

KfK 4079  
April 1986

**SARRA**  
**Schwermetallüberwachung**  
**mittels automatischer**  
**radionuklidangeregter**  
**Röntgenfluoreszenzanalyse**

A. Lubecki, H. Walk  
Laboratorium für Isotopentechnik

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Laboratorium für Isotopentechnik

KfK 4079

Schwermetallüberwachung  
mittels automatischer  
radionuklidangeregter  
Röntgenfluoreszenzanalyse

S A R R A

A.Lubecki, H.Walk

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH., Karlsruhe

Als Manuskript vervielfältigt  
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

## Zusammenfassung

Es wurde ein Schnellanalyzesystem SARRA vorgestellt, basierend auf radionuklidangeregter RFA, mit Hilfe dessen bei einer Meßzeit von ca. 300 Sekunden die Elemente Zink, Blei, Cadmium, Zinn, Antimon und Barium in feststoffbeladenen Abgasströmen quantitativ erfaßt werden können. Matrixabhängigkeiten werden durch Eichung mit synthetischen Proben, die den ganzen zu erwartenden chemischen Variationsbereich umfassen, durch Verwendung der Comptonstreuung eliminiert. Der Analysenablauf ist auf zwei Schritte reduziert: Abfüllung von ca. 10g der Pulverschüttprobe in einen Probebehälter und Aufstellung dessen auf den Meßkopf, sowie Start der Messung am Rechner. Der BASIC-Tischrechner führt danach automatisch durch: die Messung, die Auswertung, sowie die Ausgabe und die Archivierung der Ergebnisse. Die Analysen benötigen kein Fachpersonal. Der Anwendungsbereich umfaßt die Analyse von Schwermetallen in Flugaschen und Reingasstäuben aus Müllverbrennungsanlagen, Kohlekraftwerken oder Verhüttungsprozessen.

Eine sehr gute Übereinstimmung der SARRA-Ergebnisse mit modernen naßchemischen Methoden, die im Rahmen eines Interlaboranalysenvergleiches erreicht wurde, hat die Richtigkeit dieses Verfahrens bestätigt.

## **Control of heavy metals pollution using automatic, radioisotope excited XRF.**

### Summary

The elements Zinc, Lead, Cadmium, Tin, Antimony and Barium can be determined quickly (ca. 300 seconds) in waste gases containing solids by means of SARRA-system, using radioisotope excited XRF. The interelement effects are corrected by means of the Comptonscattering. The calibration is done using artificial powdered samples covering the expected variations of the chemical composition. The analysis of the unknown, sample (powder) is reduced to two steps: placing the sample in the holder of the measuring head and pushing the computer button to start the measurement. The computer controls the measurement, process the data, stores and outputs the results. The analysis does not require any qualified assistance. The SARRA-system can be applied for analysis of heavy metals in flue ashes and clean gas dust coming from refuse incineration, coal power stations or metallurgical plants.

A very good agreement between the SARRA-results and those of some other, modern methods of chemical analysis has been obtained.

## Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung .....	Seite 1
2. Aufgabenstellung .....	Seite 2
3. Physikalische Grundlagen des Analysenverfahrens .....	Seite 4
3.1 Einführung .....	Seite 4
3.2 Theoretische Grundlagen der Konzentrationsberechnung .....	Seite 6
3.3 Spektrenauswertung .....	Seite 7
4. Eichergebnisse .....	Seite 11
4.1 Allgemeine Hinweise .....	Seite 11
4.2 Regressionsergebnisse .....	Seite 13
5. Überprüfung der Richtigkeit .....	Seite 15
5.1 Einführung .....	Seite 15
5.2 Analysenergebnisse .....	Seite 16
5.3 Bewertung des Analysenvergleiches .....	Seite 22
5.4 Analyse von Pulverproben aus Pb/Zn-Flotation .....	Seite 27
6. Schlußbetrachtung .....	Seite 28
7. Zusammenfassung .....	Seite 29
8. Literatur .....	Seite 30
9. Abbildungen .....	Seite 33

## 1. Einleitung

Zur Verhinderung der Ausbreitung von Schadstoffen zum Beispiel bei der thermischen Abfallbehandlung, aber auch bei anderen emittierenden Prozessen, ist die fortlaufende betriebliche Kontrolle der Zusammensetzung von feststoffbeladenen Abgasströmen notwendig.

Im Rahmen des F+E Vorhabens 'Schadstoffbilanzierung' wird im LIT seit 1982 an der Entwicklung eines Multielement-Schnellanalysenverfahrens gearbeitet. Diese Entwicklung baut vor allem auf den Kenntnissen über die Bestimmung von Uran und Blei in Erzpulverproben sowie Barium und Blei in Flo-tationstrüben mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) auf /1 - 9/. Das Verfahren wurde zuerst für die Analyse der Elemente Zink, Blei, Cadmium, Zinn, Antimon und Barium in E-Filterstäuben angewandt und im Labormaßstab verfügbar gemacht /10,11/.

Basierend auf den im Primärbericht 12.02.01.P07A /6/ dargestellten Ergebnissen wurde die weitere Entwicklung des Verfahrens, vor allem auf dem theoretischen Sektor der Spektrenauswertung und Konzentrationsberechnung, vorangetrieben. Die dabei erzielten Ergebnisse sowie die endgültige Bewertung des zur Überprüfung der Richtigkeit der SARRA-Methode durchgeführten Interlaboranalysenvergleiches werden hier im Detail gezeigt.

## 2. Aufgabenstellung

An das Analysensystem für die betriebliche Kontrolle der Zusammensetzung von feststoffbeladenen Abgasströmen sind folgende Forderungen zu stellen :

- Einfache Aufbereitung der zu analysierenden Proben.
- Vertretbarer finanzieller und meßtechnischer Aufwand.
- Hinreichend genaue und richtige Multielementanalyse.
- Weitgehende Wartungsfreiheit, einfache Bedienung.
- Kontinuierliche Ausgabe und Speicherung der Ergebnisse.

Zur Erfüllung dieser Forderungen wurde, basierend auf vorliegenden Erfahrungen /1 - 9/, die radionuklidangeregte Röntgenfluoreszenzanalyse ausgewählt. Um ein RFA - Verfahren zu entwickeln, ist die Kenntnis des chemischen Variationsbereiches sowohl der Matrix als auch der Schwermetalle einer Probeart notwendig. Auf der Basis der Untersuchungen, die an Proben aus dem Schneckengang eines Elektrofilters des Müllheizkraftwerkes Göppingen durchgeführt wurden /10/, hat sich eine Aufteilung der wichtigsten Elemente in drei Gruppen ergeben :

- |                       |                   |                                  |
|-----------------------|-------------------|----------------------------------|
| 1. 'schwach streuend' | $s < 20\%$        | : Ca, Mn, Al, Mg, Si, Fe, Ba, Ti |
| 2. 'mittel streuend'  | $20\% < s < 30\%$ | : Cl, K, Na, S                   |
| 3. 'stark streuend'   | $s > 30\%$        | : Cu, Zn, F, C, Pb, Cd, Sb       |

Die Minimal-, Maximal- und Mittelwerte (10 Proben aus einer Zeitperiode von einem Monat) sowie die relativen Streuungen bezüglich der Mittelwerte sind in der Tabelle 1 angegeben :



Tabelle 1: Variationsbereiche der wichtigsten Elemente in Flugaschen

<u>Element</u>	<u>Minimum</u>	<u>Mittelwert</u>	<u>Maximum</u>	<u>Streuung(% rel.)</u>
C [ % ]	3	7	13	44
F [ppm]	990	2100	3500	42
Na[ % ]	1	2	2.5	25
Mg[ % ]	1	1.5	2	10
Al[ % ]	6	7	9	10
Si[ % ]	12	14	17	10
Cl[ % ]	2	3	4	23
K [ % ]	2	3	4	12
Ti[ % ]	1	1	1	16
Mn[ % ]	0	0.2	0.2	9
Fe[ % ]	3	3	4	12
Cu[ppm]	810	1500	2220	31
Zn[ppm]	7500	16360	25700	40
Cd[ppm]	55	220	370	52
Sb[ppm]	150	360	780	60
Ba[ppm]	1600	2000	2500	14
Pb[ppm]	1400	4900	8080	45

Als Umweltrelevanten Schwermetalle wurden dabei Zn, Pb, Cd, Sb (stark streuend !) und Ba sowie das in der Voruntersuchungsphase nicht erfaßte Sn betrachtet. 57% SiO<sub>2</sub> 38% CaCO<sub>3</sub> und 5% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurden als die chemische Zusammensetzung der mittleren Matrix für die zu betrachtende Probenart errechnet. Die Elemente Na, Mg und Al wurden dabei durch Si ersetzt und gleichermaßen K durch Ca. Diese Ergebnisse sowie die oben aufgestellten Forderungen haben die Randbedingungen des zu entwickelnden Verfahrens festgelegt.

### 3. Physikalische Grundlagen des Analysenverfahrens

#### 3.1 Einführung

Bei der Röntgenfluoreszenzanalyse werden die Atome der zu analysierenden Probe zur Aussendung ihrer elementcharakteristischen Strahlung angeregt. Bei den in Flugaschen zu analysierenden Schwermetallen müssen dabei Röntgenenergien im Bereich von 6.4 KeV (Fe) bis zu 32.2 KeV (Ba) angeregt und vermessen werden. Für die Analyse von Blei werden hier die L-Linien verwendet, bei allen anderen Elementen handelt es sich um die Röntgen K-Linien. Zur Anregung der Röntgenstrahlung in dem genannten Energiebereich ist die Primärstrahlung von 59.6 KeV aus einer  $^{241}\text{Am}$ -Quelle am besten geeignet. Eine Verbesserung der Anregungseffektivität für Elemente, die eine unter 10 KeV liegende Röntgenstrahlung aufweisen (z.B. Fe und Zn), wird durch zusätzliche Anwendung einer  $^{238}\text{Pu}$ -Quelle (Energie der Primärstrahlung im Bereich von 12 KeV bis 22 KeV) erreicht. Dies wird jedoch nur für die Zn-Analyse im Konzentrationsbereich unter 1000ppm notwendig sein /11/. Das Meßprinzip der SARRA ist in der Abb. 1 dargestellt. Strahlenschutzprobleme treten dabei nicht auf, da geeignete Abschirmungsmassnahmen vorgenommen wurden.

Zur Registrierung des angeregten Röntgenspektrums wird ein Si(Li)-Detektor verwendet, da er die beste Auflösung in dem zu betrachtenden Energiebereich garantiert (siehe Abb.2). Das Spektrum von Abb.2 wird von einem handelstypischen Vielkanalspektrometer erzeugt. Der Meßablauf wird durch einen Tischrechner mit eigens dafür entwickelter Software (BASIC) gesteuert. Geschwindigkeitsbestimmende Subprogramme wurden nach Möglichkeit in Assembler geschrieben, sind aber auch je nach Rechnerkonfiguration in Pascal verfügbar.

Obwohl die ersten Ergebnisse, einschließlich Richtigkeitstest, schon im Primärbericht Nr. 12.02.01P.07A (8/1985) /11/ beschrieben wurden, konnte eine detaillierte Analyse sowohl der Spektrenauswertung als auch der Konzentrationsberechnung wesentliche Verbesserungen bringen. Vor allem hatte die zuerst für die Konzentrationsberechnung verwendete empirische Formel (1), nicht in allen Fällen die erhoffte Zuverlässigkeit gezeigt. Zur Erinnerung :

$$1/C = B_0 + b_1/Ir_1 + B_2*Ir_2 + \dots + B_n*Ir_n \quad (1)$$

wobei :

C = Konzentration des gesuchten Elementes in %

Ir<sub>j</sub> = relative Intensität der j-ten Röntgenlinie

B<sub>j</sub> = Eichkoeffizienten

( j von 1 bis n )

Mit 'relative Intensität' wurde hier die auf die Comptonstreustrahlung bezogene Peakfläche der ausgewählten Röntgenlinie bezeichnet. Die relativen Intensitäten mit j > 1 stellen diejenigen Intensitäten der Begleitelemente dar, welche einen Einfluß auf das Analyseergebnis des gesuchten Elementes haben. Leider gilt eine so durchgeführte Korrektur nur für den in der Eichung berücksichtigten Konzentrationsbereich des störenden Elementes. Das Verlassen dieses Bereiches kann sehr schnell zu signifikanten Fehlkorrekturen führen. Aus diesen Gründe wird im nächsten Kapitel eine andere Methode zur Beseitigung der Matrixeffekte vorgestellt.

### 3.2 Theoretische Grundlagen der Konzentrationsberechnung

Schon in Ref. 12 und 13 wurde die Anwendung der Comptonstreustrahlung zur Korrektur der Matrixeffekte in radionuklidangeregter RFA diskutiert. Die dort entwickelte Gleichung, die die Intensität der Comptonstrahlung ( $I_s$ ), die Intensität einer ausgewählten Röntgenlinie des zu bestimmenden Elementes ( $I_f$ ) und die Gewichtskonzentration ( $C$ ) dieses Elementes in der Probe verknüpft, läßt sich zu folgender Formel umwandeln :

$$1/C = A_0 + A_1 \cdot (I_s/I_f) + A_2 \cdot I_s \quad (2)$$

Die Koeffizienten  $A_0$ ,  $A_1$  und  $A_2$  sollen experimentell für die zu analysierende Probenart ermittelt werden. Die Messungen von  $I_f$  und  $I_c$  an Proben mit bekannter chemischer Zusammensetzung (Eichprobensatz) sowie die Anwendung der linearen Regressionsanalyse führen zur Lösung dieser Aufgabe. Der Eichprobensatz soll zwar die Variationsbereiche der wichtigsten Komponenten abdecken, jedoch muß die so gewonnene Eichung weniger empfindlich auf das Verlassen des Konzentrationsbereiches durch eines der Störelemente reagieren, da in erster Annäherung der Korrektoreffekt über die Comptonstrahlung und diese wiederum nur von der mittleren Ordnungszahl der Probe abhängt. Aus diesem Grunde konnten zur Erstellung einer neuen Eichung die schon im vorherigen Bericht /11/ vorgestellten Meßergebnisse sowie der Eichprobensatz verwendet werden.

### 3.3 Spektrenerwertung

Die im vorherigen Kapitel vorgestellte Formel zur Konzentrationsberechnung kann, wie jede andere theoretisch entwickelte Formel nur dann korrekte Ergebnisse liefern, wenn von der Spektrenerwertung die wahren Netto-Peakflächen der Röntgenlinien ermittelt worden sind. Die Überlappungseffekte sowie der Untergrundabzug gehören hier zu den wichtigsten Problemen, die adequat gelöst werden müssen. Um diese Probleme deutlich darzustellen, wird unten die Auswertung für alle wichtigen Spektrumsbereiche eingehend beschrieben.

#### **Allgemeine Hinweise**

Um eine zuverlässige Einstellung der Spektrenerwerteparameter zu gewährleisten, wurden Sonder-Hilfsprogramme entwickelt, die sowohl in einer tabellarischen als in einer graphischen Form über den Verlauf der Auswertung informieren. In den Abbildungen 3 - 8 sind alle kontinuierlichen Linien durch eine theoretische Anpassung errechnet (die experimentellen Werte sind durch die Kreise dargestellt). Schon ein optischer Vergleich ermöglicht hier eine Aussage über die Qualität der Anpassung. Zusätzlich werden von dem Rechner Angaben über Peakpositionen, Peakflächen, Chi-Quadrat der Anpassung im Spektrumsbereich und Chi-Quadrat-Werte der Anpassung in einzelnen Kanälen übermittelt. Diese Daten erlauben die notwendigen Einstellungen der Auswerteparameter vorzunehmen, die eine zuverlässige automatische Auswertung bei der Routinearbeit garantieren. Eine wichtige Voraussetzung hierfür ist, daß die möglichen Variationen in der chemischen Probenzusammensetzung bei der Aufnahme von Testspektren berücksichtigt wurden, da nur in diesem Fall eine korrekte Behandlung der Überlappungseffekte sowie die Wahl des adequate Untergrundes gewährleistet sind.

Allgemein soll noch vermerkt werden, daß die relative Lage der auszuwertenden Peaks während der Eichung zu bestimmen ist. Die zeitliche Verschiebungen bzw. Schwankungen der absoluten Position werden danach durch Peaksuchroutine anhand der Lage eines ausgesuchten, immer im Spektrum vorhandenen Peaks (Fe-Ka in diesem Fall) korrigiert. Weitere Korrekturen der Peaklagen sowie der eventuellen Schwankungen in der Halbwertsbreite werden in iterativen Spektrenentfaltungsprozeduren vorgenommen, die näher in Ref. 14 beschrieben sind. Für diese Programme müssen die auszuwertenden Spektrumsteile und deren Inhalt (maximale Anzahl der zu erwartenden Peaks, sowie dessen Lage und Halbwertsbreite) auch im Eichprozeß vordefiniert werden.

### **Comptonbereich**

Der Bereich der Comptonstrahlung bereitet die wenigsten Schwierigkeiten bei der Auswertung. Hier wird nur ein Integral in einem fest gelegten Bereich gebildet (Abb.2). Wegen der Breite dieses Bereiches ist die Peaklage in diesem Fall ohne Bedeutung, da eventuelle Verschiebungen von Bereichsgrenzen nur unwesentlich (innerhalb des statistischen Fehlers) den Wert des Integrals beeinflussen.

### **Barium K-Linien**

Die Summe der Peakflächen von Ba K<sub>α1</sub>- und K<sub>α2</sub>-Linien wurde zur Bestimmung der Bariumkonzentration verwendet (Abb.3). Eine aufwendige Peakentfaltung wurde hier nicht benötigt, da keine anderen Elemente in diesen Energieintervallen (rund um 32 KeV) eine Störstrahlung bei der zu betrachtenden Probenart liefern können. Der Untergrund wurde hier wegen seiner deutlichen Asymetrie in Form einer Stufe gebildet (Abb. 4).

### Zinn und Antimon K-Linien

Da Zinn und Antimon benachbarte Ordnungszahlen besitzen (50 und 51), liegen ihre Röntgen Ka - Linien so dicht, daß es besonders bei höheren Konzentrationen, trotz guter Auflösung des Si(Li)-Detektors, zu Überlagerungen kommen muß. Zusätzlich werden Sb-Ka<sub>1,2</sub> Linien durch Cd-Kβ<sub>1</sub> überlagert (Abb. 5), was bei geringen Sb-Gehalten neben hohen Cd-Gehalten und Vernachlässigung dieser Überlagerung zu falschen Sb-Werten führen würde. Die angewandte Peakentfaltung erlaubt hier die netto Peakflächen für Sn-Ka<sub>1</sub> und Sb-Ka<sub>1</sub> (Abb.6) unabhängig von den erwähnten Überlagerungen und Konzentrationsverhältnissen zu berechnen. Es wird dabei berücksichtigt, daß die Sb-Ka<sub>1</sub> und Sb-Ka<sub>2</sub> - Linien, sowie Sn-Ka<sub>1</sub> und Sn-Ka<sub>2</sub> - Linien in einem konstanten theoretischen Verhältnis (1.866 bzw. 1.872) vorkommen müssen. Der Untergrund wird hier durch ein Polynom 4-ten Grades angepaßt.

### Cadmium Ka-Linien

Die Auswertung ist hier recht unproblematisch, obwohl die bei echten Proben auftretende Anwesenheit von Silber eine Berücksichtigung dessen Ka-Linien sowie des Verhältnisses zwischen Cd Ka<sub>1</sub> und Cd Ka<sub>2</sub> (1.883 theoretisch) notwendig macht (Abb. 6). Ein Polynom 3-ten Grades wird zur Nachbildung des Untergrundes verwendet.

### Blei L-Linien

Für die Analyse von Blei stehen wegen des angewandten Meß- und Anregungsprinzips nur seine L-Linien zur Verfügung. Nicht weniger als 24 einzelne Linien werden hier im Energiebereich von ca. 9.1 KeV bis ca. 16.3 KeV angeregt, als analytisch bedeutend können jedoch nur die La<sub>1,2</sub> bzw. Lβ<sub>1,2</sub> - Linien betrachtet werden, da die übrigen zu geringe Intensitäten aufweisen. Die Blei La<sub>1,2</sub>-Linien (Energien : 10.549KeV und 10.448KeV) werden bei einer Anwesenheit von Arsen in der Probe durch dessen

Ka<sub>1,2</sub>-Linien (Energien : 10.543KeV und 10.507KeV) praktisch unauflösbar (bei der verwendeten Detektionstechnik) überlagert, was zu bedeutenden Verfälschungen der Blei-Analysenwerte führen kann. Aus diesem Grunde wurde hier die Pb L<sub>2</sub>-M<sub>4</sub> - Linie (Energie 12.614 KeV) verwendet, die noch eine ausreichende Intensität liefert (ca. 66% der La<sub>1</sub>-Linie) und nur in seltenen Fällen direkt überlagert werden kann (zum Beispiel durch Kr Ka<sub>2</sub>, Se K<sub>β1,2</sub> oder Au L<sub>β2</sub>). Um eine korrekte Peakentfaltung zu erreichen, müssen hier eine Teilüberlappung durch die Br Ka<sub>1,2</sub> - Linien, sowie die Anteile der Pb L<sub>1</sub>-M<sub>2</sub>, L<sub>3</sub>-N<sub>1</sub> und L<sub>1</sub>-M<sub>3</sub> - Linien berücksichtigt werden (siehe Abb. 7). Die zur Peakentfaltung verwendeten Verhältnisse zwischen Pb L<sub>2</sub>-M<sub>4</sub> und Pb L<sub>1</sub>-M<sub>2</sub>, L<sub>3</sub>-N<sub>1</sub> und L<sub>1</sub>-M<sub>3</sub> -Linien lauten entsprechend : 18, 60 und 15. Eine Gerade war hier zur Beschreibung des Untergrundverlaufs ausreichend.

#### Zink und Eisen K-Linien

Die korrekte Auswertung des Fe-Ka - Peaks ist aus zwei Gründen von Bedeutung : seine Lage wird zur Korrektur von relativen Positionen aller anderen Peaks im Spektrum verwendet und seine Intensität dient als spektromsinterner Standard für das Integral des Comptonbereiches. Die gegenseitige Überlappungen der Linien Fe-Ka, Fe-K<sub>β</sub>, Ni-Ka, Ni-K<sub>β</sub> (die Ni-K - Linien stammen vom Edelstahl in der Abschirmung bzw. im Kollimator) sowie Zn-Ka zwingen auch in diesem Spektrumsbereich zur Anwendung einer Peakentfaltungsprozedur (siehe auch Abb. 8). Obwohl die Auflösung des Si(Li)-Detektors zur Betrachtung der Peaks von Fe-Ka bis Ni-K<sub>β</sub> als Dublett nicht ausreichend ist, mußte der Zn-Ka Peak als Dublett (Zn-K<sub>1</sub>/Zn-Ka<sub>2</sub> = 1.945) berücksichtigt werden. Die konstanten Verhältnisse wurden auch für Fe-Ka/Fe-K<sub>β</sub> = 5.3 und Ni-Ka/Ni-K<sub>β</sub> = 7.41 verwendet. Ein Polynom 5-ten Grades mußte hier zur adequaten Beschreibung des Untergrundverlaufes angewandt werden.



## 4. Eichergebnisse

### 4.1 Allgemeine Hinweise

Für die experimentelle Ermittlung der Eichkoeffizienten  $A_0$ ,  $A_1$  und  $A_2$  (siehe Gleichung 2 in Kap. 3.2) wurden synthetische Eichproben vorbereitet, die die in der Tabelle 2 genannten Konzentrationsbereiche für die Elemente Zn, Pb, Cd, Sn, Sb und Ba abgedeckt haben. Diese Proben wurden hergestellt, indem zu der Grundsubstanz (mittlere Matrix bestehend aus: 57%  $\text{SiO}_2$ , 38%  $\text{CaCO}_3$  und 5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - siehe auch Kap.2) bekannte Mengen nichthygroskopischer und nichtflüchtiger Verbindungen von diesen Elementen zugemischt wurden. Dabei wurden die Schwermetalle wechselseitig in ihren Gehalten und Verhältnissen zueinander variiert. Die Homogenität jeder dieser Proben wurde als erreicht betrachtet, wenn die Schwankungen der Mehrfachmessungen einer Probe innerhalb der Zählstatistik lagen. Insgesamt wurden 91 Proben, je 400 Sekunden, für die Eichzwecke vermessen. Die oben genannten Koeffizienten  $A_0$ ,  $A_1$  und  $A_2$  wurden mit der Methode der kleinsten Quadrate aus den Intensitäten und bekannten Elementgehalten des Eichprobensatzes berechnet. In die Regressionsverfahren mußte dabei die Wichtung jeder einzelnen Messung eingeführt werden, da die Peakflächen der verwendeten Röntgenlinien einen, durch variierende Elementgehalte bedingten, schwankenden statistischen Fehler aufweisen. Diese Wichtung wurde dabei wie üblich, als umgekehrt proportional zu der Varianz der abhängigen Variable ( $1/C$ ) definiert, welche aus der Formel (2) errechnet werden kann. Da die dabei auftretenden Eichkoeffizienten  $A_0$ ,  $A_1$  und  $A_2$  zuerst unbekannt sind, wird hier die Lösung mit Hilfe eines Iterationsverfahrens gesucht. Der gesamte, für das Regressionsverfahren benötigte mathematische Formalismus wurde schon bei anderer Aufgabenstellung in der Ref. 9 schematisch diskutiert und wird detailliert in Ref. 15 beschrieben.

Einige Bemerkungen sind noch notwendig in Bezug auf das angewandte Normierungsverfahren. In der Formel (2) tritt das Verhältnis  $I_s/I_f$  sowie der absolute Wert von  $I_s$  auf. Um die Berechnungen mit absoluten Einheiten zu vermeiden, wurde die Intensität der Comptonstrahlung im dritten Glied dieser Formel auf die Intensität der Fe-K $\alpha$ -Linie bezogen. Die Intensität dieser Linie, die hauptsächlich von der Anregung des Eisens im Kollimator kommt, kann als unabhängig von der Probenzusammensetzung betrachtet werden, so daß die Gültigkeit der Formel (2) erhalten bleibt. Zu einer weiteren Normierung werden die  $(I_s/I_f)$ - und  $(I_s)$ -Werte, die durch Messung an einer ausgewählten Probe zu gewinnen sind, verwendet. Diese Probe soll mittlere Konzentrationen für alle in Betracht kommenden Elemente aufweisen und jeweils am Anfang und am Ende einer Meßreihe gemessen werden. Die mit so normierten Intensitätswerten erhaltene Eichung (Eichkoeffizienten  $A_0$ ,  $A_1$  und  $A_2$ ) wird auch bei veränderten Meßbedingungen (Detektor, Verstärker, ADC, Quellenstärke usw.) ihre Gültigkeit behalten. Die für SARRA verwendete Referenzprobe enthielt : 3% Zn, 1.6% Pb, 0.04% Cd, 0.1% Sn, 0.2% Sb und 0.3% Ba.

## 4.2 Regressionsergebnisse

Die Qualität der Regressionsanalyse kann anhand von mehreren Parametern, zum Beispiel Regressionskoeffizient,  $\chi^2$ , mittlerer Regressionsfehler (Streuung), mittlere Abweichung usw., beurteilt werden. Es gibt dabei immer experimentelle Werte (Proben), die als Ausreißer betrachtet werden müssen. Um eine korrekte Ermittlung von  $\chi^2$  bzw. eine richtige Elimination der Ausreißer zu erreichen, muß eine adequate Fehlerschätzung durchgeführt werden. Die Berücksichtigung des statistischen Fehlers der gemessenen Intensitäten 'If' bzw. 'Is' erfolgt hier nach dem für Formel (2) angewandten Fehlerfortpflanzungsgesetz von Gauss und bereitet keine Schwierigkeiten. Es sollen jedoch auch die Fehler berücksichtigt werden, die bei der Vorbereitung von Eichproben auftraten und dadurch die so genannten 'theoretischen' Konzentrationen beeinflussen konnten. Zum Beispiel wird schon die chemische Zusammensetzung der zu Herstellung der Eichproben verwendeten Substanzen mit einer bestimmten Ungenauigkeit belastet. Dazu kommen noch die Fehler der Einwaage, des Mischvorgangs usw.. Alle diese Fehler können als eine statistische Größe behandelt werden und zusammen mit dem Fehler der Zählstatistik einen Gesamtfehler bilden. Für die Elemente Zn, Pb, Sn und Sb wurde der Fehler von Eichkonzentrationen auf ca. 3% relativ und für Ba auf ca. 5% relativ geschätzt. Die Eliminierung der Ausreißer wurde von den Regressionsprogrammen automatisch durchgeführt, um eine menschliche Subjektivität möglichst auszuschließen. Dabei wurde eine theoretische Konzentration als Ausreißer betrachtet, wenn die Differenz zwischen ihr und dem aus der Regression errechneten Wert das 2.6-fache des oben genannten Gesamtfehlers überstieg, da dies durch die statistischen Schwankungen nur mit einer < 1% Wahrscheinlichkeit verursacht werden kann.

