Schwankungen der Messergebnisse aufgrund des Ladezustandes der Batterie des PXRF-Geräts
- Drift des PXRF-Geräts über einen längeren Zeitraum durch Verschleiß der Röntgenröhre oder des Detektors

Im Folgenden werden Faktoren angeführt, die im Allgemeinen einen Einfluss auf PXRF-Messergebnisse haben können. Weitere Einflussfaktoren, die auch für die Analysen von KSA von Relevanz sind, werden in Kap. 4.4.2 diskutiert.

Wassergehalt und Organik. Bei der Analyse von Bodenproben mit PXRF-Geräten spielt der Wassergehalt für die Qualität der Messergebnisse eine entscheidende Rolle. Parsons et al. (2013) zeigen mit ihren Ergebnissen zur Spurenanalyse von As in Böden, dass bisher der Einfluss des Wassergehalts unterschätzt wurde. In Böden kommt Wasser als Interstitialwasser (eingeschlossenes Porenwasser) zwischen den Bodenstrukturen und als Kristallwasser in Mineralen vor. Das Vorkommen von Interstitialwasser ist aber räumlich und zeitlich variabel und kann dadurch zu Messfehlern führen. Ein mit Wasser gesättigtes Porenvolumen führt im Vergleich zu Luft neben der Streuung zu einer höheren photoelektrischen Absorption. Verstärkt werden diese Effekte durch die damit einhergehende Erhöhung der Dichte der Bodenprobe. Dabei wird die von leichteren Elementen emittierte Fluoreszenz leichter absorbiert und gestreut, als das bei Fluoreszenz schwerer Elemente der Fall ist. Parsons et al. (2013) konnten bei den In-situ-Messungen mit jedem Prozent Zunahme des Wassergehalts im Boden, eine zunehmende Verringerung der gemessenen Konzentrationen aller untersuchten Elemente feststellen. Ähnliches konnten Ravansari und Lemke (2018) hinsichtlich des organischen Anteils in der Probe zeigen. Ein zertifiziertes Bodenreferenzmaterial wurde in steigenden Konzentrationen mit drei verschiedenen Substanzen (Cellulose, Graphitpulver und Zucker) versetzt, um den organischen Anteil der Probe zu erhöhen. Die gemessenen Konzentrationen aller Analyten waren umso niedriger, je höher der organische Anteil der Proben war.

Homogenität. Bei der PXRF handelt es sich um eine "Oberflächenanalyse" bei der der Durchmesser der Röntgenstrahlung zur Anregung der Probe nur wenige Millimeter beträgt (siehe auch Kap. 2.4.3.1). Werden Analysen direkt vor Ort ohne Probenahme (in-situ) durchgeführt, können daraus nicht-repräsentative Ergebnisse resultieren. In solchen Fällen haben die Dichte sowie die Korngröße und Kornverteilung einen bedeutenden Einfluss auf das Messergebnis. Spurenelemente – bspw. in nicht präparierten Gesteinsproben – werden von PXRF-Geräten nicht erfasst, sollten diese in der Probe zu tief oder konzentriert in einzelnen Körnern vorliegen (Potts und West, 2008). Zusätzlich beeinflussen die Korngröße und Kornform die charakteristischen Röntgenlinien, die von der angeregten Probe emittiert werden. Trotz gleicher Konzentration eines Analyten, wird die durch die PXRF ermittelte Konzentration umso höher sein, je feiner die Partikel in der Probe vorliegen (Potts und West, 2008).

Korrekturalgorithmen. Hall et al. (2014) haben sowohl XRF-Tischgeräte als auch PXRF-Geräte der Hersteller "Thermo Scientific", "Olympus" und "Elemental" bei der Analyse von Bodenreferenzmaterialien untereinander verglichen. Ihre Resultate zeigen, dass man nicht ohne Weiteres Ergebnisse verschiedener Instrumente (auch des gleichen Herstellers) vergleichen kann, da die analytische Leistungsfähigkeit der Geräte stark schwankt. Die Ursache für dieses Verhalten dürfte in den Korrekturalgorithmen liegen. Deutliche Unterscheide zeigen sich in der Sensitivität und den Kalibrierungen der Hersteller. Auch im Umgang mit spektralen Interferenzen zeigten sich ausgeprägte Abweichungen. Bei einem Element in einer bestimmten Probe wurde (a) die Interferenz richtig korrigiert, (b) die Interferenz nicht korrigiert (was zu einem fehlerhaf-

ten Ergebnis führte) oder (c) als Ergebnis wurde "0" oder "<LOD" (unterhalb der Nachweisgrenze) ausgegeben. Als Konsequenz sollte man für eine Untersuchung nicht verschiedene Instrumente einsetzen und wenn doch, sollten die Kalibrierungen der Geräte aufeinander abgestimmt werden. Hall et al. (2014) räumen auch ein, dass keines der verwendeten Geräte eindeutig besser war als ein anderes. Die Performance der Geräte ist v.a. vom Analyten und der Matrix abhängig; eine matrixspezifische Kalibrierung würde die Ergebnisse verbessern.

Instrumenteller Drift und Batterien. Brand und Brand (2014) berichten von inkonsistenten Ergebnissen bei ihrem Vergleich von mehreren PXRF-Geräten (desselben Typs) der Hersteller "Olympus" und "Thermo Scientific". Zum Vergleich der Performance wurde ein zertifiziertes Bodenreferenzmaterial analysiert. Die Autoren raten selbst davon ab, Ergebnisse von Instrumenten vom gleichen Typ desselben Herstellers zu kombinieren, weil das zu irreführenden, nicht interpretierbaren Ergebnissen führen kann. Die Präzision einzelner Geräte des gleichen Typs ist gut, jedoch ist die Genauigkeit durch Kombination der Ergebnisse individueller Instrumente oftmals sehr schlecht. Ein möglicher Grund ist eine inkonsistente Kalibrierung und Konfiguration der XRF-Geräte seitens der Hersteller. Des Weiteren konnten sie nach einer erneuten Durchführung der gesamten Untersuchung (mind. zwei Monate später) feststellen, dass Geräte beider Hersteller für einige Elemente eine niedrigere Konzentration berichten, wobei leichte Elemente (Si und Al) am stärksten betroffen waren. Sie führen dies entweder auf Verschleiß der Röntgenröhre oder die Energieversorgung durch die Batterien zurück. Auch der Ladezustand der Batterien hat einen Einfluss auf die erzielte Präzision und Genauigkeit eines individuellen Geräts, wobei dieser Effekt als gering eingestuft werden kann.

Diese potentiellen Einflussfaktoren wurden hier nur anhand einzelner Studien exemplarisch angeführt. Auch die in Kap. 2.4.3.4 beschriebenen Anwendungsfälle der PXRF zeigen zum Teil auf, welche Parameter, die Messergebnisse beeinflussen können. Umfassendere Darstellungen dazu finden sich bei Ravansari et al. (2020), Weindorf et al. (2014) oder Lemière (2018).

2.5 Exkurs: Qualitätssicherung in der Umweltanalytik

2.5.1 Validierung, Charakterisierung und Unsicherheiten der Analyse

Bei Durchführung chemischer Analysen stellt sich eine grundlegende Frage: Ist eine bestimmte Methode für die Zwecke einer Analyse geeignet? Die Überprüfung einer Methode auf Brauchbarkeit ist somit Gegenstand der Validierung (Kromidas, 2011). Zum Zweck einer Validierung sollten laut Kromidas (2011) folgende Fragen beantwortet werden:

- Welches Ziel wird mit einer bestimmten Methode verfolgt?
- Was wird wie überprüft?
- Welche Aussagen können anhand der ermittelten Daten über die Eignung der Methode getroffen werden?
- Welche Daten müssen im Sinne der Transparenz dokumentiert werden?

Wie eine Validierung durchgeführt werden soll, ist abhängig von der Fragestellung. Es bieten sich hierfür verschiedene Charakterisierungsmöglichkeiten an. Mit einer Charakterisierung werden spezifische Eigenheiten einer Methode und Einflüsse im Labor erfasst, wodurch eine Abschätzung der Unsicherheiten der Ergebnisse ermöglicht wird. Charakterisierungen unterscheiden sich hinsichtlich der Verfahrensweisen sowie der Art und des Erfassungsgrads der Ergebnisunsicherheiten (Kromidas, 2011). Als Charakterisierungsmöglichkeiten in Frage kommen bspw. (Kromidas, 2011):

- die systematische Bewertung jener Faktoren, die das Analyseergebnis beeinflussen können
- die Kalibrierung mit Referenzmaterialien und Untersuchung der Einflussgrößen
- der Vergleich mit den Ergebnissen, die mit einem anderen Verfahren festgestellt wurden
- Ringversuche (Laborvergleichsversuche)
- die Abschätzung der Ergebnisunsicherheiten aufgrund von Wissen und Erfahrung

In dieser Arbeit erfolgte die Charakterisierung der Methode durch den Vergleich mit Ergebnissen aus einem weiteren Analyseverfahren (siehe Kap. 3.3). Diese Art der Charakterisierung bietet sich dann an, wenn das Wissen um die Richtigkeit der Methode wichtig ist, es jedoch zum einen keine gesicherten Referenzen gibt, zum anderen eine systematische Bewertung der Einflussgrößen aus Zeit- und/oder Kostengründen nicht möglich ist (Kromidas, 2011). Welche spezifischen Kenngrößen für eine Validierung einer Methode bestimmt und beurteilt werden müssen, ist vom Prüfzweck abhängig und wird in Tab. 8 dargestellt.

Kenngrößen	Prüfzweck					
	Qualitativ	Quantitativ (höhere Gehalte)	Quantitativ (Spuren- gehalte)	Physikalische Parameter ^a		
Nachweisgrenze	_	-	х	_		
Bestimmungsgrenze	-	-	Х	_		
Präzision/Wiederholgrenze	-	x	Х	x		
Vergleichsgrenze	_	0	0	0		
Richtigkeit	_	x	х	x		
Wiederfindungsrate	-	0	x	_		
Spezifität bzw. Selektivität	x	x	x	_		
Robustheit	-	0	0	ο		
Linearität (Kalibrierung)	-	х	x	x		
Anwendungsbereich	х	Х	х	x		

Tab. 8: In Abhängigkeit vom Prüfzweck zu beurteilende Kenngrößen (Haschke und Flock, 2017).

x (erforderlich), - (nicht erforderlich), o (optional)

^a Zum Beispiel: Schüttdichte, Porosität, Glühverlust oder Wasseraufnahme

Es gilt, dass jedes Messergebnis mit einer Messunsicherheit verbunden ist. Handelt es sich um ein komplexes analytisches Verfahren, das sich über mehrere Schritte erstreckt, sollte man eher von Ergebnisunsicherheit sprechen, da nicht nur der Messvorgang an sich fehlerbehaftet ist (Kromidas, 2011).

2.5.2 Wichtige Begriffe und Definitionen von Validierungsparametern

Zur Charakterisierung einer Methode müssen Werte für ihre charakteristischen Kennzahlen ermittelt werden. Sie stellen Leistungs- oder Verfahrensmerkmalswerte einer Analysemethode dar (Kromidas, 2011). Diese sogenannten Validierungsparameter einer analytischen Methode, die für diese Arbeit eine Rolle spielen bzw. für ein besseres Verständnis sinnvoll sind, werden im nachfolgenden Kapitel definiert und gegebenenfalls erläutert.

Präzision (engl. *precision*): zeigt die Streuung von Analysenergebnissen (Streuungsmaß) und erlaubt eine Aussage über zufällige Fehler. Ausgedrückt wird das durch die Standardabweichung *s* und der relativen Standardabweichung s_{rel} , identisch mit dem Variationskoeffizient V_k (Kromidas, 2011).

