

Masterarbeit

Einfluss der Probenaufbereitung auf die Messunsicherheit bei der Bestimmung umweltrelevanter, chemisch- physikalischer Parameter

erstellt für das

**Umwelt- und prozessanalytische Labor der Lehrstühle für
Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft bzw.
Entsorgungs- und Deponietechnik**

Vorgelegt von:

Rebecca Hödl
0735104

Betreuer/Gutachter:

Dipl.-Ing. Alexia Aldrian
O.Univ.Prof.Dipl.-Ing.Dr. Karl E. Lorber

Leoben, 26.02.2013

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

AFFIDAVIT

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

Datum

Hödl Rebecca

DANKSAGUNG

Allen voran möchte ich mich bei den Beschäftigten des umwelt- und prozessanalytischen Labors der Lehrstühle für Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft bzw. Entsorgungs- und Deponietechnik der Montanuniversität Leoben bedanken. Besonders möchte ich an Frau Dipl.-Ing. Alexia Aldrian, Herrn Manuel Riedl und Frau Corinna Grasser meinen Dank aussprechen, denn ohne ihre Hilfe wäre eine solch rasche Vollendung meiner wissenschaftlichen Arbeit niemals möglich gewesen. Darüber hinaus bedanke ich mich natürlich herzlich bei Herrn o. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Karl E. Lorber, der mir mit seiner Zusage das Beginnen und Beenden meiner wissenschaftlichen Arbeit erst ermöglicht hat.

Selbstverständlich möchte ich auch meinen Eltern für die langjährige Unterstützung während meiner Studienzzeit danken.

Weiteres bedanke ich mich bei allen Personen, die direkt oder indirekt zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Kurzfassung

Einfluss der Probenaufbereitung auf die Messunsicherheit bei der Bestimmung umweltrelevanter, chemisch-physikalischer Parameter

Das Ergebnis eines Analyseverfahrens inklusive Probenvorbereitung weist eine gewisse Messunsicherheit auf, da jeder Arbeitsschritt fehlerbehaftet ist. Die Messunsicherheit eines Analyseergebnisses ist beispielsweise bei der Beurteilung von Grenzwerten von großer Bedeutung oder auch in industriellen Prozessen, wo nur geringe Abweichungen von Sollwerten toleriert werden können. Zu diesem Zweck wurden im Rahmen dieser wissenschaftlichen Arbeit synthetisch hergestellte Restmüllproben den verschiedensten Aufbereitungsschritten unterworfen, um die Proben anschließend auf die unterschiedlichsten chemischen Parameter hin zu untersuchen. Mit den aus den Analysen der synthetischen Restmüllproben gewonnenen Daten konnte für die Parameter Glühverlust, gesamter Kohlenstoffgehalt und Eisengehalt der Proben die Messunsicherheit des gesamten Verfahrens als auch der Beitrag der Aufbereitung zur gesamten Messunsicherheit abgeschätzt werden. Aus den erhaltenen Ergebnissen konnte abgeleitet werden, dass mit steigender Anzahl der Arbeitsschritte die Messunsicherheit des betrachteten Analyseverfahrens ansteigt und die Wiederholbarkeit des Verfahrens den größten Einfluss auf die ermittelte Unsicherheit ausübt. Aus den vorliegenden Daten zur Messunsicherheit eines bestimmten Verfahrens konnten Empfehlungen, welche die Messunsicherheit senken und das Verfahren optimieren sollten, abgeleitet werden. Für die übrigen Analyseparameter Aschegehalt, Heizwert, Gehalt diverser Metalle sowie Gehalt an Chlor, Schwefel und Eisen in den Restmüllproben wurde die Datengrundlage für eine zukünftige Abschätzung der Messunsicherheit geschaffen.

Abstract

Influence of sample preparation on measurement uncertainty of the determination of important environmental, physico-chemical parameters

Since every work step is defective, the result of an analytical method including sample preparation exhibits a certain measurement uncertainty. To be aware of measurement uncertainty is for instance very important for threshold appraisal or for industrial processes, in which only a little deviation from the nominal value is permitted. For this purpose synthetic residual waste samples were prepared through several preparation steps in order to test those samples afterwards for different chemical parameters. With the aid of the obtained data from the chemical analyses of the synthetic residual waste samples the measurement uncertainty of the overall method as well as the preparation-part of the overall measurement uncertainty was estimated for the parameters loss on ignition, total carbon and iron content. The gained results showed that an increasing number of work steps of a certain analytical method increases the value of the measurement uncertainty of this method as well. Furthermore, the obtained data indicated that the reproducibility of a method had a wide influence on the estimated measurement uncertainty. Finally, the now available measurement uncertainty data of the different analytical methods were used to make recommendations on how to lower measurement uncertainty and optimise the method. The measurement uncertainty was not estimated for the remaining parameters ash content, calorific value, content of several metals as well as content of chlorine and sulfur but a basic concept for a prospective estimation was done.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 EINLEITUNG	3
1.1 Problemstellung	3
1.2 Zielsetzung	4
2 BEGRIFFE UND DEFINITIONEN	5
2.1 Abfall	5
2.2 Probenbegriffe	7
2.3 Statistische Begriffe	12
2.3.1 Ursachen-Wirkungs-Diagramm (Ishikawa- oder Fischgräten-Diagramm).....	19
2.3.2 Normalverteilung.....	20
2.3.3 Histogramm	20
3 THEORETISCHE GRUNDLAGEN AUSGEWÄHLTER ANALYSEVERFAHREN	22
3.1 Arbeitsweise von Schneidmühlen	22
3.2 Glühverlust.....	23
3.3 Aschegehalt	24
3.4 Gesamter Kohlenstoffgehalt (TC)	25
3.5 Oberer Heizwert (Brennwert).....	26
3.6 Ausgewählte Elementen mittels ICP-MS und FAAS	27
3.6.1 Mikrowellenaufschluss mit Königswasser	28
3.6.2 Massenspektrometrie mit induktiv gekoppelten Plasma (ICP-MS)	29
3.6.3 Atomabsorptionsspektroskopie (AAS).....	31
3.7 Chlor und Schwefel mittels Ionenchromatographie.....	33
4 EXPERIMENTELLE DURCHFÜHRUNG	35
4.1 Probenaufbereitung	35
4.1.1 Zusammenstellung der Restmüllprobe.....	35
4.1.2 Mindestprobenmenge der Restmüllproben	36
4.1.3 Probenzerkleinerung und -homogenisierung.....	43
4.2 Bestimmung der analytischen Parameter	47
4.2.1 Bestimmung des Glühverlustes.....	47
4.2.2 Bestimmung des Aschegehalts.....	48
4.2.3 Bestimmung des gesamten Kohlenstoffgehaltes (TC) durch Verbrennung	49
4.2.4 Bestimmung des oberen Heizwertes.....	50
4.2.5 Bestimmung diverser Metalle mittels ICP-MS nach Königswasseraufschluss ..	51

4.2.6	Bestimmung des Chlor- und Schwefelgehaltes	52
4.2.7	Bestimmung des Eisen-Gehaltes mittels FAAS.....	53
5	DARSTELLUNG DER ERGEBNISSE UND DISKUSSION	55
5.1	Glühverlust.....	55
5.2	Aschegehalt	62
5.3	Gesamter Kohlenstoffgehalt (TC)	68
5.4	Heizwert.....	74
5.5	Metalle über ICP-MS-Messung.....	80
5.6	Chlor- und Schwefelgehalt.....	90
5.7	Eisen-Gehalt mittels FAAS	97
6	ABSCHÄTZUNG DER MESSUNSICHERHEIT	103
6.1	Laborwaagen	103
6.2	Abschätzung der Messunsicherheit für die Bestimmung des Glühverlustes.....	105
6.3	Ursachen-Wirkungsdiagramm für den Aschegehalt.....	110
6.4	Abschätzung der Messunsicherheit für die Bestimmung des gesamten Kohlenstoffgehaltes	111
6.5	Ursachen-Wirkungs-Diagramm für den oberen Heizwert.....	116
6.6	Ursachen-Wirkungsdiagramm für Königswasseraufschluss und ICP-MS-Messung	118
6.7	Ursachen-Wirkungs-Diagramm für die Bestimmung der Chlor- und Schwefelgehalte mittels IC.....	120
6.8	Abschätzung der Messunsicherheit für die Bestimmung des Eisen-Gehaltes mittels FAAS	121
7	ZUSAMMENFASSUNG	129
8	VERZEICHNISSE	I
8.1	Literatur.....	I
8.2	Abkürzungsverzeichnis.....	V
8.3	Tabellen.....	VII
8.4	Abbildungen.....	VIII

1 Einleitung

Die chemische Analytik spielt in der heutigen Zeit in beinahe allen Industriebereichen eine wesentliche Rolle, da Messergebnisse oftmals die Basis für eine Vielzahl von getroffenen oder noch zu treffenden Entscheidungen darstellen. [1] Im Industriebereich Abfallwirtschaft kann beispielsweise ein analytisches Messergebnis in Kombination mit geeigneten Grenzwerten über eine Ablagerungserlaubnis auf Deponien oder über Sicherungs- und Sanierungsnotwendigkeiten betrachteter Altlasten entscheiden.

Jedes analytische Arbeitsgerät wie beispielsweise Pipetten, Kolben oder die Messgeräte selbst sind potentielle Fehlerquellen. Weiterentwicklungen und Verbesserungen von Methodik und Geräten der chemischen Analytik sorgen zwar laufend dafür, dass die erhaltenen Messergebnisse immer zuverlässiger und exakter werden, aber aufgrund der durchzuführenden Arbeitsschritte während der Probenahme, der Probenaufbereitung und der Analyse der Proben werden immer ein Restfehler und eine höhere Streuung für Abweichungen vom wahren Wert der zu untersuchenden chemisch-physikalischen Größen sorgen. Die Anzahl der Arbeitsschritte spielt hierbei eine wesentliche Rolle, da ein zunehmend fehlerbehaftetes Analyseergebnis mit einer steigenden Anzahl an Arbeitsschritten einhergeht.

Um einen besseren Eindruck von der Zuverlässigkeit der erhaltenen Messergebnissen aus einem Analyseverfahren zu bekommen, wird versucht die mögliche Schwankungsbreite des Analyseergebnisses anzugeben.

1.1 Problemstellung

Das umwelt- und prozessanalytische Labor der Lehrstühle für Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft bzw. Entsorgungs- und Deponietechnik beschäftigt sich mit der chemischen Analytik diverser Materialien, u.a. auch mit der Charakterisierung von Abfällen durch Bestimmung von chemisch-physikalischen Parametern. Da die zu analysierenden Materialien gewisse physikalische Eigenschaften (z.B. Korngröße, Wassergehalt) aufweisen, gehört neben den eigentlichen Bestimmungsverfahren auch die Aufbereitung dieser Materialien zu den Aufgaben des umwelt- und prozessanalytischen Labors.

Bei der Analyse von Probenmaterialien gewinnt der Schritt der Aufbereitung immer mehr an Bedeutung, da er sehr stark in die Endhomogenität und Repräsentativität des Probenmaterials einwirkt, was die Hauptkriterien für ein ausreichend genaues Analyseergebnis sind. Daher sind in diversen Normen zum einen die Vorgehensweise bei der Probenaufbereitung festgelegt, zum anderen auch mathematische Gleichungen, Ansätze und Entscheidungshilfen aufgelistet, welche sich Großteils auf dieselben Grundformeln und dieselben Ansätze zur Problemlösung beziehen, zur Herstellung einer Analysenprobe aus dem angelieferten Probenmaterial festgelegt. Anhand dieser Normen ist deutlich ersichtlich, dass die Reihenfolge der Aufbereitungs- bzw. Arbeitsschritte und die Menge des aufzubereitenden Materials, welche mit der Korngröße in Beziehung steht, eine wesentliche Rolle bezüglich der Probenhomogenität und Repräsentativität der hergestellten Analysenprobe spielt.

Diese wissenschaftliche Arbeit wird im Auftrag des umwelt- und prozessanalytischen der Lehrstühle für Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft bzw. für Entsorgungs- und Deponietechnik durchgeführt, um den Einfluss der Probenaufbereitung auf die Messergebnisse unterschiedlicher analytischer Untersuchungen an einer Abfallprobe zu identifizieren und Möglichkeiten der Reduktion dieses Einflusses aufzuzeigen.

1.2 Zielsetzung

Kein Messergebnis ist zu 100 % exakt, da jeder Schritt während eines Analyseverfahrens fehlerbehaftet ist und somit zu einer Abweichung des Messergebnisses vom wahren Wert führt. Das vorrangige Ziel dieser wissenschaftlichen Arbeit ist es, den gesamten Fehler ausgewählter Analyseverfahren bzw. jenen Fehler, welcher lediglich durch den Schritt der Probenaufbereitung entsteht, abzuschätzen. Zusätzlich sollen mögliche Ansätze zur Verringerung des ermittelten Fehlers aufgezeigt werden.

Zu diesem Zweck wird zunächst theoretisch die für die Aufbereitung benötigte Mindestprobenmenge je nach Korngröße ermittelt, um anschließend – ausgehend von dieser Mindestprobenmenge – eine synthetische Abfallprobe aus dem gesammelten Restmüll zusammenzustellen. Darauf folgt die Aufbereitung der Abfallproben, welche die Zerkleinerung des Materials mithilfe zweier Schneidmühlen mit unterschiedlichem Siebeinsatz und die Verjüngung des jeweils zerkleinerten Materials mittels der Viertelmethode beinhaltet. Danach sollen umweltrelevante Parameter (z.B. Cl-Gehalt, gesamter Kohlenstoffgehalt) der Abfallproben bestimmt werden.

Die mit jedem Analyseverfahren erzielten Ergebnisse sollen anhand einer statistischen Diskussion auf Normalverteilung untersucht werden. Weiteres sollen die Fehlerquellen aller angewandten Analyseverfahren identifiziert und mit ihrer Hilfe der Gesamtfehler (die Messunsicherheit) bzw. der Fehler des Aufbereitungsschrittes für ausgewählte Analyseverfahren abgeschätzt werden.

Die Ergebnisse dieser wissenschaftlichen Arbeit bringen für das umwelt- und prozessanalytische Labor der Lehrstühle einerseits Kenntnis über die Messunsicherheit der Messergebnisse aus den betrachteten Analyseverfahren inklusive der durchgeführten Probenaufbereitungsschritte und andererseits Ansätze zur Verbesserung unzureichend genauer Messergebnisse.

2 Begriffe und Definitionen

In diesem Kapitel sollen grundlegende und für das bessere Verständnis dieser Forschungsarbeit wichtige Begriffe bezüglich des Einflusses der Probenaufbereitung auf die Messunsicherheit bei der Bestimmung umweltrelevanter, chemisch-physikalischer Parameter erklärt und definiert werden.

2.1 Abfall

Im Zuge dieser Masterarbeit wurde eine Abfallprobe, welche synthetisch aus Restmüll zusammengestellt wurde, auf ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften hin untersucht.

Der Begriff Abfall wird im österreichischen Abfallwirtschaftsgesetz 2002 – AWG 2002 mit folgenden Worten genauer definiert [2]:

„§ 2. (1) Abfälle im Sinne dieses Bundesgesetzes sind bewegliche Sachen, deren sich der Besitzer entledigen will oder entledigt hat oder deren Sammlung, Lagerung, Beförderung und Behandlung als Abfall erforderlich ist, um die öffentlichen Interessen (§ 1 Abs. 3) nicht zu beeinträchtigen.“

Des Weiteren unterscheidet die österreichische Abfallverzeichnisverordnung [3] zwischen gefährlichen und nicht gefährlichen Abfällen, wobei gefährliche Abfälle mit einem „g“ bzw. einem „*“ nach Übernahme der europäischen Abfallrahmenrichtlinie gekennzeichnet werden. Die in Tabelle 1 angeführten Beispiele sollen die Kennzeichnung verdeutlichen.

Tabelle 1: Auszüge aus dem Abfallverzeichnis [3]

Abfallcode	Sp	g	Abfallbezeichnung	Spezifizierung
03 01 05	01		Sägemehl, Späne, Abschnitte, Holz, Spanplatten und Furniere mit Ausnahme derjenigen, die unter 03 01 04 fallen	behandeltes Holz
12 01 04	78	*	NE-Metallstaub und -teilchen	gefährlich
14 06 01		*	Fluorchlorkohlenwasserstoffe, H-FCKW, H-FKW	
16 01 03			Altreifen	
20 03 01			gemischte Siedlungsabfälle	

Wie aus Tabelle 1 erkennbar, wird jede Abfallart mit einem 6-stelligen Abfallcode, einer Abfallbezeichnung und einer Kennung über Gefährlichkeit versehen. Zusätzliche Angaben über die Abfallart erfolgen über die Spezifizierung, welche sich aus einer zweistelligen Nummer und einer Beschreibung zusammensetzt. [3]

Restmüll

Das Österreichische Umweltbundesamt definiert Restmüll folgendermaßen [4]:

„Unter Restmüll versteht man sämtliche in Haushalten und ähnlichen Einrichtungen üblicherweise anfallenden festen Abfälle, die unter Verwendung genormter Abfallbehälter über die öffentliche Müllabfuhr erfasst werden, sofern sie nicht über Separatsammlungen einer anderen Verwertung oder Behandlung zugeführt werden.“

Die prozentuellen Anteile der einzelnen Restmüllfraktionen, welche für die synthetische Zusammenstellung der zu analysierenden Abfallproben herangezogen wurden, wurden aus einer vom Amt der Steirischen Landesregierung in Auftrag gegebenen Siebanalyse [8] von steirischem Restmüll entnommen (vgl. Tabelle 2).