Die wichtigsten Ergebnisse der Regressionsanalyse sind in der Tabelle 2 zusammengefaßt sowie in den Abbildungen 9 bis 14 dargestellt.

Tabelle 2 = Regressionsergebnisse

Element	Eichbereich in %	Proben Anzahl	Ausreißer	Regres. Koeff.	Chi <sup>2</sup> rel.	mittlere Streuung	mittlere Abweichung
Zn	0 - 8	81	10	0.9963	1.00	0.197 %	0.0071 %
Pb	0 - 5	84	7	0.9968	1.27	0.102 %	0.0077 %
Cd	0 - 0.4	77	14	0.9964	1.11	0.009 %	0.0004 %
Sn	0 - 2	82	9	0.9992	1.04	0.022 %	0.0006 %
Sb	0 - 0.5	85	6	0.9988	0.97	0.007 %	0.0000 %
Ba	0 - 0.8	73	18	0.9881	0.92	0.019 %	0.0016 %

Die um 1 liegenden Werte des relativen Chi<sup>2</sup> deuten darauf hin, daß die Schätzung des Gesamtfehlers der Wirklichkeit entspricht. Die relativ hohe Zahl der Ausreißer für Barium und Cadmium könnte durch Unhomogenitäten der Eichproben in Bezug auf diese Elemente verursacht werden. Die für alle Elemente sehr guten Werte des Regressionskoeffizienten bestätigen, daß durch die Formel (2) eine zuverlässige Korrektur der Matrixeffekte erreicht worden ist, sowie daß die automatische Spektrenauswertung in Eichbereichen aller Elemente korrekt funktioniert hat. Dennoch kann die endgültige Bestätigung der Richtigkeit der SARRA-Methode erst durch einen Interlaboranalysenvergleich gegeben werden (siehe nächstes Kapitel).

## 5. Überprüfung der Richtigkeit

### 5.1 Einführung

Zur Überprüfung der Richtigkeit der Methode wurden insgesamt 40 E-Fil-terstaubproben ausgewählt und an drei auswärtige Institute zur Analyse auf die interessierenden Elemente gegeben. Hierzu wurden die in einer Sinterko-rund-Kugelmühle analysenfein gemahlene Proben mittels eines Drehrohr-Labor-probenteilers in vier gleiche Teilproben geteilt. Die vierte Teilprobe wurde mit der entwickelten SARRA-Methode untersucht.

Nachfolgend, in der Tabelle 3, sind die von verschiedenen Laboratorien angewandten Methoden aufgeführt:

**Tabelle 3 :** Zusammenstellung der angewandten Analysemethoden

Labor	Zn	Pb	Cd	Sn	Sb	Ba
A	ICP-AES AAS-Fla	ICP-AES AAS-Fla	ICP-AES AAS-fl1	ICP-AES -	AAS-fl1 -	ICP-AES -
B	ICP-AES	ICP-AES	ICP-AES	RFA-wd	-	RFA-wd
C	AAS-Fla -	AAS-Fla -	AAS-Fla RFA-ed	RFA-ed -	RFA-ed -	RFA-ed -

Die Abkürzungen bedeuten:

ICP-AES : Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma

AAS-Fla : Atomemissionsspektrometrie mit Flamme

AAS-fl1 : Atomemissionsspektrometrie flammenlos

RFA-wd : Röntgenfluoreszenzanalyse wellenlängendispersiv

RFA-ed : Röntgenfluoreszenzanalyse energiedispersiv mit Röhrenanregung

## 5.2 Analyseergebnisse

Nachfolgend, in den Tabellen 4 bis 9 sind, die für in Betracht kommenden die Elemente verfügbaren Analysenwerte zusammengestellt. Die Mittelwerte in der dritten Kolonne wurden aus Fremdlaborwerten für jedes Element errechnet.

**Tabelle 4** = Analyseergebnisse für Zink (in %)

Probe Nr	L I T	Mittelw.	L a b o r		Labor B	Labor C
	SARRA	A bis C	ICP-AES	AAS-Fla	ICP-AES	AAS-Fla
3103	1.27	1.24	1.23	1.26	1.24	1.22
3104	0.69	0.67	0.68	0.70	0.65	0.65
3105	1.57	1.57	1.58	1.65	1.51	1.52
3107	1.76	1.76	1.81	1.70	1.83	1.68
3108	0.83	0.84	0.87	0.88	0.82	0.80
3110	2.81	2.63	2.61	2.55	2.66	2.68
3111	0.92	0.89	0.89	0.88	0.91	0.87
3112	1.99	2.03	2.11	2.18	1.85	1.98
3113	0.76	0.77	0.79	0.80	0.74	0.74
3114	3.89	3.73	3.74	3.50	3.87	3.82
3116	2.50	2.34	2.32	2.40	2.34	2.31
3118	1.84	1.66	1.65	1.71	1.72	1.57
3120	0.99	0.96	0.96	0.97	0.99	0.93
3122	1.60	1.53	1.58	1.56	1.53	1.46
3124	0.47	0.48	0.48	0.48	0.47	0.48
3126	1.78	1.69	1.64	1.76	1.69	1.66
3127	1.53	1.48	1.47	1.55	1.49	1.41
3130	0.78	0.77	0.74	0.73	0.74	0.88
3131	1.48	1.50	1.47	1.50	1.49	1.54
3132	2.76	2.89	2.73	2.70	3.32	2.82
3135	0.60	0.60	0.59	0.59	0.60	0.63
3136	1.95	2.00	1.96	2.01	1.95	2.06
3139	0.80	0.84	0.82	0.84	0.82	0.87
3141	0.78	0.78	0.74	0.73	0.74	0.89
3142	1.94	1.95	1.94	1.88	2.00	1.96
3143	1.86	1.90	1.90	1.84	1.92	1.93
3145	2.28	2.33	2.29	2.30	2.44	2.30
3146	2.05	2.09	2.05	2.12	2.03	2.14
3148	2.65	2.72	2.65	2.60	2.81	2.81
3153	2.60	2.58	2.51	2.50	2.58	2.71
3154	2.85	2.86	2.85	2.86	2.87	2.87
4002	1.35	1.28	1.30	1.31	1.28	1.23
4003	1.48	1.41	1.38	1.45	1.38	1.42
4004	1.66	1.56	1.52	1.55	1.55	1.62
4005	1.68	1.71	1.71	1.83	1.62	1.66
4006	1.85	1.87	1.86	1.92	1.82	1.88
4007	2.07	2.01	2.04	2.10	1.95	1.95
4008	2.14	2.14	2.12	2.15	2.14	2.14
4009	2.32	2.31	2.28	2.30	2.32	2.35
4010	2.33	2.43	2.41	2.43	2.44	2.44

Tabella 5 = Analysenergebnisse für Blei (in %)

Probe Nr	L I T	Mittelw.	L a b o r		Labor B	Labor C
	SARRA	A bis C	ICP-AES	AAS-Fla	ICP-AES	AAS-Fla
3103	0.62	0.54	0.56	0.56	0.50	0.54
3104	0.18	0.20	0.22	0.20	0.19	0.18
3105	0.83	0.75	0.81	0.82	0.68	0.70
3107	0.99	0.86	0.89	0.92	0.82	0.79
3108	0.19	0.20	0.20	0.22	0.18	0.18
3110	0.85	0.69	0.74	0.72	0.67	0.62
3111	0.26	0.26	0.27	0.28	0.24	0.25
3112	0.60	0.65	0.70	0.72	0.57	0.61
3113	0.13	0.15	0.17	0.15	0.14	0.14
3114	1.45	1.37	1.45	1.45	1.28	1.30
3116	1.05	0.93	0.97	0.99	0.86	0.91
3118	1.03	0.83	0.84	0.88	0.78	0.82
3120	0.32	0.31	0.32	0.32	0.29	0.30
3122	0.57	0.51	0.52	0.54	0.48	0.51
3124	0.15	0.14	0.15	0.14	0.12	0.13
3126	0.66	0.60	0.66	0.64	0.52	0.58
3127	0.53	0.49	0.52	0.52	0.44	0.49
3130	0.14	0.18	0.20	0.19	0.15	0.17
3131	0.53	0.49	0.51	0.52	0.43	0.49
3132	0.94	0.93	1.00	0.99	0.87	0.88
3135	0.13	0.15	0.18	0.16	0.14	0.14
3136	0.92	0.83	0.88	0.90	0.75	0.79
3139	0.21	0.24	0.25	0.25	0.21	0.23
3141	0.21	0.20	0.20	0.21	0.18	0.20
3142	0.81	0.74	0.75	0.79	0.67	0.74
3143	0.81	0.73	0.75	0.79	0.69	0.69
3145	0.99	0.91	0.92	0.93	0.88	0.93
3146	0.70	0.68	0.68	0.71	0.65	0.67
3148	0.86	0.84	0.86	0.88	0.77	0.86
3153	1.03	0.91	0.93	0.95	0.81	0.95
3154	1.05	0.98	1.00	1.05	0.89	0.98
4002	0.55	0.49	0.50	0.52	0.45	0.48
4003	0.66	0.57	0.61	0.61	0.50	0.57
4004	0.77	0.65	0.65	0.69	0.60	0.67
4005	0.82	0.78	0.81	0.83	0.69	0.77
4006	0.92	0.89	0.89	0.93	0.81	0.91
4007	1.03	1.00	1.05	1.07	0.90	0.99
4008	1.10	1.05	1.10	1.16	0.95	1.00
4009	1.23	1.15	1.21	1.22	1.08	1.10
4010	1.26	1.26	1.32	1.30	1.20	1.20

**Tabelle 6** : Analysenergebnisse für Cadmium (in ppm)

Probe Nr	L I T	Mittelw.	L a b o r		Labor B	Labor C	Labor C
	SARRA	A bis C	ICP-AES	AAS-Fla	ICP-AES	AAS-Fla	RFA-ed
3103	140	138	141	152	108	130	160
3104	68	60	67	61	55	59	58
3105	176	164	175	186	138	163	156
3107	226	200	214	232	172	190	192
3108	76	71	74	72	64	69	77
3110	328	311	325	337	271	308	315
3111	109	105	113	117	94	100	99
3112	348	348	395	410	277	301	357
3113	54	49	50	51	45	47	52
3114	674	650	730	695	566	676	585
3116	349	330	350	358	273	345	324
3118	211	202	210	220	172	199	207
3120	129	119	125	136	102	111	119
3122	214	186	193	197	191	180	168
3124	49	44	48	47	43	43	41
3126	243	228	240	255	185	218	244
3127	242	211	225	232	186	205	208
3130	68	62	67	62	58	59	63
3131	245	222	235	242	183	211	239
3132	387	379	398	410	341	390	356
3135	56	52	51	50	45	45	69
3136	345	328	348	355	271	330	335
3139	74	62	67	62	59	62	62
3141	90	80	82	83	74	76	87
3142	347	336	363	371	274	330	342
3143	279	268	283	310	238	279	232
3145	370	348	370	374	312	356	326
3146	334	325	325	340	278	330	352
3148	397	372	395	420	326	384	334
3153	462	424	475	482	365	445	352
3154	432	400	435	446	344	420	355
4002	167	141	159	167	128	138	115
4003	184	170	183	192	145	163	165
4004	205	193	184	229	181	190	181
4005	229	217	240	240	184	212	208
4006	249	245	263	268	205	250	241
4007	283	279	300	312	238	276	268
4008	308	294	323	327	253	304	264
4009	327	322	345	356	278	345	287
4010	358	361	365	374	343	368	353



**Tabelle 7 : Analysenergebnisse für Zinn (in %) )**

Probe Nr	L I T SARRA	Mittelw. A bis C	Labor A ICP-AES	Labor B ICP-AES	Labor C RFA-ed
3103	0.10	0.11	0.10	0.12	0.12
3104	0.06	0.07	0.08	0.07	0.07
3105	0.14	0.15	0.15	0.16	0.15
3107	0.14	0.15	0.15	0.16	0.14
3108	0.06	0.08	0.08	0.08	0.07
3110	0.18	0.19	0.17	0.21	0.19
3111	0.07	0.08	0.08	0.08	0.08
3112	0.17	0.20	0.16	0.22	0.21
3113	0.05	0.06	0.06	0.06	0.06
3114	0.32	0.30	0.22	0.34	0.34
3116	0.23	0.24	0.20	0.27	0.25
3118	0.18	0.20	0.19	0.21	0.19
3120	0.09	0.11	0.14	0.11	0.10
3122	0.17	0.18	0.15	0.20	0.19
3124	0.05	0.05	0.04	0.05	0.05
3126	0.20	0.20	0.16	0.23	0.22
3127	0.14	0.14	0.11	0.17	0.15
3130	0.07	0.08	0.10	0.06	0.07
3131	0.15	0.16	0.14	0.18	0.17
3132	0.25	0.27	0.21	0.31	0.28
3135	0.04	0.04	0.04	0.04	0.05
3136	0.17	0.19	0.18	0.21	0.19
3139	0.05	0.06	0.05	0.06	0.06
3141	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
3142	0.21	0.23	0.19	0.25	0.24
3143	0.21	0.23	0.20	0.26	0.23
3145	0.21	0.24	0.20	0.27	0.24
3146	0.21	0.24	0.21	0.27	0.24
3148	0.19	0.21	0.18	0.24	0.21
3153	0.24	0.26	0.22	0.30	0.27
3154	0.25	0.27	0.21	0.32	0.28
4002	0.14	0.16	0.15	0.16	0.16
4003	0.18	0.19	0.16	0.20	0.20
4004	0.21	0.22	0.18	0.25	0.23
4005	0.23	0.25	0.21	0.27	0.27
4006	0.26	0.28	0.22	0.33	0.30
4007	0.30	0.31	0.21	0.38	0.34
4008	0.33	0.35	0.24	0.43	0.37
4009	0.36	0.39	0.27	0.51	0.40
4010	0.39	0.44	0.28	0.61	0.44

**Tabelle 8** : Analysenergebnisse für Antimon (in ppm)

Probe Nr	L I T SARRA	Mittelw. A bis C	Labor A ICP-AES	Labor C RFA-ed
3103	329	284	275	293
3104	159	143	123	163
3105	511	486	500	472
3107	443	415	420	409
3108	218	209	196	222
3110	640	660	660	60
3111	569	549	540	557
3112	1124	1143	1140	1145
3113	154	148	127	168
3114	1264	1153	1120	1186
3116	938	874	850	898
3118	372	347	366	328
3120	593	506	450	562
3122	377	319	303	334
3124	193	157	161	152
3126	438	427	420	433
3127	565	491	495	486
3130	125	100	92	108
3131	576	517	480	553
3132	681	626	580	671
3135	116	108	86	130
3136	699	659	645	672
3139	189	193	176	210
3141	246	241	219	263
3142	586	536	480	591
3143	327	328	340	316
3145	826	740	660	819
3146	400	395	390	400
3148	458	448	450	446
3153	748	695	655	735
3154	483	459	440	478
4002	488	447	415	478
4003	603	549	495	602
4004	718	757	780	734
4005	812	743	690	795
4006	914	867	795	938
4007	1059	925	765	1085
4008	1131	1162	1130	1193
4009	1255	1126	960	1291
4010	1363	1292	1190	1394

Tabella 9 : Analysenergebnisse für Barium (in %) )

Probe Nr	L I T SARRA	Mittelw. A bis C	Labor A ICP-AES	Labor B RFA-wd	Labor C RFA-ed
3103	0.39	0.36	0.34	0.40	0.34
3104	0.69	0.63	0.64	0.62	0.62
3105	0.47	0.43	0.43	0.48	0.38
3107	0.36	0.35	0.35	0.36	0.33
3108	0.44	0.41	0.43	0.42	0.39
3110	0.39	0.36	0.34	0.41	0.32
3111	0.31	0.29	0.30	0.32	0.24
3112	0.31	0.31	0.32	0.32	0.30
3113	0.46	0.44	0.44	0.45	0.42
3114	0.30	0.30	0.29	0.37	0.26
3116	0.36	0.35	0.36	0.40	0.30
3118	0.36	0.33	0.37	0.35	0.27
3120	0.53	0.45	0.47	0.50	0.39
3122	0.38	0.37	0.37	0.41	0.32
3124	0.36	0.37	0.35	0.41	0.35
3126	0.37	0.35	0.35	0.38	0.33
3127	0.38	0.35	0.35	0.40	0.30
3130	0.38	0.36	0.36	0.38	0.33
3131	0.32	0.32	0.32	0.34	0.30
3132	0.29	0.30	0.29	0.36	0.26
3135	0.51	0.48	0.51	0.46	0.48
3136	0.48	0.45	0.40	0.52	0.42
3139	0.32	0.32	0.33	0.33	0.30
3141	0.30	0.29	0.30	0.30	0.26
3142	0.30	0.30	0.28	0.35	0.27
3143	0.28	0.30	0.28	0.37	0.24
3145	0.30	0.30	0.29	0.35	0.27
3146	0.27	0.29	0.27	0.34	0.25
3148	0.28	0.30	0.29	0.35	0.25
3153	0.29	0.28	0.29	0.33	0.23
3154	0.28	0.28	0.28	0.32	0.24
4002	0.39	0.38	0.38	0.40	0.37
4003	0.37	0.38	0.36	0.41	0.36
4004	0.37	0.36	0.35	0.40	0.34
4005	0.36	0.36	0.37	0.37	0.34
4006	0.35	0.36	0.34	0.41	0.32
4007	0.35	0.35	0.34	0.40	0.32
4008	0.34	0.35	0.34	0.40	0.30
4009	0.33	0.34	0.31	0.40	0.30
4010	0.33	0.33	0.28	0.39	0.33

Zusätzlich zu der tabellarischen Darstellung sind alle Analyseergebnisse in den Abbildungen 15a bis 20d graphisch präsentiert. Hier wurden die Analysenwerte jeder einzelnen Analysemethode gegenüber den aus den übrigen Analyseverfahren errechneten Mittelwerten aufgezeichnet. Die Bewertung des Analysenvergleichs wird in Kapitel 5.3 durchgeführt.

### 5.3 Bewertung des Analysenvergleichs

Die positive qualitative Bewertung bzw. Überprüfung der Richtigkeit von SARRA-Analysenwerten erfolgt schon aus den Tabellen 4 - 9, bzw. aus den Abbildungen 15a bis 20d. Dabei darf nicht vergessen werden, daß die SARRA-Methode als ein Schnell-Analysenverfahren entwickelt wurde und im Vergleich daher schlechter als die konventionellen Labormethoden abschneiden dürfte. Man kann jedoch mit Interesse feststellen, wie gut diese Methode im Vergleich zu den anderen ist, da mehrere unabhängige Analysenwerte für jede Testprobe vorlagen. Dieser Vergleich wurde durchgeführt, indem zu jedem einzelnen Analysenwert einer Methode ein Mittelwert aus den übrigen Analysen errechnet wurde. Danach konnten als statistische Größen der Korrelationskoeffizient, die mittlere Abweichung und der mittlere Fehler (Streuung) für jede Analysemethode und jedes Element gefunden werden. Diese Zahlen erlauben jede der in Tabelle 3 aufgeführten Analysemethoden quantitativ gegenüber den anderen zu bewerten. Die Tabelle 10 sowie die Abbildungen 21a, 21b und 21c zeigen diese Werte für alle zu betrachtenden Elemente und Analysemethoden, nachdem die Ausreißer mit Hilfe des im Kapitel 4.2 vorgestellten Prinzips eliminiert worden waren.

Tabelle 10 : Statistische Bewertung des Analysenvergleiches

Labor	Element	Methode	Korrelation Koeffizient	Streuung (relativ)	Abweichung (absolut)	Ausreißer Zahl
LIT	Zn	SARRA	0.995	3.8%	0.021%	0
A	Zn	ICP-AES	0.998	2.6%	-0.022%	0
A	Zn	AAS-Fla	0.994	4.5%	-0.008%	1
B	Zn	ICP-AES	0.998	2.8%	-0.003%	2
C	Zn	AAS-Fla	0.996	3.6%	-0.009%	2
LIT	Pb	SARRA	0.994	8.7%	0.049%	2
A	Pb	ICP-AES	0.997	4.5%	0.021%	1
A	Pb	AAS-Fla	0.998	5.9%	0.037%	0
B	Pb	ICP-AES	0.997	11.4%	-0.079%	0
C	Pb	AAS-Fla	0.995	6.5%	-0.035%	0
LIT	Cd	SARRA	0.998	4.5%	13ppm	0
A	Cd	ICP-AES	0.997	4.8%	13ppm	2
A	Cd	AAS-fll	0.998	8.5%	25ppm	0
B	Cd	ICP-AES	0.995	12.8%	-40ppm	0
C	Cd	AAS-Fla	0.998	3.0%	0.4ppm	0
C	Cd	RFA-edr	0.985	8.5%	-15ppm	2
LIT	Sn	SARRA	0.994	7.5%	-0.015%	0
A	Sn	ICP-AES	0.974	14.8%	-0.026%	7
B	Sn	RFA-wd	0.994	14.4%	0.027%	4
C	Sn	RFA-edr	0.996	6.8%	0.012%	1
LIT	Sb	SARRA	0.994	7.3%	37ppm	0
A	Sb	AAS-fll	0.985	10.0%	-48ppm	4
B	Sb	-	-	-	-	-
C	Sb	RFA-edr	0.991	7.5%	23ppm	1
LIT	Ba	SARRA	0.986	5.6%	0.009%	1
A	Ba	ICP-AES	0.973	4.8%	-0.006%	2
B	Ba	RFA-wd	0.905	14.4%	0.043%	1
C	Ba	RFA-ed	0.960	13.3%	-0.045%	1

## Bewertung des Analysenvergleiches für die einzelnen Elemente

### Zink

Für das Element Zn läßt sich im untersuchten Konzentrationsbereich von 0 bis 4% eine ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen allen fünf unabhängigen Analysenreihen feststellen. Ein vernachlässigbarer systematischer Fehler (absolute Abweichung !), eine sehr niedrige, mit dem theoretischen Fehler der SARRA-Eichung (3% - relativ) übereinstimmende Streuung und sehr hohe Werte (über 0.994 ) des Korrelationskoeffizienten charakterisieren hier alle Methoden. Nur jeweils zwei Ausreißer sind bei den Ergebnissen des Labors B und C sowie ein Ausreißer bei Ergebnissen der A1-Reihe aufgetreten.

### Blei

Auch für dieses Element waren Analysen von fünf verschiedenen Methoden bzw. Laboratorien verfügbar. Eine sehr gute Korrelation ist hier für alle Analysenreihen zu verzeichnen, obwohl eine signifikante systematische Verschiebung zwischen den Werten von SARRA, A1 und A2 einerseits und den Werten der Labors B und C1 andererseits feststellbar ist. Auch der mittlere Fehler variiert hier zwischen 4.5%- und 11.4%-relativ stärker als beim Zn und liegt höher als der bei der SARRA-Eichung geschätzte Wert von 3% relativ. Eine Begründung dieses Sachverhaltes könnte einerseits in der Aufschlußtechnik, andererseits in den Eichmethoden verschiedener Laboratorien liegen. Die zwei Ausreißer bei der SARRA sowie ein Ausreißer in der A1-Reihe sind bedeutungslos. Insgesamt kann man auch für Pb die Übereinstimmung der Ergebnisse vor allem in Bezug auf die SARRA-Methode als gut bezeichnen.

## Cadmium

Sechs Analysenreihen standen hier zur Verfügung, da die Laboratorien A und C die Untersuchungen jeweils mit zwei verschiedenen Analysemethoden durchgeführt haben (siehe Tabellen 3 bzw. 10). Die Werte von Labor B weichen etwas nach unten ab (mittlere Abweichung von  $-40\text{ppm Cd}$ ; siehe auch Abb. 17d), wobei die Werte des Labors A2 vor allem im Bereich  $>200\text{ppm Cd}$  zu hoch liegen (mittlere Abweichung von  $25\text{ppm Cd}$ ; siehe auch Abb. 17c). Die mittleren Abweichungen für die übrigen Verfahren liegen im Streubereich und können nicht als signifikant betrachtet werden. Die systematischen Abweichungen bei den Laboratorien A2 und B führen zu einem recht hohen mittleren Fehler ( $8.5\%$  bzw.  $12.8\%$  - relativ), der auch bei den Analysen der C2 - Reihe auf diesem Niveau ( $8.5\%$  - relativ) liegt. Zwei Ausreißer sind jeweils in den Analysenreihen A1 und C2 zu verzeichnen. Mit Ausnahme der Ergebnisse von der C2 - Reihe (Korrelationskoeffizient von  $0.985$ ) korrelieren alle Analysemethoden ausgezeichnet (siehe auch Tabelle 10 und Abb. 21a). Die SARRA - Methode schneidet im diesem Vergleich mit einer mittleren Abweichung von  $13\text{ppm Cd}$ , einem mittleren Fehler von ca.  $4.5\%$  - relativ und einen Korrelationskoeffizienten von  $0.998$  ausgezeichnet ab.

## Zinn

Bei Sn streuen die Ergebnisse aller vier vorhandenen Analysenreihen weit stärker als bei den vorangegangenen Elementen (siehe Abb. 18a bis Abb. 18b). Dabei sind besonders ab ca.  $0.1\%$  Sn systematisch zu hohe Werte vom Labor B ( $0.027\%$  Sn) und systematisch zu niedrige Werte vom Labor A (mittlere Abweichung von  $-0.027\%$  Sn) zu verzeichnen. Damit hängt auch ein recht hoher relativer Fehler von ca.  $14.8\%$  bzw.  $14.4\%$  zusammen. Anzumerken ist, daß die sieben Ausreißer beim Labor A und vier Ausreißer beim

Labor B noch vor der Berechnung dieser Werte eliminiert wurden. Besonders schwere Aufschließbarkeit von Sn kann hier als eine mögliche Fehlerquelle vermutet werden. Während sich die gegenseitigen Abweichungen von Labor A und B durch die Bildung des Mittelwertes kompensieren, liefern die SARRA-Methode und Labor C eine sehr gute Übereinstimmung, die durch die Werte des Korrelationskoeffizienten ( $0.995$  bzw.  $0.996$ ), des mittleren Fehlers ( $7.5\%$  bzw.  $6.8\%$  - relativ) und der mittleren Abweichung ( $-0.015\%$  Sn bzw.  $0.012\%$  Sn) bestätigt wird (siehe Abb. 21a bis 21c und die Tabelle 10).

### Antimon

Hier standen, neben den SARRA-Werten, nur die Analysen von Labor A und Labor C zur Verfügung. Auffallend sind vier Ausreißer und eine signifikante systematische Verschiebung (mittlere Abweichung von  $-48\text{ppm}$  Sb), vor allem im Konzentrationsbereich über  $500\text{ppm}$  Sb für Labor A. Die besten Werte für den Korrelationskoeffizienten und für den mittleren Fehler kann die SARRA-Methode aufweisen, obwohl die Verlässlichkeit dieser Bewertung durch nur zwei Fremdanalysenreihen in Frage gestellt werden kann.

### Barium

Die meisten Analysenwerte für Barium liegen im Bereich vom  $0.25\%$  Ba bis  $0.45\%$  Ba. Ein schmaler Konzentrationsbereich ist meistens für die schlechten Korrelationskoeffizientenwerte verantwortlich. Auffallend ist dennoch hier die schlechte Korrelation der Analysenwerte von Labor B mit den Mittelwerten aus den drei anderen Analysenreihen. Die relativ hohe systematische Verschiebung der Werte aus diesem Labor (mittlere Abweichung von ca.  $0.043\%$  Ba) findet ihr Gegengewicht in einer mittleren Abweichung von  $-0.045\%$  Ba bei den Werten aus Labor C. Daneben sind die mittleren Abwei-



chungen von SARRA (0.009% Ba) und von Labor A (-0.006% Ba) bedeutungslos. Die Werte des Korrelationskoeffizienten und des mittleren Fehlers (0.986 und 0.973 bzw. 5.6% und 4.8% relativ) sprechen auch für diese Analysenreihen (siehe Abbildungen 20a bis 21c).