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

mit:

(3)

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i} x_{i}}{n}$$

$$V_{k} = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 \%$$
(4)
(5)

- *x_i* Einzelwert
- *x* Mittelwert
- n Anzahl der Messungen
- s Standardabweichung
- *V_k* Variationskoeffizient (relative Standardabweichung)
- s^2 Varianz

Wiederholpräzision / Wiederholbarkeit (engl. *repeatability*): beschreibt die Präzision unter der Voraussetzung, dass die voneinander unabhängigen Analyseergebnisse innerhalb eines kurzen Zeitraums generiert werden. Das bedeutet die Analyse erfolgt mit derselben Geräteausrüstung, durch den gleichen Bearbeiter im gleichen Labor, mit demselben Verfahren an identischen Objekten/Proben (Kromidas, 2011).

Laborpräzision / laborinterne Vergleichspräzision (engl. *intermediate precision*): beschreibt die Präzision von Analyseergebnissen, die im gleichen Labor generiert werden, jedoch bei gezielter Veränderung eines Parameters (Kromidas, 2011).

Messpräzision (Gerätepräzision, Systempräzision): beschreibt die Schwankungen der Analyseergebnisse, die durch das Analyseinstrument selbst verursacht werden (Kromidas, 2011).

Methodenpräzision: beschreibt die Schwankungen der Analyseergebnisse, die durch alle Schritte einer Methode entstehen (Kromidas, 2011).

Richtigkeit (engl. *trueness*): gibt die Übereinstimmung des ermittelten Ergebnisses mit dem als richtig angesehenen Ergebnisses an und erlaubt Aussagen über systematische Fehler (Kromidas, 2011).

Genauigkeit (engl. *accuracy*): gilt als Überbegriff für die Richtigkeit und Präzision der Messungen. Erlaubt Aussagen über systematische und zufällige Fehler (Kromidas, 2011).

Wahrer Wert (engl. *true value*): unter gegebenen Messbedingungen ermittelter tatsächlicher Merkmalswert (der oftmals nur ein theoretischer Wert ist, den man erhielte, ließen sich alle Ergebnisabweichungen vermeiden) (Funk et al., 2005).

Richtiger Wert (engl. *conventional true value)*: Wert, der eine Annäherung an den wahren Wert darstellt, wobei die Abweichung vom wahren Wert für den gewünschten Zweck als vernachlässigbar betrachtet wird (Funk et al., 2005).

Bias (*b*): ein quantitatives Maß, das die Abweichung von einem Referenzwert angibt. Der Bias kann absolut oder relativ bzw. als relative Wiederfindungsrate (siehe unten) angegeben werden mit (Magnusson und Ornemark, 2014):

 $b = \bar{x} - x_{ref}$

(6)

(7)

$$b(\%) = \frac{\bar{x} - x_{ref}}{x_{ref}} \cdot 100$$

Wiederfindung/Wiederfindungsrate (kurz WFR, engl. *recovery*): der berechnete Mittelwert einer Messreihe wird in Verhältnis zum richtigen Wert gesetzt (Kromidas, 2011).

$$W = \frac{\bar{x}}{x_R} \cdot 100 \% \tag{8}$$

mit:

W Wiederfindungsrate in %

 \bar{x} berechneter Mittelwert

 x_R richtiger Wert

Mit der WFR kann die Methode als Ganzes beurteilt werden und beträgt im Idealfall 100%. Entspricht sie dem Idealfall, ist die Selektivität, die Richtigkeit und die Robustheit der Methode unter den gegebenen experimentellen Bedingungen erwiesen. Jedoch ist die Beurteilung der Richtigkeit lediglich auf Basis der WFR nicht ausreichend, da beim Vorhandensein von konstant-systematischen Fehlern Falschaussagen möglich sind (Funk et al., 2005).

Systematische Messabweichungen verschlechtern die Richtigkeit der Messergebnisse. Können bei mehrfacher Bestimmung der Messgröße konstant bleiben (konstantsystematisch) oder sich prognostizierbar verändern (proportional-systematisch) Die Ergebnisse sind systematisch entweder zu hoch oder zu niedrig (Funk et al., 2005).

Zufällige Fehler verschlechtern die Präzision der Messergebnisse. Abweichungen durch nicht vorhersagbare Schwankungen der Einflussgrößen bedingt. Können durch eine erhöhte Anzahl von Bestimmungen verringert werden. (Funk et al., 2005).



Abb. 11: Zielscheibenmodell zur Veranschaulichung der Begriffe "Präzision", "Richtigkeit" und "zufällige/systematische Abweichung" (modifiziert nach Haschke und Flock, 2017). Konfidenzintervall/Konfidenzkoeffizient (engl. confidence interval/confidence coefficient): Das $(1-\alpha)$ -Konfidenzintervall bezeichnet den Bereich um einen geschätzten Populationsparameter, für den gilt, dass er mit einer Wahrscheinlichkeit von $1-\alpha$ den Populationsparameter überdeckt. $1-\alpha$ bezeichnet dabei den Konfidenzkoeffizienten. Üblicherweise wird ein Konfidenzintervall von 95 % (1 - 0,05) gewählt. Das bedeutet: In 95 von 100 durchgeführten Experimenten wird der "wahre" Wert vom Konfidenzintervall überdeckt. Konfidenzintervalle lassen ebenfalls Aussagen über die statistische Signifikanz zu (Gollwitzer et al., 2013; Du Prel et al., 2009).

Irrtumswahrscheinlichkeit α (engl. *probability of error*): die α -Fehlerwahrscheinlichkeit beziffert die Wahrscheinlichkeit, dass bei einem unendlich oft wiederholten Zufallsexperiment die Nullhypothese fälschlicherweise verworfen wird (Bortz, 1999).

Robustheit (engl. *robustness*): ist die Eigenschaft einer Methode, dass sich verändernde Einflussparameter, nicht oder nur unwesentlich auf das Analyseergebnis auswirken. Sie gibt darüber Auskunft inwieweit das Analyseergebnis von Änderungen aller relevanten Einflussparameter (pH-Wert, Temperatur, Matrixeffekte usw.) unabhängig ist (Kromidas, 2011).

Bestimmtheitsmaß/Determinationskoeffizient *R*². dient im linearen Regressionsmodell als Maß für die Anpassungsgüte eines Datensatzes mit zwei Merkmalen an eine Regressionsgerade. Mit *R*² vergleicht man den Varianzanteil, der durch die lineare Regression erklärt werden kann, mit der Gesamtvarianz der endogenen (abhängigen) Variablen (Mittag, 2017).

$$R^2 = \frac{s_{\hat{y}}^2}{s_y^2} = 1 - \frac{s_{\hat{u}}^2}{s_y^2}$$
(9)

mit:

- s_v^2 Gesamtvariation der endogenen Variablen
- $s_{\hat{v}}^2$ Varianzanteil durch lineare Regression erklärt
- $s_{\hat{u}}^2$ Durch das lineare Regressionsmodell nicht erklärte Restvarianz

Nachweisgrenze (auch: kritischer Wert, engl. *limit of detection*): Entscheidungsgrenze, ob ein bestimmter Analyt in der Probe vorhanden ist. Als kritischer Wert einer Messgröße gilt jener Messwert, für den der β -Fehler 50% beträgt – bei einem α -Fehler von 5% (Funk et al., 2005).

Erfassungsgrenze (engl. *detection capability*): Mindestgehalt eines bestimmten Analyten, der mit hoher Wahrscheinlichkeit nachgewiesen werden kann. Bei gleich großem α - und β -Fehler entspricht die Erfassungsgrenze der doppelten Nachweisgrenze (Funk et al., 2005). **Bestimmungsgrenze (engl.** *limit of determination*): mit einer vorgegebenen relativen Messunsicherheit bestimmter Stoffmengengehalt (Funk et al., 2005).



Abb. 12: Zusammenhang wichtiger Begriffe f
ür die Beurteilung der Qualit
ät von Messergebnissen. Die strichlierte Line des Bias deutet an, dass bei Bekanntsein des Bias auch die Unsicherheit der Bias-Korrektur (ubias) angegeben werden muss (modifiziert nach: Magnusson und Ornemark, 2014).

Abb. 12 fasst nochmals wichtige Begriffe zusammen, die für die Bewertung der Qualität von Messergebnissen relevant sind, und zeigt wie diese in Beziehung stehen. Für die Beurteilung der Messergebnisse der gegenständlichen Arbeit werden diese Begriffe ebenfalls verwendet: Für die Analysen wurden die Ergebnisse der ICP-OES als richtige und präzise Referenzwerte angenommen. Durch einen Vergleich der PXRF-Ergebnisse mit den Referenzwerten wurden systematische Fehler (Bias: WFR) ermittelt. Zufallsfehler wurden durch die RSD erfasst. Eine ausführlichere Beschreibung zur Beurteilung der Qualität der Messergebnisse folgt in Kap. 3.

3. Material und Methode

3.1 Entnahme und Vorbereitung der Proben

Es wurden im Mai 2018 16 KSA-Proben aus der Sonderabfall- und Klärschlammverbrennungsanlage (Wirbelschichtöfen) Simmeringer Haide durch ein befugtes Unternehmen gezogen. Die Proben wurden dann von der Technischen Universität Wien (TU Wien) für weitere Analyseschritte aufbereitet. Dazu wurden die Proben durch eine Siebung im Bereich von 2 bis 4 mm homogenisiert und anschließend dem Institut für Abfallwirtschaft der Universität für Bodenkultur Wien übergeben. Im Labor wurden die KSA-Proben für die Analyse in eigens dafür vorgesehene Probenbecher (Chemplex XRF Sample Cups) mit rund 9 g der Probe verfüllt. Die Probenbecher wurden beidseitig verschlossen: die gerätezugewandte Seite durch eine 4-µm-Polypropylen-Kunststofffolie (Chemplex Prolene[®]), die Oberseite durch Parafilm[®], um den Probenbecher dicht zu verschließen und vor Kontaminationen zu schützen. Die Proben wurden vor und nach der XRF bei Raumtemperatur gelagert (Abb. 13).



Abb. 13: Ein Teil der homogenisierten/gesiebten Proben wie sie von der Technischen Universität Wien übergeben wurden (links). Probenbecher mit rund 9 g KSA befüllt vor und nach Verschluss mit Parafilm[®] (Mitte). Die 16 KSA-Proben, für die Analysen vorbereit (rechts) (©ABF BOKU).

3.2 Elementanalyse mittels PXRF

Die Analysen wurden mit einem PXRF-Gerät vom Typ XL3t 950 GOLDD+ der Firma Thermo Scientific Portable Analytical Instruments (Tewksbury, USA) durchgeführt. Zur Ausstattung des Geräts gehört eine Ag-Röntgenröhre mit einer max. Spannung von 50 kV und einer max. Stromstärke von 200 μ A. Darüber hinaus verfügt es über einen Siliciumdriftdetektor mit einer Fläche von 25 mm² bei einer Auflösung von < 185 eV @ 60.000 cps (counts per second).

Das Augenmerk der Analysen lag auf den Elementen Al, As, Ba, Ca, Cd, Cr, Fe, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Si, V und Zn. Das verwendete PXRF-Gerät verfügt als Grundausstattung über verschiedene Analysemodi. Für die Analyse von KSA kommen prinzipiell 3 Modi

in Frage, die vom Hersteller bereitgestellt werden: der "Soil-", "Mining-" oder "Testall-Geo"-Modus. Verwendet wurden der Soil- und Testall-Geo-Modus, die für die gegenständliche Arbeit mit "SOM" bzw. "TGM" abgekürzt werden. Beim SOM stehen 3 Emissionsfilter, beim TGM 4 Emissionsfilter zur Verfügung. Eine Besonderheit des TGM ist, dass das Gerät während der Analysen anhand der Probe entscheidet, ob der SOModer Mining-Modus für die Quantifizierung besser geeignet ist. Der TGM verwendet sowohl die Compton-Normalisierung (des SOM) als auch die Fundamentalparameter-Kalibrierung (des Mining-Modus), um festzustellen, ob die Compton-Normalisierung akzeptabel oder der Gesamtmetallgehalt für diese zu hoch ist. Leichte Elemente, wie Al, P und Si, können dabei nur durch den Mining-Modus erfasst werden. Die Modi können beim verwendeten PXRF-Gerät durch den Anwender nicht modifiziert werden. Sämtliche Analysen wurden mit den Werkseinstellungen des Geräts ohne eigens vorgenommene Kalibrierung durchgeführt, da für KSA keine (zertifizierten) Referenzmaterialien (engl. certified reference materials, kurz CRM) verfügbar waren (Stand: April 2020).