Tabelle 2: Prozentuelle Anteile der einzelnen Restmüllfraktionen

Fraktion	neuer prozentueller Anteil [Gewichts%]
Zeitungen und Illustrierte	5,2
Kartonagen und Pappe	3,3
Papier	11,5
Kunststofffolien	7,7
Hartkunststoffe	8,2
Getränkeverbund	1,2
Sonstige Verbundstoffe	13,8
Textilien	9,9
Holz	1,4
Organik-Garten	2,6
Organik-Küche	20,7
Hygieneartikel	14,3
Summe	100,0

Die für diese Masterarbeit synthetisch zusammengestellten Abfallproben aus Restmüll sollten keine Metalle, Glassplitter, Inertes (Steine, Ton) oder Problemstoffe (Batterien) beinhalten, da diese die eingesetzten Aufbereitungsmaschinen beschädigen könnten. Daher sind die in Tabelle 2 angeführten prozentuellen Anteile der einzelnen Restmüllfraktionen eine Neuberechnung (ohne die eben aufgezählten Fraktionen) der in der Siebanalyse der Steirischen Landesregierung aufgelisteten prozentuellen Anteile der Restmüllfraktionen. Weiteres wurden die Restmüllfraktionen „Sonstiges“ und „< 40 mm“ der originalen Siebanalyse ebenfalls null gesetzt, da einerseits keine eindeutige Zuordenbarkeit (Sonstiges) möglich war und andererseits dieselbe Zusammensetzung in Fraktionen (< 40 mm) aufgelistet wurde. Eine bessere Darstellungsmöglichkeit für die in Tabelle 2 aufgelisteten Restmüllfraktionen zeigt Abbildung 1.

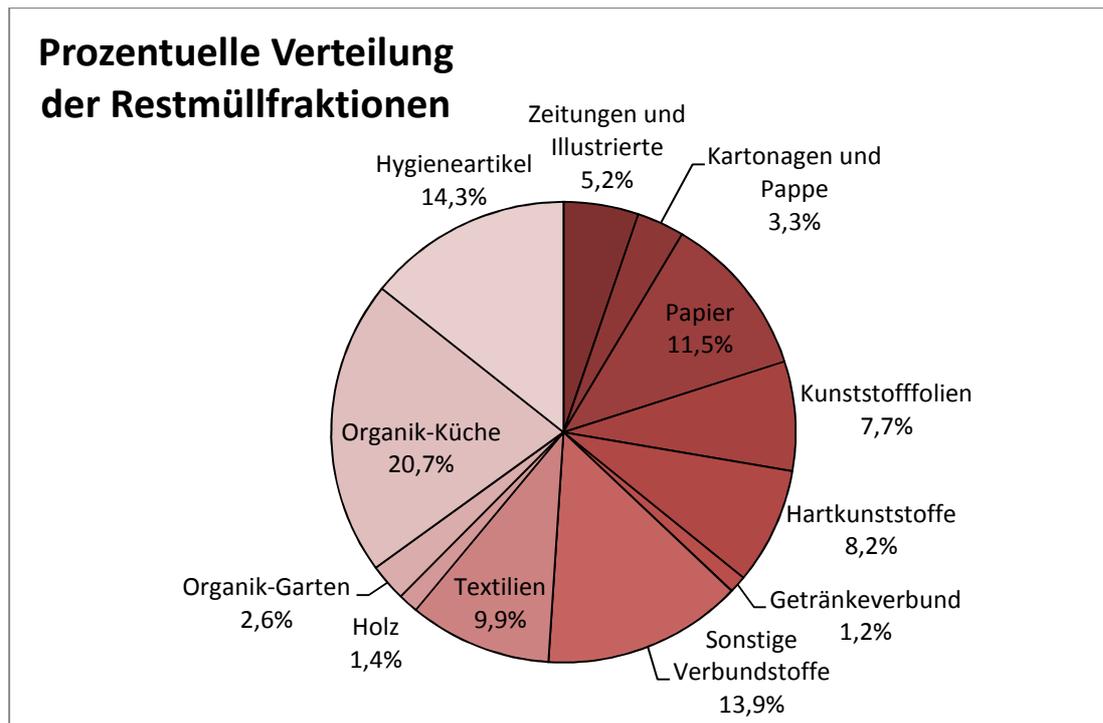


Abbildung 1: Prozentuelle Verteilung der Restmüllfraktionen

Die in Tabelle 2 und Abbildung 1 gezeigten Verteilungen der Restmüllfraktionen stellen eine Zusammenfassung mehrerer durchgeführter Restmüllsortieranaysen dar. Innerhalb dieser Analysen wurde ebenfalls berücksichtigt, dass sich die Restmüllzusammensetzung sowohl mit den Jahreszeiten (Heizperiode, Vorheizperiode und Nichtheizperiode) als auch mit der Siedlungsstruktur (Stadt, Land, Mischgebiet) änderte. [8]

Weiter Einflussfaktoren auf die Restmüllzusammensetzung sind beispielsweise das Trennverhalten der Einwohner bzw. die Zugänglichkeit von Sammelzentren oder Sammelinseln für separat getrennte Abfallfraktionen (Glas, Papier usw.).

2.2 Probenbegriffe

Um die im Zuge dieser Masterarbeit verwendeten Begriffe für die synthetisch hergestellten Analysenproben aus Restmüll besser zu verstehen, wird mit Abbildung 2 kurz der Herstellungsablauf einer Analysenprobe erläutert.



Abbildung 2: Herstellungsprozess einer Analysenprobe

Wie in Abbildung 2 gezeigt, besteht die Herstellung einer für die Bestimmung von chemischen und physikalischen Parametern geeigneten Analysenprobe aus mehreren Schritten, welche von der Probenahme bis hin zur fertigen Analysenprobe die Aufgabe haben, das Probenmaterial der gewünschten Analyse zugänglich zu machen (z.B. Homogenisierung, Zerkleinerung). Während all dieser Schritte muss die Repräsentativität der Probe gewährleistet und die Homogenität sichergestellt werden. Die Vorgehensweise ist

hierbei in Normen festgelegt. Es ist jedoch zu beachten, dass mit zunehmender Anzahl der Arbeitsschritte auch der Einfluss von Fehlern ansteigt.

Repräsentativität einer Probe

Laut ÖNORM EN 15443 [7] ist die aus der Ausgangsprobe erzeugte Teilprobe dann repräsentativ, wenn jedes Partikel, welches vor der Probenvorbereitung in der Ausgangsprobe mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit vorhanden war, auch nach der Probenvorbereitung mit derselben Wahrscheinlichkeit in der Teilprobe vorkommt.

Homogenität

Die ÖNORM EN 14899 [13] nennt ein Material homogen, wenn das/die gemessene, verglichene oder aufgezeichnete Merkmal/Eigenschaft gleichmäßig über eine Materialmenge verteilt ist. Aber es ist durchaus möglich, dass ein Material bezüglich eines/einer gemessenen, verglichenen oder aufgezeichneten Merkmals/Eigenschaft homogen ist, aber bezüglich eines/einer anderen Merkmals/Eigenschaft heterogen.

Der Weg, der im Zuge dieser Masterarbeit hergestellten Analysenprobe, unterschied sich allerdings von dem in Abbildung 2 dargestellten Verfahren, da die für die Analysen verwendeten Proben synthetisch aus Restmüll hergestellt wurden. Daher entfielen die Schritte „Probenahme“ und „Feldprobe“, wodurch diese Begriffe nicht näher erläutert wurden. Die synthetisch hergestellten Restmüllproben wurden als Laborproben und die aus ihnen entnommenen Prüfmengen für die unterschiedlichen chemischen Analysen als Analysenproben bezeichnet.

Als Leitfäden für den Stand der Technik sind die in der Literatur zahlreich vorhandenen Normen zu verstehen. Welche Normen anzuwenden sind, ist beispielsweise in Regelwerken oder Verordnungen (z.B. Deponieverordnung oder Abfallverbrennungsverordnung) festgelegt, wobei die Anwendung der Norm dadurch verbindlich wird. Die für diese Masterarbeit wichtigen Normen der Probenaufbereitung sind in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3: Normen der Probenaufbereitung [6], [15]

Normen zur Probenahmeplanung und Probenahme laut der Deponieverordnung 2008	
ÖNORM EN 14899	Charakterisierung von Abfällen – Probenahme von Abfällen – Rahmen für die Erstellung und Anwendung eines Probenahmeplans
CEN/TR 15310-1	Characterization of waste – Sampling of waste materials - Part 1: Guidance on the process of defining the sampling plan
CEN/TR 15310-5	Characterization of waste – Sampling of waste materials – Part 5: Guidance on the process of defining the sampling plan
ÖNORM S 2121	Probenahme von Böden für die Durchführung einer Abfalluntersuchung (konsolidierte Fassung)
ÖNORM S 2123-1	Probenahmepläne für Abfälle – Teil 1: Beprobung von Haufen
ÖNORM S 2123-2	Probenahmepläne für Abfälle – Teil 2: Beprobung fester Abfälle aus Behältnissen und Transportfahrzeugen

Tabelle 3 Fortsetzung: Normen der Probenaufbereitung [6], [15]

Vorgaben zur Probenahmeplanung, Probenahme laut der Abfallverbrennungsverordnung	
ÖNORM CEN/TS 15442	Feste Sekundärbrennstoffe – Verfahren zur Probenahme
ÖNORM S 2123-4	Probenahmepläne für Abfälle – Teil 4: Beprobung flüssiger bzw. pastöser Abfälle
ÖNORM CEN/TS 15443	Feste Sekundärbrennstoffe – Verfahren zur Herstellung von Laboratoriumsproben
ÖNORM CEN/TS 15413	Feste Sekundärbrennstoffe – Verfahren zur Herstellung der Versuchsprobe aus der Laboratoriumsprobe
ÖNORM EN 15002	Charakterisierung von Abfällen – Herstellung von Prüfmengen aus der Laboratoriumsprobe

Wie aus Tabelle 3 erkennbar, treffen sowohl Normen aus dem Bereich Sekundärbrennstoffe (Abfallverbrennungsverordnung) als auch aus dem Abfall-Normensatz (Deponieverordnung) auf die Probenaufbereitung zu. Zwar unterscheiden sich beide Bereiche durch unterschiedliche Definitionen, aber sie basieren auf denselben Grundgedanken. Daher konnten im Rahmen dieser Masterarbeit Normen aus beiden Bereichen angewandt werden.

Laborprobe

Laut ÖNORM S 2123-3 [12] wird die Laborprobe aus der Feldprobe gewonnen, wobei jedoch zuvor erforderliche Schritte wie Aufbereitung, Homogenisierung, Verjüngung und Konservierung an der Feldprobe durchgeführt werden können.

Analysenprobe oder Prüfmenge

In ÖNORM EN 15002 [16] wird eine Prüfmenge bzw. Analysenprobe als jene Menge eines Materials, welche für die Konzentrationsmessung oder die Messung anderer interessierender Eigenschaften aus der Untersuchungsprobe entnommen wird, definiert. Sollte eine Aufbereitung der Probe nicht notwendig sein, kann die Prüfmenge der Laborprobe direkt entnommen werden.

Im Rahmen dieser wissenschaftlichen Arbeit wurden aus einer Restmüllprobe durch Zusammenstellungs- und Teilungsschritte insgesamt 27 Laborproben hergestellt. Von diesen wurde die für jedes durchgeführte Analyseverfahren benötigte Menge entnommen (Analysenprobe) und untersucht. Anschließend konnte aus den Ergebnissen die Messunsicherheit für bestimmte ausgewählte Analyseverfahren abgeschätzt werden.

Mindestprobenmenge

Laut ÖNORM EN 15442 [5] ist der Mindestprobenumfang jene Probenmenge, die mindestens erforderlich ist, um bei Probenahme und Probenaufbereitung die geforderte Repräsentativität beizubehalten.

Die Berechnung des Mindestumfanges der Probe im Lieferzustand erfolgt entsprechend der ÖNROM EN 15442 [5] nach Formel 1.

Formel 1:

$$m_m = \frac{\pi}{6 \times 10^9} \cdot d_{95}^3 \cdot f \cdot \lambda \cdot g \cdot \frac{(1-p)}{(cv)^2 \cdot p}$$

- m_m : Masse des Probenmindestumfanges im Lieferzustand, [kg]
 d_{95} : Nominelle Siebgröße eines Partikels, wobei ein Massenanteil von 95 % der Partikel kleiner als d_{95} ist, [mm]
 f : Formfaktor, [mm^3/mm^3]
 λ : Mittlere Partikeldichte der Partikel im festen Sekundärbrennstoff im Lieferzustand, [kg/m^3]
 g : Korrektionsfaktor für die Verteilung der Partikelgröße
 p : Anteil der Partikel mit einer bestimmten Eigenschaft, wurde mit 0,1 festgelegt, [kg/kg]
 cv : Variationskoeffizient, wurde mit 0,1 festgelegt

Der Probenmindestumfang einer Stichprobe für Sekundärbrennstoffe berechnet sich laut ÖNORM EN 15442 [5] folgendermaßen:

Formel 2:

$$m_m = 2,7 \cdot 10^{-8} \cdot d_{95}^3 \cdot \lambda_b$$

- m_m : Masse der Einzelprobe, [kg]
 d_{95} : Nominelle Siebgröße, wobei 95 % der Partikel kleiner als d_{95} sind, [mm]
 λ_b : Schüttdichte des Materialstroms, [kg/m^3]

Ist die für die Berechnung heranzuziehende nominelle Siebgröße der Sekundärbrennstoffe kleiner als 3 mm, so ist lt. ÖNORM EN 15442 [5] Formel 2 zu verwenden.

Formel 3:

$$m_m = 1 \cdot 10^{-6} \cdot \lambda_b$$

Aus Formel 1 und Formel 2 ist deutlich zu erkennen, dass die zu ermittelnde Mindestprobenmenge von der Korngröße des angelieferten Materials abhängt, wobei diese Abhängigkeit jedoch bei Korngrößen kleiner als 3 mm vernachlässigt wird (vgl. Formel 3).

Unabhängig von der angewandten Formel (Formel 1 – Formel 3) ist zu beachten, dass die angelieferte Probenmenge mindestens der laut Berechnung geforderten Mindestprobenmenge entspricht, damit Repräsentativität gegeben ist. Verjüngung wie beispielsweise durch die Viertelmethode ist nur erlaubt, wenn dadurch die Mindestprobenmenge nicht unterschritten wird.

Teilprobenmindestumfang

Laut ÖNORM EN 15443 [7] muss jeder Schritt der Probenvorbereitung folgender Formel entsprechen:

Formel 4:

$$\frac{m_1}{m_2} \geq \frac{f_1}{f_2} \cdot \left(\frac{d_1}{d_2} \right)^3$$

- m_1 : Masse der Probe vor der Korngrößenreduktion, [g]
 m_2 : Masse der Probe nach der Korngrößenreduktion, [g]
 f_1 : Formfaktor der Probe vor der Korngrößenreduktion
 f_2 : Formfaktor der Probe nach der Korngrößenreduktion
 d_1 : nominelle Siebgröße der Probe vor der Korngrößenreduktion, [mm]
 d_2 : nominelle Siebgröße der Probe nach der Korngrößenreduktion, [mm]

Der Formfaktor in Formel 4 wird abhängig von der Form der Materialien gewählt. Bei körnigen Materialien ist er beinahe 1 und wird aus Gründen der Vereinfachung oft als 1 angenommen. Wenn das vorliegende Material allerdings keineswegs körnig ist, muss der Formfaktor bestimmt werden. Jeder Probenvorbereitungsschritt verlangt nach einer erneuten Berechnung des/r Formfaktoren und der nominellen Siebgröße, da sich diese durch Zerkleinerungs- und Teilungsmaßnahmen ändern können. [7]

Herstellung von Prüfmengen (Analysenproben)

Laut der österreichischen Deponieverordnung [15] hat die Herstellung von Prüfmengen aus der Laborprobe entsprechend den Grundsätzen der ÖNORM EN 15002 [16] zu erfolgen.

Die ÖNORM EN 15002 [16] stellt folgende Anforderungen an die hergestellte Prüfmenge:

- Repräsentativität der Prüfmenge hinsichtlich der Laborprobe,
- die Prüfmenge muss die Anforderungen des angewandten Analyseverfahrens betreffend Menge und physikalischer Eigenschaften erfüllen,
- die zu analysierenden Parameter der Prüfmengen sollen keine Verluste und Kontaminationen erfahren.

Laut ÖNORM EN 15002 [16] übt jedes Behandlungsverfahren einen bestimmten Einfluss auf die Analyseergebnisse aus, da es zu Verschleppungen von Probenmaterial oder der Änderung physikalisch-chemischer Eigenschaften der Probe kommen kann. Des Weiteren sollen sämtliche Geräte und Behälter, die mit der Probe in Kontakt kommen, eine chemische Verträglichkeit mit der Probe aufweisen und dass zur Vermeidung von Verschleppungen eine ausreichende Reinigung sämtlicher Geräte und Behälter gewährleistet ist. Darüber hinaus kann Materialverlust und Kontamination der Probe durch die Luft, durch Staub oder durch die eingesetzten Gerätschaften über eine sorgfältige Arbeitsweise verhindert werden.

Bezüglich der Abfolge der für die Herstellung von einer oder mehreren repräsentativen Prüfmengen aus der Laborprobe unterscheidet die ÖNORM EN 15002 [16] drei Hauptschritte, wobei die richtige Reihenfolge oftmals entscheidend ist.

a. Bestimmung der analytischen Anforderungen

Welches Verfahren kommt zur Anwendung?