#### 5.4 Analyse von Pulverproben aus Pb/Zn-Flotation

Da 30 Pulverproben aus der Blei/Zink-Flotation mit Analysenwerten für Blei und Zink zur Verfügung standen, wurde ein Versuch gestartet, diese Proben mit der SARRA, unter Verwendung der vorhandenen Eichung, auf Blei und Zink zu analysieren. Diese Aktion konnte dadurch begründet werden, daß erstens die zu erwartenden Blei- und Zinkkonzentrationen im Bereich der verfügbaren Eichung lagen, und zweitens, eine Schätzung der mittleren Ordnungszahl ähnliche Werte für die Flotations- und Flugascheproben erbrachte (trotz starker Abweichungen in der chemischen Zusammensetzung für Flotationsproben und Flugaschen. Da die Intensität der zur Korrektur der Matrixeffekte verwendeten Comptonstrahlung hauptsächlich von der mittleren Ordnungszahl der analysierten Probe abhängig ist, konnte hier mit positiven Ergebnissen gerechnet werden. Der Analysenvergleich ist in Abbildungen 22a und 22b dargestellt. Obwohl die Anzahl der Ausreißer höher als bei dem vorangegangenen Analysenvergleich liegt (drei für Zn und sechs für Pb), ist die Übereinstimmung der SARRA-Werte mit den Betriebsanalysen als gut zu bezeichnen. Es wird eine praktisch vernachlässigbare mittlere Abweichung registriert (0.028% Zn und 0.013% Pb). Die Werte des Korrelationskoeffizienten (0.989 für Zn und 0.993 für Pb) sowie die mittlere Streuung für Pb (6.9% - relativ) liegen auf dem gleichen Niveau wie beim Vergleichstest für Flugascheproben. Der mittlere Fehler für Zn-Analysen (7.8% - relativ) übersteigt zwar den vorherigen Wert ca. zweifach, aber ähnliche Werte konnten bei einem Vergleich von einzelnen

Analysenreihen für die E-Filterproben auch gefunden werden. Somit ist hier die Möglichkeit einer einfachen Ausdehnung der SARRA-Methode auf andere analytische Probleme, obwohl nur am Beispiel von Zink und Blei gezeigt, experimentell bestätigt worden.

## 6. Schlußbetrachtung

Die in Kapitel 2. an ein Schnellanalysensystem gestellten Forderungen werden durch das SARRA-System völlig erfüllt. Die wichtigsten Merkmale des SARRA-Systemes lassen sich in folgenden Punkten zusammenfassen :

- Schnelle Multielementanalyse (ca. 300 Sekunden) mit hoher Genauigkeit
- Genauigkeit unabhängig von der variierenden chemischen Zusammensetzung (im Bereich der Eichung)
- Automatischer Analysenablauf mit Archivierung der Ergebnisse
- Geringer Anspruch an Probenvorbereitung (Pulverschüttprobe)
- Vertretbare Anschaffungs- und Betriebskosten (ca. 100 TDM)
- Weitgehend wartungsfrei, einfache Bedienung
- Flexibilität durch modulare Bauweise
- Keine Strahlenschutzprobleme

Der Anwendungsbereich umfaßt die Analyse von Schwermetallen (zur Zeit Zn, Pb, Cd, Sn, Sb und Ba) in Flugaschen und Reingasstäuben aus Müllverbrennung, Kohlekraftwerken oder Emissionen von Verhüttungsprozessen. Eine Erweiterung auf andere Elemente bzw. Materialien ist mit Hilfe eines entsprechenden Eichprobensatzes einfach realisierbar. Eine Ergänzung des SARRA-Systems durch einen automatischen, vom Rechner steuerbaren Probenwechsler wird demnächst realisiert.

Herrn G.Zimmermann sei hier für seinen Einsatz bei den umfangreichen Entwicklungsarbeiten herzlich gedankt. Herrn Dipl.Min. M.Gralher (Preussag AG Metall) gilt unser Dank für die zur Verfügung gestellten, analysierten Flotationsproben.

## 7. Zusammenfassung

Es wurde ein Schnellanalysesystem SARRA vorgestellt, basierend auf radionuklidangeregter RFA, mit Hilfe dessen bei einer Meßzeit von ca. 300 Sekunden die Elemente Zink, Blei, Cadmium, Zinn, Antimon und Barium in feststoffbeladenen Abgasströmen quantitativ erfaßt werden können. Matrixabhängigkeiten werden durch Eichung mit synthetischen Proben, die den ganzen zu erwartenden chemischen Variationsbereich umfassen, durch Verwendung der Comptonstreustrahlung eliminiert. Der Analysenablauf ist auf zwei Schritte reduziert: Abfüllung von ca. 10g der Pülverschüttprobe in einen Probebehälter und Aufstellung dessen auf den Meßkopf, sowie Start der Messung am Rechner. Der BASIC-Tischrechner führt danach automatisch durch: die Messung, die Auswertung, sowie die Ausgabe und die Archivierung der Ergebnisse. Die Analysen benötigen kein Fachpersonal. Der Anwendungsbereich umfaßt die Analyse von Schwermetallen in Flugaschen und Reingasstäuben aus Müllverbrennungsanlagen, Kohlekraftwerken oder Verhüttungsprozessen.

Eine sehr gute Übereinstimmung der SARRA-Ergebnisse mit modernen naßchemischen Methoden, die im Rahmen eines Interlaboranalysenvergleiches erreicht wurde, hat die Richtigkeit dieses Verfahrens bestätigt.

## 8. Literatur

1. A.Lubecki, K.Rieber  
XRF method for the rapid determination of Uranium in geological samples  
Atomkernenergie Bd.33 (1979) S. 134-138
  
2. A.Lubecki, K.Rieber  
Einrichtung zur Bestimmung von Uran und/oder Thorium in Erzproben  
DE-PS-27 27989 BZ (1980)
  
3. A.Lubecki, K.Wiese  
Ein neuartiges RFA-Verfahren zur On-line-Bestimmung von Elementgehalten  
in Flotationstrüben  
KfK - Bericht 3236 (1981)
  
4. A.Lubecki, K.Wiese, K.Winkler  
Verfahren zur kontinuierlichen Messung von Elementgehalten  
DE-PS-29 15 986 (1981)
  
5. A.Lubecki, K.Wiese  
Erprobung eines neuartigen On-line-RFA-Verfahrens bei der Schwerspat-  
analytik in der Flußspatflotation  
Erzmetall 35 (1982) Nr. 9, S. 423-428
  
6. A.Lubecki, K.Wiese, K.Winkler  
Einrichtung zur kontinuierlichen Messung von Elementgehalten in Trüben  
Patentanmeldung P 3110944.6 (1981)

7. A.Lubecki, K.Wiese, M.Gralher  
Radiometrische On-line-Bestimmung von Blei in der Blei-Zink-  
Erzaufbereitung  
Erzmetall 36 (1983) Nr. 4, S. 171-176
  
8. A.Lubecki, K.Rieber  
Einrichtung zur Messung der Konzentration einer Pulverprobe  
Patentanmeldung P 3424937.0 (1984)
  
9. A.Lubecki, K.Wiese  
On-line-Bestimmung von Blei mit dem Röntgenfluoreszenz-Analysenverfahren  
GRAF in der Blei-Zink-Erzaufbereitung  
KfK - Bericht 3832 (1984)
  
10. H.Walk  
Unveröffentlichter Bericht des KfK (1983).
  
11. A.Lubecki, H.Walk  
Unveröffentlichter Bericht des KfK (1985).
  
12. A.Lubecki, M.Wasilewska, L.Gorski  
On the application of the Compton-scattering to the elimination of ma-  
trix effekts in non-dispersive X-ray fluorescence analysis.  
Spectrochim. Acta Vol.23A (1967) S. 831
  
13. A.Lubecki  
Theoretical discussion of methods of elimination of matrix-effects in  
non-dispersive X-ray analysis

Journal of Radioanalytical Chemistry, Vol.2 (1969) S. 3-18

14. A.Lubecki, U.Eikmeier, M.Gralher, K.Wiese

On-line-Bestimmung von Blei mit dem Röntgenfluoreszenzanalysenverfahren  
GRAF in der Blei-Zink-Erzaufbereitung.

Atomkernenergie - Kerntechnik Vol.48 (1986) No.2

15. A.A.Clifford

Multivariate Error Analysis

Applied Science Publishers LTD, London, 1973

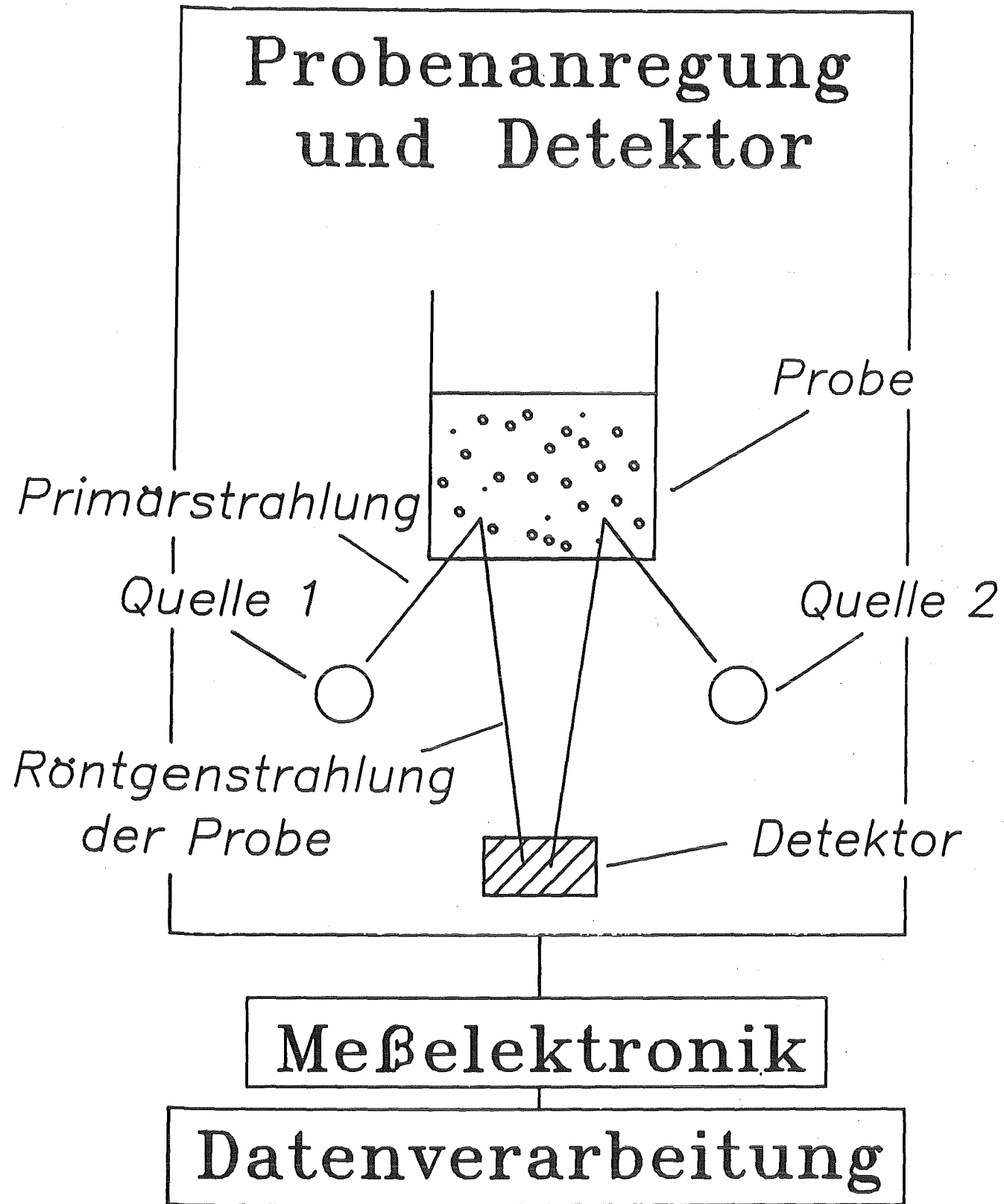


Abb.1 Prinzip zur Analyse mit SARRA-Verfahren

M.zeit=400sec; Probe 363114D: 3.73% Zn, 1.37% Pb  
650ppm Cd, 3000ppm Sn, 1150ppm Sb, 3100ppm Ba