Zum Schutz vor hochenergetischer Strahlung wurden die Proben für die Analyse in einer mobilen Probenkammer (Thermo Scientific Inc.) platziert (Abb. 14). Zusätzlich sorgt die Probenkammer für eine gleichbleibende Messgeometrie. Die Proben wurden in 2 Durchgängen analysiert: zuerst wurden sämtliche Proben mit einer Messdauer von 30s pro Emissionsfilter, später mit 60s pro Emissionsfilter analysiert. Somit dauerte ein Messdurchgang pro Probe max. 180s im SOM bzw. max. 240s im TGM. Jede der 16 Proben wurde mit beiden Modi analysiert, wobei je Modus 5 Wiederholungsmessungen durchgeführt wurden, um die Messpräzision beurteilen zu können.



Abb. 14: Links oben: das verwendete PXRF-Gerät von Thermo Scientific. Links unten: in der Probenkammer platzierte KSA-Probe ohne Probeneinsatz. Rechts: der Versuchsaufbau (Probenkammer zur Demonstration geöffnet).

3.3 Referenzanalyse mittels der ICP-OES

Zum Vergleich wurden die gleichen KSA-Proben parallel auch vom Institut für Wassergüte und Ressourcenmanagement an der TU Wien analysiert. Die TU Wien verwendete als Vergleichsverfahren die ICP-OES. Diese Messergebnisse wurden als Referenzwerte angenommen, um zu überprüfen, ob ein signifikanter Bias zwischen PXRF und ICP-OES besteht. Es wurde geprüft, ob beide Methoden gleichwertige Ergebnisse produzieren können, wobei die ICP-OES selbst ein Bias aufweisen kann. In dieser Arbeit wurde jedoch eine Fehlerfreiheit der ICP-OES-Messwerte angenommen. Die KSA-Proben wurden mikrowellenunterstützt mittels Totalaufschluss aufgeschlossen. Hierfür wurden nach ÖNORM EN 13656: 2002 12 01 6 ml HCl (Supra), 2 ml HNO3 (analysenrein) und 1 ml HF (analysenrein) verwendet. Auf eine Neutralisierung mit Borsäure wurde verzichtet, da Bor als zu bestimmender Parameter gefordert war.

3.4 Beurteilung der Messergebnisse

Die Qualitätseinstufung der PXRF-Ergebnisse erfolgte in Anlehnung an eine von der US-amerikanischen Umweltbehörde (US EPA) entwickelten Testmethodik für PXRF-Geräte (Tab. 9). Diese Vorgehensweise zur Beurteilung der Datenqualität wurde unter anderem für die Analyse von Böden und Sedimenten angewendet (Lagerström et al., 2016; Rouillon und Taylor, 2016; Kilbride et al., 2006; Parsons et al., 2013), jedoch noch nicht für KSA. Tab. 9 fasst die Kriterien zusammen anhand derer die Beurteilung der PXRF-Daten erfolgte.

Qualitätslevel der Daten	Statistische Anforderungen
Definitiv (Q3)	R^2 = 0,85 - 1. Relative Standardabweichung (RSD) ≤ 10. Die Da- tensätze sind statistisch ähnlich, d.h. die Beziehung y = x wird ak- zeptiert (bei einem Signifikanzniveau von 95%).
Quantitativ (Q2)	R^2 = 0,70 - 1. Relative Standardabweichung (RSD) < 20%. Die Datensätze sind statistisch signifikant unterschiedlich (bezüglich der Steigung = 1 und des Achsenabschnitts = 0), d.h. die Beziehung y = mx oder y = mx + c wird akzeptiert.
Qualitativ (Q1)	R^2 = 0,50 - 0,69. Relative Standardabweichung (RSD) > 20%. Die Datensätze sind statistisch signifikant unterschiedlich.
Unzureichend	$R^2 < 0,50$. Für ein Screening derzeit nicht geeignet.

Tab. 9: Kriterien zur Beurteilung der Datenqualität (nach US EPA, 2007; US EPA, 1998).

Zu den relevanten Parametern zählen das Bestimmtheitsmaß R², die relative Standardabweichung (RSD) und eine Überprüfung auf statistisch signifikante Unterschiede zwischen den beiden verglichenen Analysemethoden (PXRF versus ICP-OES) bei einem Signifikanzniveau vom 95%. Nach US EPA (1998) stellen definitive Daten (Qualitätslevel "Q3") das höchste Qualitätslevel dar. Es bedeutet, dass die ermittelten Daten spezifisch für den betreffenden Analyten sind und die Identität und Konzentration des Analyten bestätigt werden kann. Es gibt keine statistisch signifikanten Unterschiede zwischen den verglichenen Datensätzen. Durch quantitative Daten ("Q2") können die Identität und Konzentration des Analyten ebenfalls angegeben werden, jedoch mit einer größeren RSD und weiters bestehen signifikante Unterschiede zwischen den verglichenen Datensätzen. Bei guantitativen Daten sollte man 10 bis 20 % der Daten durch Referenzlaboratorien überprüfen lassen, womit die Berechnung eines Korrekturfaktors möglich wäre. Mit qualitativen Daten ("Q1") lassen sich lediglich Aussagen darüber treffen, ob ein Analyt mit einer Genauigkeit von mindestens 90 % in der Probe vorhanden ist oder nicht, jedoch ist eine verlässliche Quantifizierung nicht möglich (US EPA, 1998). Bei einem $R^2 < 0.50$ wird die PXRF für das betreffende Element als nicht ausreichend für ein Monitoring angesehen.

Als erstes Kriterium zur Beurteilung der Datenqualität wird R^2 betrachtet. Um als "definitiv" eingestuft zu werden, muss R^2 zwischen 0,85 und 1,0 liegen. Ist dieses Kriterium erfüllt, wird die RSD betrachtet. Für das höchste Qualitätslevel muss diese weniger als 10 % betragen. Als letztes Kriterium werden dann die Steigung und der Achsenabschnitt betrachtet.

Diese Überprüfung erfolgt durch Verwendung von 95%-Konfidenzintervallen. Statistische Ähnlichkeit liegt vor, wenn das Konfidenzintervall für die Steigung *m* den Wert "1", für den Achsenabschnitt *c* den Wert "0" überdeckt. Statistisch signifikante Unterschiede liegen demnach vor, wenn die Konfidenzintervalle diese Werte für Steigung und Achsenabschnitt nicht überdecken. Umfasst der Vertrauensbereich des Achsenabschnitts den Wert "0" nicht, kann von einem konstant-systematischen Fehler ausgegangen werden. Umfasst der Vertrauensbereich der Steigung den Wert "1" nicht, kann von einem proportional-systematischen Fehler ausgegangen werden (Funk et al., 2005). Um die PXRF für die Überwachung von gesetzlichen Grenzwerten verwenden zu können, müssen die Messwerte dem Level "definitiv" entsprechen. Messwerte des Levels "quantitativ" können unter Nutzung eines Korrekturfaktors ebenfalls für Monitoring-Zwecke herangezogen werden. "Qualitative" Daten erlauben Aussagen über das Vorhandensein von Elementen, jedoch keine Überprüfung auf Einhaltung von Grenzwerten.

Für diese Arbeit wird zusätzlich zur Einstufung der Datenqualität nach US EPA (1998; 2007) die Methodik als Ganzes durch die Wiederfindungsrate (WFR, siehe Kap. 2.5.2) beurteilt. Dazu werden, wie eingangs erwähnt, die Messergebnisse der ICP-OES als – richtige und präzise – Referenzwerte angenommen und in Beziehung zu den PXRF-Messwerten gesetzt. Die WFR dient als ergänzendes Beurteilungskriterium. Abweichungen von der "idealen" 100%-WFR werden als relative Abweichungen (RA) bezeichnet und in Prozentpunkten (pp) angegeben. In Anlehnung an Rouillon und Taylor (2016) wurden Abweichungen von ±20pp als tolerierbar definiert. Zudem werden die Beziehungen der Messergebnisse von PXRF und ICP-OES zur Veranschaulichung als Punktdiagramme dargestellt.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Wiederfindungsraten bei 30s pro Emissionsfilter

Bei einer Messdauer von 30s pro Emissionsfilter zeigt sich bei den WFR sowohl im SOM als auch im TGM ein sehr heterogenes Bild (siehe Abb. 15 und Abb. 16). Die WFR von Al und Cd wurden in den Abbildungen nicht berücksichtigt, da diese Elemente durch ihre sehr hohen WFR von bis zu 1300% die Darstellung verzerren würden. Die rote Linie markiert eine WFR von 100%, was grundsätzlich eine 1:1-Übereinstimmung mit den ICP-OES-Ergebnissen bedeutet ("Idealwert"). Die Messwerte zeigen eine Tendenz zu stärkeren Streuungen der WFR, je geringer die Konzentrationen der betreffenden Elemente in der Probe sind. Eine Zusammenfassung der durchschnittlichen WFR (in %) und RA (in pp) von der idealen WFR gibt Tab. 10 wieder.

Im SOM (Abb. 15) weist vor allem Zn gute WFR auf, die maximal 20pp vom Referenzwert abweichen und somit tolerierbar wären. Zn wird mit dem SOM systematisch unterbestimmt. Ca, Fe und Mn zeigen ebenfalls gute WFR, wobei vereinzelt Abweichungen von bis zu 40pp zu beobachten sind. Diese Elemente werden vorwiegend überbestimmt. As, Mo, Ni und Ba werden ebenfalls überbestimmt. Jedoch streuen die WFR von As und Mo stark und die PXRF-Messwerte liegen mitunter 100% bis 200% über den ICP-OES-Werten. Cr und V werden mit deutlichen Abweichungen vom Referenzwert systematisch unterbestimmt.



Abb. 15: Wiederfindungsraten im SOM (30s) (ohne Al und Cd).

Mit dem TGM (Abb. 16) wurden auch Al, P und Si erfasst. Zn zeigt gute WFR, die WFR von Mn hat sich im Vergleich verbessert, obwohl Mn in diesem Fall tendenziell unterbestimmt wird. Akzeptable WFR lassen sich auch für Fe und P erzielen, beide Elemente werden eher unterbestimmt. Für Ca lässt sich gegenüber des SOM eine Verschlechterung feststellen: die Abweichungen vom Referenzwert haben sich vergrößert und betragen bis zu 60pp. Ein deutlicher Unterschied zwischen den beiden Modi zeigt sich für Cr, welches im SOM unterbestimmt, aber mit dem TGM deutlich überbestimmt wird. Zudem streuen die WFR von Cr stark, was im SOM nicht der Fall ist. Auch mit dem TGM sind die WFR für As, Mo, und Ba mitunter sehr schlecht, wobei sich die WFR für Ni trotz starker Streuung leicht verbessert haben. Si wird mit Abweichungen von bis zu 40pp ebenfalls unterbestimmt.



Abb. 16: Wiederfindungsraten im TGM (30s) (ohne Al und Cd).

4.2 Wiederfindungsraten bei 60s pro Emissionsfilter

Bei einer Messdauer von 60s pro Emissionsfilter ergeben sich ähnliche Bilder, wie Abb. 17 und Abb. 18 zeigen. Jene Elemente, die mit einer 30s-Messdauer akzeptable Werte aufweisen, werden auch mit 60s gut bestimmt. Dennoch verursachte die Erhöhung der Messdauer bei verschiedenen Elementen nicht die erwarteten Verbesserungen, sondern auch Verschlechterungen (vgl. Tab. 10). Beispielsweise haben sich für As die durchschnittlichen RA durch die Erhöhung der Messdauer deutlich verbessert: im SOM von 82,7pp auf 57,3pp (-25,4pp) bzw. im TGM von 89,3pp auf 47,9pp (-41,4pp). Auch zeigen sich unterschiedliche Auswirkungen zwischen den Analysemodi: für Ba hat sich im SOM die durchschnittliche RA auf 21,0pp (-47,4pp) verringert, während sich die RA im TGM nur wenig verändert hat (-4,5pp).