Wie viele Prüfmengen werden benötigt?

Für jedes Analyseverfahren benötigte Menge und Eigenschaften der Prüfmengen.

Anfordernisse an die Konservierung (z.B. Temperatur, Zeitintervall).

b. Bestimmung der Reihenfolge der Arbeitsschritte

Auf Basis der Eigenschaften der Laborprobe und der Anforderungen des Analyseverfahrens wird die Reihenfolge der Arbeitsmodule Phasentrennung/Trennung von Fraktionen, Trocknen, Korngrößenreduzierung, Homogenisierung und Probenteilung festgelegt.

c. Festlegung eines geeigneten Analyseverfahrens

Die Anforderungen des ausgewählten Analyseverfahrens müssen im Einklang mit den Eigenschaften der Probe stehen.

2.3 Statistische Begriffe

Da im Rahmen dieser Masterarbeit eine statistische Auswertung der erhaltenen Analysedaten aus den synthetisch hergestellten Analysenproben durchgeführt wurde, erfolgt in den folgenden Unterpunkten eine kurze Einführung in die für diese wissenschaftliche Arbeit wichtigsten statistischen Begriffe.

Messunsicherheit

Laut dem finnischen Handbuch für die Kalkulation von Messunsicherheiten in einem Umweltlabor [14] ist die Messunsicherheit ein Parameter, welcher mit dem Messergebnis in Verbindung gebracht werden kann, und die Verteilung der Werte, die treffenderweise der Messgröße zugeschrieben werden kann, charakterisiert. Als Parameter kann beispielsweise die Standardabweichung (oder ein Vielfaches) herangezogen werden. Darüber hinaus wird das Messergebnis als die beste Abschätzung der Größe des Messwertes verstanden, wobei alle Komponenten der Unsicherheit ihren Beitrag leisten.

Die eben erwähnte Unsicherheit ist eine Intervallgröße und kann in der Praxis die unterschiedlichsten Ursachen aufweisen. So können beispielsweise sowohl lückenhafte Definitionen, Probenahme und Umgebungsbedingungen als auch Unsicherheiten von Massen- und Volumenbestimmungen und in den Messverfahren beinhaltende Annäherungen und Annahmen als Quelle fungieren. [17]

Fehler und Messabweichung

Es ist unbedingt darauf zu achten, dass zwischen Fehler bzw. Messabweichung und Messunsicherheit genauestens differenziert wird. Da die Messabweichung als der Unterschied zwischen einem individuellen Ergebnis und dem wahren Wert der gemessenen Größe definiert ist, entspricht die Messabweichung einem einzelnen Wert. Allerdings

basieren die Begriffe Fehler und Messabweichung auf einem idealisierten System, was bedeutet, dass eine exakte Bestimmung nicht möglich ist. Anders als die Messabweichung (Intervallgröße) darf die Messunsicherheit als Korrektur für die Ergebnisse herangezogen werden. [17]

Die Messabweichung gliedert sich in einen zufälligen und einen systematischen Teil. Die zufällige Messabweichung ist durch nicht vorhersehbare Schwankungen von Einflussgrößen charakterisiert, wodurch sich die Messergebnisse bei wiederholter Bestimmung ändern können. Weiteres können zufällige Messabweichungen nicht ausgeglichen, aber normalerweise durch eine größer werdende Anzahl an Bestimmungen reduziert werden. Anders als die zufällige Messabweichung ist die systematische Messabweichung als jener Anteil der Messabweichung definiert, welcher bei einer Mehrfachbestimmung anhaltend gleich bleibt oder sich in einer vorhersagbaren Weise ändert. Aufgrund ihrer Unabhängigkeit von der Anzahl der Messungen kann sie allerdings nicht durch eine größer werdende Anzahl an Bestimmungen mit identischen Messbedingungen reduziert werden. Daher werden oftmals Standards oder Referenzmaterialien, deren anhaftenden Unsicherheiten ebenfalls zu berücksichtigen sind, zur Korrektur der systematischen Effekte verwendet. Weiteres kann eine Unterteilung in konstante systematische und nicht konstante systematische Messabweichung getroffen werden, wobei die konstanten systematischen Messabweichungen innerhalb eines definierten Wertebereiches der Messungen gleichbleibend sind, sich aber in separaten Wertebereichen verändern können. [17]

Die Reproduzierbarkeit bzw. Präzision des angewandten Analyseverfahrens wird durch den zufälligen Fehler und die Richtigkeit bzw. Genauigkeit durch den systematischen Fehler bestimmt. Umso kleiner also der zufällige Fehler ist, umso besser ist das Analyseverfahren reproduzierbar. [18]

Ein weiterer wichtiger Part der Messabweichung sind grobe Fehler oder Irrtümer, deren Quellen oftmals menschliches Versagen oder Fehlfunktionen von Gerätschaften darstellen. Sollten Messabweichungen solcher Art entdeckt werden, dürfen sie keinesfalls in die statistische Analyse aufgenommen werden. Sie gilt es zu verwerfen. Ob ein grober Fehler vorliegt oder nicht, ist nicht immer eindeutig zu erkennen. Daher sollte, wenn eine ausreichend große Anzahl an Wiederholungsmessungen vorhanden ist, ein Ausreißertest auf verdächtige Messergebnisse angewandt werden. Wird ein Messergebnis positiv mit dem Ausreißertest bewertet, gilt es dennoch genau zu prüfen, ob der Messwert aus der Ergebnisreihe gestrichen werden soll oder nicht. Schließlich sollte niemals ein Messwert allein aufgrund von statistischen Ergebnissen eliminiert werden. [17]

Ermittlung der Messunsicherheit

Das Verfahren der Unsicherheitsermittlung wird grob in folgende Schritte eingeteilt [17]:

1. Eindeutige Beschreibung der Messgröße, wobei auch die Beziehungen der Messgröße mit den Parametern (gemessene Mengen, Kalibrierstandards, Konstante), von denen sie abhängt, deutlich zu machen sind. Es ist unbedingt eindeutig festzulegen, ob der Schritt der Probenahme in das Verfahren mit einbezogen wird, da ansonsten auch ihre Unsicherheit eine Rolle spielt. Ein weiterer

wichtiger Punkt der Spezifikation der Messgröße ist die Unterscheidung, ob ein Messergebnis unabhängig von der Methode ist (nicht empirisch) oder nicht (empirisch).

2. Sämtliche mögliche Unsicherheitsquellen müssen aufgelistet werden. Dies beinhaltet sowohl die Quellen der Unsicherheit für jeden Parameter, für jede Beziehung des Parameters zur Messgröße als auch alle anderen Quellen. Als Hilfestellung für die Auflistung aller potentiellen Unsicherheitsquellen können die verwendete Formel für die Berechnung der Messgröße und das Ursachen-Wirkungs-Diagramm eingesetzt werden. Als typische Quellen für die Unsicherheit können beispielsweise Probenahme, Lagerbedingungen, systematische Abweichungen von Instrumenten, Reagenzien, Messbedingungen, Einflüsse der Probe und zufällige Effekte sein.
3. Für jegliche potentielle Unsicherheitsquelle muss anschließend eine Quantifizierung über Messung oder Schätzung erfolgen. Da es durchaus möglich ist, dass mehrere Unsicherheitsquellen in einer gemessenen oder geschätzten Unsicherheit zusammengefasst werden können, muss unbedingt darauf geachtet werden, dass alle möglichen Unsicherheitsquellen berücksichtigt werden. Die Ermittlung der Unsicherheiten kann für jede einzelne Quelle separat mit anschließender Kombination erfolgen oder durch direkte Ermittlung der kombinierten Anteile der Unsicherheit der Ergebnisse.
4. Ermittlung der Gesamtunsicherheit (z.B. als Standardabweichung).

In Abbildung 3 wird das eben erläuterte Verfahren zur Unsicherheitsermittlung grafisch dargestellt.

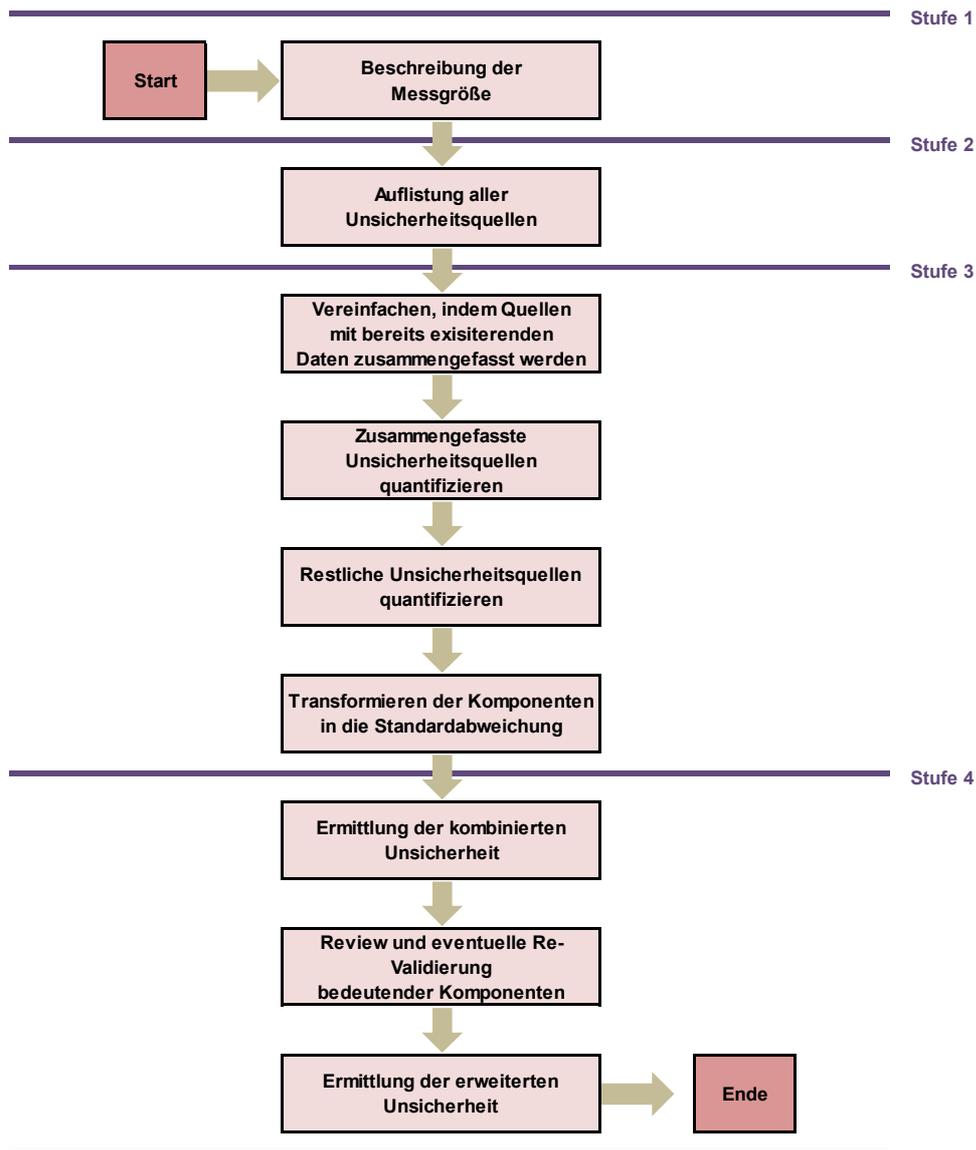


Abbildung 3: Unsicherheitsermittlung [17]

Das in Abbildung 3 dargestellte Verfahren zur Ermittlung der Unsicherheit stellt die Basis für die Abschätzung der Messunsicherheit für die im Zuge dieser Masterarbeit ausgewählten Analyseverfahren dar.

Arithmetischer Mittelwert

Das arithmetische Mittel bzw. der Mittelwert gibt den statistischen Durchschnittswert einer Datenreihe an. Allerdings darf auch dieser Parameter nicht ohne eine kritische Hinterfragung einfach so akzeptiert werden. [22]

Das arithmetische Mittel wird mit der in Formel 5 dargestellten Gleichung beschrieben. [11]

Formel 5:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

\bar{x} : Probenmittelwert
 x_i : Stichprobenwerte
 n : Umfang der Grundgesamtheit

Median

Der Median oder Zentralwert ist der mittlere Wert einer geordneten Beobachtungsreihe, wobei die für die Berechnung herangezogenen Gleichungen von der Anzahl der Beobachtungswerte abhängen. Bei einer ungeraden Anzahl an Beobachtungswerten wird nach Formel 6 und bei gerader Anzahl nach Formel 7 berechnet. [19]

Formel 6:

$$x_{0,5} = x_{\frac{n}{2}+1}$$

Formel 7:

$$x_{0,5} = \frac{x_{\frac{n}{2}} + x_{\frac{n}{2}+1}}{2}$$

$x_{0,5}$: Median, Zentralwert
 n : Anzahl der Beobachtungswerte

Jener Wert einer Messreihe, bei dem genau 50 % der Messwerte kleiner oder gleich groß bzw. genau 50 % der Messwerte größer oder gleich groß sind, wird als Median bezeichnet. Der Vorteil des Statistikparameters Median ist, dass er kaum von Ausreißern einer Messreihe beeinflusst wird. [30]

Varianz

Die mathematische Beschreibung der für die Varianz verwendeten Gleichung erfolgt mit Formel 8. [11]

Formel 8:

$$s^2 = \frac{1}{n-1} \cdot \sum_{i=1}^n \left(x_i^2 - \bar{x}^2 \right)$$

s^2 : Varianz
 n : Umfang der Grundgesamtheit
 x_i : Probenwerte
 \bar{x} : Probenmittelwert

Wie aus Formel 8 erkennbar, werden zur Berechnung der Varianz die Quadrate der Probenwerte und des Probenmittelwertes herangezogen. Daher ergibt sich für die Varianz eine andere Einheit als jene der beobachteten Messwerte, was Aussagen über die Streubreite erschwert. Aus diesem Grund wird dafür oft die Standardabweichung (vgl. Formel 9) herangezogen. [22]

Standardabweichung

Die Standardabweichung ist definiert als die durchschnittliche Entfernung sämtlicher gemessener Merkmalsausprägungen vom Durchschnittswert, was bedeutet, dass sie die Streubreite um den Mittelwert angibt. Eine große Standardabweichung bedeutet also eine starke Streuung, wohingegen ein kleiner Wert der Standardabweichung heißt, dass die gemessenen Ausprägungen eines Merkmals nahe am Mittelwert liegen. Bei einer vorherrschenden Normalverteilung kann normalerweise davon ausgegangen werden, dass innerhalb eines Abstandes von einer Standardabweichung ober- und unterhalb des Mittelwertes etwa 68 % sämtlicher Merkmalsausprägungen liegen. Bei einem Abstand von zwei Standardabweichungen sind es bereits etwa 95 %. Als Ausreißer werden jene Merkmalsausprägungen genannt, welche größere Abweichungen als die eben genannten aufweisen. [22]

Die Standardabweichung ergibt sich aus der Quadratwurzel der Varianz (vgl. Formel 9), wobei ihre Einheit immer gleich der Maßeinheit des zu untersuchenden Merkmals ist. [22]

Formel 9 [11]:

$$s = \sqrt{s^2}$$

s: Standardabweichung
s²: Varianz

Bei normalverteilten Messwerten kann die Standardabweichung als Wert für die Standardunsicherheit herangezogen werden. Liegt jedoch eine symmetrische Rechteckverteilung bzw. eine Dreiecksverteilung vor, muss die Unsicherheit nach Formel 10 bzw. Formel 11 berechnet werden. [17]

Formel 10:

$$u = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

u: Unsicherheit
a: Messwert

Formel 11:

$$u = \frac{a}{\sqrt{6}}$$

u: Unsicherheit

a: Messwert

Relative Standardunsicherheit

Wird die Standardabweichung auf den Mittelwert der zugehörigen Messgrößen bezogen, wird von der relativen Standardunsicherheit gesprochen. [33]

Die Ermittlung der relativen Standardunsicherheit erfolgt über Formel 12 [32]:

Formel 12:

$$s_{rel} = \frac{s}{\bar{x}}$$

s_{rel} : relative Standardabweichung (dimensionslos)

s: Standardabweichung in der jeweiligen Einheit der Messwerte

\bar{x} : Mittelwert der Messwerte in der jeweiligen Einheit der Messwerte

Aufgrund der fehlenden Einheit der relativen Standardabweichung wird eine Vergleichbarkeit einzelner Standardabweichungen untereinander ermöglicht.

Kombinierte Standardabweichung

Bevor die kombinierte Standardunsicherheit abgeschätzt werden kann, müssen alle Unsicherheiten als Standardabweichung ausgedrückt werden. Anschließend hängt die Ermittlung der kombinierten Standardunsicherheit von den Berechnungsmodellen ab. Bei Modellen mit Multiplikationen und Divisionen erfolgt die Abschätzung nach Formel 13. [17].

Formel 13:

$$u_c(y) = y \cdot \sqrt{\left(\frac{u(p)}{p}\right)^2 + \left(\frac{u(q)}{q}\right)^2 + \dots}$$

$u_c(y)$: kombinierte Standardunsicherheit

$u(p)/p, u(q)/q, \dots$ Unsicherheit in den Parametern ausgedrückt als relative Unsicherheit

Werden Modelle verwendet, welche nur Addition oder Subtraktion beinhalten, wird die kombinierte Standardunsicherheit durch Aufsummieren der einzelnen Unsicherheiten abgeschätzt.