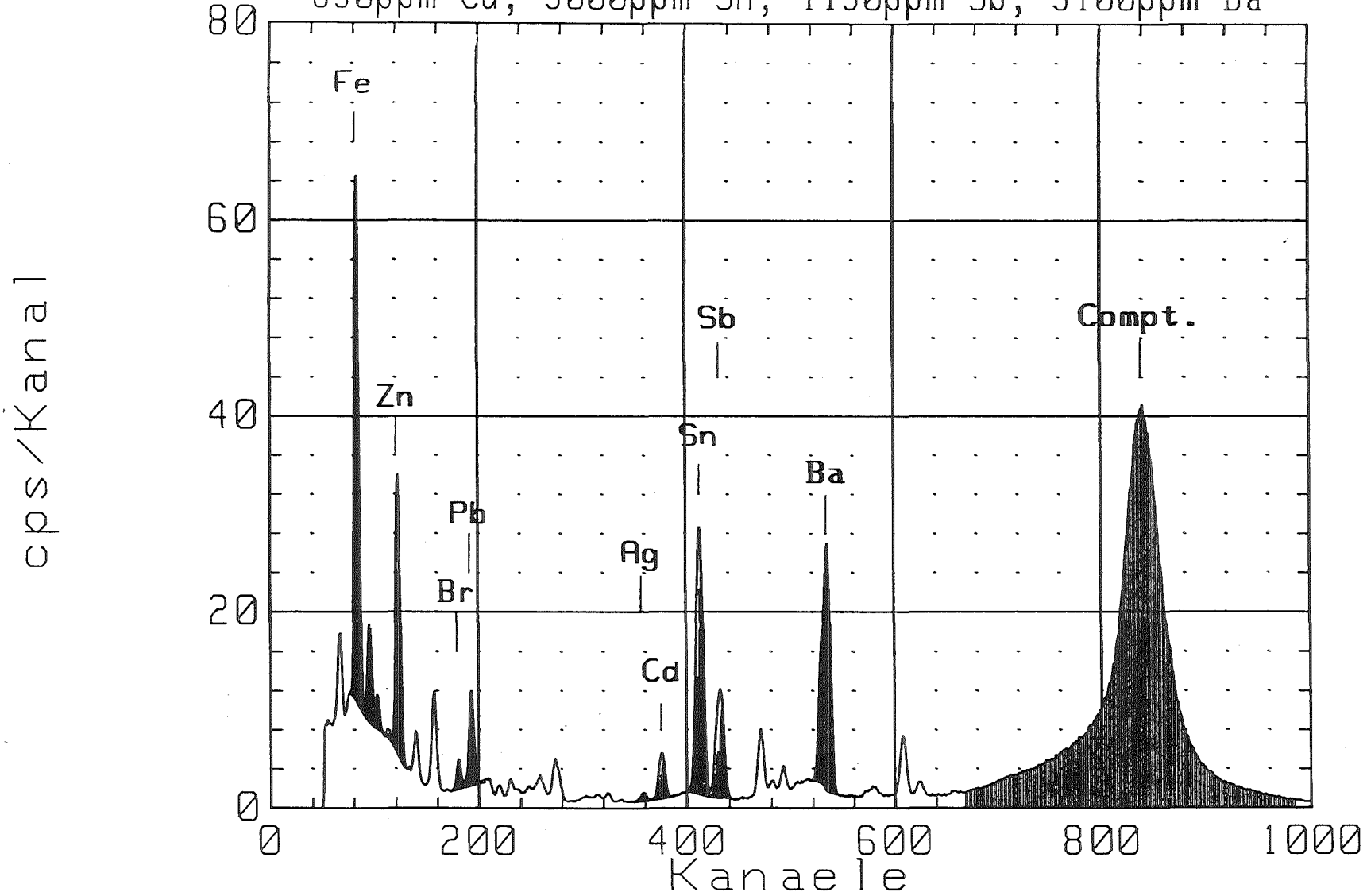


Abb. 2 Röntgenspektrum einer E-Filterprobe



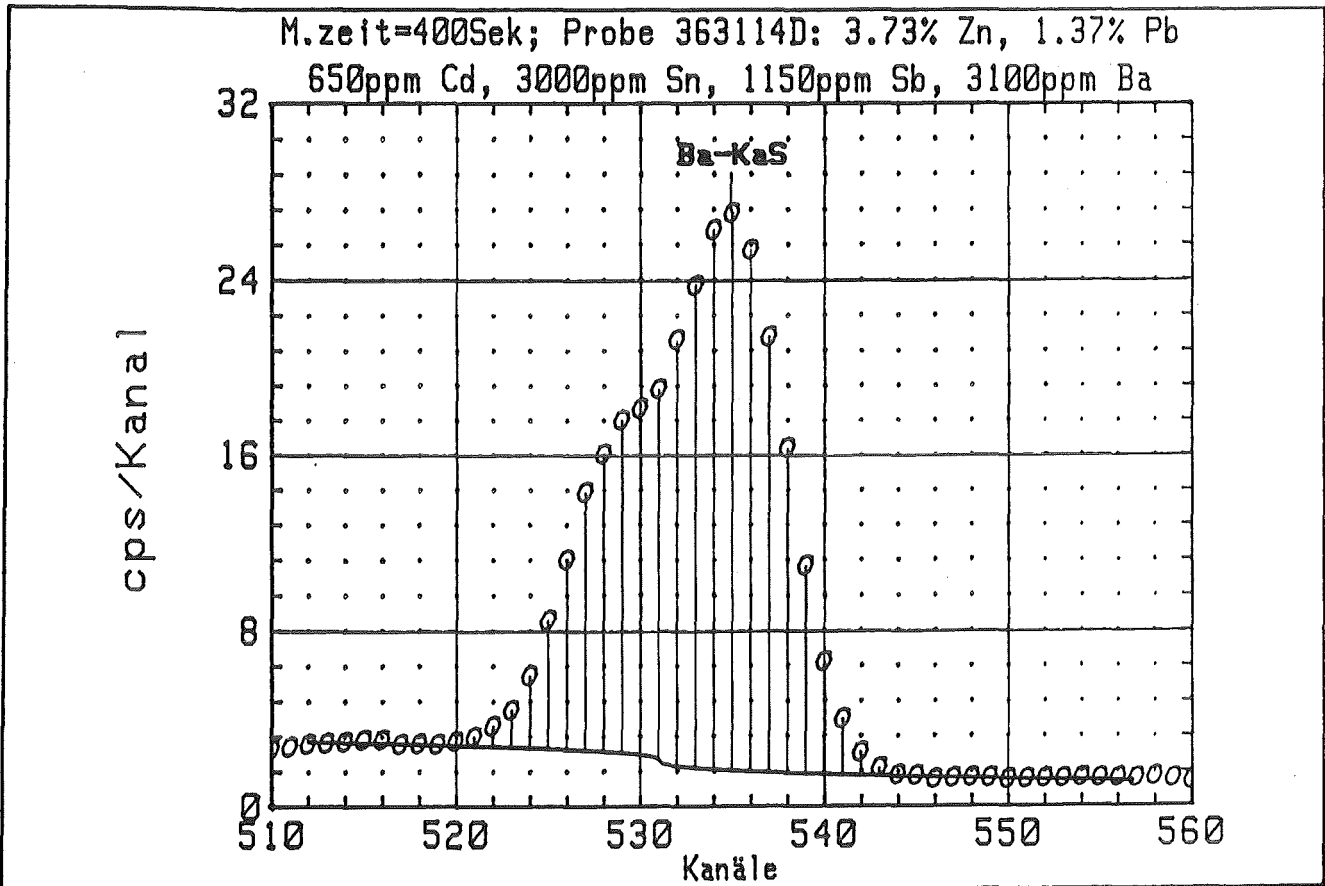


Abb. 3 Auswertung der Ba-Ka-Linien

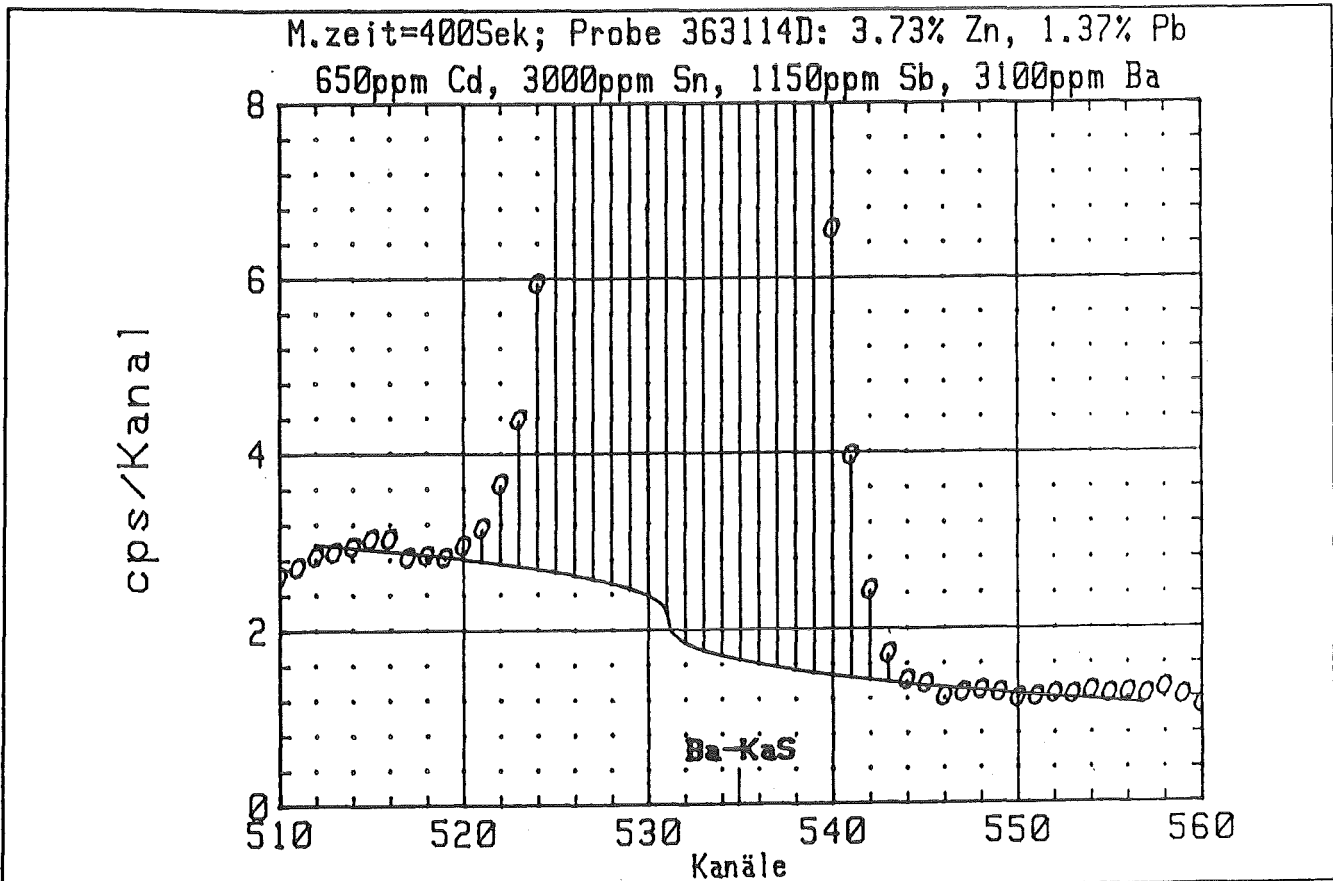


Abb. 4 Auswertung der Ba-Ka-Linien

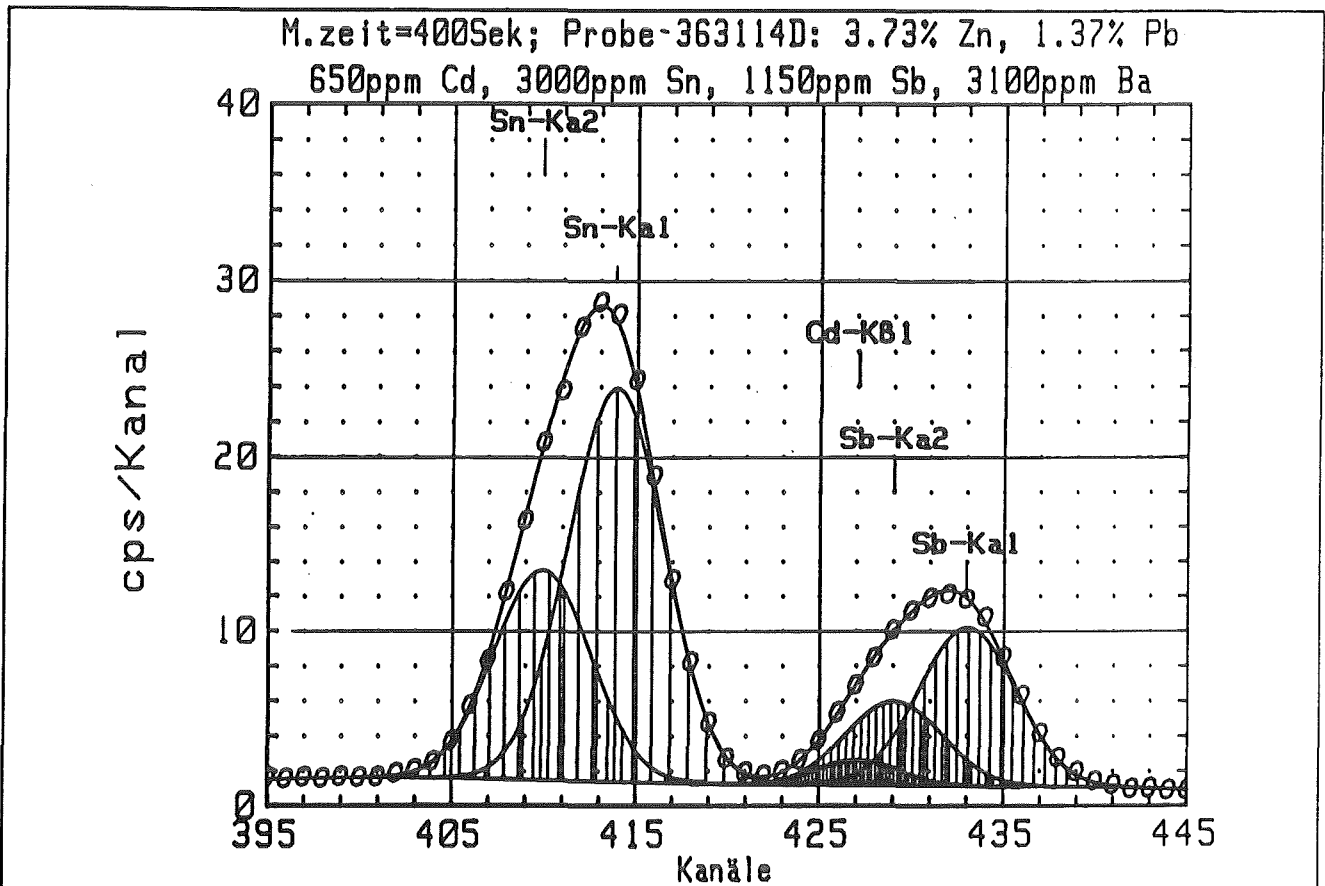


Abb. 5 Auswertung der Sn- und Sb-Ka-Linien

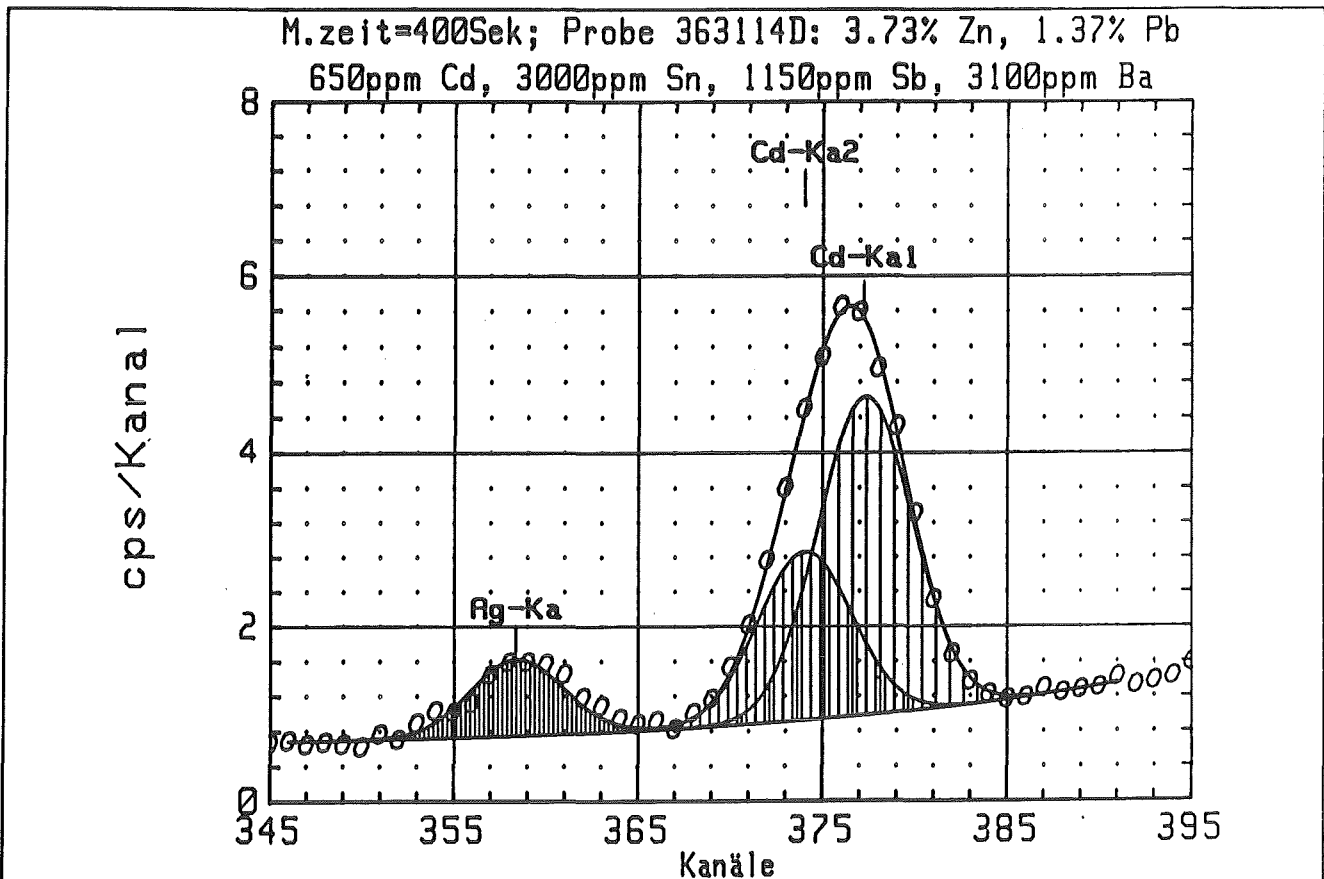


Abb. 6 Auswertung der Cd-Ka-Linien

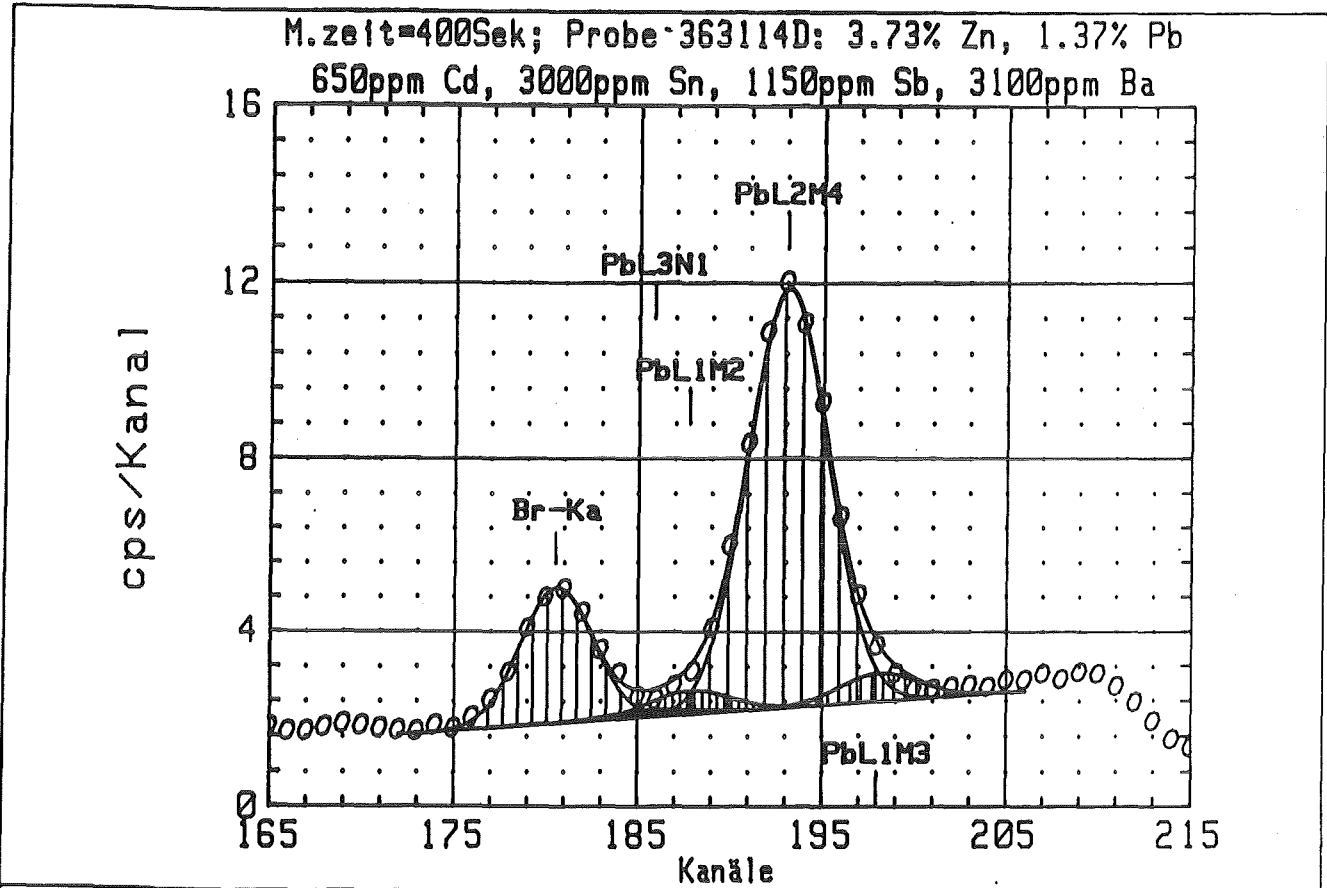


Abb. 7 Auswertung der Pb-L-Linien

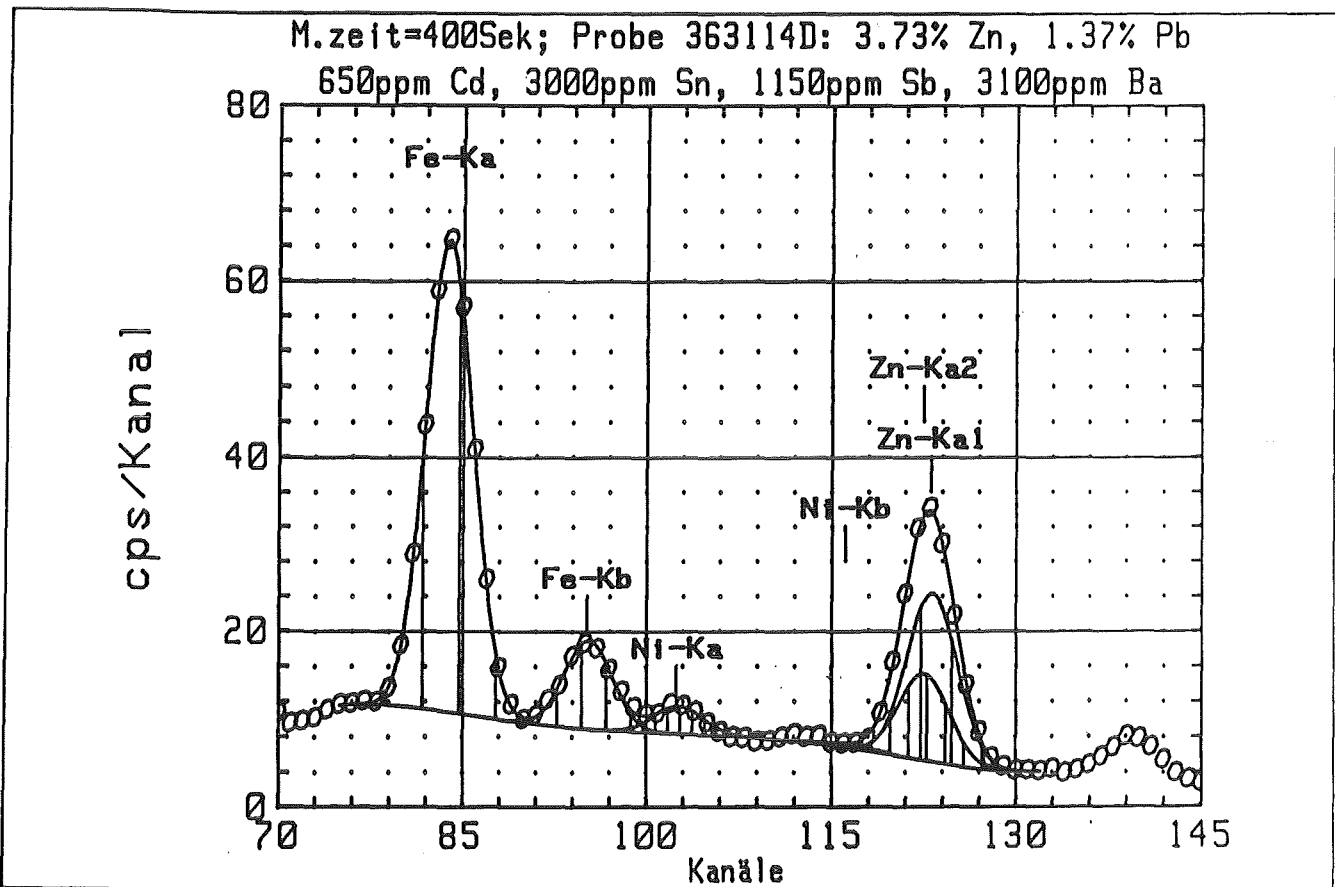


Abb. 8 Auswertung der Fe- und Zn-K-Linien

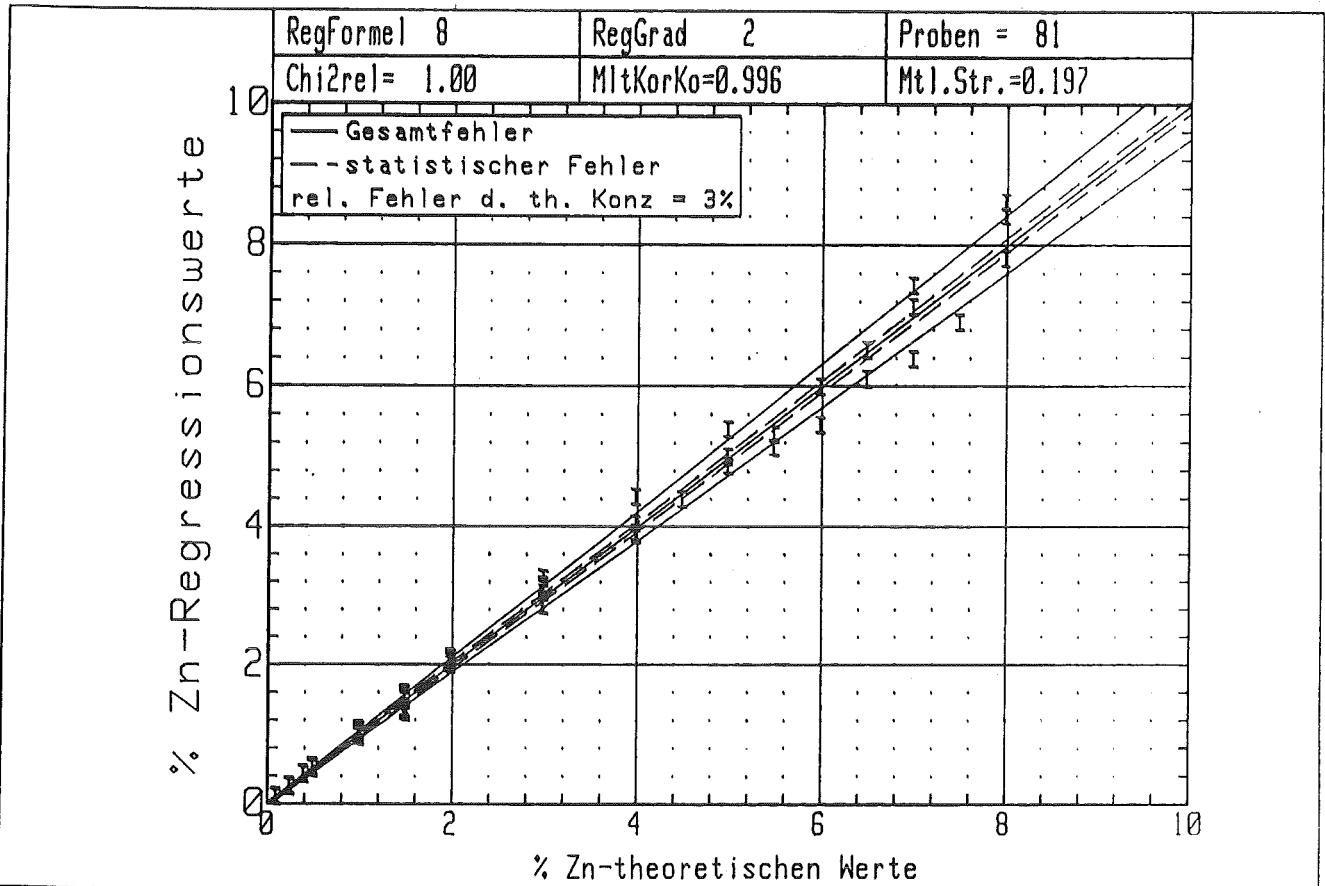