Abb. 17: Wiederfindungsraten im SOM (60s) (ohne Al und Cd).



Abb. 18: Wiederfindungsraten im TGM (60s) (ohne Al und Cd).

Ähnliches zeigt sich für Ca mit umgekehrtem Vorzeichen: durch die längere Messdauer hat sich die RA im SOM von 16,1pp auf 35,6pp verschlechtert (+19,5pp). Im TGM ist die RA nahezu gleichgeblieben. Deutliche Verbesserungen ließen sich für Cd erzielen, wobei die Abweichungen von einer 100%-WFR noch immer sehr stark waren. Für Fe hat die RA im SOM leicht zugenommen (+9,4pp), im TGM zeigten sich keine Veränderungen. Für Mo ergaben sich im TGM deutliche Verschlechterungen (+33,4pp), wobei Mo grundsätzlich schon stark überbestimmt wird.

Am Beispiel von Pb lässt sich zeigen, dass eine alleinige Betrachtung der durchschnittlichen WFR nicht aussagekräftig ist. In beiden Modi weist Pb außerordentlich gute WFR von etwa 100% auf. Die RA zeigen jedoch Abweichungen von rund 23pp von der idealen WFR. In diesem Fall wurden einzelne Proben überbestimmt, während anderen Proben unterbestimmt wurden. Im Durchschnitt hat dies eine gute WFR ergeben. Die geringsten RA ließen sich im TGM erzielen für: Fe (4,5pp), Mn (8,3pp bzw. 10,6pp), Ni (17,3pp bzw. 13,4pp), P (10,1pp bzw. 16,6pp) und Zn (7,1pp bzw. 7,0pp). Im SOM ist die RA für Ca bei 30s Messdauer ebenfalls gut (16,1pp).

Tab.	10: Zusammenfassung der durchschnittlichen Wiederfindungsraten (WFR) und relativen Abwei-
	chungen (RA) im "Soil-Modus" (SOM) und "Testall-Geo-Modus" (TGM) mit 30s bzw. 60s Mess-
	dauer pro Emissionsfilter. Die Differenzen der durchschnittlichen RA in Prozentpunkten (pp)
	ergeben sich aus dem Vergleich der RA für Messdauern: absolute Differenz = RA(30s) -
	RA(60s). RA von weniger als 20pp von der 100%-WFR sind rot markiert.

Ele-	SOM 30s		SOM 60s		Diffe-	TGM 30s		TGM 60s		Diffe-
ment	WFR (%)	Ø RA (pp)	WFR (%)	Ø RA (pp)	Ø RA (pp)	WFR (%)	Ø RA (pp)	WFR (%)	Ø RA (pp)	Ø RA (pp)
AI	-	-	-	-		565,8	465,8	571,3	471,3	105,5
As	182,7	82,7	157,3	57,3	25,4	189,3	89,3	145,5	47,9	41,4
Ва	168,4	68,4	120,8	21,0	47,4	166,2	66,2	161,7	61,7	4,5
Ca	116,1	16,1	135,6	35,6	19,5	138,3	38,3	138,0	38,0	0,3
Cd	874,0	774,0	638,9	538,9	235,1	714,2	614,2	544,0	444,0	170,2
Cr	64,3	35,7	64,0	36,0	0,3	241,2	141,2	234,1	138,9	2,3
Fe	114,9	15,3	124,7	24,7	9,4	97,2	4,5	97,4	4,5	0
Mn	121,2	21,2	125,9	25,9	4,7	93,1	8,3	90,1	10,6	2,3
Мо	239,5	139,5	235,2	135,2	4,3	196,6	96,6	230,0	130,0	33,4
Ni	147,0	47,0	161,2	61,2	14,2	112,8	17,3	96,6	13,4	3,9
Р	-	-	-	-		91,5	10,1	83,8	16,6	6,5
Pb	101,1	23,4	101,4	23,0	0,4	103,8	23,3	99,2	24,4	1,1
Si	-	-	-	-		74,4	25,6	74,7	25,3	0,3
V	75,1	24,9	74,7	25,3	0,4	139,2	43,1	136,5	39,1	4,0
Zn	89,1	10,9	89,2	10,8	0,1	93,5	7,1	93,3	7,0	0,1

4.3 Beurteilung der Datenqualität

Bei der Zuordnung der PXRF-Messergebnisse zu den definierten Qualitätsklassen zeigt sich für beide Modi ein ähnliches Bild: die meisten Elemente werden nur unzureichend genau bestimmt, wodurch ein zielführendes Monitoring für diese Elemente aus derzeitiger Sicht nicht möglich ist. Im SOM mit einer Messdauer von 30s (Tab. 11) ist Zn das einzige Element, das dem Level "definitiv" zugeordnet werden kann. Fe kann quantitativ erfasst werden: obwohl es ein hohes R^2 aufweist, sind die Steigung und der Achsenabschnitt signifikant unterschiedlich, sodass die Beziehung y = mx + c gilt. Hohe Bestimmtheitsmaße konnten nur für zwei Elemente (Fe und Zn) erzielt werden. Cr ($R^2 = 0,641$) und Ni ($R^2 = 0,662$) können dem Level "qualitativ" zugeordnet werden. Für diese beiden Elemente lässt sich also mit bestimmter Wahrscheinlichkeit sagen, dass sie in der Probe vorhanden sind. Eine ausreichend genaue Quantifizierung ist aber nicht möglich.

Α	n	R²	RSD	Steigung m	95% KI (m)	Achsenab- schnitt c	95% KI (c)	Qualitätslevel
As	16	0,098	15,73	0,311	(-0,230; 0,851)	15,671	(9,792; 21,550)	n.g.
Ва	16	0,316	3,05	0,733	(0,114; 1,353)	545,41	(185,23; 906,59)	n.g.
Ca	16	0,239	0,41	0,310	(-0,007; 0,627)	71.743	(44.664; 98822)	n.g.
Cd	16	0,094	12,66	-0,691	(-1,920; 0,537)	16,431	(13,947; 19,916)	n.g.
Cr	16	0,641	12,89	0,726	(0,415; 1,038)	-9,230	(-44,35; 25,89)	qualitativ
Fe	16	0,936	0,46	1,404	(1,194; 1,615)	-32.897	(-61.153; -	quantitativ
Mn	16	0,239	4,42	0,712	(-0,017; 1,441)	450,07	(-210,22; 1.110)	n.g.
Мо	16	0,025	5,50	0,207	(-0,536; 0,949)	22,984	(14,326; 31,642)	n.g.
Ni	16	0,662	12,52	1,396	(0,824; 1,968)	7,230	(-49,563; 64,02)	qualitativ
Pb	14	0,061	2,69	-0,208	(-0,724; 0,307)	235,64	(131,22; 340,05)	n.g.
V	16	0,403	15,21	0,564	(0,171; 0,958)	17,907	(-20,24; 56,05)	n.g.
Zn	16	0,850	0,99	0,828	(0,629; 1,027)	204,20	(-451,0; 859,4)	definitiv

Tab. 11: Datenqualität der PXRF-Messergebnisse im SOM (30 Sekunden).

A (Analyt), n (Anzahl Messwerte), R² (Bestimmtheitsmaß), RSD (relative Standardabweichung), KI (Konfidenzintervall, n.g. (nicht geeignet)

Im TGM (Tab. 12) kann Fe ($R^2 = 0.929$) mit definitiver Qualität bestimmt werden, während Zn ($R^2 = 0.845$) quantitativ bestimmt wird. Im Vergleich zum SOM zeigen sich für Cr ($R^2 = 0.173$) und Ni ($R^2 = 0.049$) im TGM deutliche Verschlechterungen. Die Ergebnisse für Ni sind widersprüchlich: zum einen verschlechtert sich die Datenqualität nach US-EPA-Kriterien im TGM deutlich, zum anderen sind die WFR im TGM deutlich besser als im SOM. Aus Abb. 20 geht hervor, dass man mit einem größeren Stichprobenumfang, der möglicherweise einen größeren Konzentrationsbereich umfasst, bessere Ergebnisse für Ni erzielen könnte. Mit dem TGM werden auch leichte Elemente wie Al, P und Si erfasst. Für Al ergeben sich deutliche Abweichungen von den Referenzwerten (siehe auch Tab. 10) und ein niedriges R^2 (0,084). P ($R^2 = 0.900$) und Si ($R^2 = 0.750$) können dem Level "quantitativ" zugeordnet werden.

In Bezug auf Mn verhält es sich ähnlich wie bei Ni: Mn wird im TGM mit (8,3pp bei 30s und 10,6pp bei 60s) nur geringen Abweichungen vom ICP-Referenzwert bestimmt. Auf Basis der Bewertung nach US-EPA-Kriterien, bei welcher R², die RSD sowie die Steigung und der Achsenabschnitt herangezogen werden, schneidet Mn hingegen schlecht ab. Cd wurde bei der Auswertung der Ergebnisse des TGM nicht berücksichtigt, da für die 16 analysierten Proben nur zweimal ein Messergebnis generiert werden konnte. Cd kam in den KSA-Proben nur im Spurenbereich (~2 mg/kg) vor und befindet sich daher unterhalb der Nachweisgrenze des PXRF-Geräts.

Α	n	R²	RSD	Steigung m	95% KI (m)	Achsenab- schnitt c	95% KI (c)	Qualitätslevel
AI	16	0,084	5,07	0,272	(-0,244; 0,788)	34.834	(29.750; 39.917)	n.g.
As	10	0,348	11,09	0,952	(-0,110; 2,014)	9,362	(-2,388; 21,112)	n.g.
Ва	16	0,308	3,51	0,785	(0,110; 1,460)	503,21	(110,56; 895,87)	n.g.
Са	16	0,441	0,48	0,424	(0,150; 0,697)	80.888	(57.595; 104.182)	n.g.
Cr	16	0,173	14,08	-1,238	(-2,789; 0,314)	403,52	(228,58; 578,58)	n.g.
Fe	16	0,929	0,31	0,869	(0,731; 1,006)	13.343	(-5.151; 31.838)	definitiv
Mn	16	0,223	5,58	0,433	(0,030; 0,897)	447,30	(27,159; 867,43)	n.g.
Мо	16	0,025	5,19	0,141	(-0,369; 0,652)	19,223	(13,268; 25,177)	n.g.
Ni	12	0,049	23,45	0,189	(-0,397; 0,776)	93,807	(33,163; 154,45)	n.g.
Ρ	16	0,900	0,48	0,718	(0,581; 0,856)	11.508	(2.782; 20.235)	quantitativ
Pb	14	0,104	3,33	-0,270	(-0,767; 0,228)	252,59	(151,73; 353,45)	n.g.
Si	16	0,750	0,70	0,488	(0,329; 0,648)	37.519	(13.178; 61.858)	quantitativ
V	16	0,053	17,72	0,651	(-0,928; 2,230)	71,134	(-81,935; 224,20)	n.g.
Zn	16	0,845	1,12	0,876	(0,661; 1,091)	189,78	(-516,78; 896,33)	quantitativ

Tab. 12: Datenqualität der PXRF-Messergebnisse im TGM (30 Sekunden).