Erweiterte Standardabweichung

Die erweiterte Standardunsicherheit ist definiert als ein Konfidenzintervall mit dem Signifikanzniveau von ca. 95 %. Die Ermittlung erfolgt, indem die kombinierte

Standardunsicherheit mit einem Erweiterungsfaktor k , welcher normalerweise den Wert 2 aufweist, multipliziert wird. [34]

2.3.1 Ursachen-Wirkungs-Diagramm (Ishikawa- oder Fischgräten-Diagramm)

Das in den 50er Jahren von dem Japaner Ishikawa K. entwickelte Ursachen-Wirkungsdiagramm hat das Ziel, in der Gruppe bzw. im Team festzustellen, welche Ursache bzw. Ursachen welche Wirkung hervorgerufen hat/haben. Abbildung 4 zeigt beispielhaft ein allgemeines Ursachen-Wirkungsdiagramm. [20]

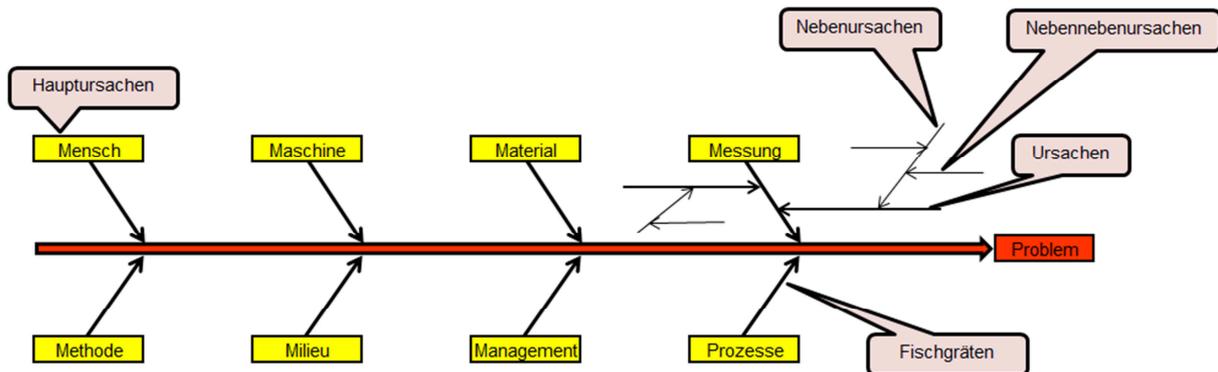


Abbildung 4: Ursachen-Wirkungs-Diagramm [20]

Die Herangehensweise zur Erstellung eines Ursachen-Wirkungs-Diagramms beginnt immer mit der Zusammenstellung des Arbeitsteams. Als anschließender Schritt erfolgt die Beschreibung des Problems, wobei darauf geachtet werden muss, dass das Problem nicht zu eng definiert wird. Bei zu exakter Beschreibung des Problems sinkt nämlich die Wahrscheinlichkeit die tatsächliche(n) Ursache(n) für das Problem ausfindig zu machen. Grafisch wird das beschriebene Problem an die Spitze eines waagrechten Pfeils gesetzt. Um die in Abbildung 4 dargestellten Hauptursachen zu erarbeiten, werden im Team oftmals Kreativitätstechniken wie beispielsweise Brainstorming eingesetzt, wobei die zu den Hauptursachen zugehörigen Hauptkategorien häufig Mensch, Maschine, Material, Methode und Milieu sind. Andere typische Kategorien sind Management, Messung und Prozesse. Selbstverständlich müssen nicht immer alle Kategorien für die Erstellung des Ursachen-Wirkungs-Diagramms verwendet werden. Jetzt werden für jede Hauptursachenkategorie ebenfalls mithilfe von Kreativitätstechniken mögliche Nebenursachen und Nebenursachen usw. ermittelt und in Form von Ästen eingetragen. Als Hilfestellung wird normalerweise davon ausgegangen, dass bis zu fünf Mal die Frage „Warum“ gestellt werden muss, um immer tiefere Ursachen zu erforschen. Somit ergibt sich das in Abbildung 4 dargestellte verästelte Diagramm. Da sich über diese Technik viele verschiedene mehr oder weniger wichtige Ursachen ergeben können, muss über eine analytische Diskussion innerhalb der Teammitglieder den unterschiedlichen Ursachen eine Gewichtung zugeteilt werden. Somit können nicht nur die einflussreichen Hauptursachen von den eher unwichtigeren getrennt werden sondern es erfolgt auch eine Gewichtung der Neben- und Nebenursachen usw. Als Endergebnis dieser analytischen Methode werden die höchstwahrscheinlich wichtigsten Ursachen für das zuvor definierte Problem in einer

gewichteten Reihenfolge erhalten. Selbstverständlich müssen die somit erforschten Hauptursachen noch genauestens in der Gruppe und eventuell auch von einem Spezialisten nochmals diskutiert, analysiert und überprüft werden, um die wichtigste Hauptursache definierten zu können. Als abschließender Schritt werden eine oder sogar mehrere Lösungsmöglichkeiten erarbeitet. [20], [21]

Im Rahmen dieser wissenschaftlichen Arbeit fand das Ursachen-Wirkungsdiagramm bei der grafischen Darstellung möglicher Ursachen für die Messunsicherheit eines Analyseverfahrens Anwendung.

2.3.2 Normalverteilung

Die Normalverteilung oder auch Gauß'sche Glockenkurve ist ein statistisches Verteilungsmodell und hat einen symmetrischen Kurvenverlauf, wobei Median und Mittelwert zusammenfallen. [22]

Die Normalverteilung ist durch Folgendes charakterisiert [25]:

- Messwerte rund um den Mittelwert sind am wahrscheinlichsten. Umso größer die Entfernung vom Mittelwert wird, umso unwahrscheinlicher wird das Messergebnis.
- Die Messergebnisse weisen symmetrische (positive bzw. negative) Abweichung vom Mittelwert auf (Symmetrie der Verteilung).
- Bei bekanntem Mittelwert und bekannter Standardabweichung von annähernd normalverteilten Messwerten können die Eintrittswahrscheinlichkeiten von Ereignissen prophezeit werden.

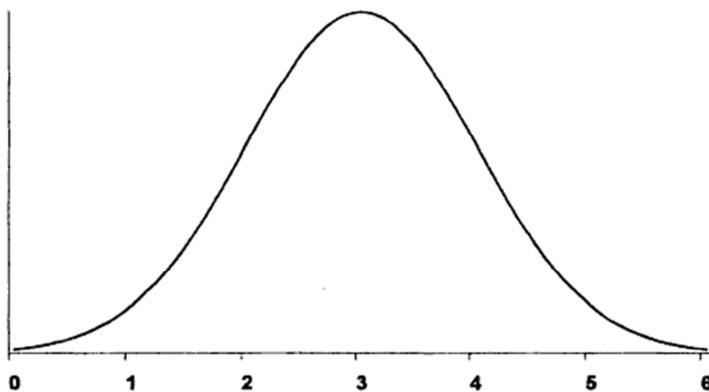


Abbildung 5: Normalverteilung mit $\bar{x} = 3$ und $s = 1$ [26]

Generell ist für jede Kombination Mittelwert/Standardabweichung eine Normalverteilung möglich, wobei sich die in Abbildung 5 dargestellte beispielhafte Normalverteilung auf einen Mittelwert von 3 und eine Standardabweichung von 1 bezieht. [26]

2.3.3 Histogramm

Das Histogramm ist ein Werkzeug zur Verbildlichung der Häufigkeitsverteilung von in Klassen eingeteilten Daten. Die charakteristischen Säulen des Diagramms werden jeweils über den einzelnen Klassen errichtet, wobei die Fläche jeder Säule unter der Annahme, dass

das Prinzip der Flächentreue und Gleichverteilung gilt, verhältnismäßig zur jeweiligen Klassenhäufigkeit ist. [24]

Um die benötigte Klassenbreite für die Darstellung der Daten als Histogramm berechnen zu können, werden zwei Formeln benötigt. Zunächst wird die Klassenzahl k über die in Formel 14 dargestellte Abschätzung mit anschließender Auf- oder Abrundung auf eine ganze Zahl bestimmt. Anschließend erfolgt die Ermittlung der Klassenbreite über Formel 15, wobei die Klassenbreite möglichst für alle Klassen gleich groß sein sollte. [23]

Formel 14:

$$k \approx \sqrt{n}$$

k: Klassenzahl
n: Anzahl der Messwerte

Formel 15:

$$b \geq \frac{x_{\max} - x_{\min}}{k}$$

b: Klassenbreite
 x_{\max} : maximaler Messwert
 x_{\min} : minimaler Messwert
 $x_{\max} - x_{\min}$: Spannweite
k: Klassenzahl

Abbildung 6 zeigt schematisch den eben erläuterten Aufbau eines Histogramms, wie er auch in dieser Masterarbeit zum Zweck der statistischen Analyse der synthetisch zusammengestellten Analysenproben verwendet wurde.

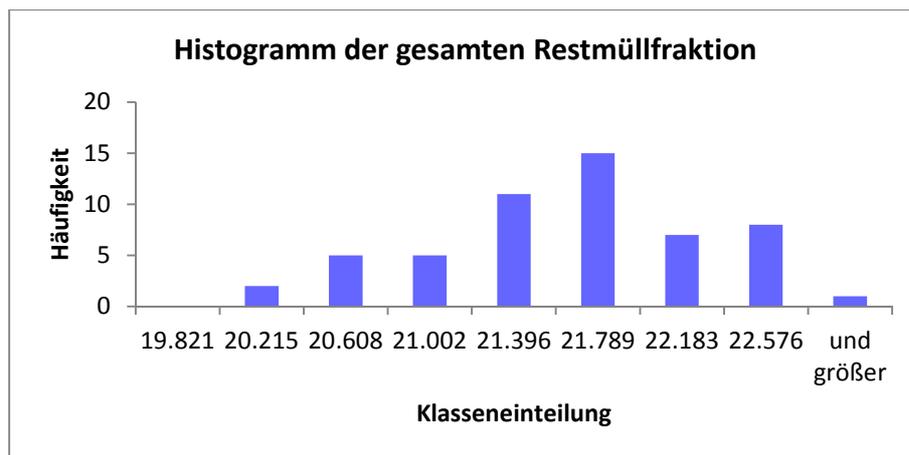


Abbildung 6: Beispiel eines Histogramms

3 Theoretische Grundlagen ausgewählter Analyseverfahren

Dieses Kapitel widmet sich kurz der theoretischen Funktionsweise der im Rahmen dieser wissenschaftlichen Arbeit durchgeführten Aufbereitungs- und Analyseverfahren, wobei auch für das Verständnis wichtige Begriffe erläutert werden. Darüber hinaus wird kurz auf die für die Abschätzung der Messunsicherheit wichtigen Parameter eingegangen.

Alle hier erläuterten Aufbereitungs- und Analyseverfahren wurden im Rahmen dieser wissenschaftlichen Arbeit an einer synthetisch hergestellten Restmüllprobe durchgeführt.

3.1 Arbeitsweise von Schneidmühlen

Für die Aufbereitung der unterschiedlichsten Probenmaterialien (z.B. Restmüll) gibt es verschiedene normative Grundlagen, wobei die Aufbereitung immer das Ziel hat, die Probe einem Analyseverfahren zugänglich zu machen. Zur Ermittlung des Einflusses der Probenaufbereitung auf die Messunsicherheit wurde im Rahmen dieser Masterarbeit eine synthetische Restmüllprobe als Material herangezogen. Aus dieser Restmüllprobe wurde mithilfe von Schneidmühlen und Teilungsschritten nach ÖNORM 15002 [16] die für die Untersuchung notwendigen Laborproben hergestellt.

Der prinzipielle Aufbau einer Schneidmühle ist in Abbildung 7 dargestellt.

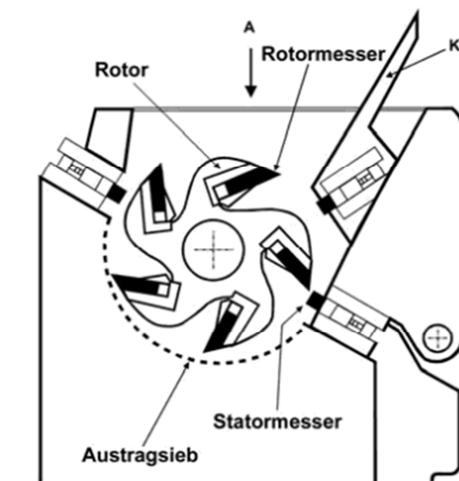


Abbildung 7: Aufbau einer Schneidmühle [55]

Wie aus Abbildung 7 erkennbar, besteht eine Schneidmühle hauptsächlich aus einem festen Teil (Stator, Gehäuse), einem beweglichen Teil (Rotor) und einem Sieb. Wird nun Probenmaterial möglichst gleichmäßig über einen Zuführschacht in die Mühle eingebracht, erfolgt die Zerkleinerung des Materials ausschließlich über die Mühlenmesser. Werden diese Messer stumpf, können sie ausgebaut und nachgeschliffen werden. Das Material wird so lange zerkleinert, bis es durch die Öffnungen des Austragsiebes hindurchpasst. Somit werden die obere Korngröße und die Korngrößenverteilung durch die Lochweiten des Austragsiebes bestimmt. Der endgültige Austrag des zerkleinerten Probenmaterials aus der Schneidmühle erfolgt meist mit einer pneumatischen Absauganlage, da diese Technik

Vorteile wie gleichzeitige Kühlung der Mühle und des Produktes, Senkung des Energiebedarfs oder Staubreduzierung mit sich bringt. [55]

3.2 Glühverlust

Die Bestimmung des Glühverlustes ist für die Abfallwirtschaft deshalb von Bedeutung, da laut österreichischer Deponieverordnung [15] nur Abfälle mit einem Gehalt an organischen Inhaltsstoffen (TOC) kleiner fünf Gewichts% bzw. acht Gewichts% für Massenabfalldeponien abgelagert werden dürfen.

Der Glühverlust gehört zu den Summenparametern und gibt Auskunft über den Gesamtgehalt an organischen Inhaltsstoffen der zu untersuchenden Probe. Die Bestimmung des Glühverlustes hat sich bereits lange bewährt und ist einfach bzw. rasch durchzuführen. Allerdings ist darauf hinzuweisen, dass von dem Glühverlust nicht auf die Reaktivität eines Materials und somit auch nicht auf den Anteil an biologisch abbaubaren Inhaltsstoffen geschlossen werden kann. [36]

Der Glühverlust wurde für diese Masterarbeit nach der Norm DIN EN 12879 [10], laut der der Glühverlust jener Anteil der Trockenmasse ist, welcher sich beim Glühvorgang unter bestimmten Bedingungen verflüchtigt, um anschließend zu entweichen, bestimmt. Die Angabe des Glühverlustes erfolgt in Prozent, wobei immer ein Bezug zur Trockenmasse hergestellt wird.

Da der zu bestimmende Glühverlust thermisch und mithilfe von Differenzwägung ermittelt wird, zählt dieses Verfahren zu den thermogravimetrischen Analysemethoden. [1] Der Glühvorgang der Analysenproben erfolgt in einem Muffelofen, der die Eigenschaften aufweisen soll, dass alle Zonen im Ofen dieselbe für die Bestimmung des Glühverlustes geforderte Temperatur aufweisen und diese auch innerhalb eines geforderten Zeitrahmens erreicht wird. Darüber hinaus muss immer genügend für die Verbrennung unabdinglicher Sauerstoff im Ofenraum vorhanden sein. [38]

Obwohl die gravimetrischen Methoden durch steigende Anforderungen an die Analytik immer mehr von den chemisch-physikalischen Methoden verdrängt werden, weisen sie dennoch einige Vorteile gegenüber den chemisch-physikalischen Methoden auf. So sind die gravimetrischen Methoden beispielsweise sogenannte Absolutmethoden, was bedeutet, dass keine Kalibrierung der Geräte notwendig ist. Des Weiteren weisen die gravimetrischen Methoden einen geringen apparativen Aufwand auf. Dem gegenüber steht leider ein großer Nachteil: Ein hoher Arbeitsaufwand, dem ein hoher Zeitaufwand einhergeht. [1]

Der Glühverlust berechnet sich wie folgt [10]:

Formel 16:

$$GV = \frac{m_{(T+P)2} - m_T}{m_{(T+P)1} - m_T} \cdot 100$$

GV:	Glühverlust, [Gewichts%]
$m_{(T+P)1}$:	Masse von Tiegel mit Probe vor dem Glühvorgang, [g]
$m_{(T+P)2}$:	Masse von Tiegel mit Probe nach dem Glühvorgang, [g]
m_T :	Leermasse des Tiegels, [g]

3.3 Aschegehalt

Unter dem Aschegehalt wird der Glührückstand aller mineralischen Inhaltsstoffe einer Probe verstanden. Daher entspricht der Aschegehalt auch nicht dem Gehalt an mineralischen Inhaltsstoffen, sondern er entspricht nur deren Glührückstand. [37]

Der Aschegehalt ist für die Abfallwirtschaft ein wichtiger zu bestimmender Parameter, da er jene nach der Abfallverbrennung zu deponierende Menge angibt. Somit können neben dem benötigten Deponievolumen auch die durch die Deponierung verursachten Kosten abgeschätzt werden. Der Aschegehalt wurde im Zuge dieser Masterarbeit nach der ÖNORM EN 14775 [38] bestimmt.