Abb. 9 Regressionsergebnisse für Zink

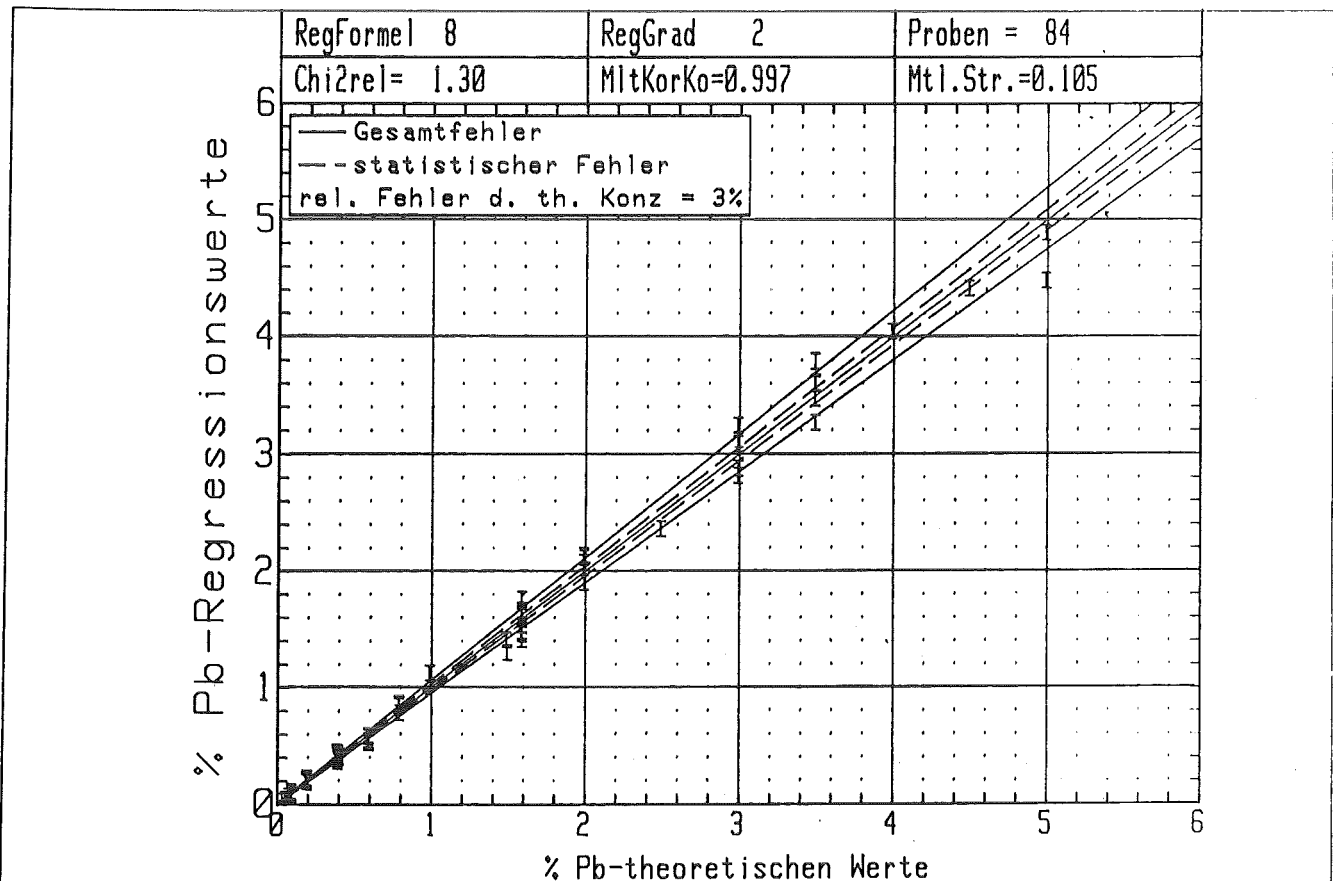


Abb. 10 Regressionsergebnisse für Blei

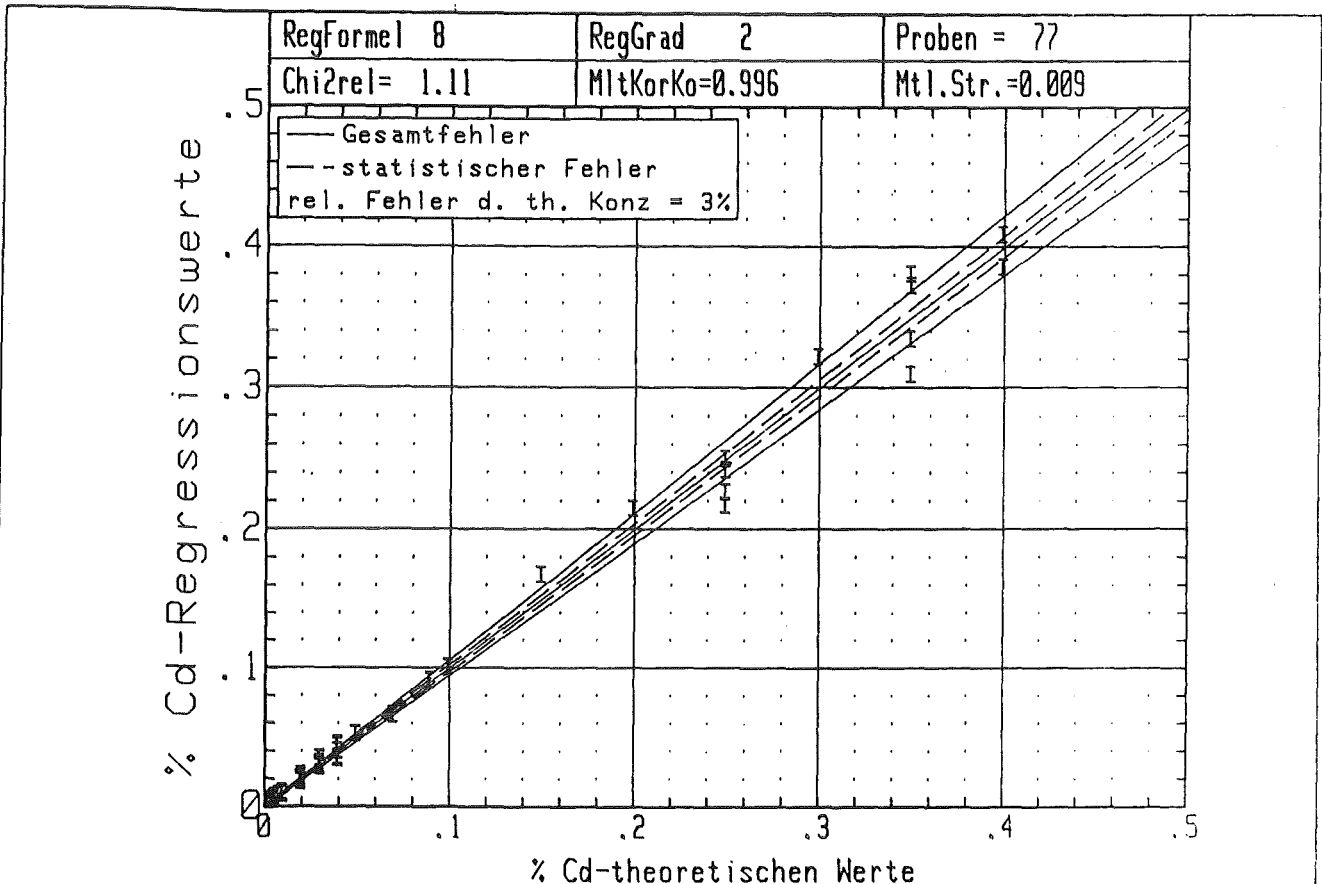


Abb. 11 Regressionsergebnisse für Cadmium

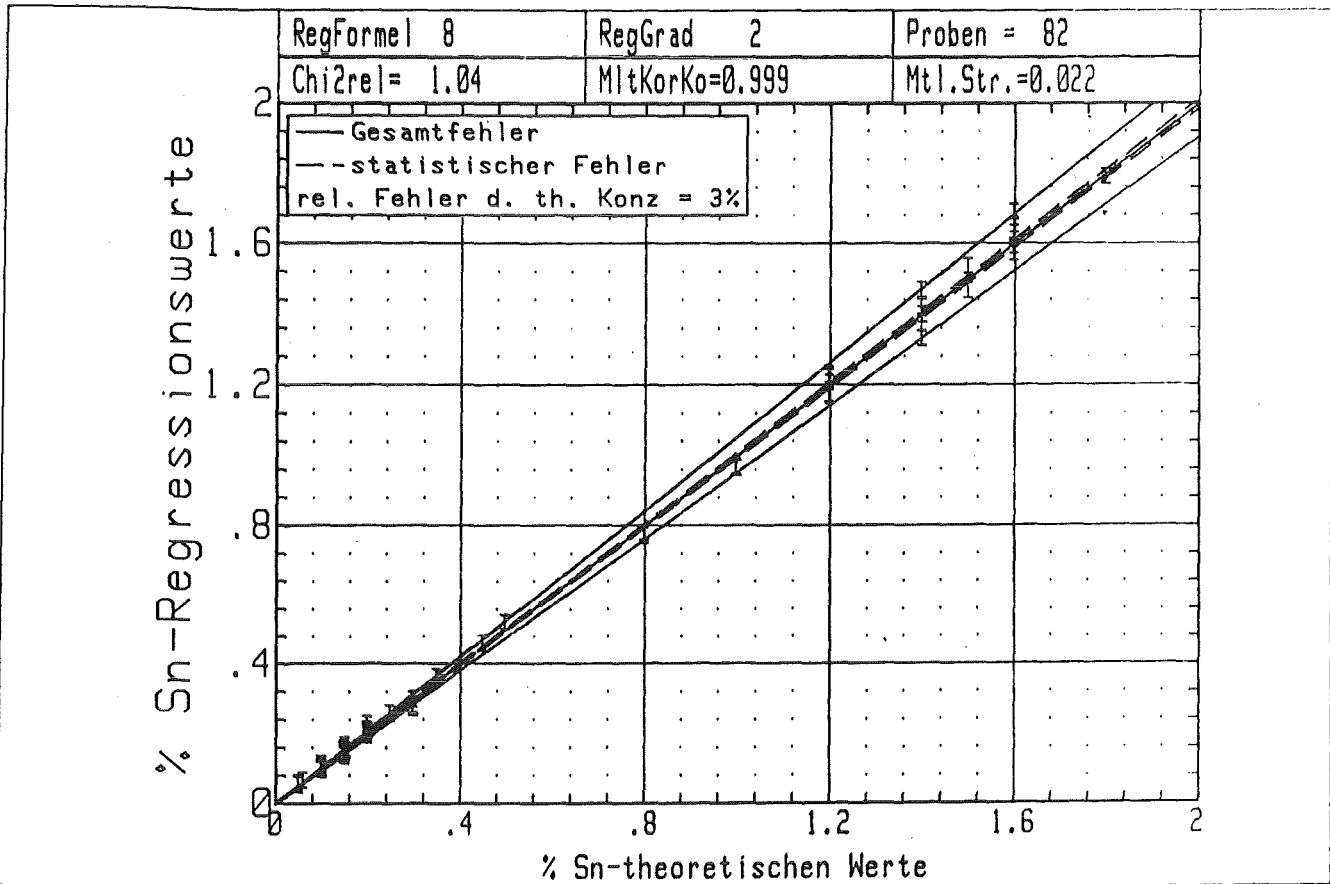


Abb. 12 Regressionsergebnisse für Zinn

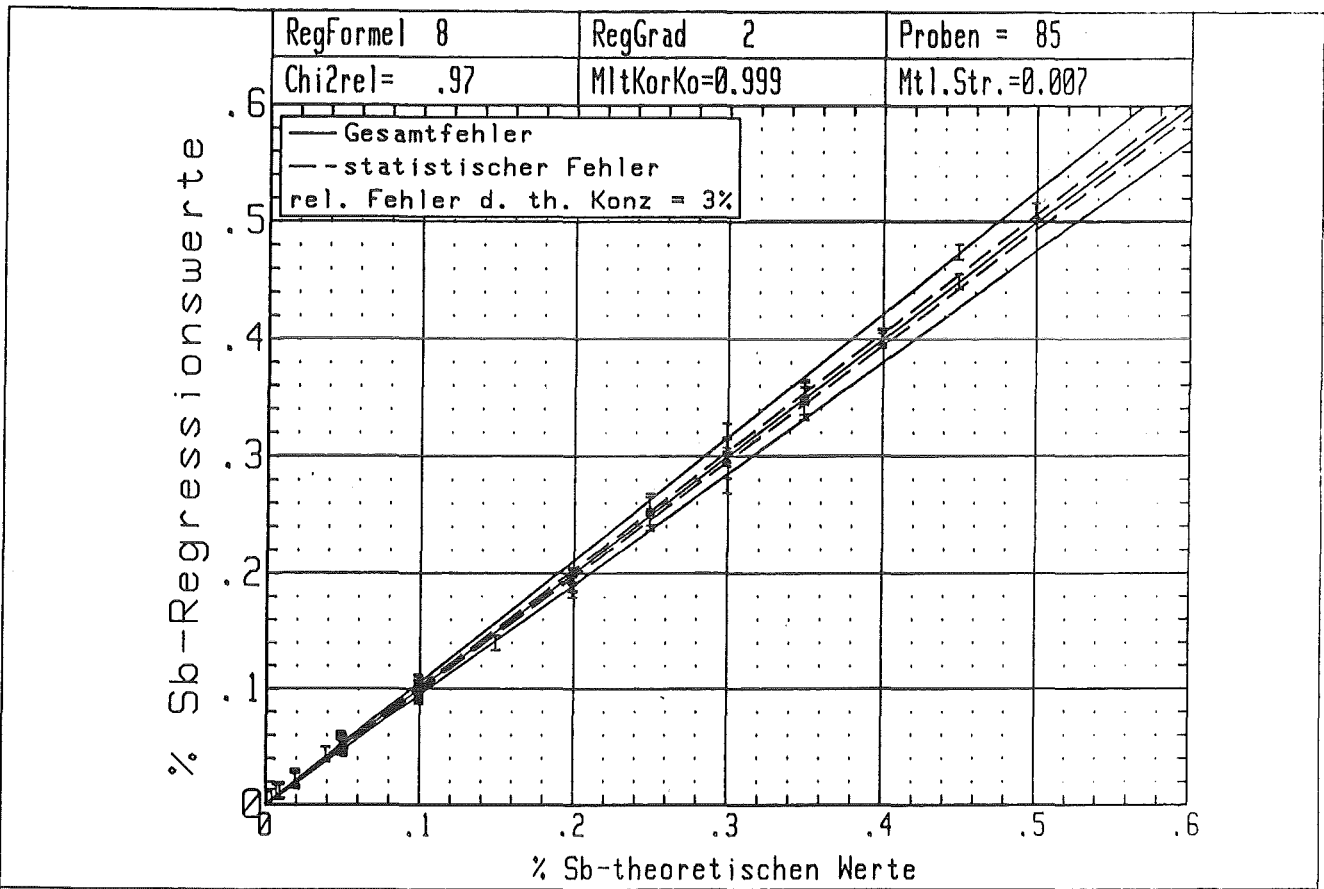


Abb. 13 Regressionsergebnisse für Antimon

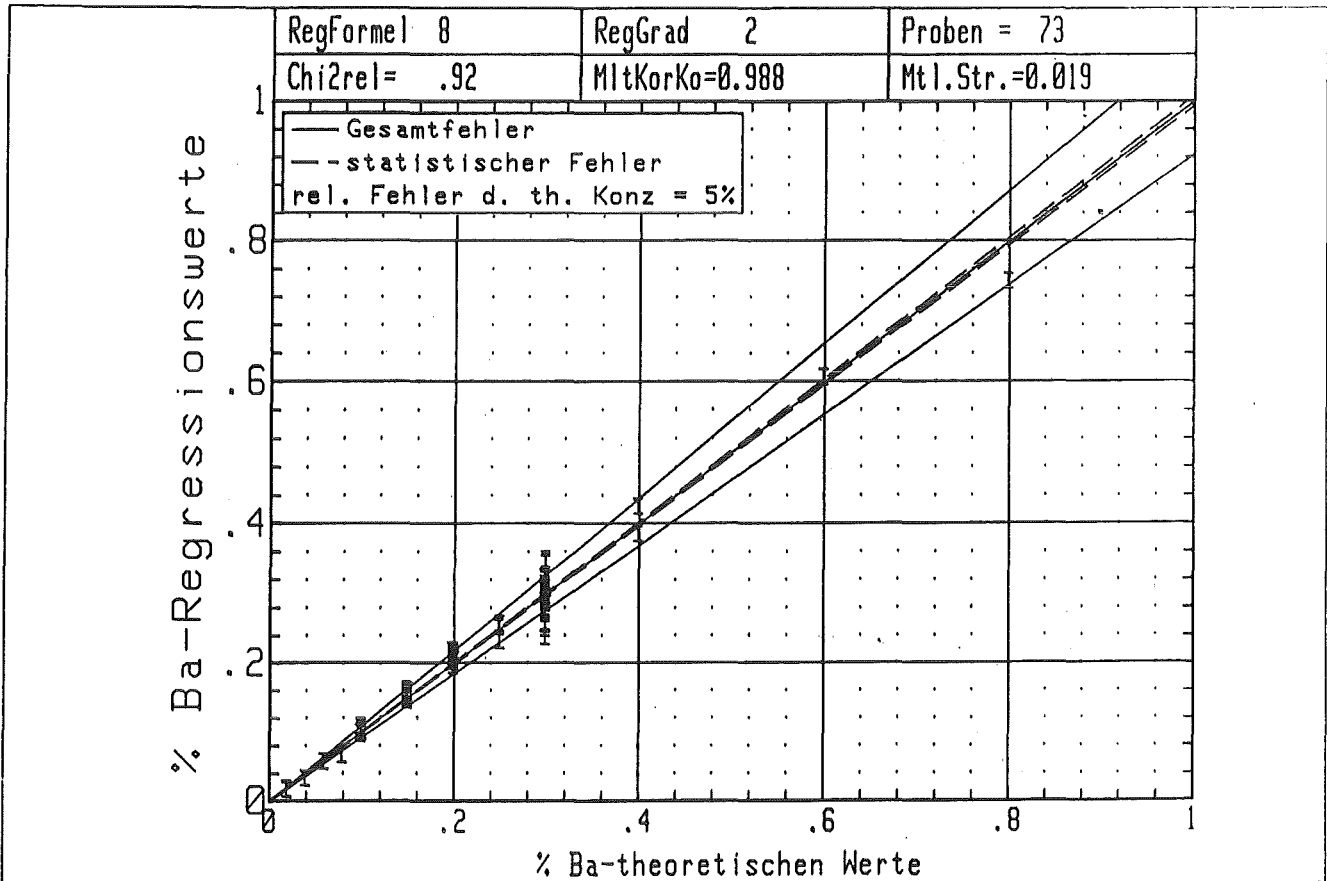
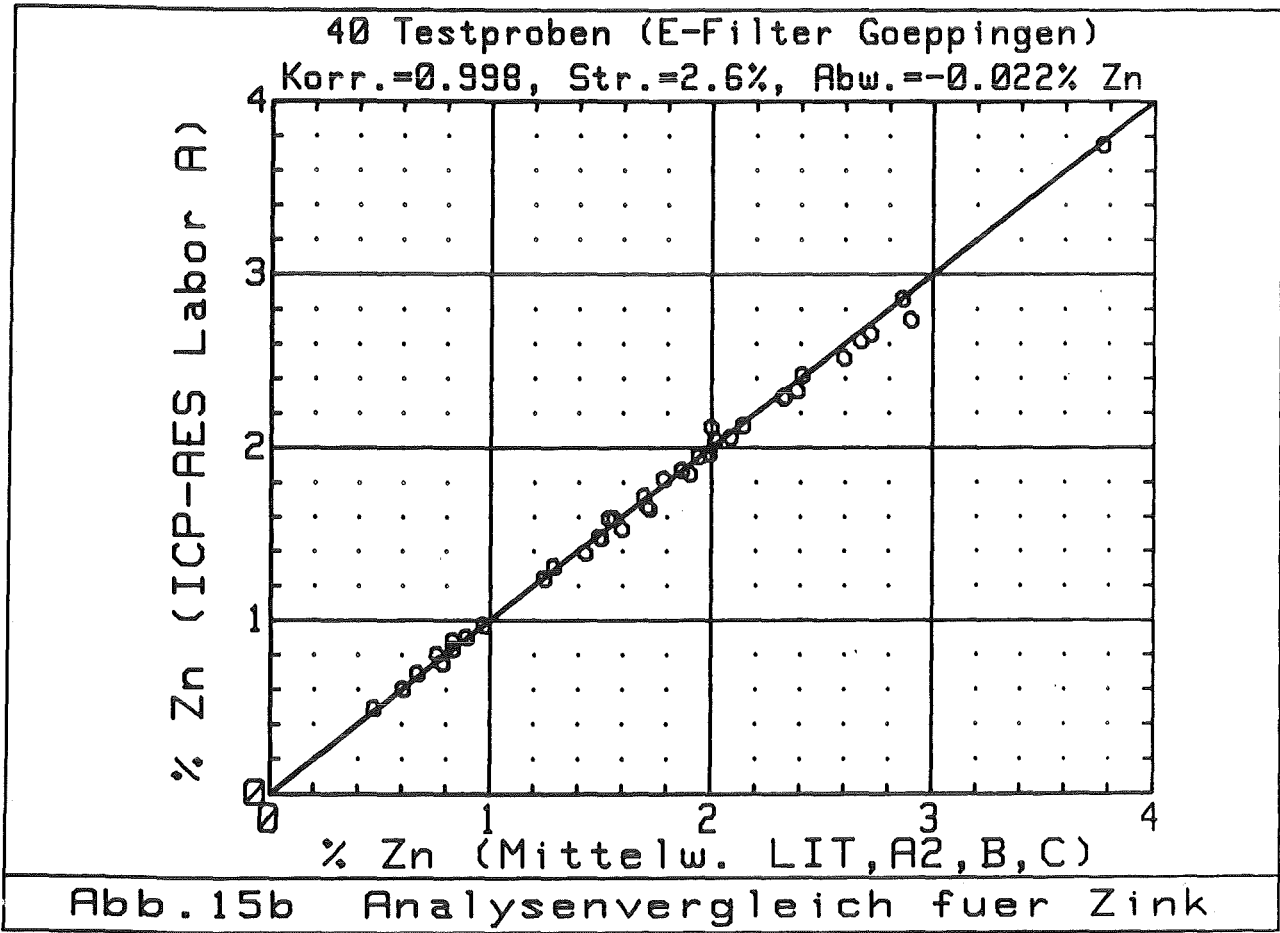
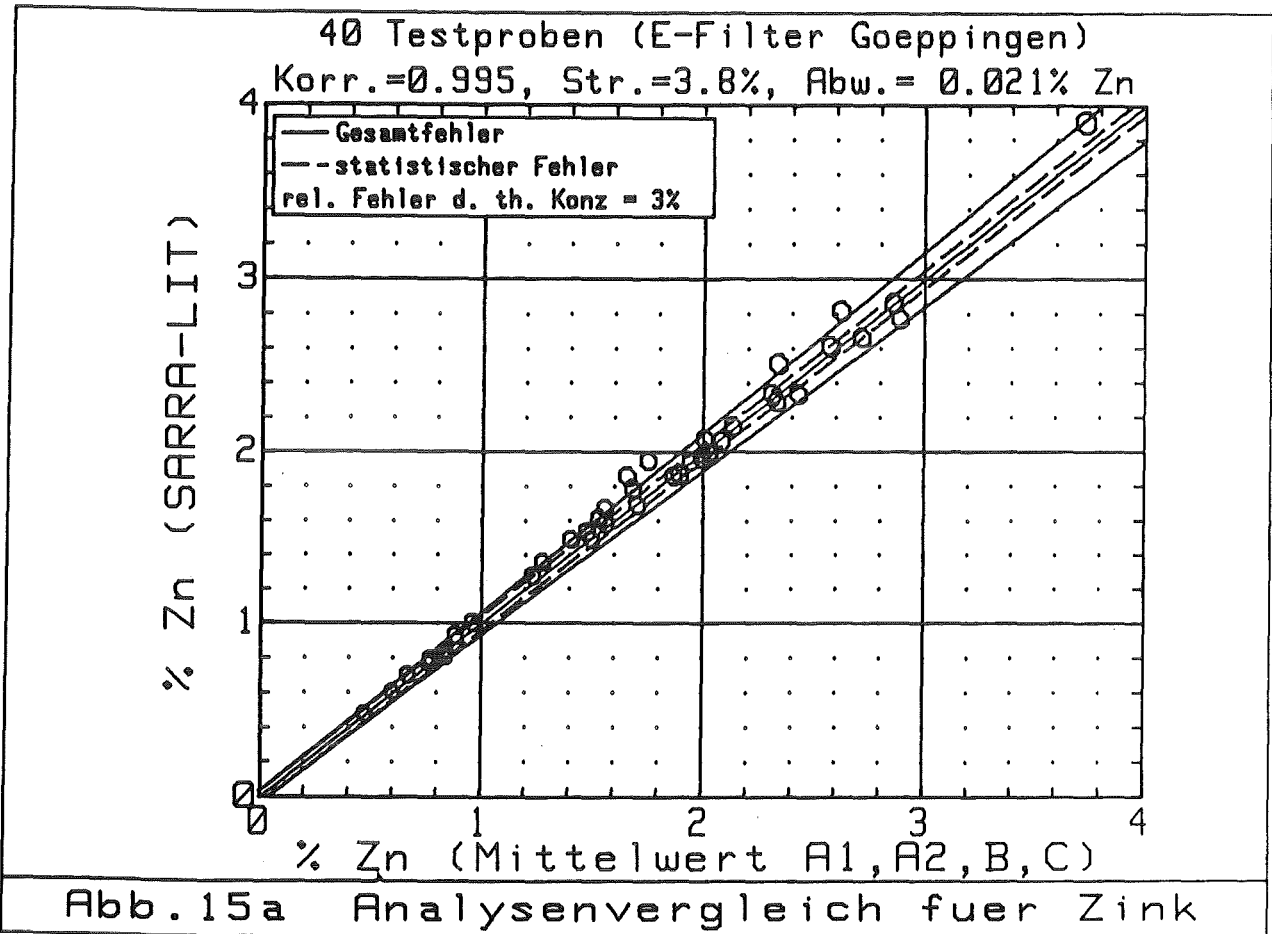
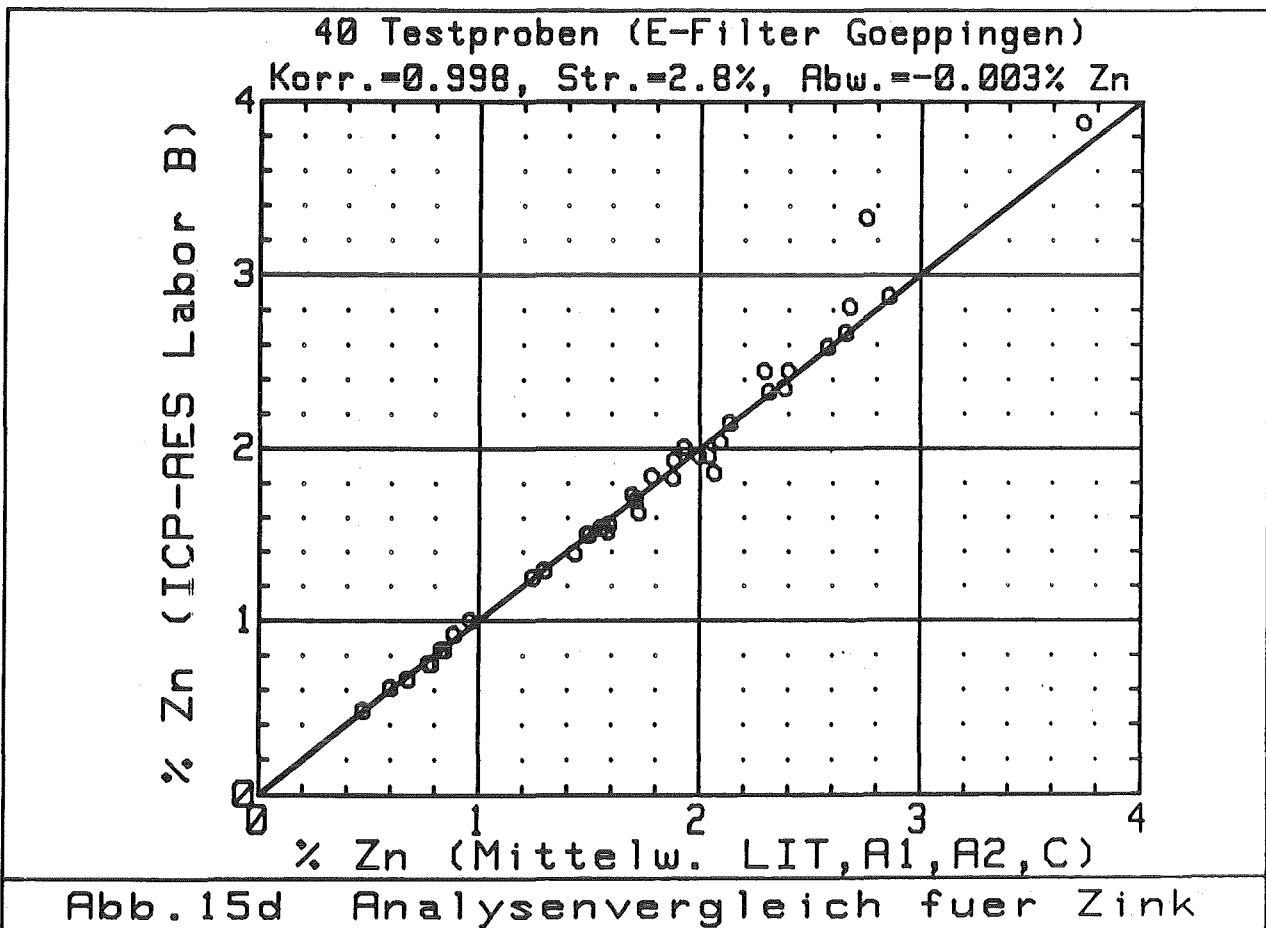
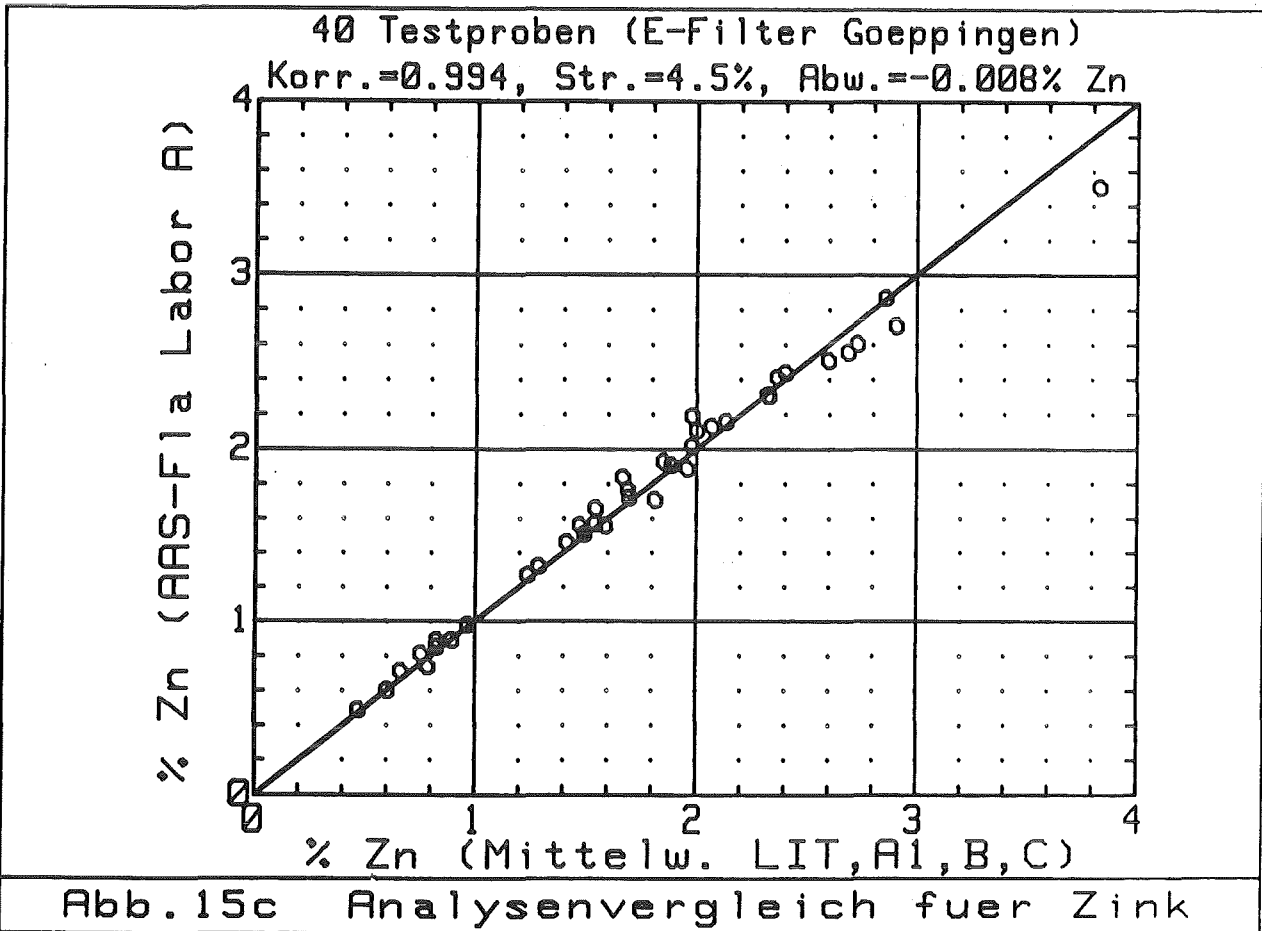