A (Analyt), n (Anzahl Messwerte), R² (Bestimmtheitsmaß), RSD (relative Standardabweichung), KI (Konfidenzintervall, n.g. (nicht geeignet)

Α	n	R²	RSD	Steigung m	95% KI (m)	Achsenab- schnitt c	95% KI (c)	Qualitätslevel
As	16	0,266	17,96	0,584	(0,029; 1,140)	10,024	(3,976; 16,073)	n.g.
Ва	16	0,141	2,34	0,382	(-0,159; 0,923)	473,78	(159,10; 788,47)	n.g.
Ca	16	0,283	0,25	0,388	(0,034; 0,742)	81.614	(51.429; 111.800)	n.g.
Cd	14	0,205	17,4	1,252	(-0,298; 2,801)	9,303	(6,049; 12,557)	n.g.
Cr	16	0,493	8,07	0,472	(0,198; 0,747)	18,544	(-12,431; 49,519)	n.g.
Fe	16	0,927	0,42	1,550	(1,300; 1,800)	-39.074	(-72.656; -5.493)	quantitativ
Mn	16	0,293	2,89	0,948	(0,104; 1,793)	279,67	(-485,41; 1.045)	n.g.
Мо	16	0,008	3,99	0,125	(-0,653; 0,904)	23,425	(14,351; 32,499)	n.g.
Ni	16	0,610	8,29	1,313	(0,711; 1,914)	28,852	(-30,929; 88,634)	qualitativ
Pb	14	0,050	2,40	-0,176	(-0,661; 0,309)	229,93	(131,66; 328,20)	n.g.
V	16	0,374	11,59	0,550	(0142; 0,958)	18,876	(-20,670; 58,422)	n.g.
Zn	16	0,847	0,62	0,950	(0,718; 1,181)	-187,57	(-948,52; 573, 38)	definitiv

Tab. 13: Datenqualität der PXRF-Messergebnisse im SOM (60 Sekunden).

A (Analyt), n (Anzahl Messwerte), R² (Bestimmtheitsmaß), RSD (relative Standardabweichung), KI (Konfidenzintervall, n.g. (nicht geeignet)

Entgegen der Erwartungen haben sich die Ergebnisse durch die Erhöhung der Messdauer pro Emissionsfilter auch teilweise verschlechtert. Für Cr ergibt sich im SOM mit 60s pro Emissionsfilter ein deutlich schlechteres Bestimmtheitsmaß ($R^2 = 0,493$) als mit 30s pro Emissionsfilter ($R^2 = 0,641$).

Die Messpräzision – ausgedrückt durch die RSD – der PXRF ist gut bis ausgezeichnet. Die RSD beträgt je nach Analysemodus weniger als 1% (für Ca, Fe, P, Si, und Zn). Häufig wird eine RSD < 10% erreicht (für Al, Ba, Cr, Mn, Mo, Pb). Größere RSD ergaben sich für As, Cd, Ni und teilweise Cr. Jene Elemente, die einem Qualitätslevel zugeordnet werden können, erreichen meist eine RSD < 1%. Nur einmal war die RSD > 20% (TGM 30s: Ni).

Α	n	R²	RSD	Steigung m	95% KI (m)	Achsenab- schnitt c	95% KI (c)	Qualitätslevel
AI	16	0,056	3,37	0,270	(-0,363; 0,903)	35.312	(29.070; 41.554)	n.g.
As	15	0,004	16,94	0,059	(-0,500; 0619)	14,119	(8,024; 20,214)	n.g.
Ва	16	0,065	2,56	0,470	(0,342; -0,556)	657,60	(60,511; 1.255)	n.g.
Ca	16	0,412	0,35	0,421	(0,133; 0,709)	80.856	(56.297; 105.414)	n.g.
Cr	16	0,177	5,76	-1,536	(-3,432; 0,360)	428,59	(214,81; 642,37)	n.g.
Fe	16	0,921	0,30	0,880	(0,733; 1,027)	12.133	(-7.672; 31.939)	definitiv
Mn	16	0,168	3,88	0,319	(-0,088; 0,725)	524,25	(156,0; 892,51)	n.g.
Мо	16	0,009	3,53	0,125	(-0,637; 0,888)	22,854	(13,964; 31;743)	n.g.
Ni	14	0,403	16,34	0,762	(0,178; 1,345)	19,853	(-38,718; 78,425)	n.g.
Ρ	16	0,876	0,81	0,612	(0,479; 0,744)	13.267	(4.880; 21.654)	quantitativ
Pb	14	0,110	2,47	-0,263	(-0,732; 0,207)	242,44	(147,34; 337,55)	n.g.
Si	16	0,708	0,78	0,532	(0,336; 0,728)	31.578	(1.726; 61.430)	quantitativ
V	16	0,093	10,20	0,735	(-0,583; 2,055)	60,379	(-67,487; 188,24)	n.g.
Zn	16	0,817	0,73	0,968	(0,705; 1,230)	-112,39	(-975,48; 750,70)	quantitativ

Tab. 14: Datenqualität der PXRF-Messergebnisse im TGM (60 Sekunden).

A (Analyt), n (Anzahl Messwerte), R² (Bestimmtheitsmaß), RSD (relative Standardabweichung), KI (Konfidenzintervall, n.g. (nicht geeignet)

In Abb. 19 und Abb. 20 werden die lineare Korrelationen zwischen den PXRF- und ICP-OES-Messergebnissen für 30s und 60s Messdauer pro Emissionsfilter gezeigt. Die Diagonale stellt einen ideal linearen Zusammenhang (y = x) zwischen den Messergebnissen dar. In diesem Fall würden die Messwerte der PXRF genau jenen der ICP-OES entsprechen. Liegen die Datenpunkte über der Diagonale überschätzt, liegen sie darunter, unterschätzt die PXRF die "richtigen" Messwerte systematisch. Durch die geplotteten Messwerte kann leicht festgestellt werden, ob grobe Abweichungen von der Linearität vorliegen. Für die Elemente Fe, P, Si und Zn liegen die Messergebnisse genau oder relativ nahe an der Diagonalen. Für diese Elemente kann ein lineares Modell gut angepasst werden, da sich die Konzentrationen in den Proben über einen größeren Konzentrationsbereich erstrecken. Die grafische Darstellung zeigt auch die beschränkte Aussagekraft des Bestimmtheitsmaßes: Für einige Elemente häufen sich die Messwerte in einem relativ engen Konzentrationsbereich, wodurch die Überprüfung auf Linearität über einen größeren Konzentrationsbereich schwierig wird (Kromidas, 2011). Ein weiterer Nachteil des R² ist, dass Abweichungen bei höheren Konzentrationen auch stärkeren Einfluss auf das Bestimmtheitsmaß haben.





Abb. 19: Diagramm der gemessenen PXRF-Konzentration gegen die ICP-OES-Konzentrationen mit 30s pro Emissionsfilter (Blau: SOM, Rot: TGM)





Abb. 20: Diagramm der gemessenen PXRF-Konzentration gegen die ICP-OES-Konzentrationen mit 60s pro Emissionsfilter (Blau: SOM, Rot: TGM)

Trotz eher geringer RA (Tab. 10) von Ba (21,0pp), Ca (16,1pp), Mn (8,3pp bzw. 10,6pp), Ni (17,3pp bzw. 13,4pp) und V (24,9pp bzw. 25,3pp), weisen diese Elemente relativ schlechte R² auf. Jedoch liegen die Messwerte innerhalb eines engen Konzentrationsbereichs.

4.4 Einflussfaktoren auf Messergebnisse und Verbesserungsvorschläge

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass das verwendete PXRF-Gerät in den Werkseinstellungen für ein Grenzwert-Monitoring von KSA nach derzeitigem Stand nicht geeignet ist. Aus verschiedenen Gründen ist diese Bewertung der PXRF dennoch nur als vorläufig zu betrachten. Im Folgenden wird erläutert, weshalb die Aussagekraft der Ergebnisse eingeschränkt ist und welche Anpassungen der Methode noch vorgenommen werden könnten. Diese Anpassungen betreffen:

- den Aufschluss der KSA-Proben,
- die Messparameter und -bedingungen,
- die Messunsicherheiten und
- die Beurteilung der Datenqualität

4.4.1 Einfluss des Probenaufschlusses

Die KSA-Proben müssen für die Analyse mittels ICP-OES zunächst aufgeschlossen werden. Als Aufschließen bezeichnet man die Reaktion der Probe mit einem Reagenzgemisch, um die organischen Bestandteile der Probe zu mineralisieren und die mineralischen Anteile mehr oder weniger vollständig aufzulösen (ÖNORM EN 13656: 2002 12 01). Der Aufschluss für die Analysen dieser Arbeit wurde in Anlehnung an die ÖNORM EN 13656: 2002 12 01("Charakterisierung von Abfällen") durchgeführt (siehe Kap. 3.3). Die ÖNORM EN 13656 beschreibt ein Verfahren mit dem die zu analysierenden Elemente in den meisten Abfallarten in Lösung gebracht werden können. In den meisten Fällen sollen die durch das Verfahren extrahierten Elemente den Gesamtgehalten der Probe entsprechen (ÖNORM EN 13656: 2002 12 01). Ein derartiger Aufschluss ist für die Analyse mittels PXRF nicht notwendig. Hierin liegt eine mögliche Erklärung für die teils stark abweichenden Ergebnisse der PXRF und ICP-OES (z. B. im Falle von Al- oder Si-haltigen Proben). Die Richtigkeit der Analysen mittels ICP-OES hängt davon ab, ob tatsächlich alle Elemente vollständig extrahiert werden können. Die Norm selbst schränkt ein, dass dies nur "meistens" der Fall ist.

Krüger und Adam (2014) zeigen auch, dass verschiedene "Aufschlussarten" bedeutenden Einfluss darauf haben können, welche Anteile der Elemente aus KSA extrahiert werden. Krüger und Adam (2014) verglichen drei verschiedene Aufschlüsse, um zu überprüfen welcher Aufschluss für KSA am geeignetsten ist, um diese möglichst vollständig charakterisieren zu können (Tab. 15). Gemessen wurde mittels ICP-OES. Mit dem Perchlorsäureaufschluss (PER) ließen sich in den meisten Fällen die höchsten Elementkonzentrationen erzielen. Beträchtliche Unterschiede zwischen den Aufschlüssen zeigten sich unter anderem für Al: Während bei zwei Proben mit einem Totalaufschluss (TA) Konzentrationen von weniger als 5.000 mg/kg ermittelt wurden, konnte man für die gleichen Proben mit einem PER Konzentrationen von mehr 30.000 mg/kg feststellen. Für Cr, Mo, Si und V ließen sich mit einem PER die mit Abstand höchsten Konzentration erzielen (vor allem im Vergleich mit dem TA). Für Fe und P ergaben der TA und PER in etwa gleiche Konzentrationen, wobei die Unterschiede nicht derart ins Gewicht fielen, da es sich um Hauptkomponenten von KSA handelt. Für Mn und Zn lieferte der TA zum Teil höhere Konzentrationen als der PER, wobei die Unterschiede eher gering sind (Krüger und Adam, 2014).

Bezüglich Al liefern die Analysen mittels PXRF, die für diese Arbeit durchgeführt wurden, ein ähnliches Bild: Die mittels ICP-OES ermittelten Al-Konzentrationen lagen im Durchschnitt bei 8.600 mg/kg, während die PXRF-Ergebnisse durchschnittlich bei 37.600 mg/kg Al lagen. Ein unvollständiger Aufschluss der Probe könnte erklären, warum die Al-Konzentrationen durch die PXRF systematisch überbestimmt worden sind. Auch wenn der TA und der von der TU Wien (siehe Tab. 15 und Kap. 3.3) durchgeführte Aufschluss nicht ident waren, sollte man die Möglichkeit in Betracht ziehen, verschiedene Aufschlüsse zu testen, um Abweichungen der Messergebnisse nicht einer etwaigen Fehlerhaftigkeit der PXRF zuzuschreiben.

	(K)			
	Inverser Königs- wasserauszug (IK)	Totalaufschluss (TA)	Perchlorsäure- aufschluss (PER)	Aufschluss TU Wien ^a
Einwaage	0,5 g auf 0,1 mg eingewogen	0,1 g auf 0,1 mg eingewogen	0,1 g auf 0,1 mg eingewogen	
Reagenz- gemisch	8 mL HNO₃ 2,5 mL HCI	8 mL HNO₃ 2,5 mL HCI 1 mL HF 5 mL HBO₃	4 mL HNO₃ 1,5 mL HClO₄ 0,5 mL HF 2,5 mL HBO₃	6 mL HCL 2 mL HNO₃ 1 mL HF⁵

Tab. 15: Mögliche Reagenzien für den Aufschluss von KSA, die wiederum Einfluss auf die in Lösung gehenden Elemente haben.