Laut ÖNORM EN 14775 [38] wird der Aschegehalt als jene Masse an anorganischen Rückständen definiert, welche nach der Verbrennung unter genau definierten Bedingungen zurückbleiben. Die Einheit des Aschegehaltes ist der prozentuale Gewichtsanteil der Trockensubstanz.

Da auch der Aschegehalt thermisch und über Differenzwägung bestimmt wird, gehört er ebenfalls zu den thermogravimetrischen Analysemethoden. [1] Für die Bestimmung des Aschegehaltes wird derselbe Muffelofen wie für die Ermittlung des Glühverlustes eingesetzt, wobei jedoch ein höheres Temperaturprofil angewandt wird.

Die Bestimmung des Aschegehaltes erfolgt nach folgender Formel: [38]

Formel 17:

$$m_{AG} = 100 - \frac{m_{(T+P)1} - m_{(T+P)2}}{m_{(T+P)1} - m_T} \cdot 100$$

m_{AG} :	Aschegehalt, [Gewichts%]
$m_{(T+P)1}$:	Masse von Tiegel mit Probe vor dem Glühvorgang, [g]
$m_{(T+P)2}$:	Masse von Tiegel mit Probe nach dem Glühvorgang, [g]
m_T :	Leermasse des Tiegels, [g]

3.4 Gesamter Kohlenstoffgehalt (TC)

Einerseits dient in der Umweltanalytik der gesamte Kohlenstoffgehalt oder auch TC-Gehalt generell der Sammlung von allgemeinen Informationen über den Kohlenstoffgehalt einer Probe und andererseits werden bestimmte Kohlenstoffgehalte oftmals auf den gesamten Kohlenstoffgehalt bezogen. So wird im Bereich der Ersatzbrennstoffe beispielsweise der biogene CO₂-Anteil (xBTC) als Anteil des Gesamtkohlenstoffgehaltes angegeben, was selbstverständlich die Bestimmung des TC-Gehaltes voraussetzt. Darüber hinaus kann mithilfe des TC-Gehaltes über ein indirektes Bestimmungsverfahren der wichtige organische Anteil des Kohlenstoffgehaltes bestimmt werden.

Der TC ist ein Summenparameter, welcher jeglichen in einer Probe enthaltenen organisch oder anorganisch gebundenen Kohlenstoff in gelöster oder ungelöster Form erfasst. Der gesamte Kohlenstoffgehalt einer zu untersuchenden Probe setzt sich also aus dem organisch gebundenen Kohlenstoff (TOC) und dem anorganisch gebundenen Kohlenstoff (TIC) zusammen. Der organisch gebundene Kohlenstoff lässt sich in flüssigen Proben auch noch in den gelösten organisch gebundenen Kohlenstoff (DOC) und den ungelösten organisch gebundenen Kohlenstoff (POC) unterteilen. [39] Der Gesamte Kohlenstoff wurde im Zuge dieser Masterarbeit durch die Anwendung der ÖNORM 13137 [31] bestimmt.

Laut ÖNORM 13137 [31] ist der TC-Gehalt aller im Abfall gebundener organischer, anorganischer oder elementarer Kohlenstoff.

Der TC-Gehalt einer Analysenprobe wird über Verbrennung dieser Probe in einem Röhrenofen bestimmt. Hierfür wird die auf einem Porzellanschiffchen eingewogene Probe in die Schleuse des Rohres eingebracht. Das während dem Verbrennungsvorgang entstehende Messgas (CO₂) wird von einem Saugrohr entnommen. Um zu verhindern, dass auch Umgebungsluft, welche die Ergebnisse verfälschen würde, von dem Saugrohr aufgenommen wird, muss über eine weitere Gaszuführung so viel Sauerstoff zugeführt werden, dass dieser ohne an einer Reaktion teilgenommen zu haben an der Schleuse wieder austritt. Die zu analysierenden Verbrennungsgase werden nach dem Austritt aus dem Verbrennungsrohr über Magnesiumperchlorat und Phosphorpentoxid getrocknet. Anschließend erfolgt die Elimination von Staubpartikeln mithilfe eines Filters. Nach der Reinigung wird das Verbrennungsgas durch einen NDIR-Gasanalysator geleitet, welcher aus einem IR-Strahler, einem IR-Sensor und einer zwischen Strahler und Sensor angeordneten Küvette besteht. Das Messprinzip beruht darauf, dass das vom IR-Strahler ausgestrahlte Signal nach dem Passieren der mit dem Messgas gefüllten Küvette auf den Sensor trifft und aus der Durchlässigkeit die Konzentration der jeweiligen Gaskomponente in der Küvette über das Lambert Beer'sche Gesetz ermittelt wird. Für die Detektion von Kohlendioxid wird beispielsweise ein PbSe-Sensor als IR-Strahler eingesetzt. Der so entstehende Messpeak wird über einen Computer integriert und ausgewertet, wobei mit dem zuvor eingewogenen Probengewicht und den bereits ermittelten und gespeicherten Kalibrationsfaktoren der C-Gehalt berechnet wird. [45]

Das Lambert Beer'sche Gesetz (vgl. Formel 18) besagt, dass eine einfallende Lichtintensität beim Durchgang durch die Probe exponentiell abnimmt. [51]

Formel 18:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon \cdot [J] \cdot l}$$

- I: durchgelassene Strahlenintensität
 I₀: einfallende Strahlungsintensität
 ε: molarer Absorptionskoeffizient, [1/(Länge · Konzentration)]
 l: in der Probe zurückgelegte Wegstrecke, [Länge]
 J: Konzentration

Abbildung 8 zeigt eine schematische Skizze des eben beschriebenen Analysenablaufs.

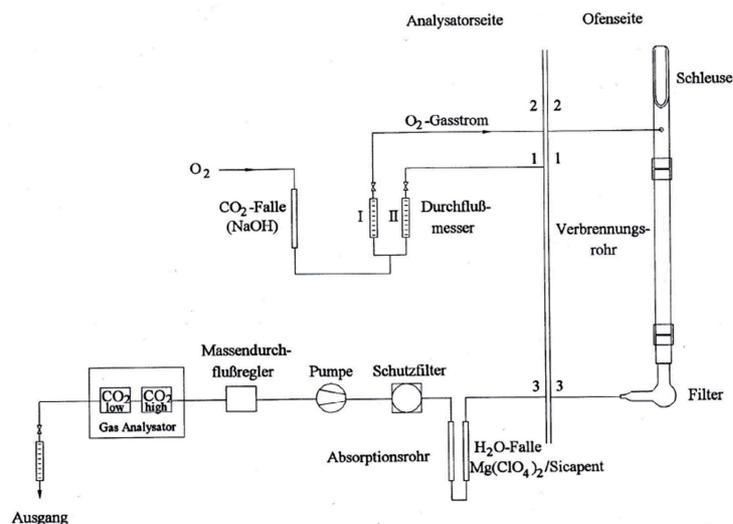


Abbildung 8: Prinzip einer TC-Messung

3.5 Oberer Heizwert (Brennwert)

Die Bestimmung des Heizwertes ist für die Abfallwirtschaft eine wichtige Analyse, da die Abfälle bei der Ablagerungen auf Massenabfalldeponien zwar einen höheren TOC-Gehalt von acht Gewichts% aufweisen dürfen, allerdings von einem oberen Heizwert mit 6.600 kJ/kg TM beschränkt werden. Somit stellt der obere Heizwert einen wichtigen Grenzparameter bei der Deponierung dar.

Der obere Heizwert oder auch Brennwert genannt, ist ein Maß für die bei vollständiger Verbrennung einer Probe frei werdende Wärmemenge. [42] Im Zuge dieser Masterarbeit wurde der obere Heizwert nach der ÖNORM S 2118-1 [35] bestimmt.

Der Heizwert wird laut ÖNORM S 2118-1 [35] als der Quotient der bei vollständiger Verbrennung frei werdenden Wärmemenge und der Probenmasse unter den Annahmen, dass sowohl die Brennstofftemperatur als auch die Temperatur der Verbrennungsprodukte 25 °C beträgt, dass sämtliches Wasser nach der Verbrennung im flüssigem Zustand vorliegt, dass die Verbrennungsprodukte von Schwefel und Kohlenstoff als gasförmiges Kohlenstoffdioxid und Schwefeldioxid vorliegen und dass keine Stickstoffoxidation stattfindet, bestimmt.

Zur Bestimmung des oberen Heizwertes über eine Verbrennungsreaktion mit Sauerstoff eignen sich sogenannte Bombenkalorimeter, welche durch ihre Konstruktion ein konstantes Volumen gewährleisten, hervorragend. Die Bombe (Kalorimetergefäß) selbst ist druckbeständig und besitzt sowohl elektrische Kontakte zur Zündung, ein Einlassventil für den Druckaufbau mit Sauerstoff als auch eine Halterung zum Anbringen der Analysenprobe. Nachdem die Bombe mit der Probe bestückt, mit dem Deckel verschlossen und der Druck mit Sauerstoff aufgebaut wurde, wird sie in das Kalorimeter eingebracht. Erst wenn alle Bestandteile des Kalorimeters dieselbe Temperatur aufweisen, wird durch die Einleitung von Strom über die Zündkontakte ein mit der Probe verbundener Draht solange erhitzt, bis die Analysenprobe zündet. Nun startet die Verbrennung der Probe, was zu einer Freisetzung von Wärme führt, was wiederum einen Temperaturanstieg im Kalorimeter verursacht. Zur Bestimmung des oberen Heizwertes werden die Temperatur vor und nach der Verbrennung, wenn alle Bestandteile des Kalorimeters erneut dieselbe Temperatur aufweisen, gemessen. Damit die Verbrennungswärme der Analysenprobe aus dem gemessenen Temperaturanstieg ermittelt werden kann, muss auch die Gesamtwärmekapazität des Kalorimeters über die Verbrennung einer Probe mit bekannter freiwerdender Wärmemenge (z.B. Benzoesäure) bestimmt werden. [44]

Abbildung 9 zeigt schemenhaft den Aufbau eines Bombenkalorimeters.

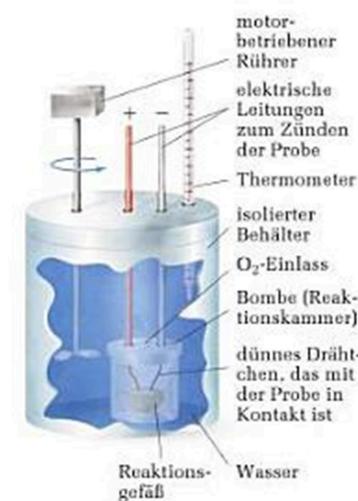


Abbildung 9: Bombenkalorimeter [44]

Die nach der Verbrennung der Probe im Kalorimeter befindliche Aufschlusslösung kann abgefüllt und anschließend zur Bestimmung weiterer Parameter (z.B. Chlor- und Schwefelgehalt der synthetisch hergestellten Restmüllproben) herangezogen werden.

3.6 Ausgewählte Elementen mittels ICP-MS und FAAS

Zur Gehaltsbestimmung diverser Elemente aus den synthetisch hergestellten Analysenproben ist zunächst eine Probenvorbereitung notwendig, um die Proben dem jeweiligen Analysenvorgang zugänglich zu machen. Zu diesem Zweck werden die Analysenproben einem Mikrowellenaufschluss mit Königswasser zugeführt, indem die zerkleinerten festen Analysenproben in einen flüssigen Zustand überführt werden.

Zur Bestimmung der Gehalte an Metallen wie V, Mn, Zn, Sb und Pb wird die aus dem Mikrowellenaufschluss gewonnene Analysenprobe einer ICP-MS-Messung, welche der Massenspektrometrie zuzuordnen ist [1], unterzogen. Den Gehalt an Metallen in einer Analysenprobe zu kennen, kann aus vielerlei Hinsicht bedeutend sein. So kann beispielsweise abgeschätzt werden, ob sich die Aufbereitung bezüglich unterschiedlicher Metalle als lohnenswert herausstellt, oder ob bestimmte Grenzwerte laut Deponieverordnung [15] oder laut Abfallverbrennungsverordnung [6] für die Ablagerung oder Verbrennung der Abfälle eingehalten werden können.

In den nachfolgenden Unterkapiteln werden die Grundprinzipien der angewendeten Methoden näher erläutert.

3.6.1 Mikrowellenaufschluss mit Königswasser

Werden schwer lösliche Substanzen in säure- oder wasserlösliche, ionogene Verbindungen überführt, so wird vom Aufschließen dieser Substanzen gesprochen. Es wird auch als chemisches Lösen bezeichnet. [1]

Für den Aufschluss der für diese Masterarbeit untersuchten Proben kam die ÖNORM EN 13657 [28] zur Anwendung.

Laut ÖNORM EN 13657 [28] wird vom Aufschließen einer Probe gesprochen, wenn die organischen Stoffe dieser Probe mineralisiert und es zu einem mehr oder weniger gänzlichen Auflösen der mineralischen Anteile dieser Probe nach einer Reaktion mit einem Reagenzgemisch kommt.

Weiteres ist laut ÖNORM EN 13657 [28] Königswasser ein Gemisch aus einer Einheit Salpetersäure (65 – 70 % m/m) und drei Einheiten Salzsäure (35 – 37 % m/m).

Das Resultat eines Aufschlusses ist eine Lösung, welche anschließend auf das gewünschte Element hin untersucht werden kann. Je nachdem, in welchem Phasenzustand sich das Aufschlussmittel befindet, wird von Schmelz-, Nassaufschlüssen oder Aufschlüssen durch Verbrennung gesprochen. Zu der Kategorie der Nassaufschlüsse gehört auch der Druckaufschluss mit Mikrowellenanregung, welcher mit dem Reagenzgemisch Königswasser an den für diese wissenschaftliche Arbeit hergestellten Analysenproben aus Restmüll durchgeführt wurde. Mit dem nasschemischen Druckaufschluss können neben organischen bzw. biologischen Matrizen auch anorganische Proben (Legierungen, Metalle) über einen Säureaufschluss oder Mineralien über einen Laugenaufschluss aufgeschlossen werden. [1]

Zwar wird der Königswasseraufschluss oft als Gesamtaufschluss bezeichnet, tatsächlich ist es aber so, dass bestimmte Silikate und Oxide nicht aufgeschlossen werden können und daher der Anteil der extrahierten Gehalte mit den Gesamtgehalte in der Probe oftmals nicht übereinstimmen. [46]

Beim im Zuge dieser Masterarbeit angewandten Mikrowellenaufschluss erfolgt der Energieeintrag nicht durch Konvektion (ein Medium zur Wärmeübertragung ist Voraussetzung) sondern mithilfe von Mikrowellen. Diese Wellen verursachen ein Schwingen

der in den Proben befindlichen Dipole und lassen gelöste Ionen im elektromagnetischen Feld wandern, was zu einer Selbsterwärmung der Proben führt. [58]

Die Funktionsweise einer Mikrowelle basiert auf die Erzeugung der Mikrowellen im Magnetron, welche anschließend über einen Hohlleiter in das Innere der Mikrowelle geleitet werden. Ein dort befindlicher „Mode Stirrer“ ermöglicht eine bessere Verteilung der Wellen innerhalb des Ofenraumes. Treffen die verteilten Mikrowellen auf die Ofenwände, werden sie solange reflektiert, bis sie von der Probe oder der Säure absorbiert werden. Da austretende Wellen aus dem Ofenraum zu Gesundheitsschäden führen könnten, ist die für Mikrowellen durchlässige Ofentür mit einem Metallgitter ausgestattet. [58]

Abbildung 10 zeigt den eben beschriebenen Aufbau eines Mikrowellengerätes.

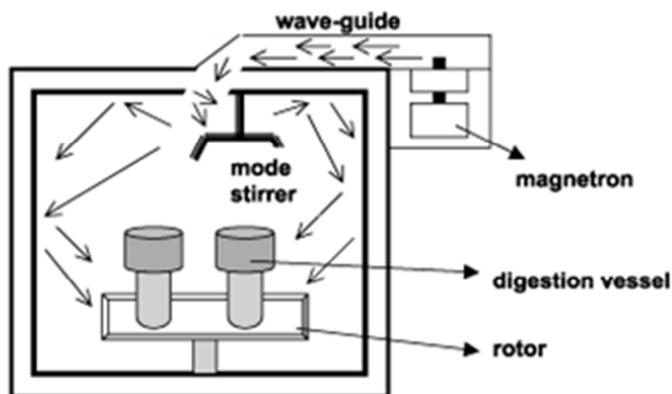


Abbildung 10: Schema einer Mikrowelle [58]

Ein Nachteil der Druckaufschlüsse ist, dass nach Beendigung des Aufschlusses noch organische Reststoffe (Zersetzungsprodukte) vorhanden sein können. Diese Reststoffe können bei gegenüber Restkohlenstoffgehalten störanfälligen Analysemethoden falsche Ergebnisse verursachen. [1]

Neben den geringen Einwaagen (0,2 – 0,5 g) gehören auch die höheren Aufschlusstemperaturen zu den Vorteilen der Druckaufschlüsse. Weiteres liegen die zu analysierenden Elemente (Metalle) immer in anorganisch ionischer und somit idealer Form für die nachfolgenden Bestimmungsverfahren wie z.B. ICP-MS oder AAS vor. [1]

Darüber hinaus hat die Anregung mittels Mikrowellen gegenüber der Anregung über gewöhnliche Konvektion den Vorteil, dass die Wärmeübertragung wesentlich gleichmäßiger ausfällt. [58]

3.6.2 Massenspektrometrie mit induktiv gekoppelten Plasma (ICP-MS)

Für die massenspektrometrische Untersuchung mittels induktiv gekoppelten Plasmas der synthetisch hergestellten Proben wurde im Rahme dieser Masterarbeit nach der ÖNORM EN ISO 17294-2 [29] vorgegangen.