Abb. 14 Regressionsergebnisse für Barium







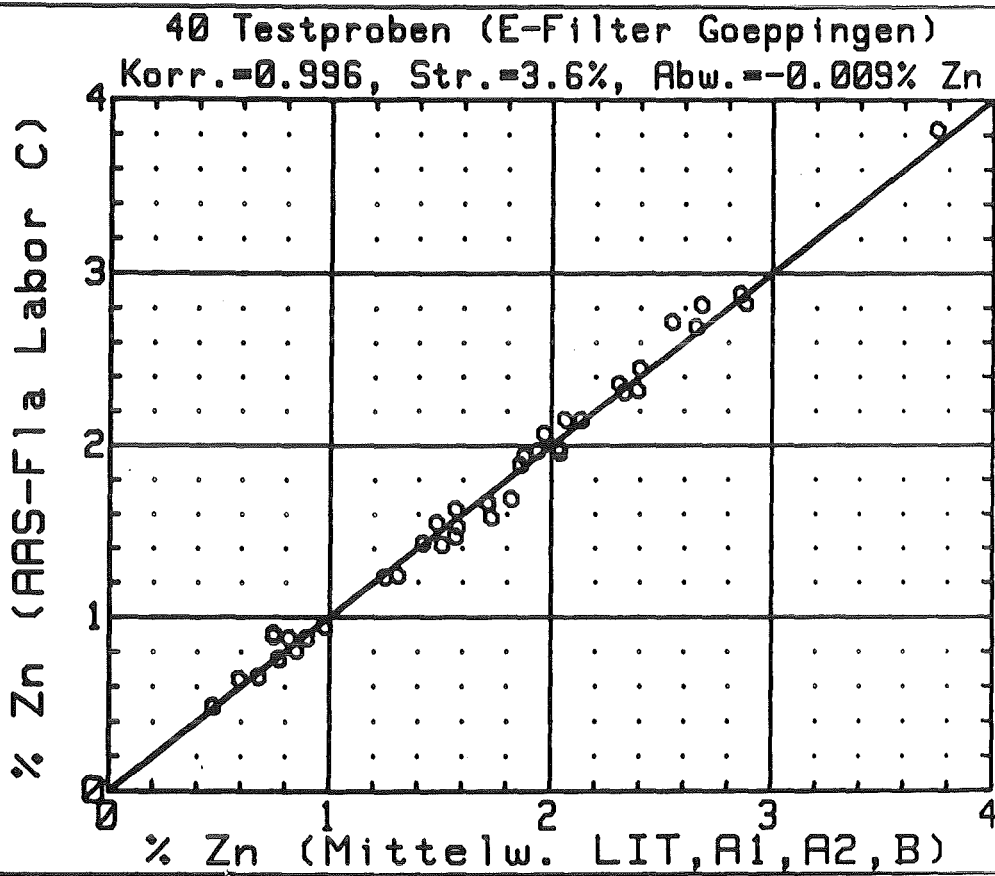
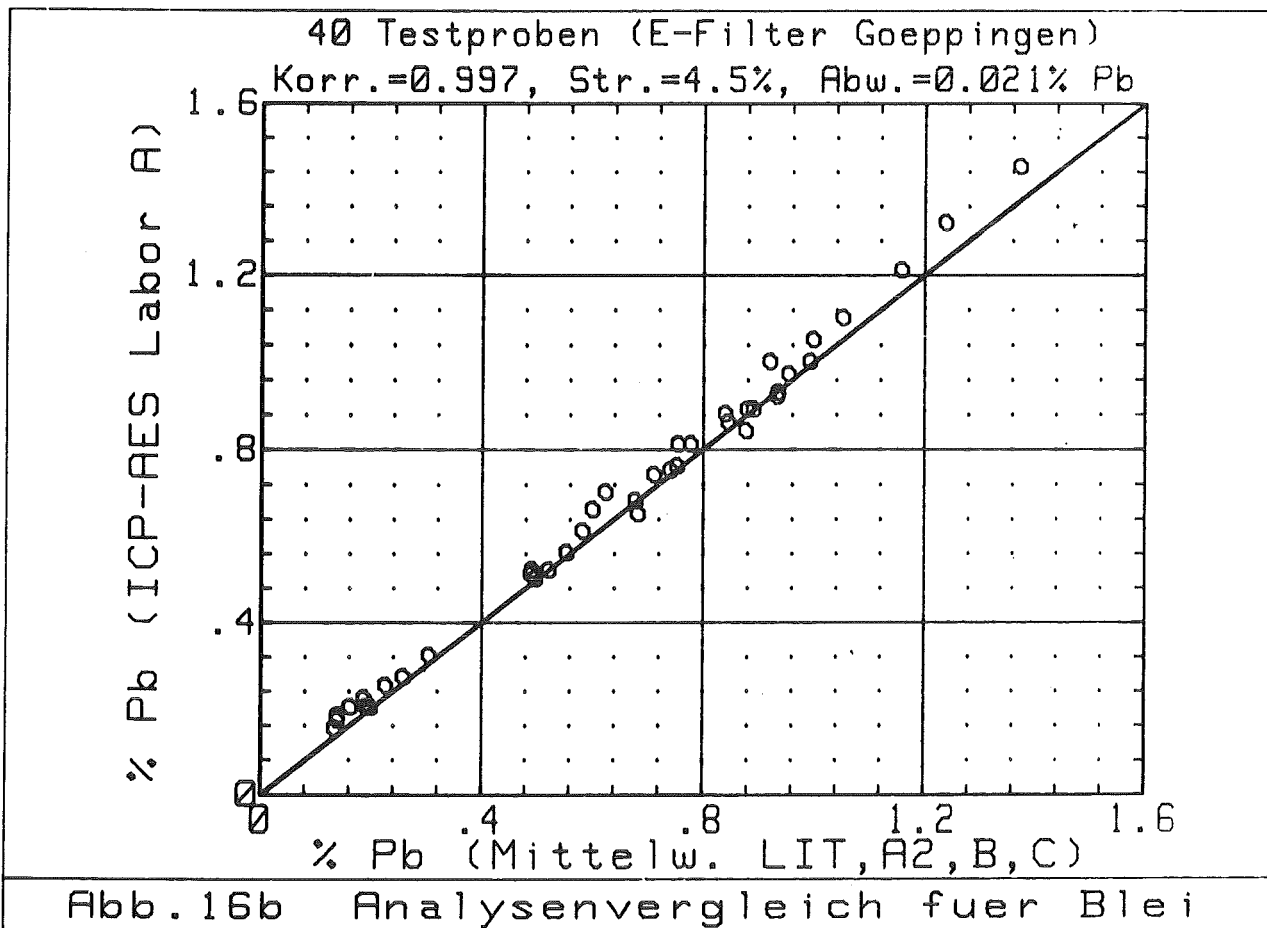
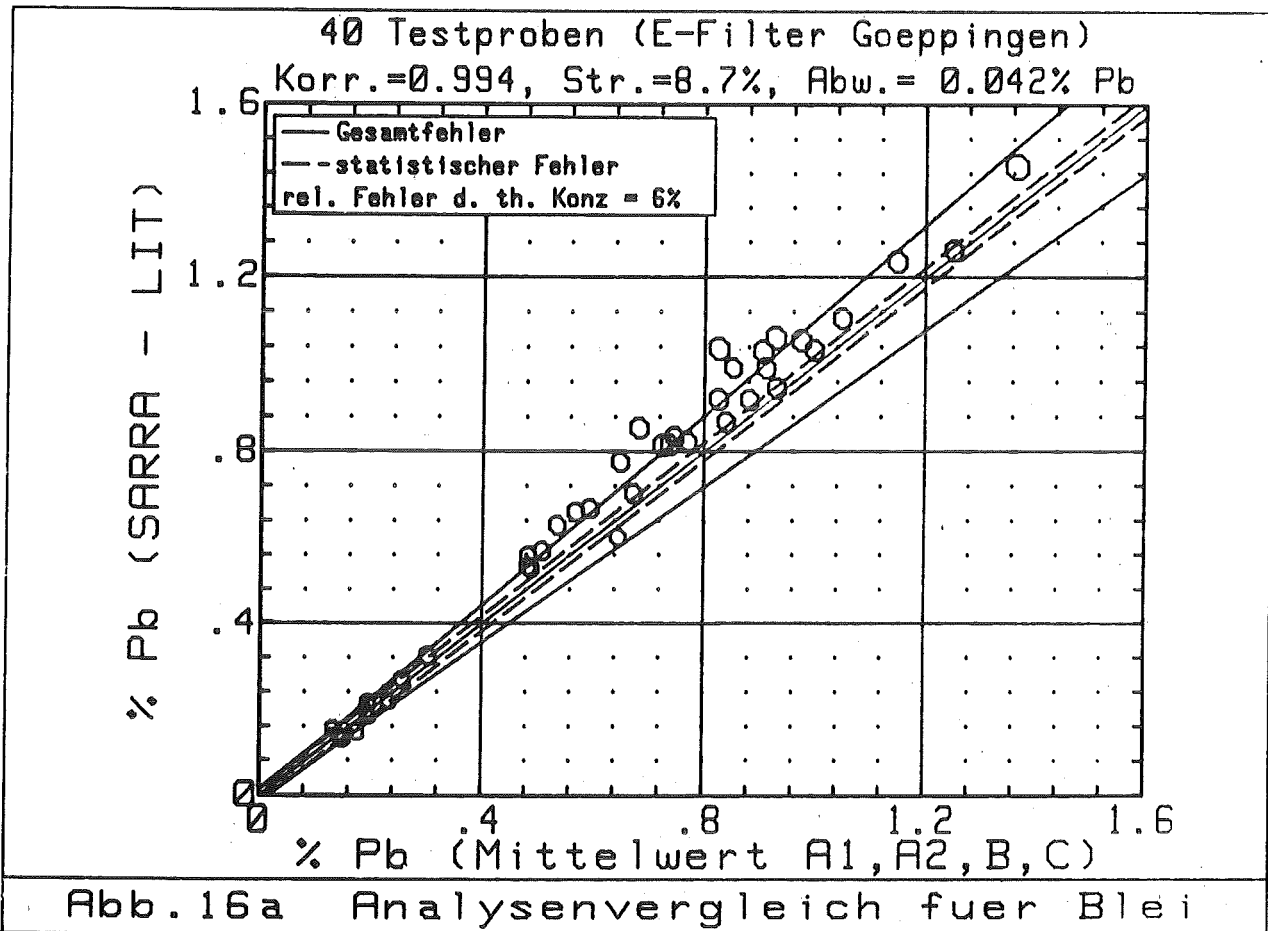
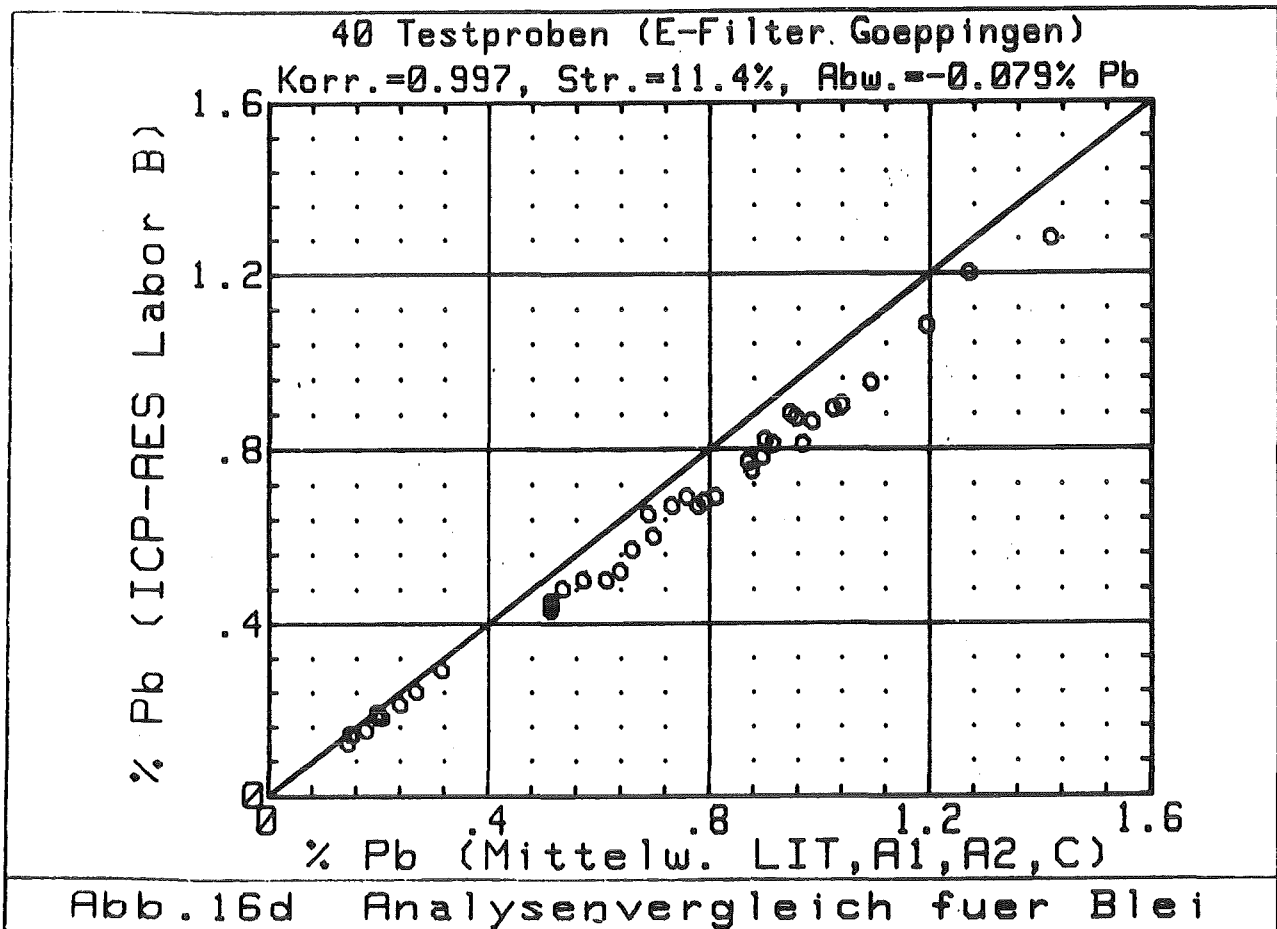
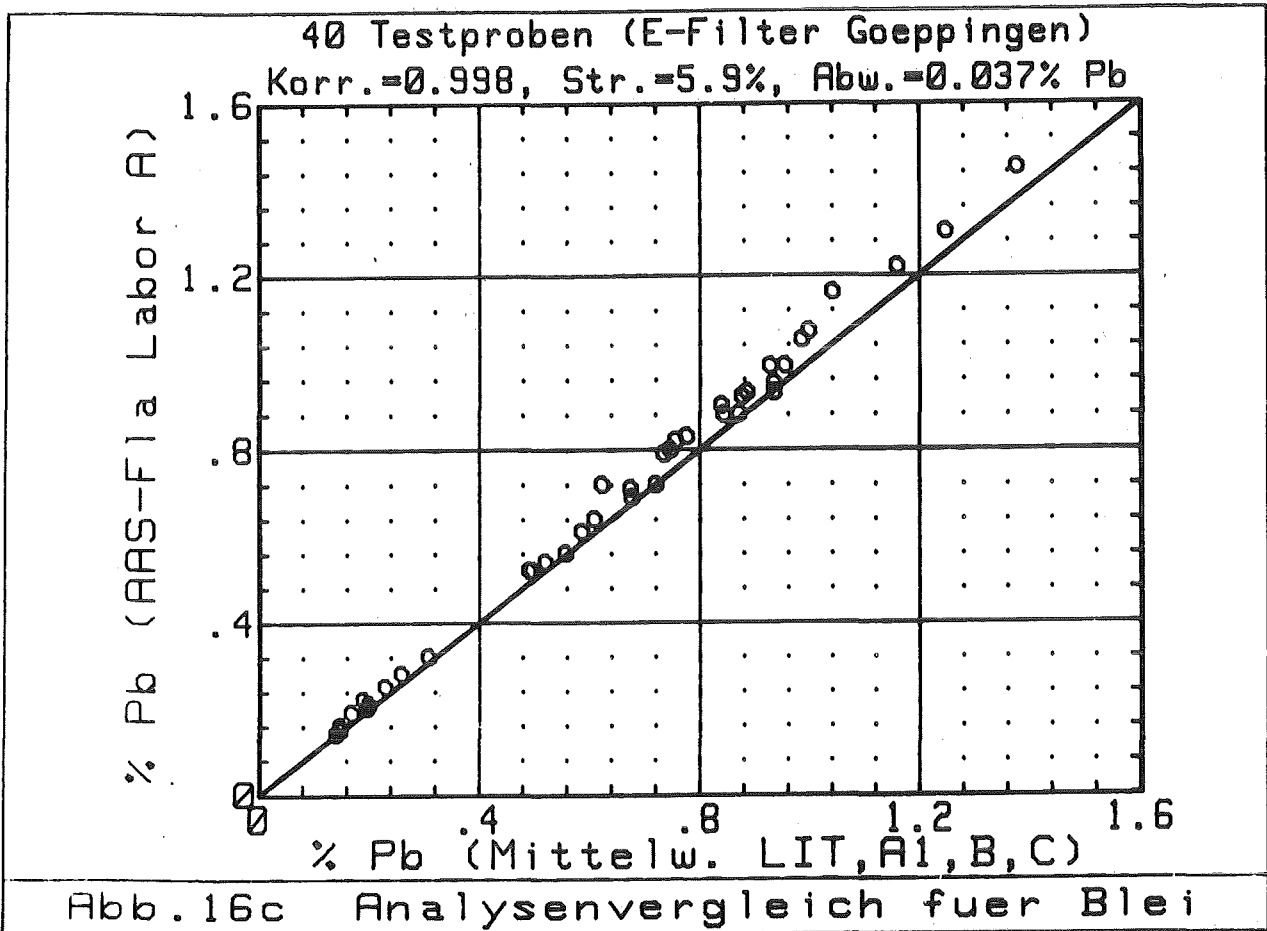
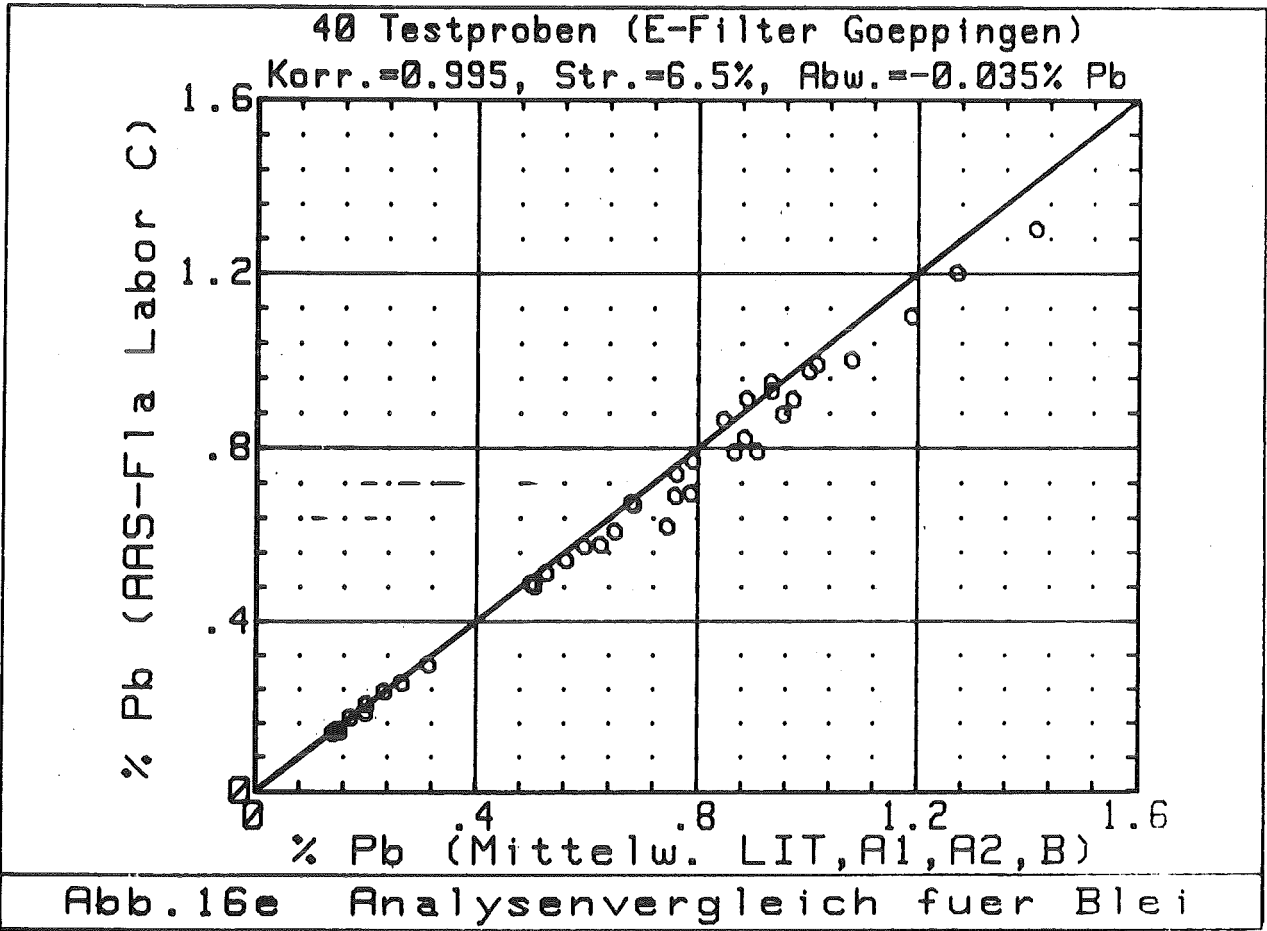
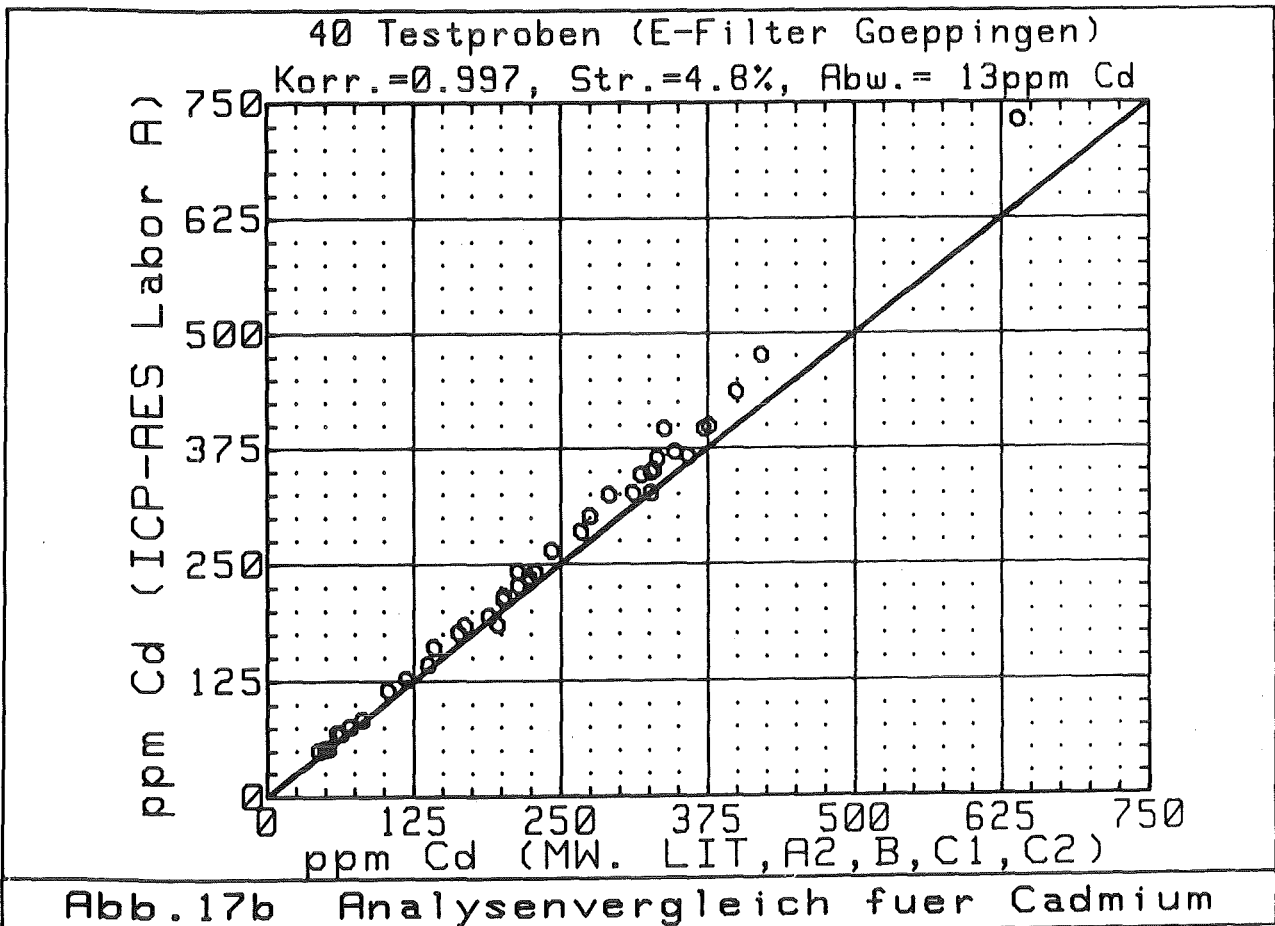
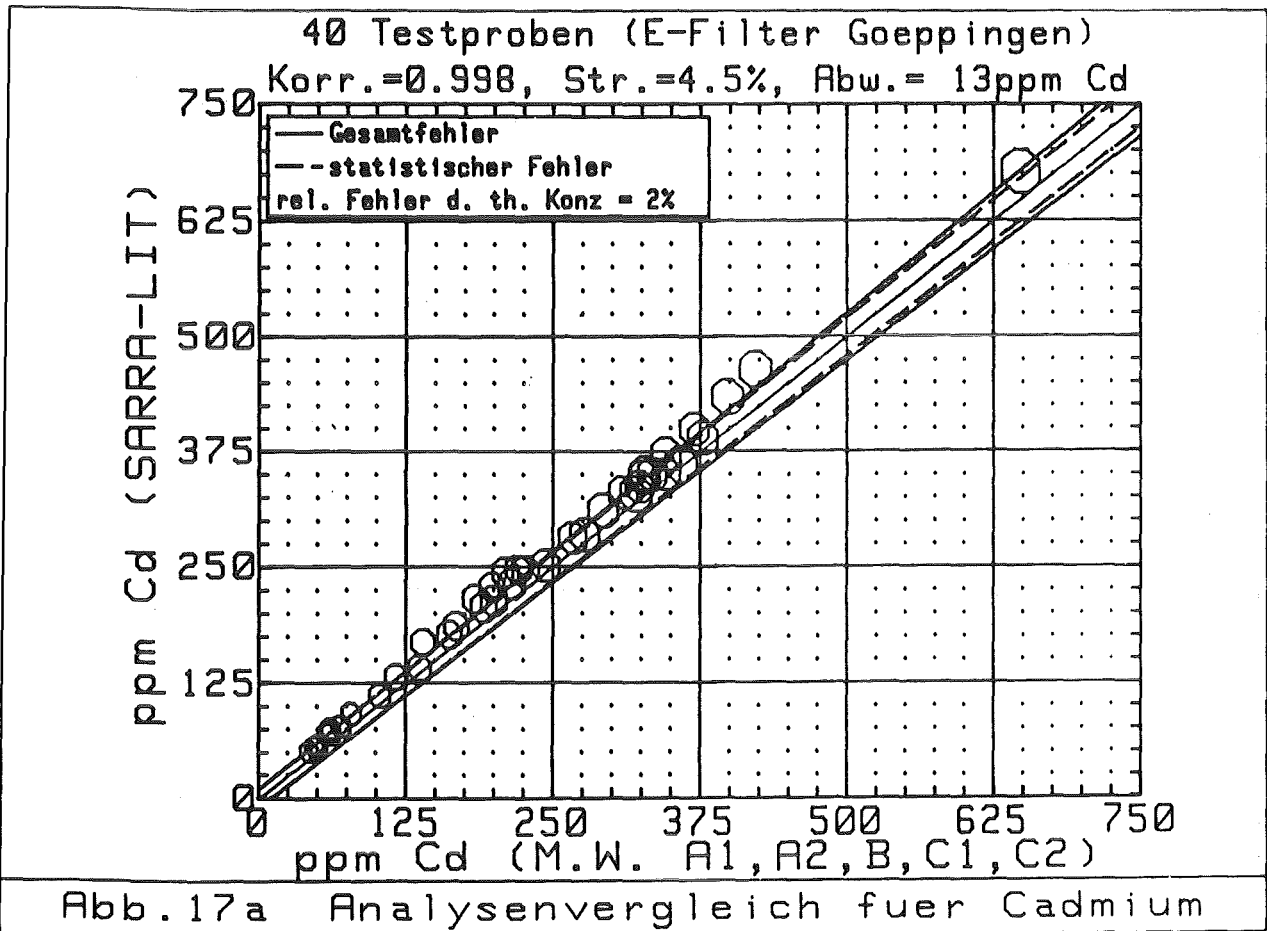