^a von der TU Wien durchgeführt

^b Auf die Komplexierung der überschüssigen HF mit HBO₃ wurde verzichtet, da B ein zu bestimmendes Element war.

4.4.2 Einfluss der Messparameter und -bedingungen

Die 16 KSA-Proben wurden in zwei Durchgängen, die sich über mehrere Tage erstreckten, mit den Werkseinstellungen analysiert, wobei die Messdauern pro Emissionsfilter 30s und 60s betrugen. In dieser Konfiguration wurden einige Elemente durch die PXRF für ein quantitatives Monitoring nur unzureichend bestimmt. Einschränkend muss darauf hingewiesen werden, dass für eine bessere Bewertung der PXRF hinsichtlich der Eignung zum Grenzwert-Monitoring, weitere Analysen mit veränderten Messparametern und -bedingungen notwendig sind. Relevante Messparameter werden im Folgenden diskutiert.

Schutzfolien. Bei der Analyse mit PXRF-Geräten werden Folien aus unterschiedlichen Kunststoffen eingesetzt, die notwendig sind, um entweder das Gerät selbst zu schützen oder um die Analyse in speziellen XRF-Probenbehältern (XRF soil cups) praktikabler zu machen. So kann ein "soil guard", der dem Schutz vor Verunreinigungen und Staub bei In-situ-Bodenanalysen dient, vor dem Messfenster des Geräts montiert werden. Dabei kommt beispielsweise 6 µm Kapton®-Folie (Polyimid) zum Einsatz (Parsons et al., 2013). Für die Probenbehälter können Kapton®-, Mylar®- (Polyethylentherephtalat) oder Prolene®-Folien (Polypropylen) in Stärken von 2,5 bis 6,0 µm eingesetzt werden (Hall et al., 2014). Der Nachteil dieser Kunststofffolien ist, dass sie wie ein zusätzlicher Filter wirken und einfallende wie auch emittierte Röntgenstrahlung abschwächen und streuen. Der Effekt der Abschwächung ist bei Röntgenstrahlen mit geringerer Energie stärker, d.h. leichtere Elemente, wie Al, Mg, Si, S, K und Ca sind hierfür anfälliger (Hall et al., 2014; Parsons et al., 2013).

Hall et al. (2014) testeten die Auswirkungen von Mylar®- und Prolene®-Folien in den Stärken 2,5; 3,6 und 6,0 µm bzw. 3,0 und 4,0 µm auf die Durchlässigkeit von Mg-, Alund Si-Röntgenstrahlen aus Referenzmaterialien. Ihre Ergebnisse zeigen einen stärkeren Einfluss, je leichter das Element ist und eine deutlich bessere Durchlässigkeit von Prolene® gegenüber Mylar® bei ähnlicher Stärke. Weitere Analysen ergaben Verunreinigungen im Spurenbereich mit S, P und Ca in Mylar®. Laut ihnen stellt 4,0µm-Prolene®-Folie einen guten Kompromiss aus Durchlässigkeit und Robustheit dar. Parsons et al. (2013) machen darauf aufmerksam, dass LDPE-Probesäcke beispielsweise 23 % der emittierten Kα-Strahlung von K absorbieren, während die Abschwächung bei As nur 1 % beträgt. Sie empfehlen bei leichteren Elementen, wie K und Ca, auf Filter, wie Kapton®- oder Mylar®-Folien und LDPE-Säcke, zu verzichten.

Messdauer. Es sollten unterschiedliche Kombinationen von Messdauern pro Emissionsfilter getestet werden. Wie bereits erwähnt, weisen Hall et al. (2014) und Parsons et al. (2013) darauf hin, dass die "optimale" Analysezeit von der jeweiligen Anwendung abhängig ist. Eine Messdauer von 60s je Emissionsfilter mag einen guten Kompromiss zwischen Präzision und Effizienz darstellen (Hall et al., 2014), womit aber nicht garantiert wird, dass diese Dauer für jede Anwendung ausreichend ist. Für niedrige Konzentrationen können längere Analysezeiten sinnvoll sein (Hall et al., 2014). Ziel sollte sein, dass die gemessene Fluoreszenzintensität eine Sättigung erreicht – d.h. es stellt sich ein Plateau auf der Intensitätskurve ein. In den KSA-Proben liegen As, Cd und Mo in Konzentrationen (< 20 mg/kg) vor, die sich zum Teil sehr nahe an oder unter den Nachweisgrenzen (für eine SiO₂-Matrix) der PXRF befinden. Und auch wenn die Konzentrationen von Cr, Ni, Pb und V in den KSA höher sind (~100-200ppm), könnte eine Messdauer von 60s pro Emissionsfilter für die KSA-Matrix zu gering sein. Um die für KSA optimalen Analysezeiten ermitteln zu können und ob eine Verbesserung der Ergebnisse möglich ist, müssen weitere Analysen zeigen.

Messbedingungen. Die Bedingungen unter denen die Analysen stattfinden sollen, dürfen nicht außer Acht gelassen werden. Die Analysen für diese Arbeit wurden so durchgeführt, dass die präparierten Proben entsprechend ihrer Nummerierung in einem Tagesverlauf nacheinander gemessen wurden. Es wurden Pausen zwischen den Messungen gemacht, die jedoch nicht entsprechend einer definierten Systematik erfolgten. Steiner et al. (2017) zeigen mit ihren Untersuchungen, dass eine solche Vorgehensweise zu verfälschten Messergebnissen führen kann. Durch die Analysen erhöht sich die Temperatur des PXRF-Geräts kontinuierlich, bis es nach rund 3h nach Analysebeginn ein Temperaturplateau erreicht. Erst mit der Stabilisierung der Temperatur des Geräts stabilisiert sich die Zählrate (counts per second) und dementsprechend die gemessenen Konzentrationen. Da PXRF-Geräte nicht für eine große Anzahl von kontinuierlichen Messungen im Tagesverlauf konzipiert sind, empfehlen Steiner et al. (2017) für lange Analysedauern mindestens für die ersten 2h der Analysen einen "drift monitor", um Inkonsistenzen der Ergebnisse feststellen zu können. Weiters sollte eine Pause von 5 bis 10 min zwischen den Analysen gemacht werden.

Kalibration der PXRF-Geräte. Es muss genau berücksichtigt werden, wie ein etwaiges Monitoring in der Praxis umgesetzt wird. Werden mehrere PXRF-Geräte für das Grenzwerte-Monitoring verwendet, sollten diese Instrumente genau aufeinander abgestimmt werden. Wie eingangs bereits erwähnt, zeigen Brand und Brand (2014), dass sich PXRF-Geräte vom gleichen Typ desselben Herstellers hinsichtlich ihrer Analysegenauigkeit unterscheiden. Sie testeten unter anderem das für diese Arbeit verwendete Gerät für die Analyse einer Bodenreferenzprobe. Im SOM zeigten sich deutliche Unterschiede zwischen den Konzentrationen, die mit 3 verschiedenen Thermo Niton 950s XL3t GOLDD+ gemessen wurden. Beispielsweise betrugen die Abweichungen vom zertifizierten Referenzwert für V 10,08%, -6,72% und 1,97% (bei 99 bzw. 100 Messdurchgängen). Als mögliche Erklärungen für diese Differenzen nennen sie eine schlechte Kalibrierung oder einen fehlerhaften Algorithmus der Compton-Normalisierung im SOM. Zusätzlich wiederholten Brand und Brand (2014) die Messungen mit einem Thermo Niton nach 3 Monaten unter den gleichen Messbedingungen an der gleichen Probe. Für Al und Si verringerten sich die gemessenen Konzentrationen um mehr als 40%. Auch für Ca, Cr, K, Ti und V verringerten sich die durchschnittlichen gemessenen Konzentrationen mehr oder weniger stark. Da PXRF-Geräte eines anderen Herstellers die gleichen Effekte zeigten, vermuten sie ein Problem der Hardware.

Unterschiede zwischen einzelnen Geräten können im Rahmen dieser Arbeit nicht beurteilt werden, da die Analysen mit nur einem Gerät durchgeführt wurden. Eine Auswirkung des Verschleißes der Röntgenröhre oder anderer Teile auf die Messergebnisse kann nicht ausgeschlossen werden, da zwischen den Messreihen (mit 30s und 60s) ein längerer Zeitraum lag in dem weitere Messungen mit dem Gerät durchgeführt wurden.

4.4.3 Berücksichtigung von Messunsicherheiten

Im Rahmen dieser Arbeit wurde auf die Ermittlung der Messunsicherheiten zunächst verzichtet, da die durchgeführten Analysen als Vorstudie angesehen wurden. In einer Vorstudie soll das analytische Grundverfahren hinsichtlich seiner Leistungsfähigkeit überprüft werden (Funk et al., 2005). Für einen etwaigen Einsatz der PXRF in der Routineanalytik (Grenzwerteinhaltung) müssen im Rahmen weiterer Untersuchungen (für einen größeren Stichprobenumfang) Messunsicherheiten angegeben werden.

Jedes Analyseergebnis beinhaltet Unsicherheiten, die aus den verschiedenen, notwendigen Analyseschritten – einschließlich vorangegangener Schritte – resultieren. Im Sinne der Fehlerfortpflanzung trägt jeder Schritt zur Gesamtunsicherheit des Ergebnisses bei und begründet das Konzept der kombinierten Messunsicherheit (Funk et al., 2005; Kromidas, 2011). Nach ISO/IEC 17025:2017 "General requirements for the competence of testing and calibration laboratories" wird von Prüflaboratorien gefordert, Messunsicherheiten zu bestimmen. Analyseergebnisse sind einschließlich ihrer Messunsicherheit anzugeben, wenn sie für die Gültigkeit der Messergebnisse relevant ist, sie vom Kunden verlangt wird oder mit ihr die Einhaltung von Grenzwerten in Frage gestellt wird (Funk et al., 2005). Für die Schätzung von Messunsicherheiten gibt es verschiedene Konzepte, denen gemein ist, alle wichtigen Fehlerquellen (Tab. 16), die ein Analyseergebnis verfälschen können, zu berücksichtigen. Die Messunsicherheit entspricht einem Intervall, das das wahre Messergebnis mit einer bestimmten Sicherheit (Signifikanzniveau) umfasst. Das Signifikanzniveau ist gemeinsam mit der Messunsicherheit anzugeben (Funk et al., 2005).

Basis für die Schätzung von Messunsicherheiten bildet der *ISO Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement* (GUM). Daneben gibt es im europäischen Raum den Leitfaden der EURACHEM Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. Für die Schätzung von Messunsicherheiten gibt es weiters Verfahren, die mit einem geringeren Aufwand verbunden sind (top-down-Modelle). Die Berechnung der Messunsicherheit basiert bei diesen auf bereits vorhandenen Präzisions- und Validierungsdaten. Top-down-Modelle sind die Verfahren nach ISO/TS 21748, NORDTEST Report, VAM und EUROLAB (Funk et al., 2005). In der folgenden Tab. 16 werden wichtige Fehlerquellen in analytischen Laboren zusammengefasst.