Abbildung 11 zeigt den schematischen Aufbau eines Massenspektrometers mit induktiv gekoppeltem Plasma, dessen Funktionsweise im nachfolgenden Text erklärt wird.

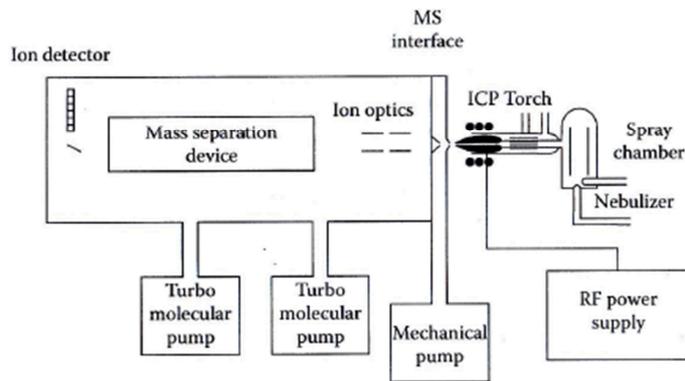


Abbildung 11: Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma [50]

Die Zuführung der Probenlösung zum Zerstäuber erfolgt über ein eigenes Pumpsystem. Die Zerstäubung selbst wird mithilfe eines Argonstroms bewerkstelligt. Das so entstehende Aerosol wird in eine Sprühkammer, in welcher durch Wandkollision die größeren Tropfen abgeschieden werden, weitergeleitet. Die feineren Aerosoltropfen werden nicht abgeschieden und können aus der Sprühkammer wieder austreten, um anschließend direkt in das innerste Rohr der sogenannte Plasma-Torch zu gelangen. Die Plasma-Torch besteht aus drei ineinander liegenden konzentrischen Quarzrohren, wobei das innerste Quarzrohr als Injektionsrohr bezeichnet wird und das Zerstäubergas beherbergt. In den anderen Rohren werden das Plasmagas und das Hilfsgas geführt. Am Ende der Plasma-Torch befindet sich eine stromdurchflossene Spule, welche das Plasma mit Elektronen impft. Somit bildet sich durch die Kollisionen der Argonatome ein beständiges Argonplasma. Da im Plasma Temperaturen von etwa 10.000 K erreicht werden können, wird das Proben-aerosol, sobald es in Kontakt mit dem Plasma gerät, sofort getrocknet und ionisiert. Mit einem Wirkungsgrad von 90 % können so positiv geladenen Ionen erzeugt werden. Nach der Ionenbildung gelangen diese über den Sample-Konus in die Interface-Kammer, welche die Verbindung zwischen der Sprühkammer (nicht evakuiert) und der Ionenlinsen-Kammer (Vakuum) darstellt, und expandieren. Die expandierte Ionenwolke wird anschließend durch den Skimmer-Konus in die Linsen-kammer geführt, durch zwei darauffolgende Extraktions-Linsen gerichtet und über Ionenoptik gebündelt. Die Linsentechnik hat die wichtigen Aufgaben, den Detektor vor etwaigen Photonen und neutralen Teilchen, welche im Plasma gebildet werden können, zu schützen, und den Ionenstrahl zu bündeln. Als nächstes passiert der Ionenstrahl den Massenanalysator. Hierbei gibt es mehrere Arten wie beispielsweise den Quadrupol-Analysator oder der Flugzeit-Analysator (TOF). In dem im Zuge dieser Masterarbeit verwendeten Gerät ist ein Quadrupol-Massenanalysator eingebaut, weshalb an dieser Stelle nur auf diese Bauweise eingegangen wird.

Der Quadrupol-Massenanalysator (evakuiert), welcher aus vier parallel angeordneten Stäben mit einer angelegten Spannung bestehen. Mithilfe dieser Spannung wirkt der Quadrupol als Filter und erlaubt nur Ionen mit einem ganz bestimmten Masse/Ladungsverhältnis hindurchzufließen, Ionen mit einem geringeren oder größeren Masse/Ladungsverhältnis stoßen mit den Stäben zusammen. Über Veränderungen an der angelegten Spannung kann auch das Masse/Ladungsverhältnis der hindurchtretenden Ionen verändert werden. Die so

herausgefilterten Ionen treffen abschließend auf einen Elektronenmultiplier-Detektor (evakuiert). [48]

Vorteile der ICP-MS-Messung ergeben sich daraus, dass einerseits eine schnelle Multielementanalyse durchgeführt werden kann und andererseits weist die Methode eine bessere Empfindlichkeit als die ICP-OES auf. Nachteilig können sich allerdings Störungen durch sogenannte Cluster-Ionen (z.B. aus dem Lösungsmittel Wasser: H_2O^+) vor allem im Massenbereich bis zu 80 erweisen. [1]

Des Weiteren können sich auch Probleme bei der Detektion von Elementen, welche eine ähnliche Masse aufweisen, ergeben.

3.6.3 Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)

Mithilfe der AAS können Proben auf ihren Gehalt an bestimmten Metallen oder Schwermetallen hin untersucht werden. Dies ist für die Abfallwirtschaft bedeutsam, da diese Metalle bzw. Schwermetalle gewissen in Gesetzestexten festgehaltenen Grenzwerten unterliegen.

Die spektroskopische Untersuchung der im Zuge dieser Masterarbeit eingesetzten Proben erfolgte nach der ÖNORM EN 15410 [40].

Die analytischen Messungen mittels Atomabsorptionsspektroskopie basieren auf der Resonanzabsorption in Gasen und können – je nach angewandter Atomisierungsart – in Flammen-, Graphitrohrföfen-, Hydrid-, FIAS- und Kaltdampftechnik (Hg) eingeteilt werden. [1]

Bei der Untersuchung der Analysenproben auf das Element Eisen (Fe) für diese Masterarbeit kam die Flammenatomabsorptionsspektroskopie, deren Prinzip im nachfolgenden Text erklärt und in Abbildung 9 dargestellt wird, zur Anwendung.

Bei dem Prinzip der Resonanzabsorption wird das Gas in einen atomaren Zustand versetzt und ein polychromatischer Lichtstrahl hindurchgeschickt, was zur Folge hat, dass der ausgesandte Lichtquant eines angeregten Atoms von einem nicht angeregten Atom desselben Elementes aufgenommen wird. Mithilfe einer z.B. Hohlkathodenlampe (mit Edelgas gefüllter Glaszylinder), deren Kathode aus dem zu untersuchenden Element besteht, wird das Emissions-Spektrum des jeweiligen zu analysierenden Elementes erzeugt. Die so gebildete Strahlung trifft auf die Atomisierungseinheit (Flamme), welche die vorher zerstäubte Probe verdampft und thermisch zersetzt. Das Ziel der Atomisierungseinheit sollte es sein, einen möglichst großen Prozentsatz des zu bestimmenden Elementes zu atomisieren. Die Atomisierungseinheit beinhaltet also die im gasförmigen Zustand befindliche Probe. Es kommt zur Absorption und somit zur Schwächung der gebildeten Strahlung. Jene Strahlung, welche nicht in Wechselwirkung mit dem atomisierten Gas tritt, wird natürlich nicht abgeschwächt und könnte das Ergebnis verfälschen. Daher werden diese Anteile der Strahlung über einen Monochromator ausgeblendet. Ein nachgeschalteter Detektor registriert die Abschwächung der Strahlung und berechnet über das allgemeine Absorptionsgesetz (vgl. Formel 19) die Zahl der absorbierenden Teilchen N . [1]

Formel 19:

$$I = I_0 \cdot e^{-k \cdot N}$$

- I: Intensität der Strahlung vor der Absorption
 I₀: Intensität der Strahlung nach der Absorption
 k: Absorptionskoeffizient
 N: Teilchenzahl

Abbildung 12 zeigt den prinzipiellen Aufbau eines AAS-Messgerätes.

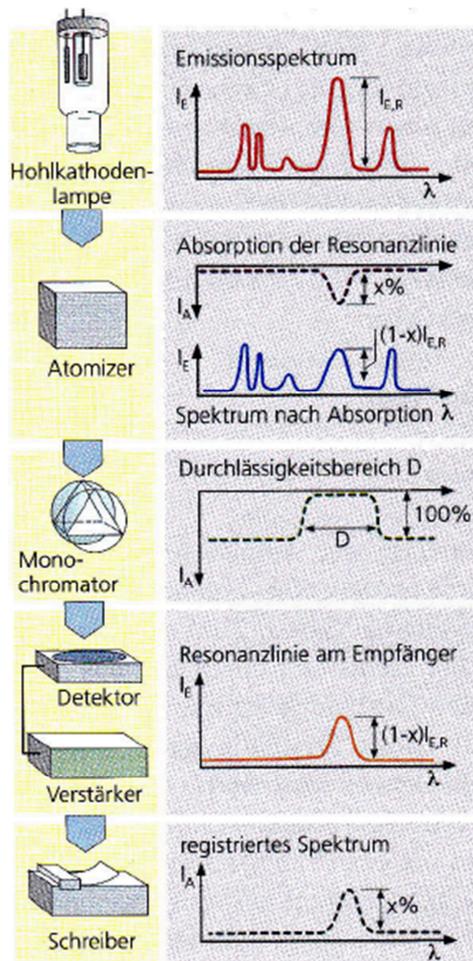


Abbildung 12: Prinzip einer AAS-Messung [1]

Wie aus Abbildung 12 erkennbar, spielt auch bei der AAS-Messung das Lambert Beer'sche Gesetz (vgl. Formel 18) eine wesentliche Rolle, da es während der Messung zur Absorption des gebildeten Lichtstrahls kommt.

Dem großen Vorteil der hohen Selektivität aufgrund der elementspezifischen Hohlkathodenlampen steht der Nachteil der Bildung von unerwünschten Oxiden bei der Atomisierung mit einer Flamme gegenüber. Weiteres können die Empfindlichkeit verringert und spektrale Störungen durch die Erzeugung von Molekülen im Grundzustand, angeregten Molekülen, Ionen, angeregten Atomen und Radikalen hervorgerufen werden. Dennoch gehört die AAS zu den leistungsstärksten Elementspuren-Bestimmungsmethoden. Darüber

hinaus ist jedoch unbedingt zu erwähnen, dass die AAS keine Simultananalysemethode darstellt, sondern lediglich eine sequentielle Mehrelement-Analysemethode (Mehrelement-Hohlkathodenlampen) ist. [1]

3.7 Chlor und Schwefel mittels Ionenchromatographie

Kenntnisse über die Chlor- und Schwefel-Anteile einer Abfallfraktion spielen vor allem bei der Verbrennung dieser Fraktion eine wesentliche Rolle. So bildet im Abfall vorhandenes Chlor in Kombination mit Kondenswasser Salzsäure, welche korrosiv auf das Verbrennungssystem wirkt, und vorhandener Schwefel führt zur Bildung von Schwefeldioxid, welches wiederum für die Entstehung von saurem Regen in der Atmosphäre verantwortlich ist. [52]

Die Ionenchromatographie lässt sich dem Prinzip der chemisch-physikalischen Trennverfahren, welche auf die Verteilung eines Stoffes zwischen einer flüssigen (mobilen) Phase und einer festen (stationären) Phase basieren, zuordnen. [54]

Das im Rahmen dieser Masterarbeit durchgeführte Verfahren der Ionenchromatographie an den zu untersuchenden Proben folgte den normativen Grundsätzen der DIN EN ISO 10304-1 [53].

Zur Bestimmung der Chlor- und Schwefel-Gehalte wurden im Rahmen dieser wissenschaftlichen Arbeit die durch die Heizwertbestimmung in die flüssige Phase übergeführten Analysenproben herangezogen und einer Ionenchromatographie unterworfen. Der prinzipielle Aufbau eines Ionenchromatographen ist in Abbildung 13 dargestellt.

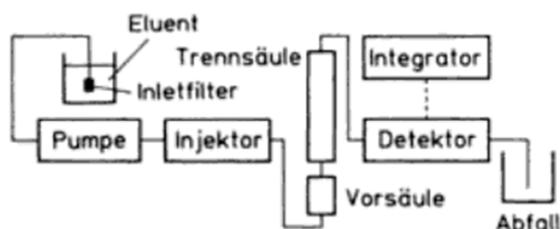


Abbildung 13: Schematischer Aufbau eines Ionenchromatographen [56]

Das in Abbildung 13 dargestellte Eluentenreservoir stellt den Vorrat an mobiler Phase dar. Der Eluent wird kontinuierlich über eine Pumpe in das Injektionssystem befördert, welches die zu analysierende Probe in den Eluenten (mobile Phase) injiziert. Anschließend fließen der Eluent und die darin enthaltene Analysenprobe in das Trennsystem, welches sich aus einer Vorsäule und der eigentlichen Trennsäule zusammensetzt. Dabei hat die Vorsäule die Aufgabe, die analytische Säule vor beispielsweise Schmutzpartikeln oder anderen unerwünschten Partikeln zu schützen. Nachdem der zu analysierenden Eluentenstrom die Trennsäule verlassen hat, passiert er das Detektionssystem, wo die Konzentration der gesuchten Verbindungen ermittelt wird. Abschließend werden alle Eluenten, Proben und Probenzusätze im Abfallbehälter gesammelt. [56]

Die Ionenchromatographie lässt sich in drei große Bereiche, welche durch die unterschiedlichen Trennmechanismen charakterisiert sind, einteilen: HPIC (High Performance Ion Chromatography oder Ionenaustausch-Chromatographie), HPICE (High

Performance Ion Chromatography Exclusion oder Ionenausschluß-Chromatographie) und MPIC (Mobile Phase Ion Chromatographie oder Ionenpaar-Chromatographie). [54] Da im Zuge dieser Masterarbeit zur Untersuchung der Proben das Prinzip der Ionenaustausch-Chromatographie mit einer anschließenden Leitfähigkeitsdetektion angewandt wurde, wird auf die anderen Messprinzipien nicht weiter eingegangen.

Bei der Ionenaustausch-Chromatographie kommen stationäre Phasen (in der Trennsäule), deren Oberfläche durch elektrische Ladungen gekennzeichnet ist, zur Anwendung. Entgegengesetzte bewegliche Ladungen besetzen die elektrischen Oberflächenladungen der stationären Phase und können auch durch andere Ionen ausgetauscht werden (Ionenaustausch). [57]

4 Experimentelle Durchführung

Im Zuge dieser Masterarbeit wurde die Messunsicherheit ausgewählter Analyseverfahren anhand von synthetisch hergestellten Restmüllproben ermittelt. Hierfür wurden die für den Restmüll benötigten Einzelfraktionen getrennt gesammelt und in einem prozentuellen Verhältnis zu dem für die Analysen benötigten Restmüll zusammengefasst. Nach Abschätzung der erforderlichen Mindestprobenmenge erfolgte die Probenaufbereitung (Zerkleinerung) mittels Schneidmühlen. Die abschließenden Schritte waren die Durchführung ausgewählter Analyseverfahren, Erhebung statistischer Parameter und die Ermittlung der Messunsicherheit.

4.1 Probenaufbereitung

Da es für die Bestimmung der Messunsicherheit bei der Probenaufbereitung hilfreich war, die genaue Zusammensetzung der verwendeten Restmüllproben zu kennen, wurde der für die Analyse der Messunsicherheit verwendete Restmüll aus den verschiedenen Einzelfraktionen, aus welchen der Restmüll besteht, zusammengestellt.

Die für die Bestimmung der Messunsicherheit berücksichtigten Einzelfraktionen des Restmülls orientierten sich an einer von der Steirischen Landesregierung in Auftrag gegebenen Restmüllanalyse [8] im Jahr 2009 für die Steiermark, wobei die für die Aufbereitung störende Fraktionen wie Metalle, Glas, Inertstoffe (z.B. Steine) und Problemstoffe (z.B. Batterien) nicht berücksichtigt wurden, da sie vor der Aufbereitung ohnehin hätten aussortiert werden müssen (Beschädigung der Aufbereitungsaggregate!). Die prozentuelle Aufteilung der einzelnen Fraktionen für die synthetisch hergestellten Restmüllproben wurde sowohl in Tabelle 2 als auch in Abbildung 1 (vgl. Kapitel 2.1) verdeutlicht.

4.1.1 Zusammenstellung der Restmüllprobe

Bei der eigenständigen Zusammenstellung des Restmülls spielte nicht die Vielfalt der Inhaltsstoffe sondern eine möglichst exakte Kenntnis über die Zusammensetzung eine große Rolle, um mögliche Messunsicherheiten bei der Probenaufbereitung feststellen zu können. So würde die in Tabelle 4 aufgelistete Einzelfraktion „Hartkunststoffe“ bei einem kommunal gesammelten Restmüll nicht nur Blumentöpfe beinhalten sondern möglicherweise auch Teile von Gießkannen, Plastikwannen oder Verpackungen aufweisen.

Tabelle 4 zeigt die für die einzelnen Fraktionen des Restmülls beispielhaft herausgesuchten Vertreter, welche gleichzeitig auch für die Zusammenstellung der Restmüllproben verwendet wurden.