Abb. 15e Analysenvergleich fuer Zink









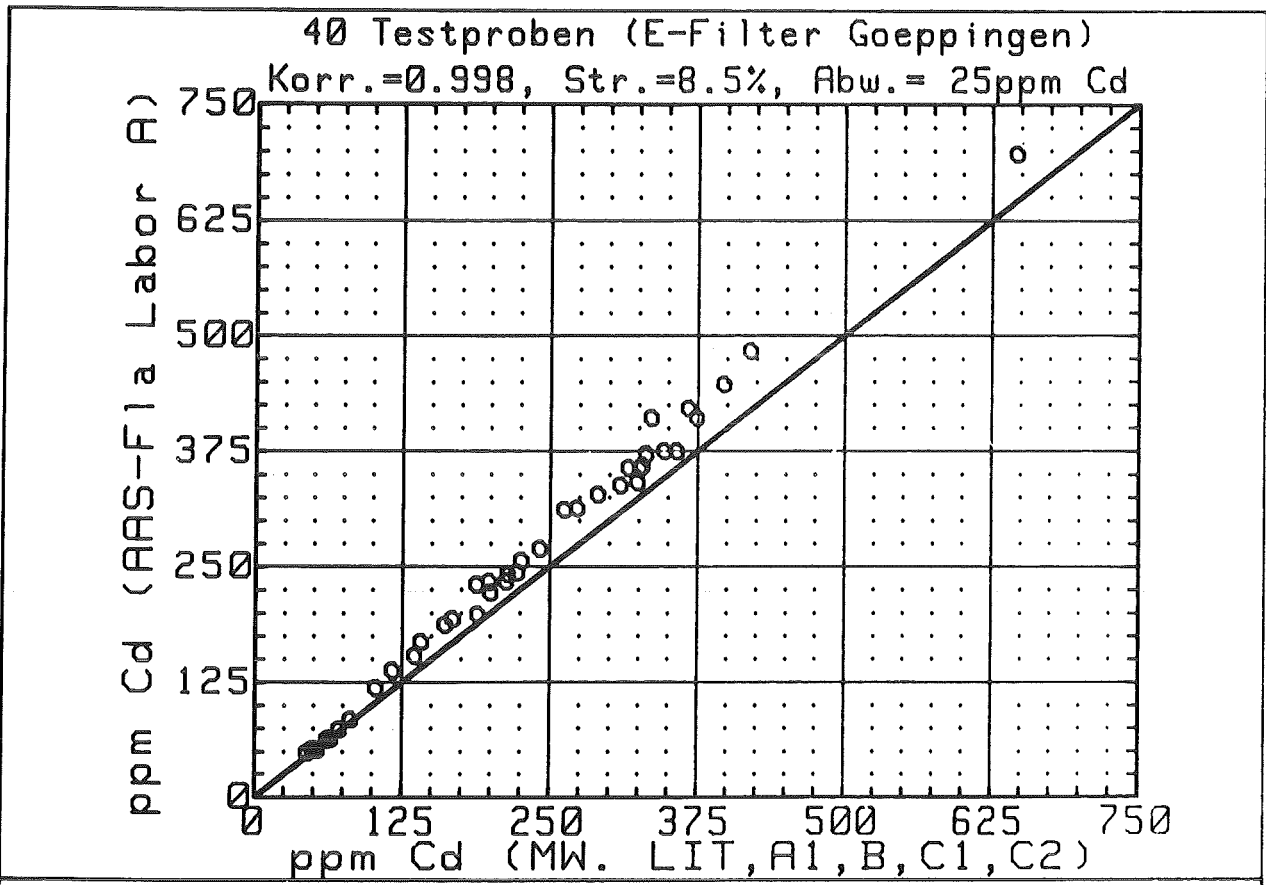


Abb.17c Analysenvergleich fuer Cadmium

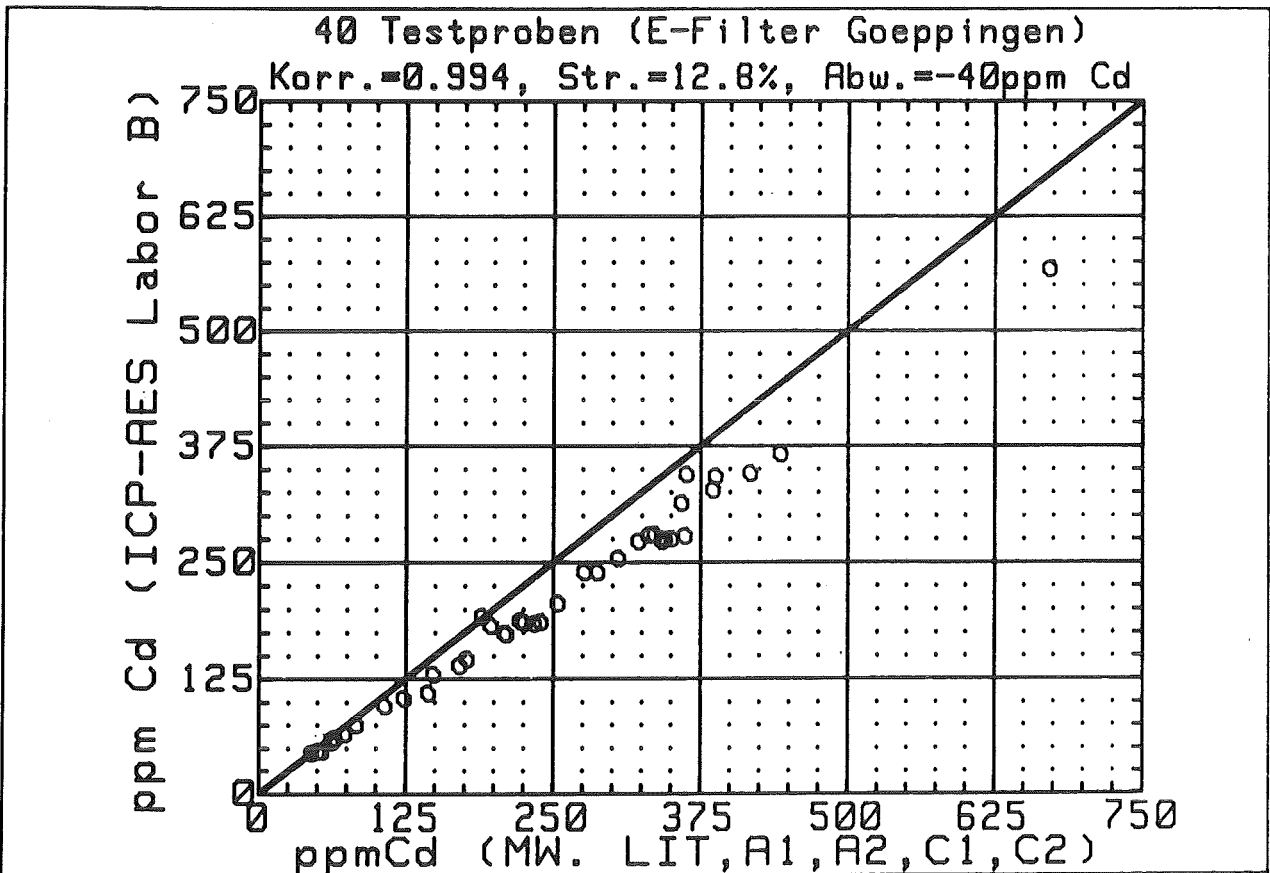


Abb.17d Analysenvergleich fuer Cadmium

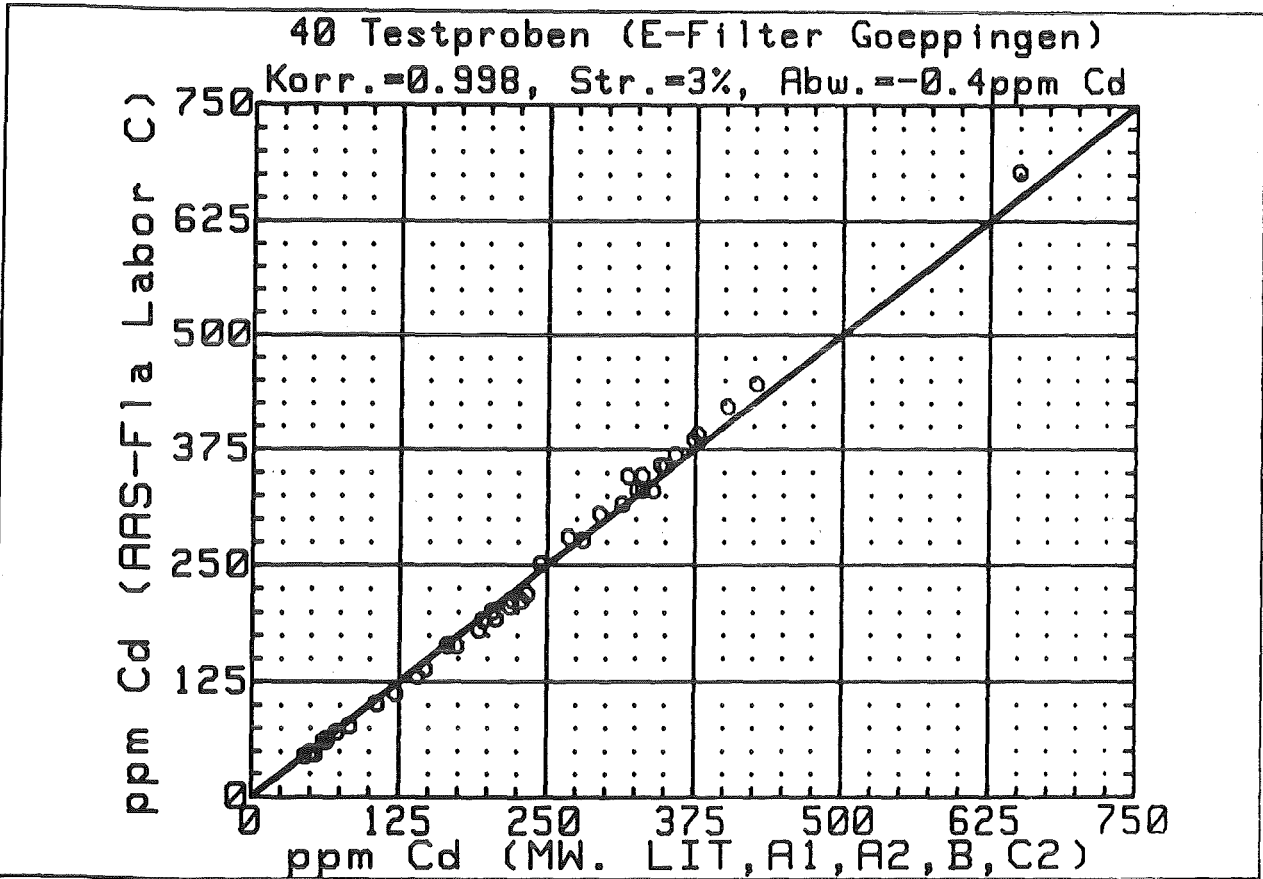


Abb.17e Analysenvergleich fuer Cadmium

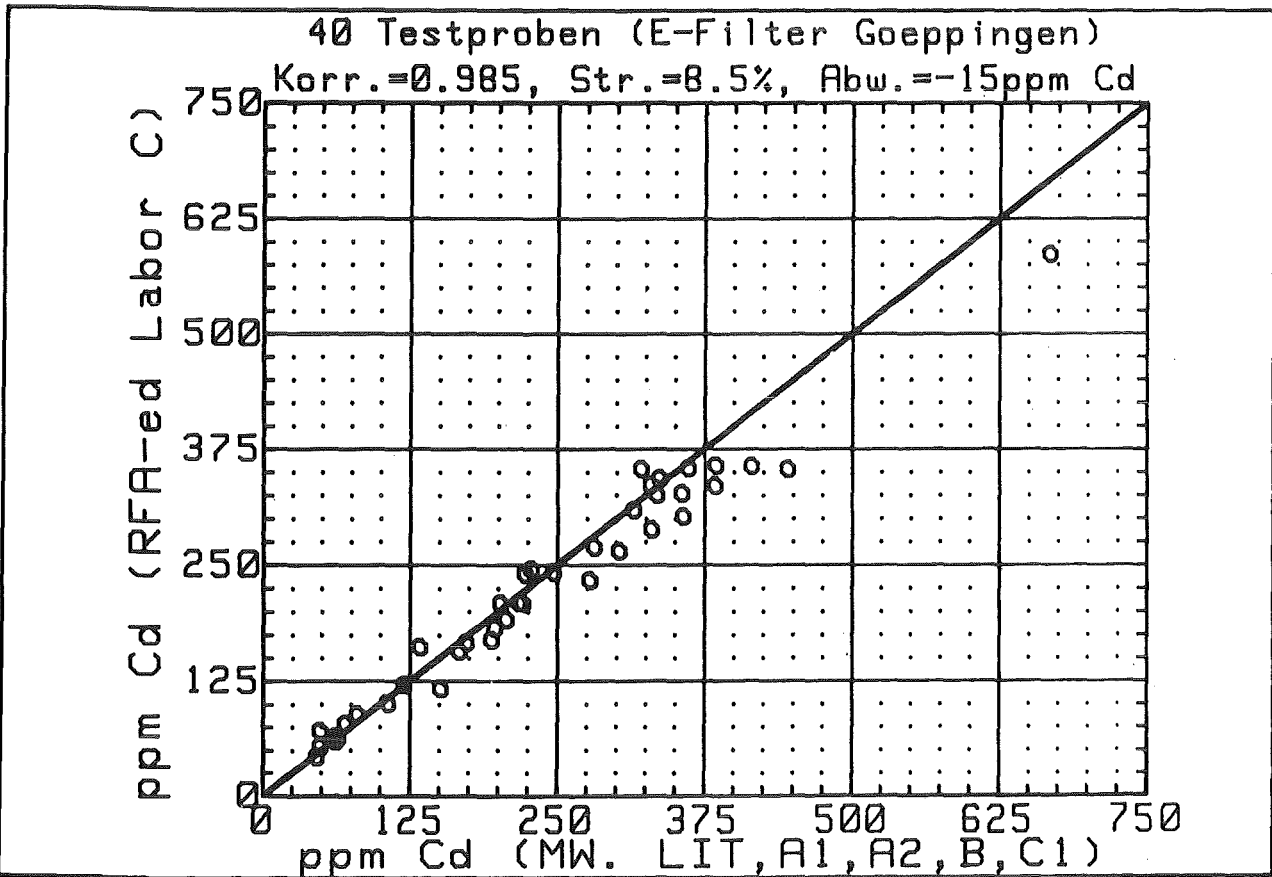


Abb.17f Analysenvergleich fuer Cadmium

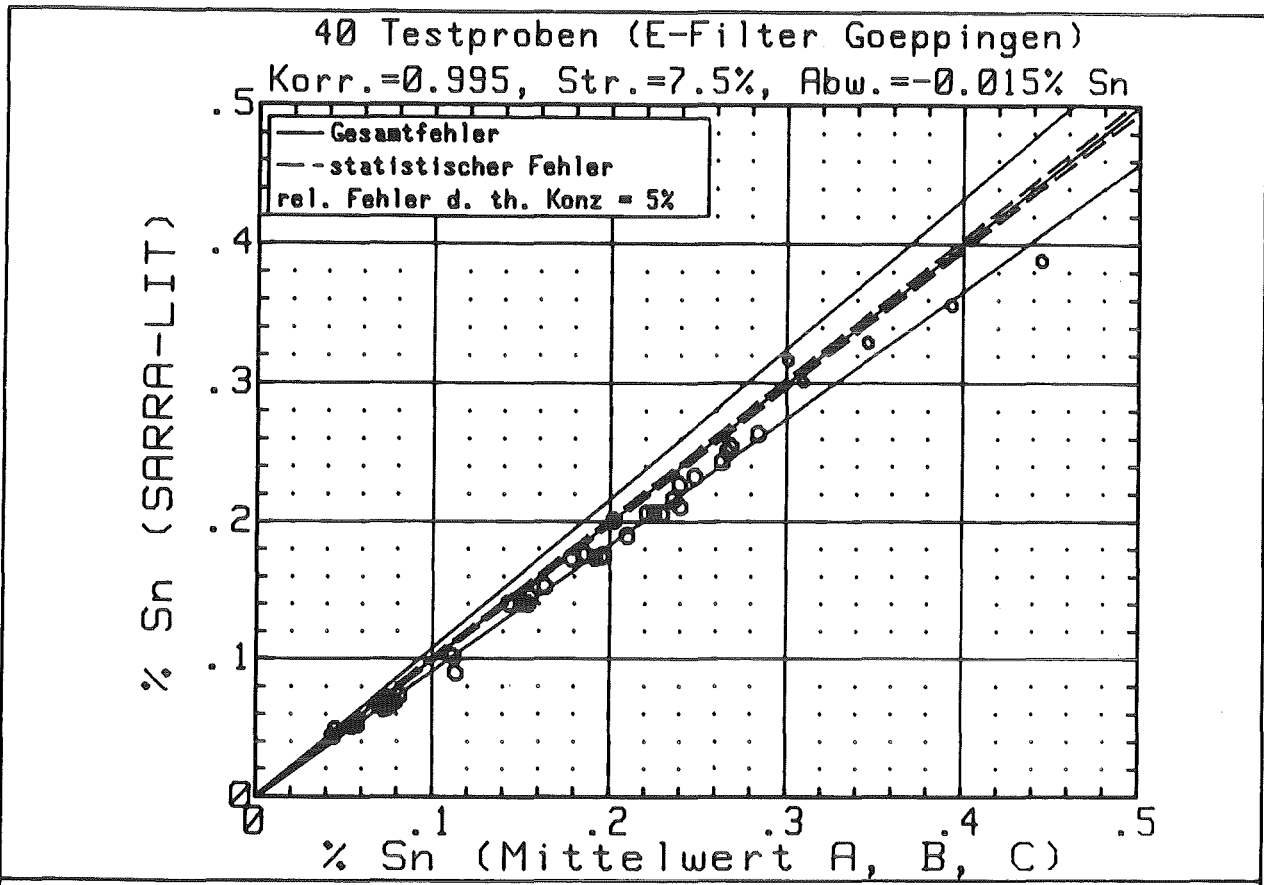


Abb. 18a Analysenvergleich fuer Zinn

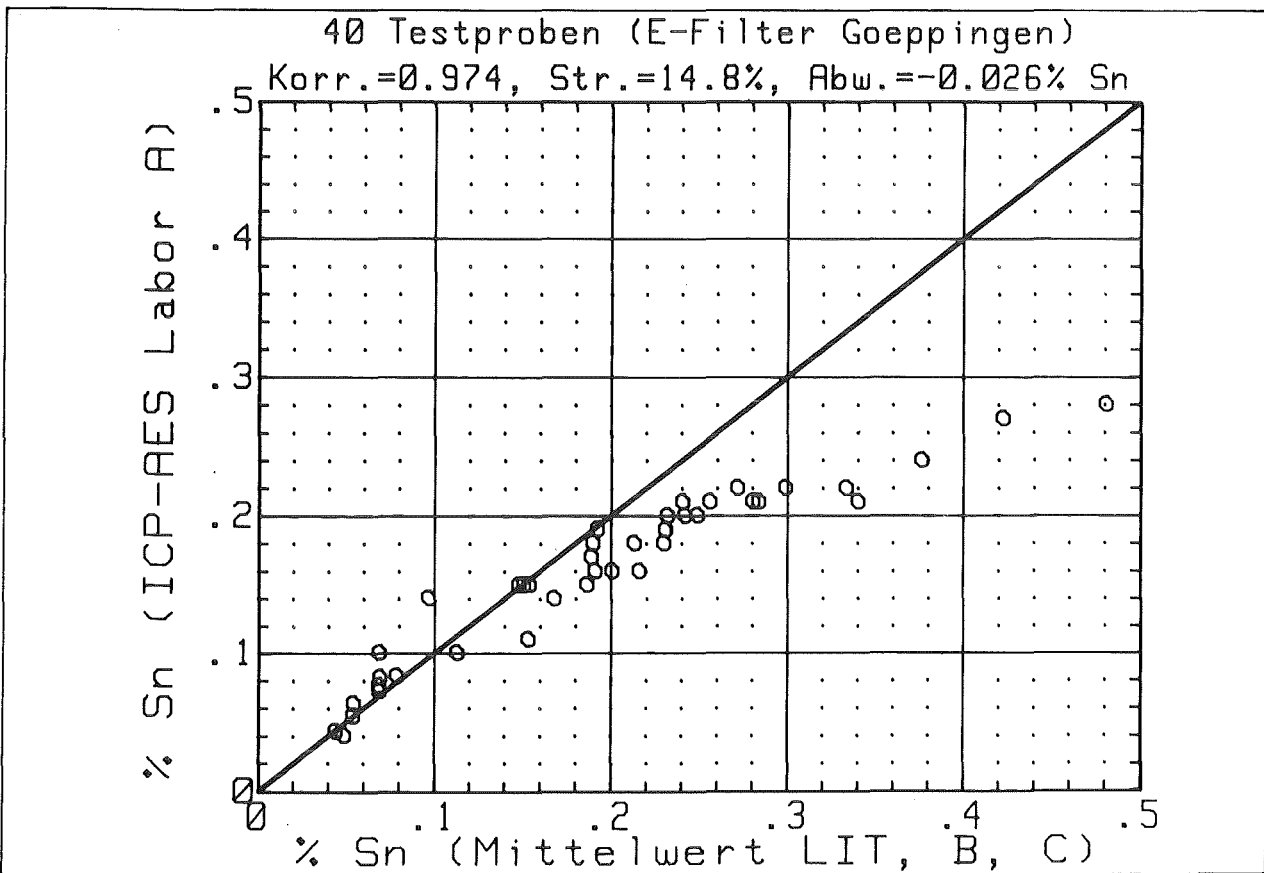
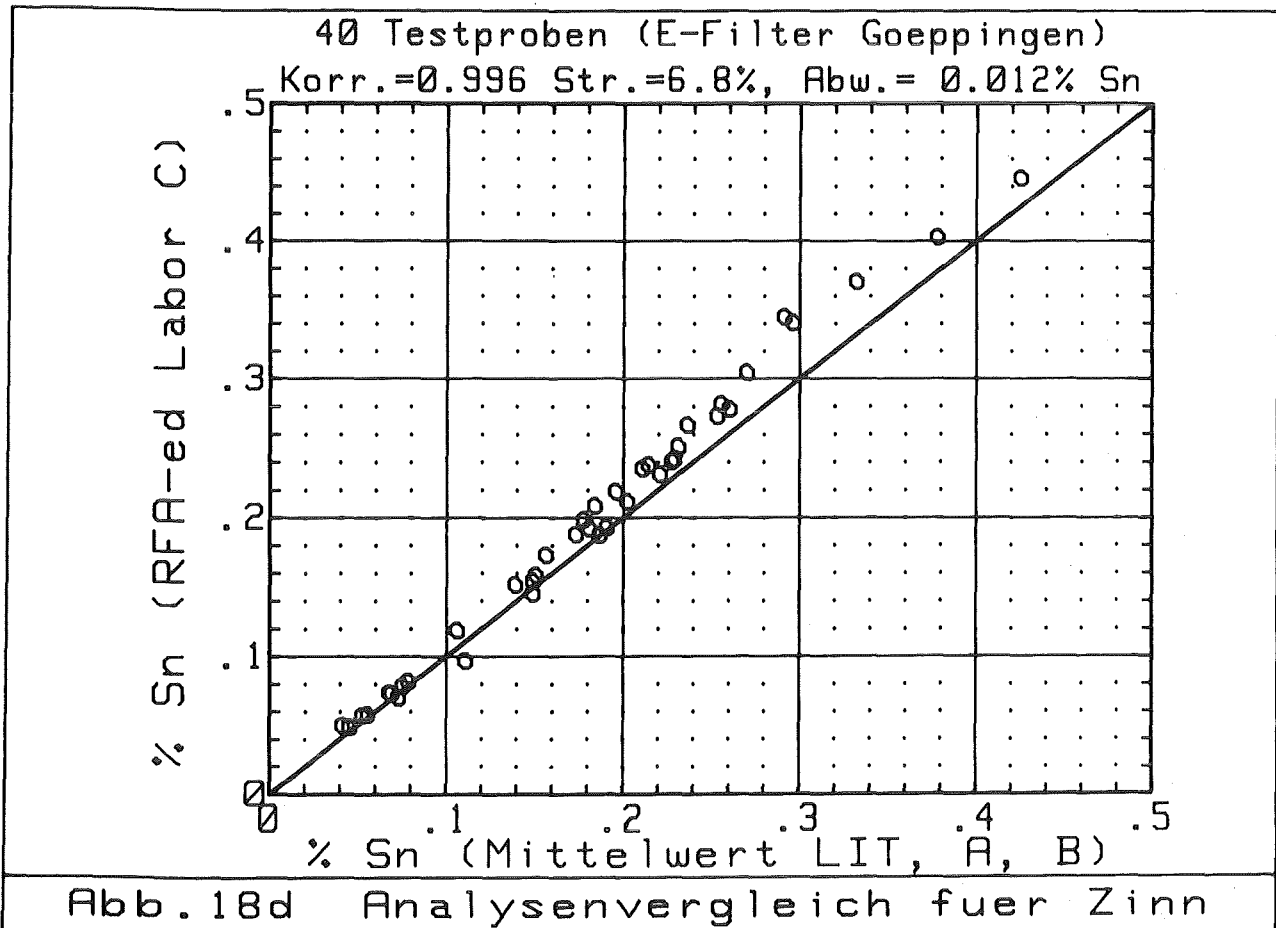
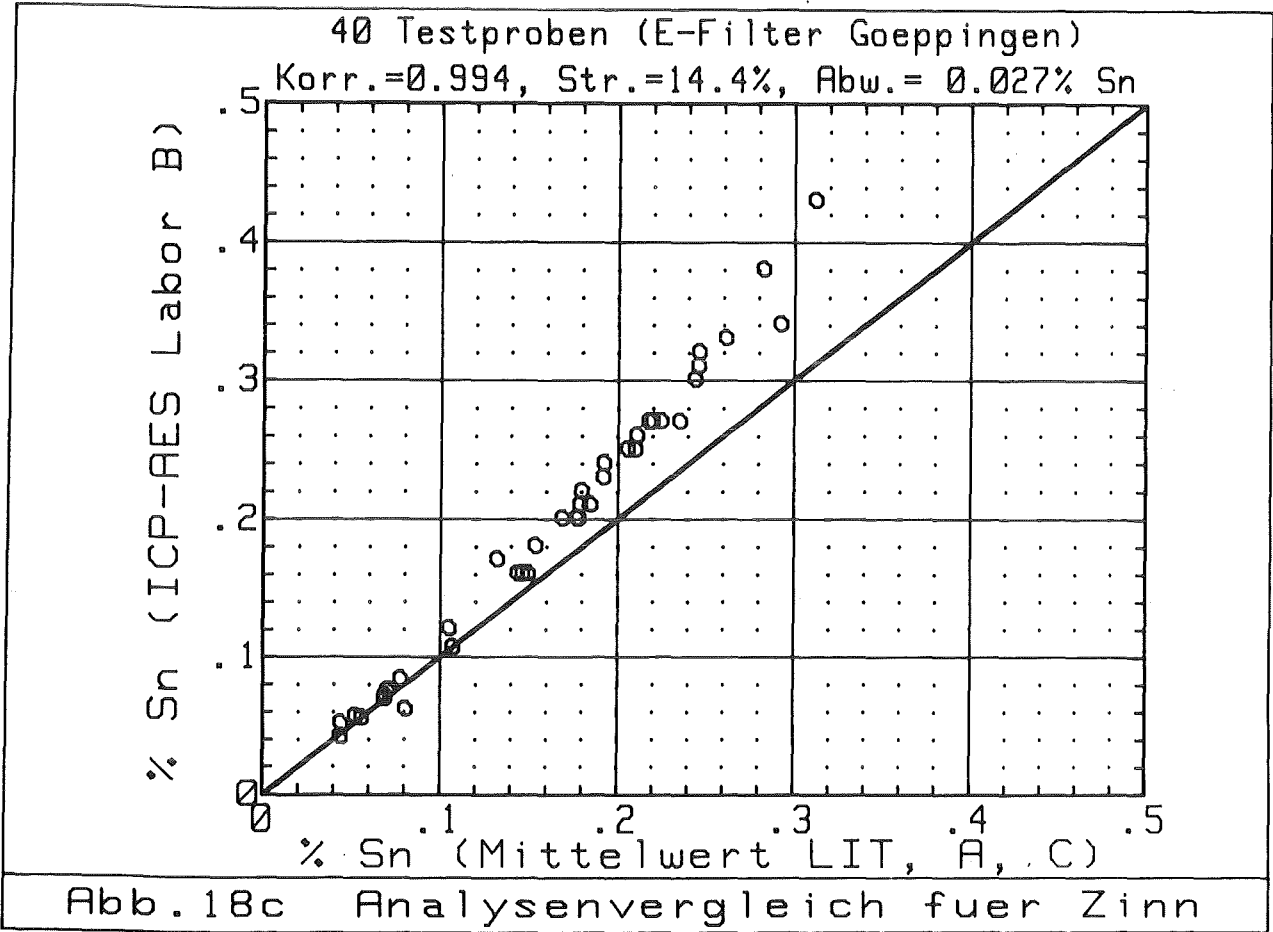
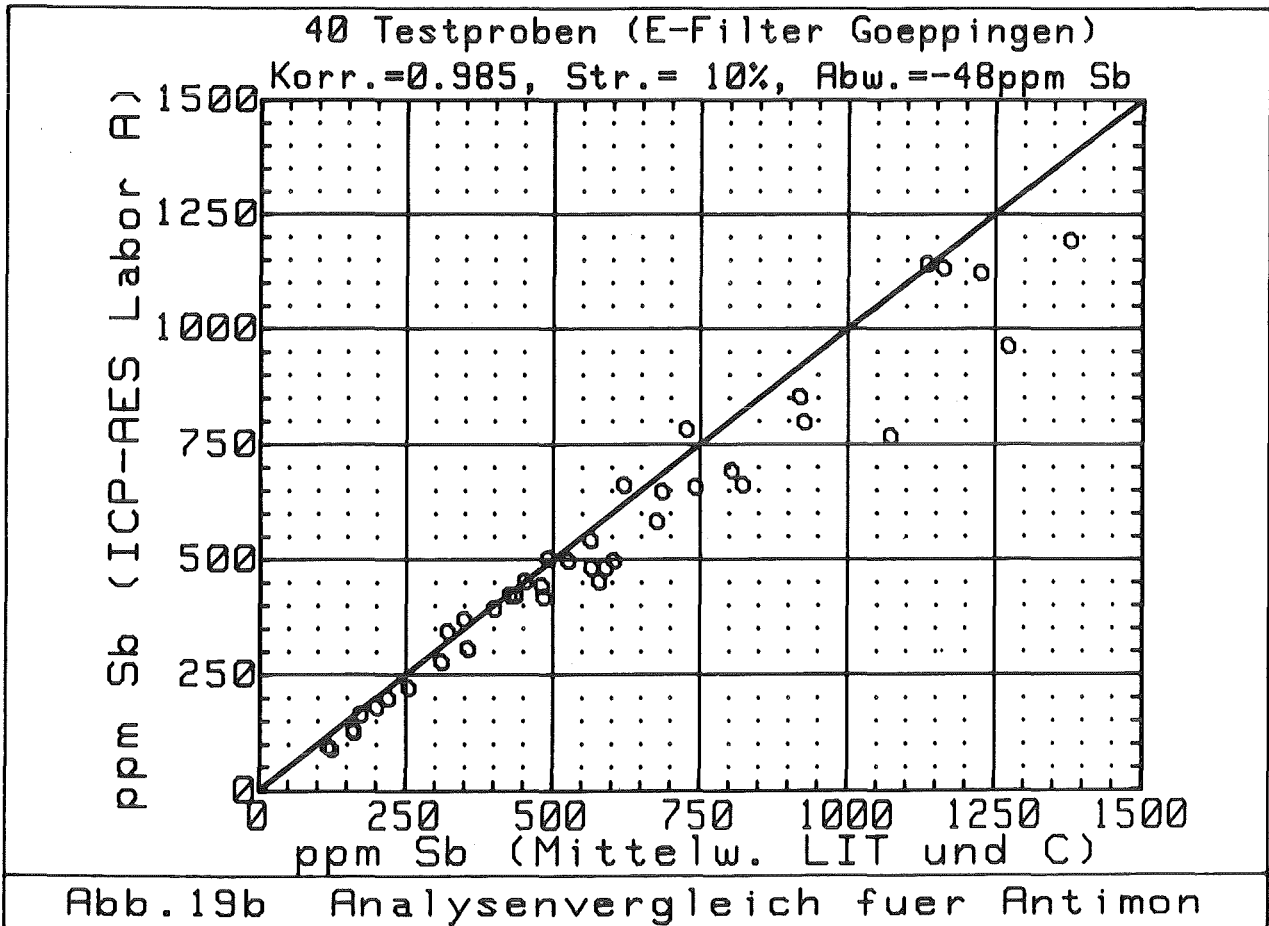
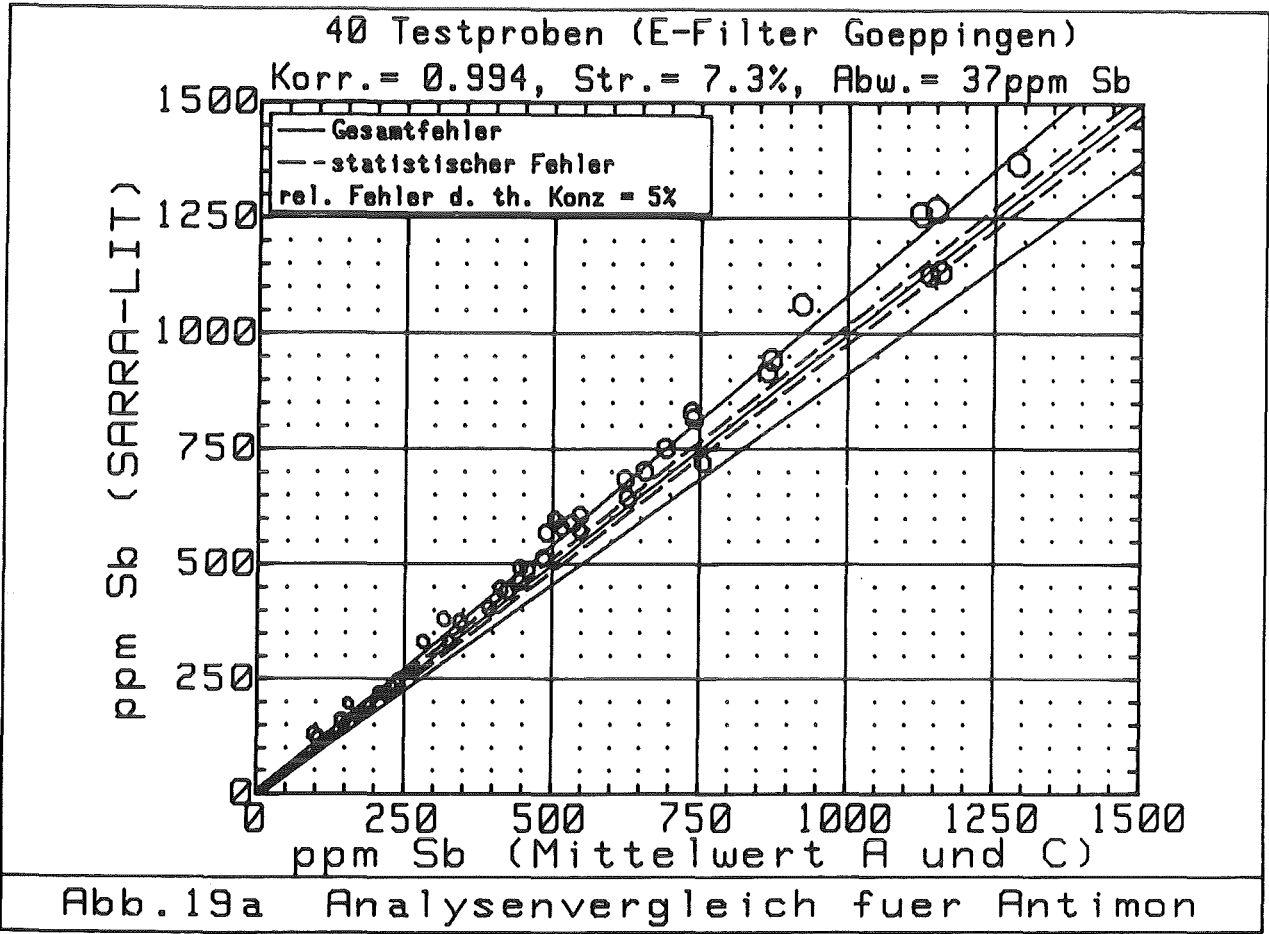
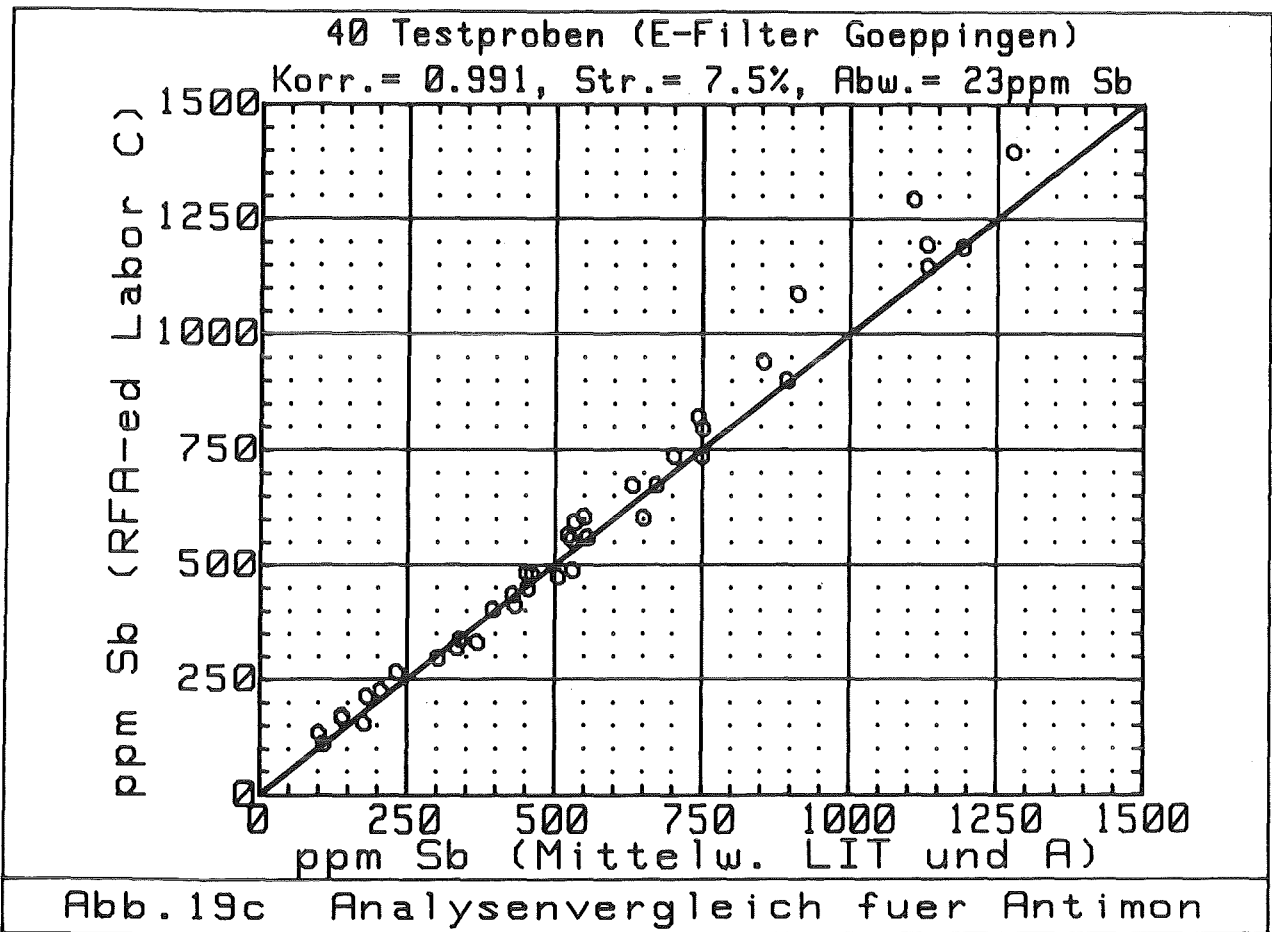