Fablewweeke	Fehlerart			
renierursache	systematisch	zufällig		
Probenfehler				
Verunreinigung der Probe	x			
Probe nicht repräsentativ	х			
Verunreinigung von außen (z.B. Schwermetalle im Laborstaub)	х			
Lagerung bei falscher Temperatur	х			
Ungeeignetes Aufbewahrungsgefäß	х			
Blindwerte	х			
Verdünnungsfehler	х	х		
Fehler beim Messen und Einwiegen	х			
Ungenauigkeiten beim Aufschluss		х		
Reagenzienfehler				
Unzureichende Reinheit der Reagenzien	x			
Unzureichende Reinheit des Lösungsmittels	х			
Unvollständig gelöstes Reagenz	х			
Fehler durch Referenzmaterialien				
Unzureichende Reinheit der Referenzmaterialien	х			
Unterschiede zwischen Proben- und Referenzmaterial (physikalisch)	х	х		
Verwendung falscher Referenzwerte	х			
Ungenaue Referenzwerte		х		
Veränderung des Referenzmaterials (unsachgemäße Lagerung)	х			
Allgemeine methodische Fehler				
Nichteinhaltung der Analysevorschrift	х			
Einsatz eines ungeeigneten Analyseverfahrens	х			
Linearer Arbeitsbereich wird nicht berücksichtigt	х			
Nachweis- und Bestimmungsgrenze werden nicht berücksichtigt	х	х		
Gerätefehler				
Verunreinigung der verwendeten Geräte	х	х		
Verwendung nicht-geeichter Geräte	х			
Unterlassene Wartung der Geräte	х			
Geräteeinflüsse (physikalisch: z.B äußere Temperatur)	x	х		
Kalibrierfehler				
Kalibrierstandards mit ungenauer Zusammensetzung	x			
Mangelhafter Geräteabgleich	х			

Tab. 16: Ausgewählte wichtige Fehlerquellen in analytischen Laboren (Funk et al., 2005).

4.4.4 Kritische Betrachtung der statistischen Auswertung

Die Zuordnung der Messergebnisse zu definierten Qualitätsklassen erfolgte in Anlehnung an eine von US EPA (2007) erstellten Methode für PXRF-Geräte, die auch in anderen Publikationen für die Analyse von Umweltmatrizen verwendet wurde (Rouillon und Taylor, 2016; Parsons et al., 2013; Kilbride et al., 2006; Havukainen et al., 2019). Bei dieser Methode erfolgt die Beurteilung der Datenqualität unter anderem durch den Korrelationskoeffizienten bzw. durch *R*². Bland und Altman (1986) sowie Ranganathan et al. (2017) weisen jedoch darauf hin, dass ein Korrelationskoeffizient kein geeignetes Maß zur Beurteilung für die Übereinstimmung von Messergebnissen zweier Methoden ist. Korrelation ist nicht gleichbedeutend mit Übereinstimmung. Eine Korrelation beschreibt einen Zusammenhang zwischen zwei verschiedenen Variablen, während sich Übereinstimmung (engl. *agreement*) auf zwei verschiedene Messungen einer Variablen bezieht ("Beobachtungspaar"). Eine hohe Korrelation zwischen zwei Beobachtungsreihen kann mit einer geringen Übereinstimmung einhergehen.

Weiters erweist sich die Bestimmung von *R*² als problematisch, wenn sich die Elementkonzentrationen in den Proben nur über eine kleine Spanne erstrecken. Korrelation ist von der Spanne des wahren Werts in der Probe abhängig: bei einer größeren Spanne wird die Korrelation größer sein als bei einer kleineren Spanne (Bland und Altman, 1986). Das Problem eines schmalen Konzentrationsbereichs zeigte sich auch für einige Analyten in den KSA-Proben. Schließlich wurde bei der Beurteilung der Daten davon ausgegangen, dass die Ergebnisse der ICP-OES fehlerfrei sind, was aber nicht der Realität entspricht. Es obliegt somit dem Anwender/der Anwenderin zu entscheiden, ob die lineare Korrelation sinnvoll eingesetzt werden kann.

Aus diesem Grund sollten auch die WFR beachtet werden, da mit diesen die Messmethode als Ganzes beurteilt werden kann (Kromidas, 2011). Tatsächlich erzielt die PXRF für die Elemente Mn und Ni im Durchschnitt relativ geringe Abweichungen von der 100%-WFR (siehe Tab. 10), während die Ergebnisse für diese beiden Elemente nach US-EPA-Kriterien eher schlecht beurteilt werden. Einschränkend muss darauf hingewiesen werden, dass auch die WFR für eine alleinige Beurteilung nicht ausreichend sind, da konstant-systematische Fehler vorhanden sein können (Funk et al., 2005).

Die von der US EPA (1998; 2007) herausgegebene Methodik wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmals für die Beurteilung von KSA-Analysen verwendet und es sollte in diesem Zusammenhang nochmals der explorative Charakter der durchgeführten Untersuchungen betont werden. Weiters kann man in Anbetracht der in Tab. 8 beschriebenen Kenngrößen, die Messergebnisse dieser Arbeit als "qualitativ" betrachten. Für weitere Analysen von KSA mittels PXRF und zum Zweck der Methodenvalidierung können die ÖNORM EN 16424: 2015 03 01 ("Charakterisierung von Abfällen - Screening-Verfahren zur Bestimmung der elementaren Zusammensetzung mit tragbaren Röntgenfluoreszenzspektrometern"), die ÖNORM EN 15309: 2007 07 01 ("Charakterisierung von Abfällen und Böden - Bestimmung der elementaren Zusammensetzung durch Röntgenfluoreszenz-Analyse") und der Leitfaden der EURACHEM "The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics" als Orientierungshilfen dienen.

5. Fazit und Ausblick

Gegenstand dieser Arbeit war die Überprüfung der PXRF auf deren Eignung zur Analyse von KSA, um diese zu einem späteren Zeitpunkt für ein Monitoring einsetzen zu können. Die Vorteile der PXRF gegenüber anderen etablierten Methoden liegen auf der Hand: die Analyseergebnisse liegen innerhalb weniger Minuten vor, ein hoher Probendurchsatz und In-Situ-Analysen sind möglich sowie die relativ einfache Probenpräparation (zerstörungsfreie Analyse).

Die Ergebnisse zeigen jedoch, dass das verwendete PXRF-Gerät ohne Anpassungen nach derzeitigem Stand für ein verlässliches Monitoring zur Grenzwertüberwachung nur eingeschränkt geeignet ist. Für die Elemente Fe, P und Zn ließen sich Messergebnisse generieren, die den US-EPA-Kriterien für ein quantitatives Monitoring genügen. Jedoch für den Großteil der Analyten weichen die Messergebnisse der PXRF deutlich von den ICP-OES-Werten ab. Ein Grund für diese Abweichungen sind möglicherweise die sehr geringen Konzentrationen einiger Analyten, die nahe an oder unter den Nachweisgrenzen der PXRF liegen. Weiters ist davon auszugehen, dass die durch die KSA-Matrix bedingten Interelementeffekte zusammen mit der nicht möglichen Anpassung an zertifizierte Referenzmaterialien einen beträchtlichen Einfluss auf die Richtigkeit der Ergebnisse hatten.

Studien zu PXRF-Analysen verschiedenster Umweltmatrizen haben gezeigt, dass die PXRF nach Matrixanpassungen genaue Ergebnisse liefern kann. Deshalb ist das Fazit dieser Arbeit aus mehreren Gründen nur als vorläufig zu betrachten. Um zu einem fundierten Urteil über die Eignung der PXRF zu gelangen, sollten in weiteren Untersuchungen verschiedene Anpassungsmöglichkeiten überprüft werden:

- konnten für die PXRF-Analysen nur die seitens des Herstellers vorgegebenen Kalibrationen genutzt werden. Eine Anpassung der Kalibrationen an die KSA-Matrix war aufgrund fehlender Referenzmaterialien nicht möglich. Eine (sehr aufwendige) Lösung für dieses Problem wäre die Herstellung und Zertifizierung von KSA-Proben. Auch wäre es für Analysen neuer KSA-Proben möglich, die Daten dieser Studie zur Korrektur der Methode zu verwenden.
- 2. müsste für eine statistisch besser fundierte Bewertung der Methode ein größerer Stichprobenumfang analysiert werden.
- 3. sollten für weitere Untersuchungen zusätzliche statistische Parameter in die Bewertung der PXRF einfließen.
- sollten im Rahmen der ICP-OES-Analysen verschiedene Aufschlüsse getestet werden, um potentielle Fehlerquellen der ICP-OES zu dokumentieren und diese nicht der PXRF zuzuschreiben.

6. Literaturverzeichnis

Adam, C.; Peplinski, B.; Michaelis, M.; Kley, G.; Simon, F.-G., 2009. Thermochemical treatment of sewage sludge ashes for phosphorus recovery. Waste Management 3. 1122–1128.

Amann, A.; Zoboli, O.; Krampe, J.; Rechberger, H.; Zessner, M.; Egle, L., 2018. Environmental impacts of phosphorus recovery from municipal wastewater. Resources, Conservation and Recycling. 127–139.

Analyticon Instruments GmbH, s.a. RF-Analysatoren von Analyticon.

AWG, 2002. Bundesgesetz über eine nachhaltige Abfallwirtschaft (Abfallwirtschaftsgesetz 2002 – AWG 2002). StF: BGBI. I Nr. 102/2002, Fassung vom 29.12.2018.

Barbosa, R.; Lapa, N.; Lopes, H.; Gulyurtlu, I.; Mendes, B., 2011. Stabilization/solidification of fly ashes and concrete production from bottom and circulating ashes produced in a power plant working under mono and co-combustion conditions. Waste management (New York, N.Y.) 9-10. 2009–2019.

Beckhoff, B., 2006. Handbook of practical X-ray fluorescence analysis. Berlin, New York: Springer.

Benassi, L.; Zanoletti, A.; Depero, L. E.; Bontempi, E., 2019. Sewage sludge ash recovery as valuable raw material for chemical stabilization of leachable heavy metals. Journal of environmental management. 464–470.

Bland, J. M.; Altman, D. G., 1986. Statistical methods for assessing agreement between two methods of clinical measurement. Lancet (London, England) 8476. 307– 310.

BMNT, 2014. Düngemittelrecht. Bundesministerium für Nachhaltigkeit und Tourismus. https://www.bmnt.gv.at/land/produktion-maerkte/betriebsmittel-rechtsinfo/Duengemittel.html. (Zugriff am 06.01.2019).

BMNT, 2017. Bundes-Abfallwirtschaftsplan 2017. Wien.

Bortz, J., 1999. Statistik für Sozialwissenschaftler. Berlin: Springer.

Bosco, G. L., 2013. Development and application of portable, hand-held X-ray fluorescence spectrometers. TrAC Trends in Analytical Chemistry. 121–134.

Brand, N. W.; Brand, C. J., 2014. Performance comparison of portable XRF instruments. Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis 2. 125–138.

Cieślik, B. Michał; Namieśnik, J.; Konieczka, P., 2015. Review of sewage sludge management: standards, regulations and analytical methods. Journal of Cleaner Production. 1–15.

Dahl, T. W.; Ruhl, M.; Hammarlund, E. U.; Canfield, D. E.; Rosing, M. T.; Bjerrum, C. J., 2013. Tracing euxinia by molybdenum concentrations in sediments using handheld X-ray fluorescence spectroscopy (HHXRF). Chemical Geology. 241–251.
DMG, 1994. Bundesgesetz über den Verkehr mit Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln (Düngemittelgesetz 1994 - DMG 1994). StF: BGBI. Nr. 513/1994, Fassung vom 29.12.2018.

Du Prel, J.-B.; Hommel, G.; Röhrig, B.; Blettner, M., 2009. Confidence Interval or P-Value?: Part 4 of a Series on Evaluation of Scientific Publications. Deutsches Ärzteblatt International 19. 335–339.

DüngemittelVO, 2004. Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, mit der Bestimmungen zur Durchführung des Düngemittelgesetzes 1994 erlassen werden (Düngemittelverordnung 2004). StF: BGBI. II Nr. 100/2004, Fassung vom 29.12.2018.

Egle, L.; Amann, A.; Grech, H.; Jereb, A.; Kögler, T.; Lampert, C.; Linsmeyer, T.; Müller, H.; Pfundtner, E.; Pollak, M.; Rauchbüchl, A.; Rechberger, H.; Schweighofer, P.; Supper, D.; Wiesauer, W.; Zessner, M.; Zöschner, A., 2018. Kritische Ressouce Phosphor. ÖWAV.