Tabelle 4: Verwendete Beispiele für die Einzelfractionen des Restmülls

Einzelfractionen	beispielhafte Beschreibung der Einzelfraction
Zeitungen und Illustrierte	Kronen-Zeitung, Die Wienerin
Kartonagen und Pappe	Schuhkarton
Papier	Taschentücher, kariertes unbeschriebenes Papier, Druckerpapier mit Druckerschwärze
Kunststofffolien	Klarsichthüllen
Hartkunststoffe	Blumentöpfe
Getränkeverbund und sonstige Verbundstoffe	Milchverpackungen
Textilien	Baumwolle, Polyesterstoffe
Holz	handelsübliche Bretter
Organik (Garten)	Thujen, Blätter, Moos, Gras
Organik (Küche)	Kaffeesud, Honigmelonen-Schalen, Bananenschalen, Brot, Eierbecher, Kaffeefilter
Hygieneartikel	Babywindeln, Tampons, Binden

In Abbildung 14 sind beispielhaft zwei Einzelfractionen – Textilien und Holz – des synthetisch zusammengestellten Restmülls nach der Handzerkleinerung dargestellt. Der auf den Abbildungen zu erkennende Kugelschreiber soll die Größeneinschätzung erleichtern.



Abbildung 14: V.I.: Zerkleinerte Textilien und zerkleinertes Holz

4.1.2 Mindestprobenmenge der Restmüllproben

Für die Aufbereitung spielt die Menge der Proben eine wesentliche Rolle. Die Bestimmung der geforderten Mindestprobenmenge laut ÖNORM EN 15442 [5] im Lieferzustand erfolgte mithilfe von Formel 1. Da in diesem Zusammenhang ein sogenannter Worst-Case (maximaler Aufwand) simuliert werden sollte, wurden einige der Parameter so gewählt, dass es ein Maximum an benötigter Mindestprobenmenge zur Folge hatte. Tabelle 5 zeigt die Bestimmung und den in der Formel verwendeten Wert der Parameter.

Tabelle 5: Bestimmung der für die Mindestprobenmenge an Restmüll notwendigen Parameter

Parameter	Einheit	Bestimmung	Wert
d_{95}	[mm]	Abschätzung der Korngröße der vorliegenden Restmüllfraktion	12
f	[mm ³ /mm ³]	festgelegter Wert lt. ÖNORM EN 15442 [5] bei einer Korngröße < 50 mm	1
λ	[kg/m ³]	durchschnittliche Dichte von steirischem Restmüll [8]	140
g	[-]	maximal möglicher Wert laut ÖNORM EN 15442 [5]	1
p	[kg/kg]	festgelegter Wert laut ÖNORM EN 15442 [5]	0,1
cv	[-]	festgelegter Wert laut ÖNORM EN 15442 [5]	0,1

Mithilfe der in Tabelle 5 ermittelten Parameter konnte anhand von Formel 1 die Mindestprobenmenge abhängig von der Korngröße berechnet werden (vgl. Tabelle 6).

Tabelle 6: Geforderte Mindestprobenmenge für Restmüll

Korngröße [mm]	Mindestprobenmenge nach Formel 1 [kg]
120	114,00
110	87,81
100	65,97
90	48,09
80	33,78
70	22,63
60	14,25
50	8,25
40	4,22
30	1,78
20	0,53
12	0,11
10	0,066
4	0,0042
1	0,000066
0,5	0,000082

Bei der Berechnung des Mindestumfanges der Probe nach Formel 1 in Tabelle 6 musste beachtet werden, dass die angewandte Formel den Wert für eine qualifizierte Stichprobe wiedergab. Für die Simulation eines maximalen Aufwandes setzte sich eine qualifizierte Stichprobe aus zehn Stichproben zusammen.

Nach der Berechnung der geforderten Mindestprobenmenge erfolgte die Ermittlung der tatsächlich vorhandenen Probenmenge. Wie bereits erwähnt, wurde der für die Analysen

benötigte Restmüll selbstständig zusammengestellt und laut ÖNORM EN 15413 [9] getrocknet. Vor der Trocknung, also im Lieferzustand, hatte der Restmüll eine Masse von etwa 5 kg, was die geforderten Mindestprobenmenge laut Tabelle 6 bei einer geschätzten Korngröße der Restmüllfraktion von 12 mm übertraf.

Da bei der Aufbereitung des Restmülls allerdings ein spezieller in Abbildung 15 dargestellter Weg gewählt wurde, wurde über das erste Zerkleinerungsaggregat (Schneidmühle, < 4 mm) nicht die gesamte Restmüllmenge zerkleinert, sondern separat jeweils drei gleich große Teile (Fraktion 1 – Fraktion 3). Dabei wurde ein an das fraktionierte Schaufeln angelehntes Verfahren verwendet. Daher reduzierte sich auch die für die Korngrößenzerkleinerung vorhandene Probenmenge. Das nach der Schneidmühle auf 4 mm zerkleinerte Material wurde ebenfalls wieder gedrittelt und anschließend der zweiten Schneidmühle (< 0,5 mm) aufgegeben. Abschließend und zum Erhalt der gewünschten 27 Laborproben erfolgte eine erneute Dreiteilung (Fr1Aa – Fr3Cc).

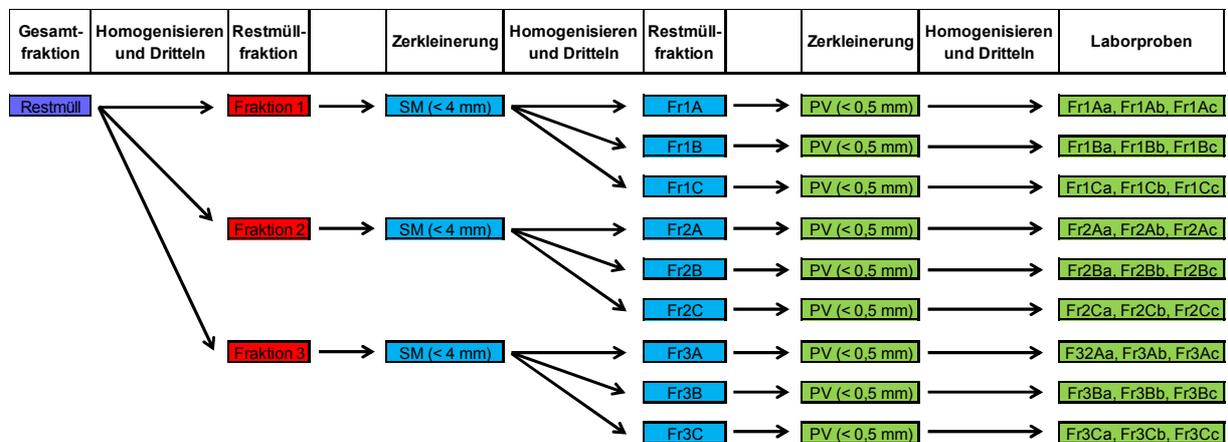


Abbildung 15: Schema der Aufbereitung

Das in Abbildung 15 gezeigte Schema der innerhalb dieser Masterarbeit angewandten Aufbereitung verdeutlicht auch, dass die geforderte Mindestprobenmenge (vgl. Tabelle 6) trotz vorgenommener Dritteln vor jedem Zerkleinerungsvorgang eingehalten werden musste.

Wie bereits erwähnt, lehnte sich die Zusammensetzung des synthetisch hergestellten Restmülls an die in Tabelle 2 aufgelistete prozentuelle Verteilung der einzelnen Fraktionen an. Da jedoch nicht die exakte Zusammensetzung sondern nur die Gleichwertigkeit der einzelnen Fraktionen für diese Masterarbeit von Bedeutung war, wurden die prozentuellen Anteile der gesammelten Fraktionen (z.B. Zeitungen und Illustrierte, Papier) an ihre Verfügbarkeit unter gleichzeitiger Berücksichtigung der in Tabelle 2 gezeigten prozentuellen Verteilungen angepasst. Somit entstand die in Tabelle 7 dargestellten neuen prozentuellen Verteilungen der einzelnen Fraktionen und die Menge an vorhandener Restmüllprobe vor der Schneidmühle (SM) als auch vor der zweiten Schneidmühle – der Pulverisette (PV).

Tabelle 7: Theoretische Probenmenge des Restmülls

Einzelfractionen des Restmülls	Prozentueller Anteil am Gesamten in %	Restmüllprobe vor der SM in g	Restmüllprobe vor der PV in g
Zeitungen und Illustrierte	6,1	10,4	3,5
Kartonagen und Pappe	3,9	6,6	2,2
Papier	13,5	23,0	7,7
Kunststofffolien	9,0	15,4	5,1
Hartkunststoffe	9,6	16,4	5,5
Getränkeverbund und sonstige Verbundstoffe	17,7	30,2	10,1
Textilien	11,6	19,8	6,6
Holz	1,6	2,8	0,9
Organik (Garten)	3,1	5,2	1,7
Organik (Küche)	15,6	26,5	8,8
Hygieneartikel	8,2	14,0	4,7
Summe	100,0	170,3	56,8

Anhand der in Tabelle 7 durchgeführten Berechnung wiesen die aus der gesamten Restmüllfraktion entnommenen drei identischen Restmüllfraktionen Fr1 – Fr3 eine Masse von 170,3 g auf. Da sich während der Herstellung der drei gleichen Restmüllfraktionen keine Korngrößenveränderung eingestellt hat, besaßen diese drei Fraktionen immer noch eine Korngröße von 12 mm. Wurde die geforderte Mindestprobenmenge für eine Korngröße von 12 mm (0,11 kg = 110 g) aus Tabelle 6 mit der theoretischen Probenmenge von 170,3 g aus Tabelle 7, welche theoretisch pro Fraktion über die erste Schneidmühle zerkleinert wird, verglichen, so konnte die Mindestanforderung erfüllt werden. Daher durfte das Material laut ÖNORM EN 15442 [5] aufbereitet werden.

Nach der Aufbereitung der Fraktionen 1 – 3 in der Schneidmühle (< 4 mm) wurde jede Fraktion abermals gedrittelt, um wiederum Parallelproben zu erhalten. Bei dieser Aufteilung entstand die in Tabelle 7 dargestellte Menge von 56,8 g pro Probe vor der zweiten Schneidmühle (Pulverisette). Bei einem abermaligen Vergleich der in Tabelle 6 aufgelisteten Mindestprobenmenge von 0,0042 g bei 4 mm mit dem theoretischen Wert von 56,8 g aus Tabelle 7 konnte gezeigt werden, dass die Probenmenge deutlich ausreichte.

Die in Tabelle 7 berechneten theoretischen Probenmengen waren allerdings nicht die tatsächlich den unterschiedlichen Aufbereitungsschritten zugeführten Mengen, da es während der Einwaage bzw. dem Aufbereitungsschritt zu Verlusten (Staub, Rückstände in den Aufbereitungsaggregaten, Einwiegefehler usw.) kommen konnte. In Abbildung 16 – Abbildung 18 sind die tatsächlich aufbereiteten und anschließend gedrittelten Mengen bis hin zu den fertigen Laborproben dargestellt. Wie bereits erwähnt, sind Fraktion 1, Fraktion 2 und Fraktion 3 aus der ursprünglich angelieferten Restmüllprobe zu identischen Teilen entnommen worden.

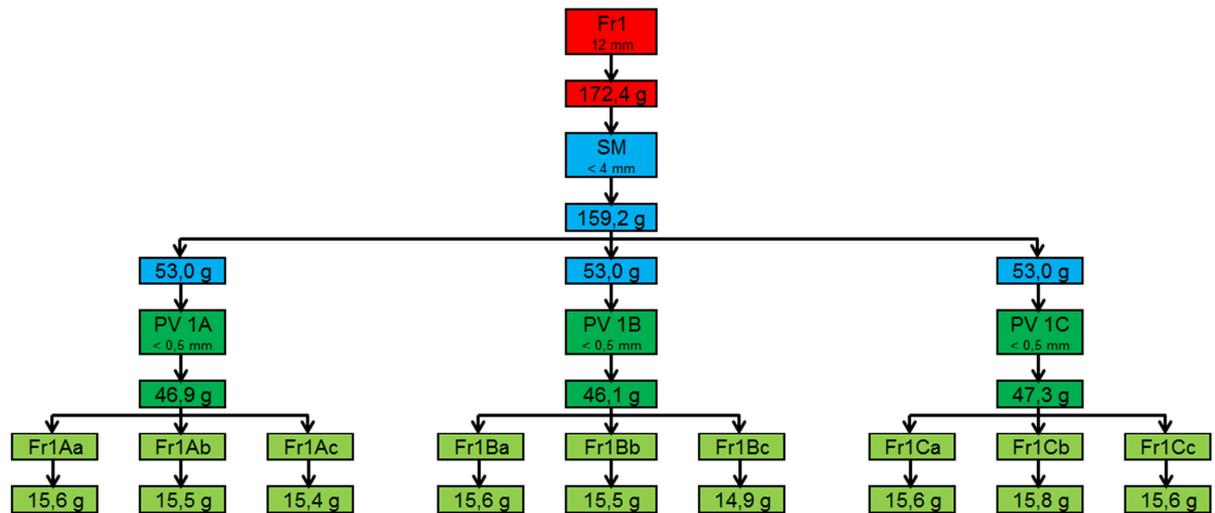


Abbildung 16: Probenverluste durch Aufbereitung und Einwaage der Fraktion 1

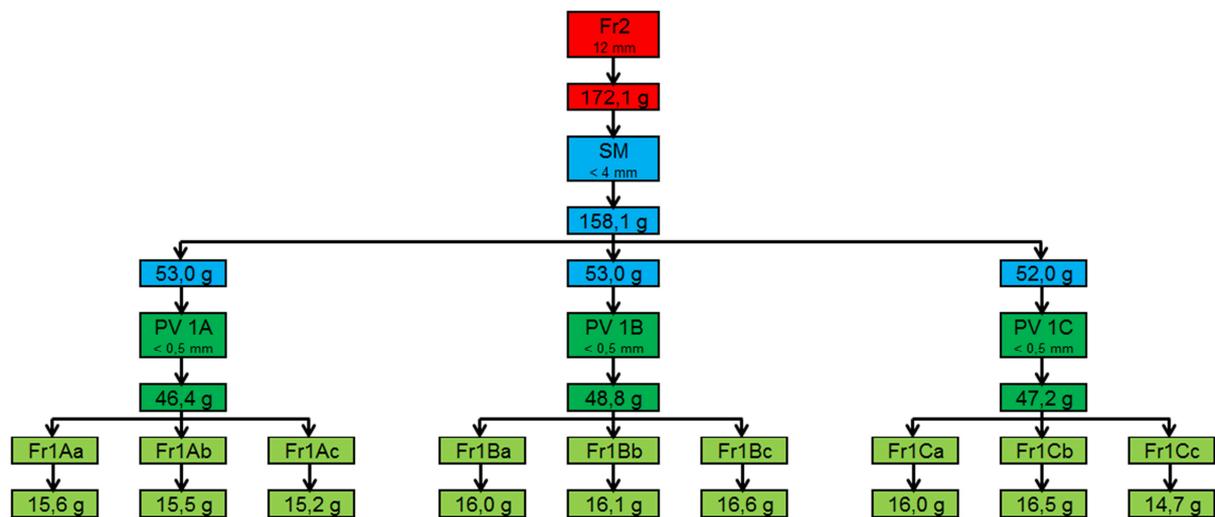


Abbildung 17: Probenverluste durch Aufbereitung und Einwaage der Fraktion 2

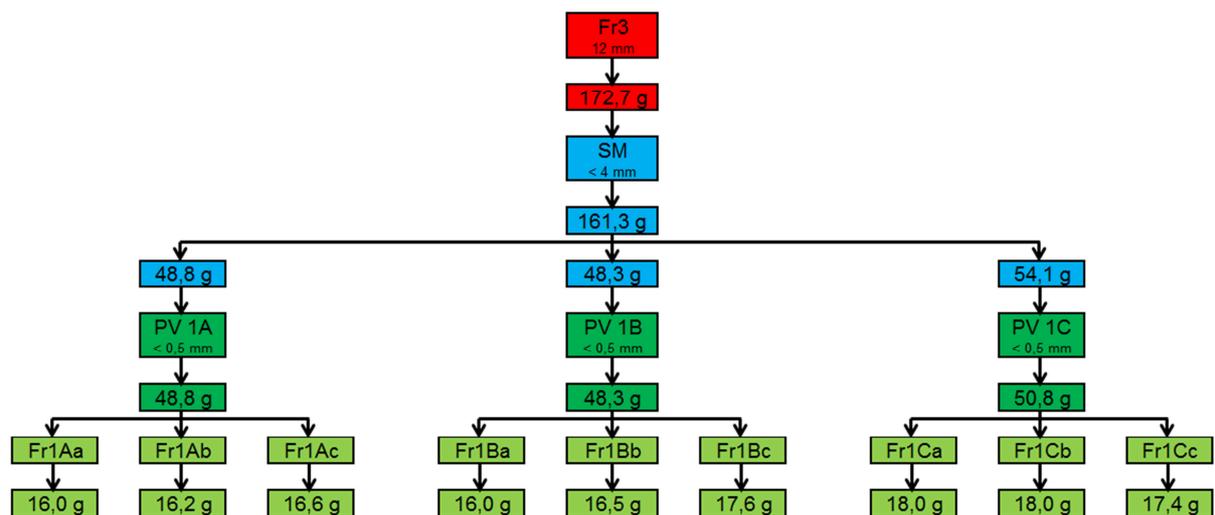


Abbildung 18: Probenverluste durch Aufbereitung und Einwaage der Fraktion 3

Aus Abbildung 16 bis Abbildung 18 war erkennbar, dass die Probenmengen der Fraktionen 1 – 3 mit den Werten 172,4 g, 172,1 g und 172,7 g immer noch deutlich über den geforderten Mindestprobenmengen laut Tabelle 6 lagen. Die tatsächlichen Mengen der Proben vor der zweiten Schneidmühle (Pulverisette) unterschritten zwar die theoretische Probenmenge, lagen aber immer noch über der geforderten Mindestmenge (vgl. Tabelle 6).