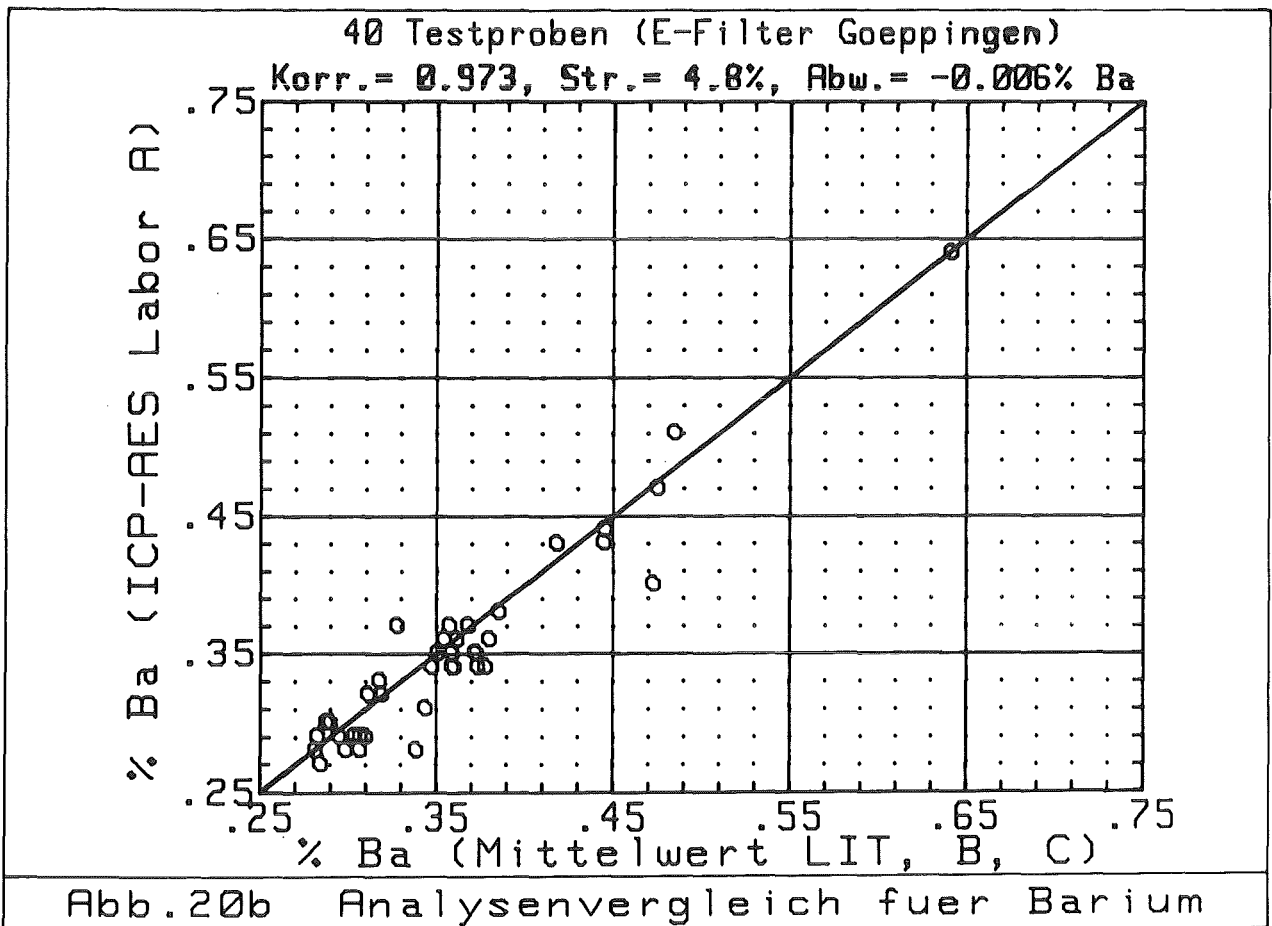
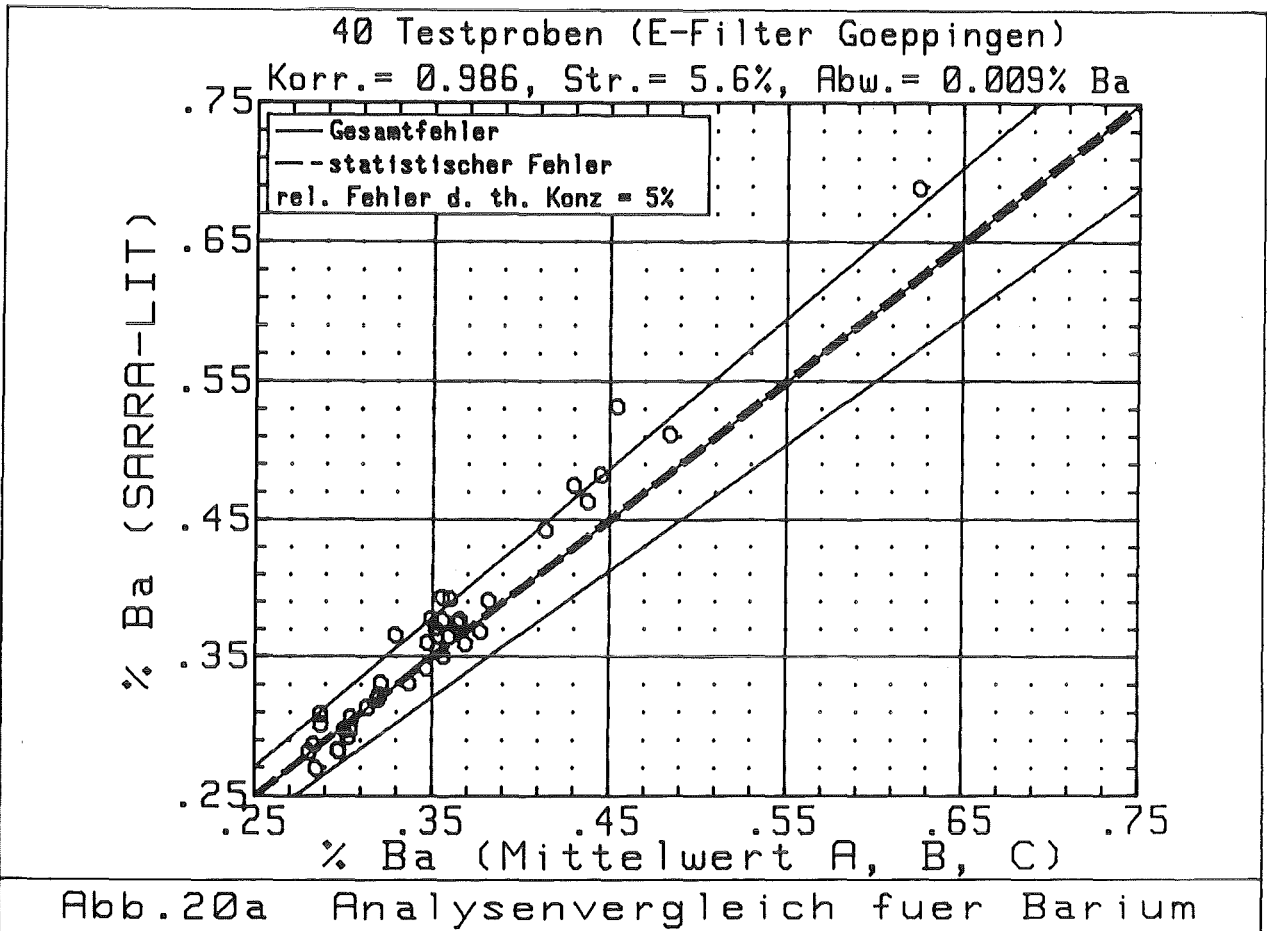
Abb. 18b Analysenvergleich fuer Zinn

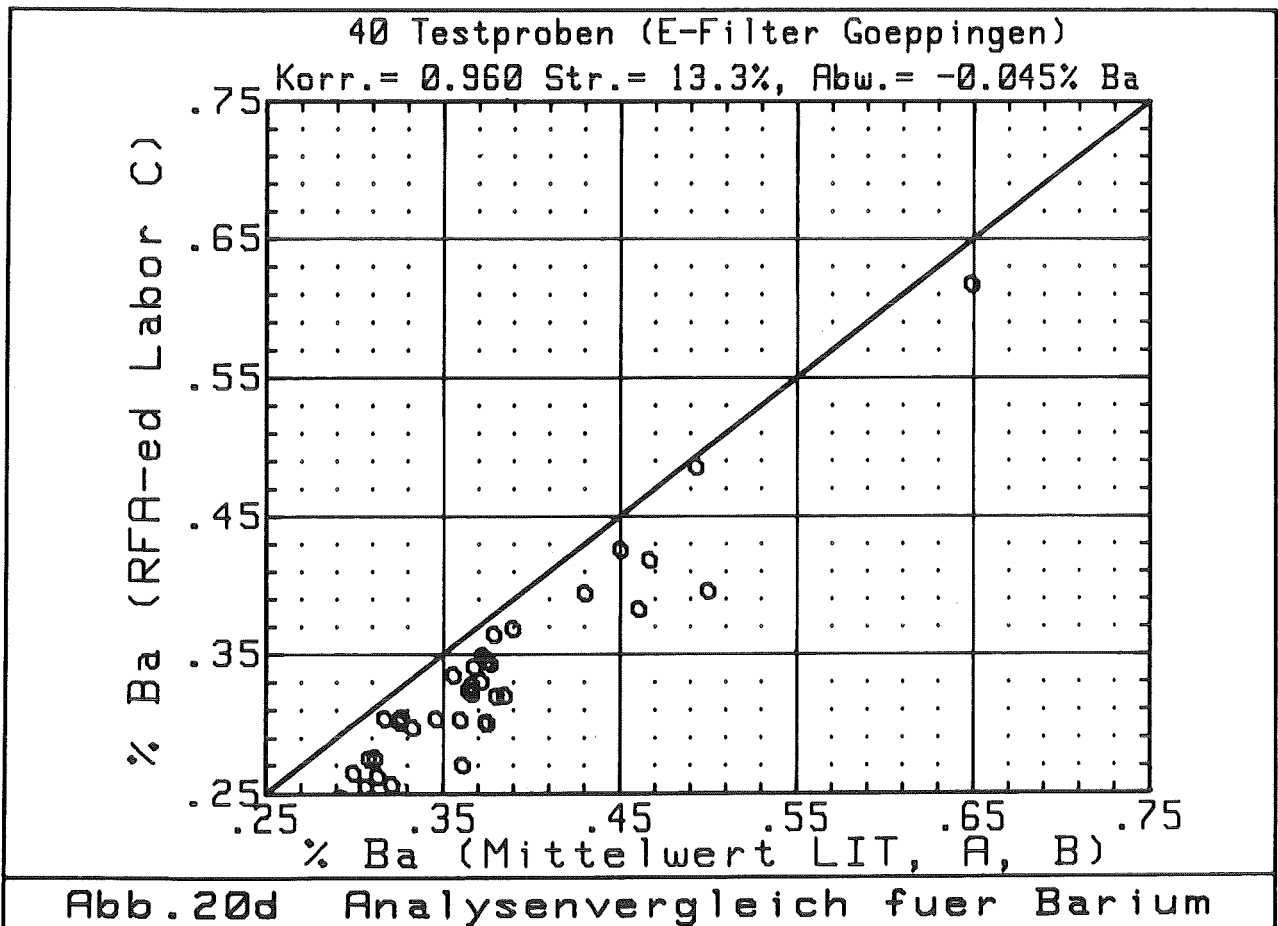
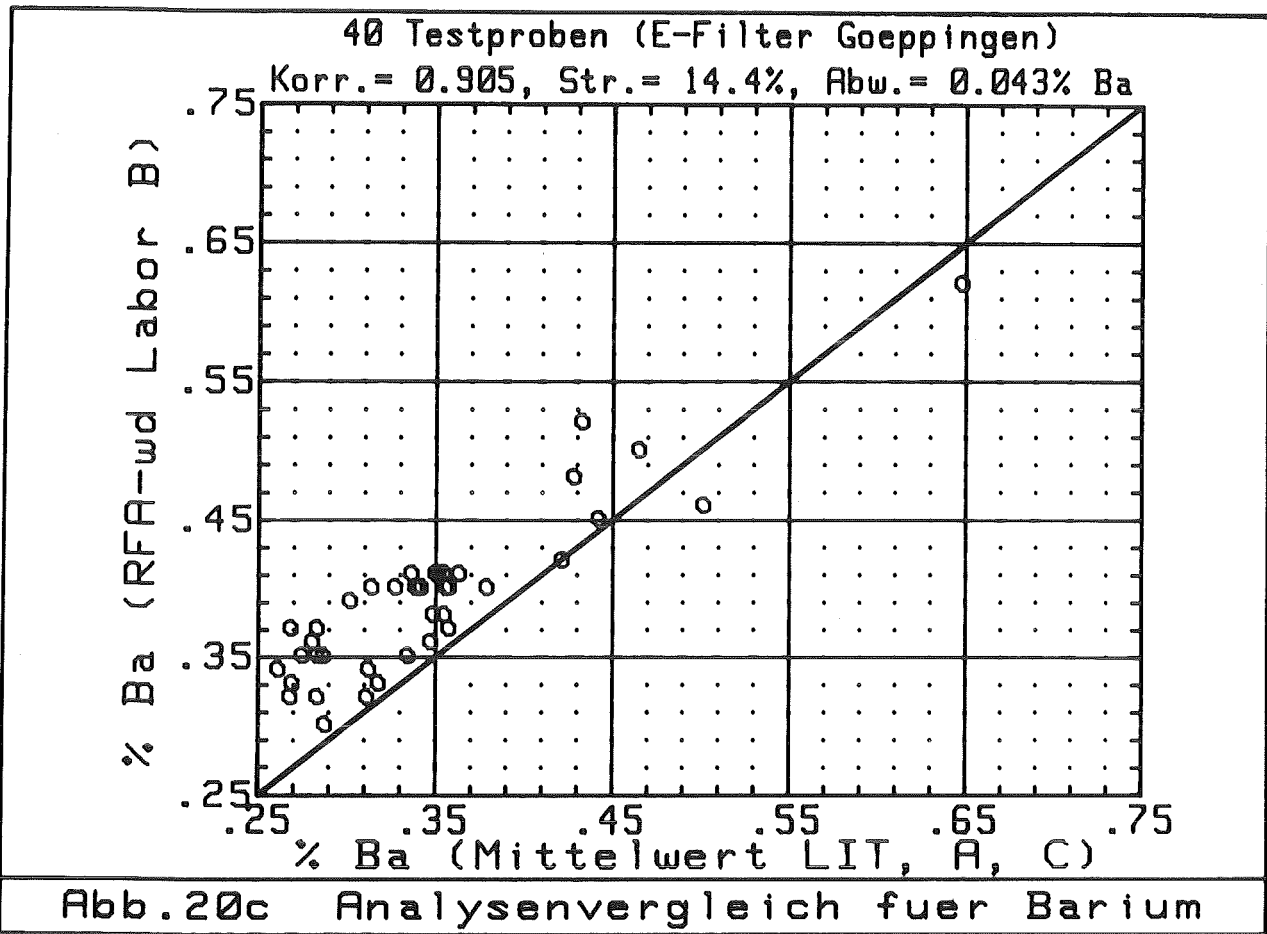


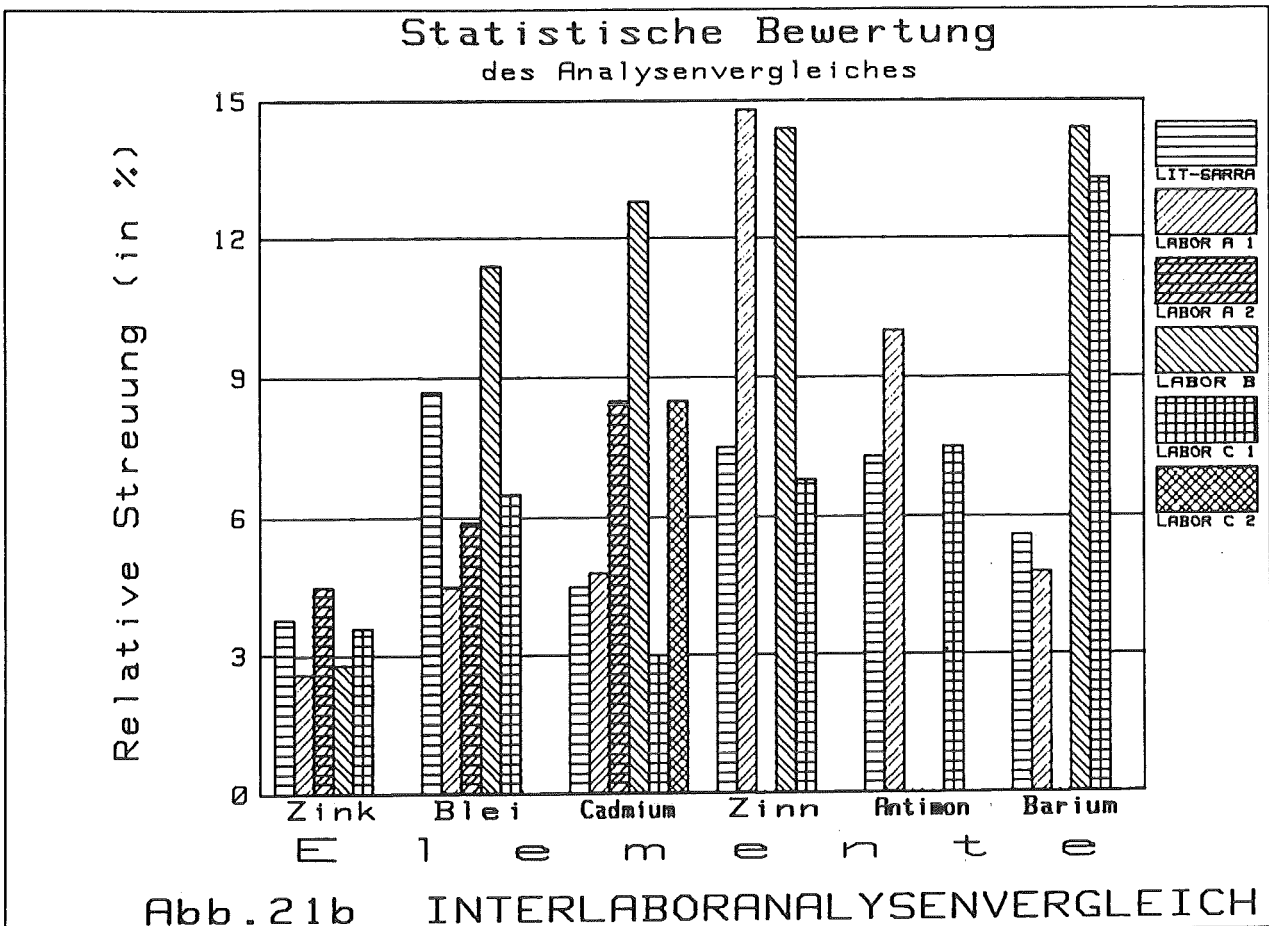
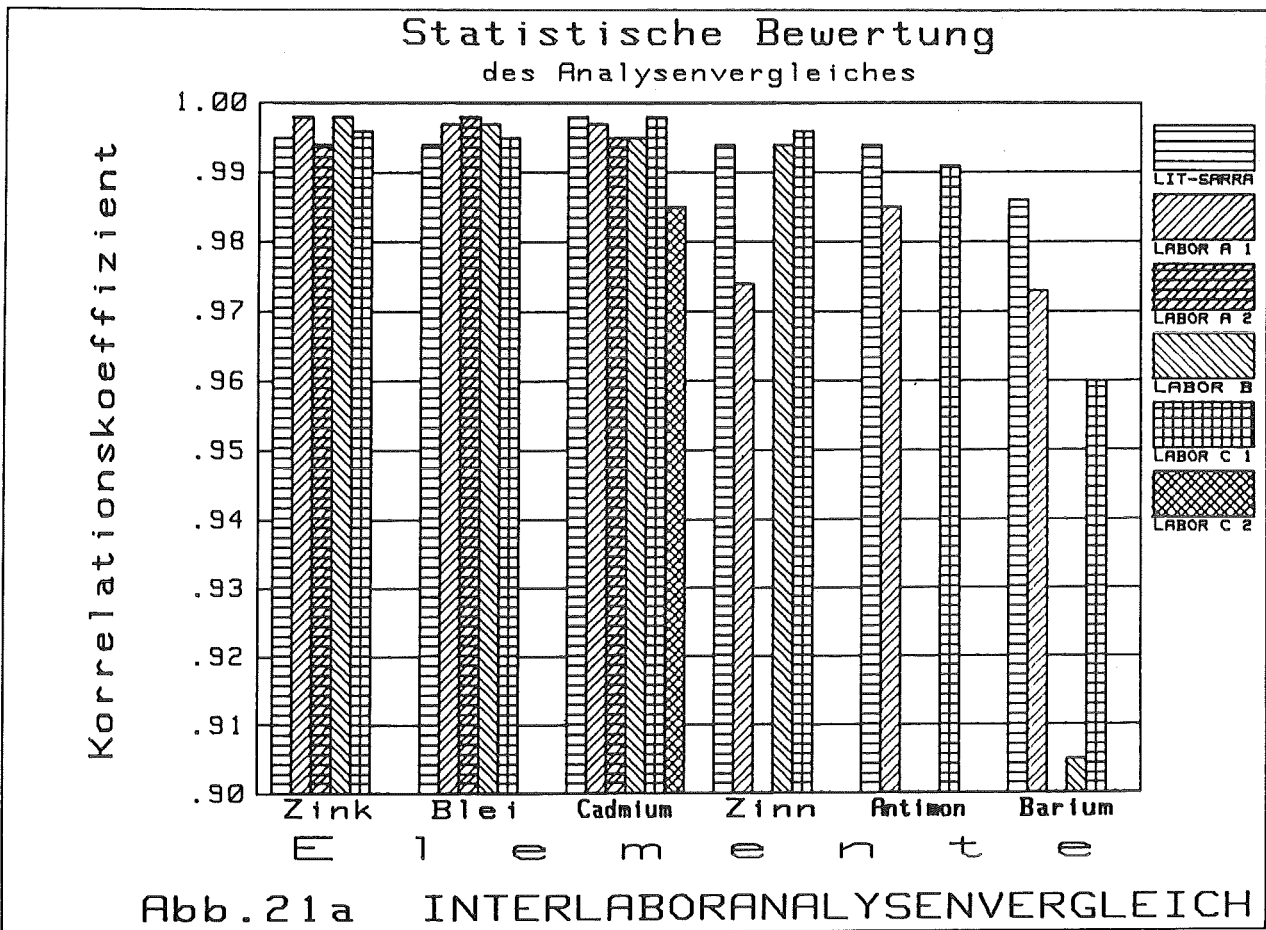












# Statistische Bewertung des Analysenvergleiches

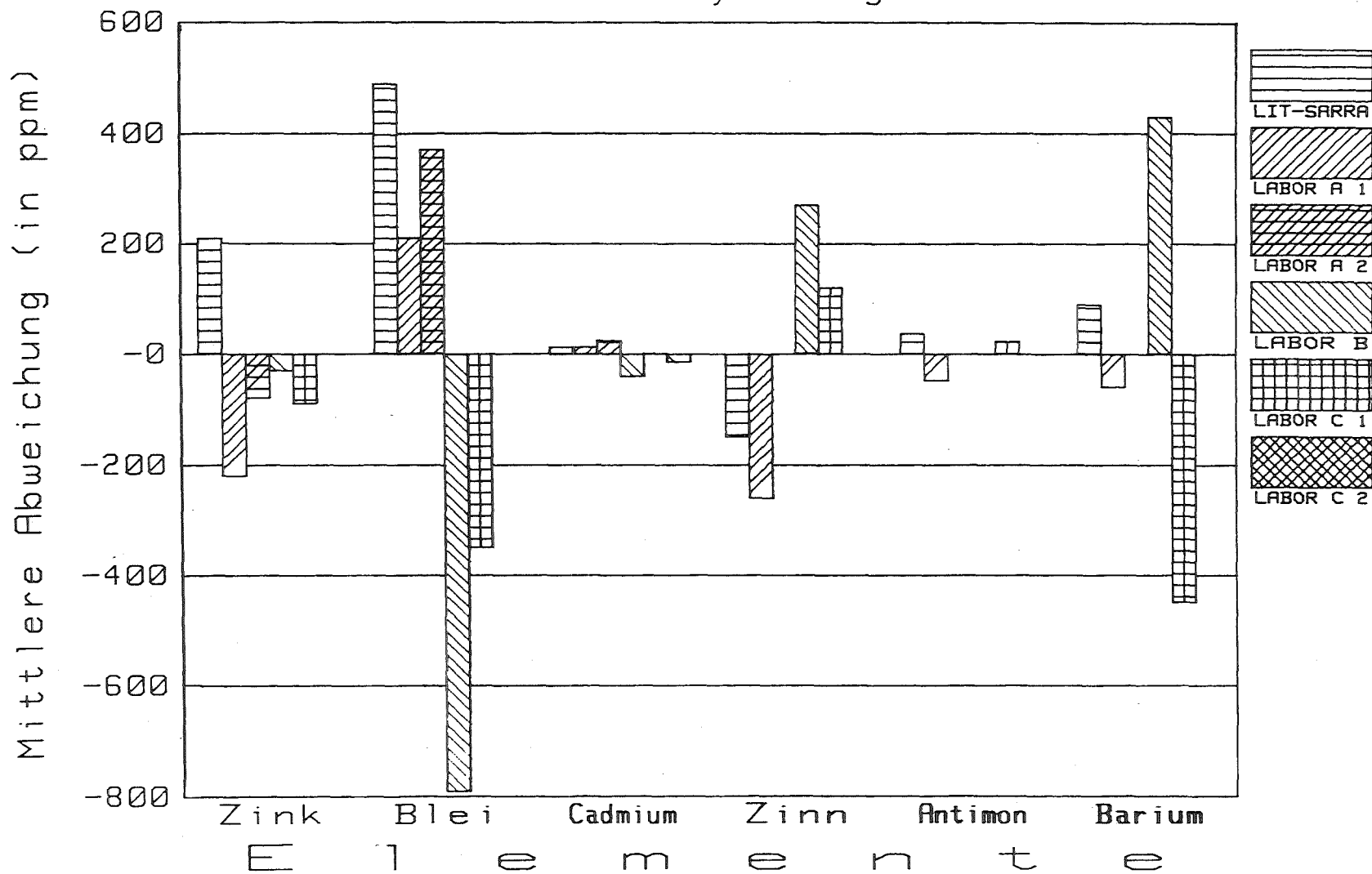


Abb. 21c INTERLABORANALYSENVERGLEICH