Egle, L.; Amann, A.; Rechberger, H.; Zessner, M., 2016a. Phosphor: Eine kritische und zugleich unzureichend genutzte Ressource der Abwasser- und Abfallwirtschaft – Stand des Wissens und Ausblick für Österreich und Europa. Österreichische Wasser- und Abfallwirtschaft 3-4. 118–133.

Egle, L.; Rechberger, H.; Krampe, J.; Zessner, M., 2016b. Phosphorus recovery from municipal wastewater: An integrated comparative technological, environmental and economic assessment of P recovery technologies. The Science of the total environment. 522–542.

Franz, M., 2008. Phosphate fertilizer from sewage sludge ash (SSA). Waste Management 10. 1809–1818.

Funk, W.; Dammann, V.; Donnevert, G., 2005. Qualitätssicherung in der analytischen Chemie. Weinheim: Wiley-VCH.

Gislev, M.; Grohol, M.; Mathieux, F.; Ardente, F.; Bobba, S.; Nuss, P.; Blengini, G. Andrea; Dias, P. Alves; Blagoeva, D.; Torres De Matos, C.; Wittmer, D.; Claudiu, P.; Hamor, T.; Saveyn, H.; Gawlik, B.; Orveillon, G.; Huygens, D.; Garbarino, E.; Tzimas, E.; Buraoui, F.; Slavko, S., 2018. Report on critical raw materials and the circular economy. Luxembourg: Publications Office of the European Union.

Gollwitzer, M.; Eid, M.; Schmitt, M., 2013. Statistik und Forschungsmethoden. Weinheim, Basel: Beltz Verlagsgruppe.

Hall, G. E. M.; Bonham-Carter, G. F.; Buchar, A., 2014. Evaluation of portable X-ray fluorescence (pXRF) in exploration and mining: Phase 1, control reference materials. Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis 2. 99–123.

Hall, G. E. M.; Buchar, A.; Bonham-Carter, G. F., 2013. Quality Control Assessment of Portable XRF Analysers: Development of Standard Operating Procedures, Performance on Variable Media and Recommended Uses.

Haschke, M.; Flock, J., 2017. Röntgenfluoreszenzanalyse in der Laborpraxis. Newark: John Wiley & Sons, Incorporated. Havukainen, J.; Hiltunen, J.; Puro, L.; Horttanainen, M., 2019. Applicability of a field portable X-ray fluorescence for analyzing elemental concentration of waste samples. Waste management (New York, N.Y.). 6–13.

Kabbe, C.; Kraus, F., 2018. Phosphor – der Flaschenhals des Lebens. Kurth, P.; Oexle, A.; Faulstich, M.: Praxishandbuch der Kreislauf- und Rohstoffwirtschaft. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden. 691–708.

Kilbride, C.; Poole, J.; Hutchings, T. R., 2006. A comparison of Cu, Pb, As, Cd, Zn, Fe, Ni and Mn determined by acid extraction/ICP-OES and ex situ field portable X-ray fluorescence analyses. Environmental pollution (Barking, Essex : 1987) 1. 16–23.

Kretschmer, F.; Zingerle, T.; Ertl, T., 2018. Perspektiven der künftigen Klärschlammbewirtschaftung in Österreich. Österreichische Wasser- und Abfallwirtschaft 11-12. 579–587.

Kromidas, S., 2011. Validierung in der Analytik. Weinheim: Wiley-VCH.

Krüger, O.; Adam, C., 2014. Monitoring von Klärschlammmonoverbrennungsaschen hinsichtlich ihrer Zusammensetzung zur Ermittlung ihrer Rohstoffrückgewinnungspotentiale und zur Erstellung von Referenzmaterial für die Überwachungsanalytik. BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung Berlin.

Krüger, O.; Adam, C., 2015. Recovery potential of German sewage sludge ash. Waste management (New York, N.Y.). 400–406.

Lagerström, M.; Norling, M.; Eklund, B., 2016. Metal contamination at recreational boatyards linked to the use of antifouling paints-investigation of soil and sediment with a field portable XRF. Environmental science and pollution research international 10. 10146–10157.

Lapa, N.; Barbosa, R.; Lopes, M. H.; Mendes, B.; Abelha, P.; Boavida, D.; Gulyurtlu, I.; Oliveira, J. Santos, 2007. Chemical and ecotoxicological characterization of ashes obtained from sewage sludge combustion in a fluidised-bed reactor. Journal of hazardous materials 1-2. 175–183.

Lemière, B., 2018. A review of pXRF (field portable X-ray fluorescence) applications for applied geochemistry. Journal of Geochemical Exploration. 350–363.

Magnusson, B.; Ornemark, U., 2014. The fitness for purpose of analytical methods. Teddington: Eurachem.

Markowicz, A., 2011. An overview of quantification methods in energy-dispersive X-ray fluorescence analysis. Pramana 2. 321–329.

Mauschitz, G., 2019. Emissionen aus Anlagen der österreichischen Zementindustrie.

McGladdery, C.; Weindorf, D. C.; Chakraborty, S.; Li, B.; Paulette, L.; Podar, D.; Pearson, D.; Kusi, N. Yaw O.; Duda, B., 2018. Elemental assessment of vegetation via portable X-ray fluorescence (PXRF) spectrometry. Journal of environmental management. 210–225.

Mittag, H.-J., 2017. Statistik. Berlin: Springer Spektrum.

Nättorp, A.; Kabbe, C.; Matsubae, K.; Ohtake, H., 2019. Development of Phosphorus Recycling in Europe and Japan. Ohtake, H.; Tsuneda, S.: Phosphorus Recovery and Recycling. Singapore: Springer Singapore. 3–27.

Nowak, B.; Aschenbrenner, P.; Winter, F., 2013. Heavy metal removal from sewage sludge ash and municipal solid waste fly ash — A comparison. Fuel Processing Technology. 195–201.

Oliva, J.; Bernhardt, A.; Reisinger, H.; Domenig, M.; Krammer, H.-J., 2009. Klärschlamm - Materialien zur Abfallwirtschaft. Umweltbundesamt Österreich. Klagenfurt, Wien.

ÖNORM EN 13656: 2002 12 01. Charakterisierung von Abfällen - Aufschluss mittels Mikrowellengerät mit einem Gemisch aus Fluorwasserstoffsäure (HF), Salpetersäure (HNO3) und Salzsäure (HCI) für die anschließende Bestimmung der Elemente im Abfall. Austrian Standards.

ÖNORM EN 15309: 2007 07 01. Charakterisierung von Abfällen und Böden - Bestimmung der elementaren Zusammensetzung durch Röntgenfluoreszenz-Analyse. Austrian Standards.

ÖNORM EN 16424: 2015 03 01. Charakterisierung von Abfällen - Screening-Verfahren zur Bestimmung der elementaren Zusammensetzung mit tragbaren Röntgenfluoreszenzspektrometern. Austrian Standards.

Ottosen, L. M.; Kirkelund, G. M.; Jensen, P. E., 2013. Extracting phosphorous from incinerated sewage sludge ash rich in iron or aluminum. Chemosphere 7. 963–969.

ÖWAV, 2014. Klärschlamm als Ressource.

Paltrinieri, L.; Remmen, K.; Müller, B.; Chu, L.; Köser, J.; Wintgens, T.; Wessling, M.; Smet, L. C.P.M. de; Sudhölter, E. J.R., 2019. Improved phosphoric acid recovery from sewage sludge ash using layer-by-layer modified membranes. Journal of Membrane Science. 117162.

Parsons, C.; Margui Grabulosa, E.; Pili, E.; Floor, G. H.; Roman-Ross, G.; Charlet, L., 2013. Quantification of trace arsenic in soils by field-portable X-ray fluorescence spectrometry: considerations for sample preparation and measurement conditions. Journal of hazardous materials. 1213–1222.

Potts, P. J.; West, M., 2008. Portable X-ray Fluorescence Spectrometry. Cambridge: Royal Society of Chemistry.

Ranganathan, P.; Pramesh, C. S.; Aggarwal, R., 2017. Common pitfalls in statistical analysis: Measures of agreement. Perspectives in clinical research 4. 187–191.

Ravansari, R.; Lemke, L. D., 2018. Portable X-ray fluorescence trace metal measurement in organic rich soils: pXRF response as a function of organic matter fraction. Geoderma. 175–184.

Ravansari, R.; Wilson, S. C.; Tighe, M., 2020. Portable X-ray fluorescence for environmental assessment of soils: Not just a point and shoot method. Environment international. 105250.

RL 2008/98/EG, 19.11.2008. Richtlinie 2008/98/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 19. November 2008 über Abfälle und zur Aufhebung bestimmter Richtlinien (Text von Bedeutung für den EWR), Fassung vom 18.2.2017, S. 43–43.

Roskosch, A.; Heidecke, P., 2018. Klärschlammentsorgung in der Bundesrepublik Deutschland.

Rouillon, M.; Taylor, M. P., 2016. Can field portable X-ray fluorescence (pXRF) produce high quality data for application in environmental contamination research? Environmental pollution (Barking, Essex : 1987). 255–264.

Schipper, W., 2019. Success Factors for Implementing Phosphorus Recycling Technologies. Ohtake, H.; Tsuneda, S.: Phosphorus Recovery and Recycling. Singapore: Springer Singapore. 101–130.

Scholz, R. W.; Wellmer, F.-W., 2018. Although there is no Physical Short-Term Scarcity of Phosphorus, its Resource Efficiency Should be Improved. Journal of Industrial Ecology 52. 20882.

Schwedt, G.; Schmidt, T. C.; Schmitz, O. J., 2017. Analytische Chemie. Weinheim: Wiley-VCH.

Steiner, A. E.; Conrey, R. M.; Wolff, J. A., 2017. PXRF calibrations for volcanic rocks and the application of in-field analysis to the geosciences. Chemical Geology. 35–54.

Thermo Fisher Scientific, 2010a. Thermo Scientifc Niton XL3t GOLDD+ Series Environmental Analyzers. Elemental Limits of Detection in SiO2 and SRM Matrices Using Soil Analysis.

Thermo Fisher Scientific, 2010b. Thermo Scientifc Niton XL3t GOLDD+ Series Mining Analyzers. Elemental Limits of Detection in SiO2 and SRM Matrices Using Mining Analysis.

Tyler, G., 1994. ICP-MS, or ICP-AES and AAS? - a comparison. Varian.

Überreiter, E.; Lenz, K.; Zieritz, I., 2018. Kommunales Abwasser. Bundesministerium für Nachhaltigkeit und Tourismus. Wien.

US EPA, 1998. Environmental Technology Verification Report. U.S. Environmental Protection Agency.

US EPA, 2007. SW-846 Test Method 6200: Field Portable X-Ray Fluorescence Spectrometry for the Determination of Elemental Concentrations in Soil and Sediment. US EPA.

Vanhoof, C.; Holschbach-Bussian, K. A.; Bussian, B. M.; Cleven, R.; Furtmann, K., 2013. Applicability of portable XRF systems for screening waste loads on hazardous substances as incoming inspection at waste handling plants. X-Ray Spectrometry 4. 224–231.

Walter, T.; Fellinger, M., s.a. Portable Röntgenfluoreszenz in der Archäometrie.

Weindorf, D. C.; Bakr, N.; Zhu, Y., 2014. Advances in Portable X-ray Fluorescence (PXRF) for Environmental, Pedological, and Agronomic Applications. In: Sparks, D. L. (Hrsg.): Advances in Agronomy. Burlington: Elsevier Science. 1–45.

Weindorf, D. C.; Chakraborty, S.; Li, B.; Deb, S.; Singh, A.; Kusi, N. Y., 2018. Compost salinity assessment via portable X-ray fluorescence (PXRF) spectrometry. Waste Management. 158–163.

West, M.; Ellis, A. T.; Potts, P. J.; Streli, C.; Vanhoof, C.; Wobrauschek, P., 2014. 2014 Atomic Spectrometry Update – a review of advances in X-ray fluorescence spectrometry. Journal of Analytical Atomic Spectrometry 9. 1516.