Die nachfolgenden Berechnungen in Tabelle 8 nach Formel 4 dienten der Ermittlung der benötigten Mindestprobenmenge vor jedem Aufbereitungsschritt. Hierbei wurden drei Möglichkeiten unterschieden. Erstens die Aufbereitung der Fraktionen 1 – 3 wie sie anhand von Abbildung 16 bis Abbildung 18 dargestellt sind (Fr1 – Fr3, Fr1A – Fr3C), zweitens die Aufbereitung der Restmüllproben ohne der Herstellung von Vergleichsproben, also ohne Dritteln der Proben aus Fraktion 1 – 3 (Fr1 – Fr3), und drittens die Aufbereitung der gesamten gesammelten Restmüllprobe ohne Aufteilung in Fraktion 1 – 3 (Gesamtfraktion).

Die in Tabelle 8 aufgelisteten Werte für die tatsächliche Probenmenge ergaben sich für die Gesamtfraktion (von 0,5 auf 4 mm) aus der Summe aller Probenmengen nach der zweiten Schneidmühle (Pulverisette) und die Gesamtfraktion (von 4 auf 12 mm) ergab sich aus der Summe der Probenmengen nach der ersten Schneidmühle (vgl. Abbildung 16 bis Abbildung 18). Die Probenmengen der Fr1 – Fr3 (von 0,5 auf 4 mm) berechneten sich durch Aufsummierung der Probenmengen nach der zweiten Schneidmühle, wobei die Fraktionen separat betrachtet wurden. Die Werte für die Probenmengen von Fr1 – Fr3 (von 4 auf 12 mm) konnten einfach aus Abbildung 16 bis Abbildung 18 abgelesen werden. Als tatsächliche Probenmenge von Fr1A – Fr3C wurden die Probenmengen nach der zweiten Schneidmühle eines jeden der drei Stränge pro Fraktion herangezogen. Die zugehörigen Werte konnten direkt aus Abbildung 16 bis Abbildung 18 abgelesen werden.

Mithilfe der in Tabelle 8 aufgelisteten tatsächlichen Probenmengen konnte über Formel 4 die Rückrechnung auf die benötigte Probenmenge vor dem betrachteten Aufbereitungsschritt (erste oder zweite Schneidmühle) durchgeführt werden. Anschließend wurden diese Ergebnisse mit der in Tabelle 6 dargelegten geforderten Mindestprobenmengen verglichen. Überschritt das rückgerechnete Ergebnis die geforderte Mindestprobenmenge, hätte solange verjüngt (z.B. Viertelmethode) werden dürfen, bis dass die Mindestprobenmenge erreicht war. Die dritte Spalte in Tabelle 8 zeigt die geforderte Mindestprobenmenge. Im Rahmen dieser Arbeit wurde allerdings kein Verjüngungsschritt durchgeführt.

Tabelle 8: Vergleich der tatsächlich aufbereiteten Probenmenge mit der geforderten Mindestprobenmenge

Bezeichnung der Rückrechnung	tatsächliche Probenmenge [g]	rückgerechnete Probenmenge laut Formel 4 [kg]	Mindestprobenmenge laut Tabelle 6 für 4 mm bzw. 12 mm [kg]
Gesamtfraktion (von 0,5 auf 4 mm)	430,6	220,5	0,0042
Gesamtfraktion (von 4 auf 12 mm)	478,6	12,9	0,11
Fr1 (von 0,5 auf 4 mm)	140,3	71,8	0,0042
Fr1 (von 4 auf 12 mm)	159,2	4,3	0,11
Fr2 (von 0,5 auf 4 mm)	142,4	72,9	0,0042
Fr2 (von 4 auf 12 mm)	158,1	4,3	0,11
Fr3 (von 0,5 auf 4 mm)	147,9	75,7	0,0042
Fr3 (von 4 auf 12 mm)	161,3	4,4	0,11
Fr1A (von 0,5 auf 4 mm)	46,9	24,0	0,0042
Fr1B (von 0,5 auf 4 mm)	46,1	23,6	0,0042
Fr1C (von 0,5 auf 4 mm)	47,3	24,2	0,0042
Fr2A (von 0,5 auf 4 mm)	46,4	23,8	0,0042
Fr2B (von 0,5 auf 4 mm)	48,8	25,0	0,0042
Fr2C (von 0,5 auf 4 mm)	47,2	24,2	0,0042
Fr3A (von 0,5 auf 4 mm)	48,8	25,0	0,0042
Fr3B (von 0,5 auf 4 mm)	48,3	24,7	0,0042
Fr3C (von 0,5 auf 4 mm)	50,8	26,0	0,0042

Aus Tabelle 8 war eindeutig erkennbar, dass bei der Korngrößenreduzierung von 4 auf 0,5 mm bzw. von 12 auf 4 mm immer genügend Probenmenge vorhanden war.

4.1.3 Probenzerkleinerung und -homogenisierung

Wie bereits erwähnt, wurde kein kommunaler Restmüll zur Bestimmung der Messunsicherheit herangezogen, sondern es wurde ein eigens zusammengestellter Restmüll verwendet. Daher wurden die manuell vorzerkleinerten Einzelfractionen des Restmülls (vgl. Tabelle 4) getrennt nach ÖNORM EN 15413 [9] bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz im Trockenschrank getrocknet. Anschließend wurde das getrocknete Probenmaterial laut der in Tabelle 7 aufgelisteten Mengen für jede Einzelfraction zu je drei separaten Restmüllfractionen (Fr1 – Fr3) zusammengestellt (vgl. auch Abbildung 15). Nach erfolgreicher Zusammenstellung der drei identischen Proben mit anschließender Homogenisierung durch Vermischen in einer kleinen Wanne erfolgte die Aufbereitung für die nachfolgenden Analysen laut der in der Deponieverordnung [15] genannten ÖNORM EN 15002 [16] über zwei Schneidmühlen (vgl. Abbildung 19) des umwelt- und prozessanalytischen Labors der Lehrstühle für Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft bzw. Entsorgungs- und Deponietechnik an der Montanuniversität Leoben.



Abbildung 19: V.I.: Schneidmühle und Pulverisette mit nachgeschaltetem Zyklon

Die in Abbildung 19 dargestellte erste Schneidmühle zerkleinerte den mit der Hand vorgeschrittenen Restmüll (etwa 12 mm groß) auf eine Korngröße kleiner 4 mm, was durch einen Siebeinsatz in der Mühle gewährleistet wurde. Anschließend erfolgte eine weitere Korngrößenreduzierung über die zweite Schneidmühle (vgl. Abbildung 19), welche einen Siebeinsatz von 0,5 mm aufwies. Bevor jedoch mit der Zerkleinerung begonnen werden konnte, mussten beide Zerkleinerungsaggregate auf die Probe „eingestellt“ werden. Dies erfolgte über möglichst genaue Säuberung der Aggregate und Entfernung möglicher Verunreinigungen mittels Durchlassen einer zu verwerfenden Probe, welche dieselben Inhaltsstoffe wie die Laborprobe (z.B. Fr1A, Fr3B usw.) aufwies.

Abbildung 20 zeigt den tatsächlichen Ablauf der Aufbereitung für die erste Restmüllprobe (Fr1). Das dargestellte Schema wurde auch auf die anderen beiden Restmüllproben (Fr2 und Fr3) angewandt, wodurch nach sämtlichen Aufbereitungsschritten aller drei identischen Proben 27 gleichwertige, idealerweise nur von Unsicherheiten der Aufbereitungsschritte

abhängige Laborproben (Fr1Aa – Fr3Cc) übrig blieben (vgl. auch Abbildung 16 bis Abbildung 18).

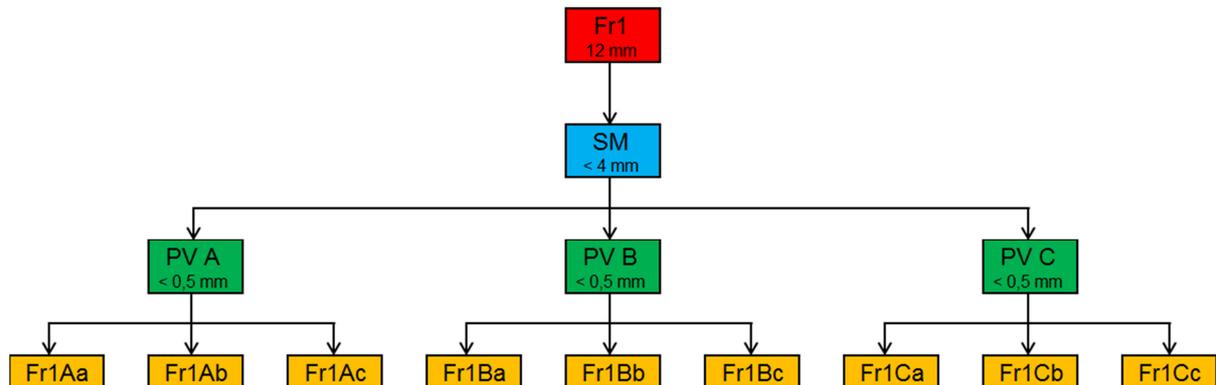


Abbildung 20: Fließschema für die Aufbereitung einer Restmüllprobe

Laut dem in Abbildung 20 dargestellten Aufbereitungsschema für die hergestellten identischen Restmüllproben (Fr1 bis Fr3) wurde zunächst die erste Restmüllprobe (Fr1) mithilfe der Schneidmühle auf 4 mm hinunter zerkleinert. Die hierbei auftretenden Probenverluste waren beispielsweise darauf zurückzuführen, dass der Spalt zwischen Rotormesser und Siebeinsatz zu groß war, um alles Probenmaterial durch das Sieb hindurchzudrücken (vgl. Abbildung 21). Selbst bei ausreichend langem Laufenlassen der Schneidmühle konnten diese Verluste nicht reduziert werden. Dieses Material wurde verworfen.

Weitere Verluste traten beim Zuführtrichter der Schneidmühle auf. Die hierbei verwendeten Schiebevorrichtungen neigten zur elektrischen Aufladung, wobei oftmals Folien an den Vorrichtungen kleben blieben. Darüber hinaus wurde bei jener Schiebevorrichtung, welche das Probenmaterial direkt in Kontakt mit dem Rotormesser brachte, immer wieder bereits zerkleinertes Material nach oben gedrückt (vgl. Abbildung 21) bzw. blieb zwischen Schiebevorrichtung und Außenwand unerreichbar.

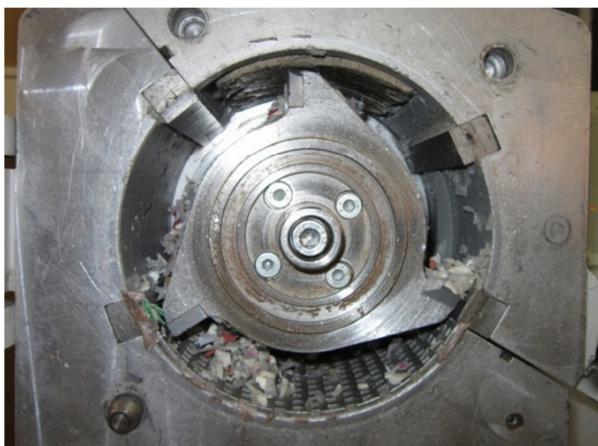


Abbildung 21: V.l.: Rückstände am Siebdurchlass und herausgedrücktes Probenmaterial bei der Schneidmühle

Das Ergebnis der beendeten Zerkleinerung der ersten Restmüllfraktion (Fr1) mithilfe der Schneidmühle wird in Abbildung 22 dargestellt.



Abbildung 22: Zerkleinertes Material nach der Schneidmühle

Wie anhand von Abbildung 20 erkennbar, wurde das Probenmaterial (Fr1) nach dem ersten Aufbereitungsschritt mit der Schneidmühle mittels fraktioniertem Schaufeln in drei Fraktionen (PV A, PV B und PV C) aufgeteilt, bevor es zur weiteren Zerkleinerung auf eine Korngröße von 0,5 mm der Pulverisette zugeführt wurde. Um eine gleichmäßige Zusammensetzung dieser drei Fraktionen sicherzustellen, musste die zerkleinerte Probe aus der Schneidmühle vor der Pulverisette ausreichend durch Durchmischung homogenisiert werden. Darüber hinaus wurde die Pulverisette vor jeder neuen Probenaufgabe (PV A, PV B und PV C) auf dieselbe Art wie die Schneidmühle gereinigt, um mögliche Fehler ausschließen zu können.

Während des Zerkleinerungsvorganges mit der Pulverisette traten immer wieder Verstopfungen des Siebdurchlasses auf. Selbst bei extrem langsamer und vereinzelter Beschickung des Einfülltrichters kam es zu mindestens einer Verstopfung pro aufbereiteter Probe PV A, PV B oder PV C. Um die in Abbildung 23 dargestellte Verstopfung zu lösen, musste das Sieb ausgebaut und das Material manuell entfernt werden, wobei dieser Materialanteil nicht verworfen sondern erneut der Pulverisette zugeführt wurde.



Abbildung 23: Verstopfung der Pulverisette

Nach beendeter Aufbereitung einer Fraktion (z.B. PV A) konnten am Siebdurchlass immer noch Probenrückstände (vgl. Abbildung 23) beobachtet werden. Auch hier hatte das längere Laufenlassen des Zerkleinerungsaggregates nur wenig bis gar nichts gebracht.

Anders als bei der Schneidmühle war bei den Siebrückständen der Pulverisette ein Trend zu kunststoffhaltigen Material (in Abbildung 23 grün erkennbar) feststellbar. Bei der Schneidmühle (vgl. Abbildung 21) waren von nahezu allen zugeführten Einzelfraktionen (vgl. Tabelle 4) des Restmülls Anteile erkennbar.

Nach erfolgter Zerkleinerung des Probenmaterials (PV A, PV B oder PV C) auf der Pulverisette, konnte das Ergebnis im Probenbehälter des nachgeschalteten Zyklons (vgl. Abbildung 24) beobachtet werden. Auffällig war, dass das aufbereitete Material nach der Pulverisette kaum eine erkennbare Entmischung aufwies, das Material nach der Zerkleinerung mit der ersten Schneidmühle jedoch eine deutliche Ansammlung unterschiedlicher Einzelfraktionen des Restmülls vorwies.

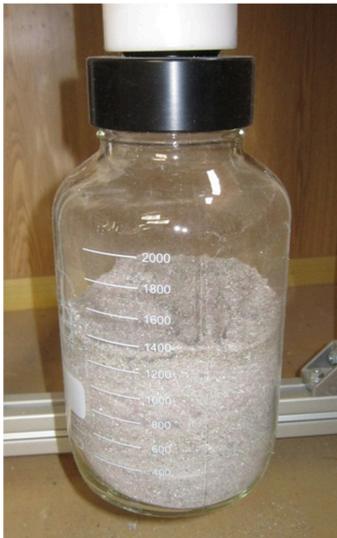


Abbildung 24: Zerkleinertes Material nach der Pulverisette

Für einen besseren Vergleich der einzelnen Aufbereitungsschritte sind in Abbildung 25 die erreichten Korngrößen mit der Schneidmühle (links) bzw. der Pulverisette (rechts) dargestellt.



Abbildung 25: Vergleich der Korngrößen

Nach dem letzten Zerkleinerungsschritt mit der Pulverisette hatten die drei Probenfraktionen PV A, PV B und PV C einen Korndurchmesser kleiner 0,5 mm. Um auch den Einfluss der Pulverisette auf die Probenaufbereitung feststellen zu können, wurde jede einzelne dieser Fraktionen durch Vermischung homogenisiert und wiederum durch fraktioniertes Schaufeln gedrittelt. Somit entstanden wie in Abbildung 20 dargestellt für die erste Restmüllprobe (Fr1) neun verschiedene Laborproben (Fr1Aa – Fr1Cc).

Die bis hierhin durchgeführten Aufbereitungsschritte wurden auch für die Restmüllfraktionen Fr2 und Fr3 durchgeführt. Insgesamt ergeben sich somit 27 Laborproben (Fr1Aa – Fr3Cc), über die die Messunsicherheit der ausgewählten Analyseverfahren bestimmt werden sollte.

4.2 Bestimmung der analytischen Parameter

Folgend werden die an den Restmüll-Analysenproben durchgeführten Bestimmungen angeführt, wobei sowohl die für die Bestimmung herangezogene Norm genannt als auch der Ablauf näher beschrieben wird. Zur Bestimmung der jeweiligen Parameter wurden die zuvor aus dem synthetischen Restmüll hergestellten, im Trockenschrank getrockneten und aufbereiteten Laborproben herangezogen.

4.2.1 Bestimmung des Glühverlustes

Als erster Parameter wurde der Glühverlust der hergestellten Analysenproben durch eine Doppelbestimmung laut DIN EN 12879 [10] bestimmt.

Zur Durchführung der Analyse wurden zunächst die Leergewichte der Keramiktiegel mithilfe einer Waage (Sartorius BP 2010 S) auf vier Kommastellen genau bestimmt und anschließend eine Menge von etwa einem Gramm des zu analysierenden Materials in jeden der Keramiktiegel eingewogen. Danach erfolgte der nach Norm durchzuführende Glühvorgang im laboreigenen Muffelofen (Nabertherm®) bei einer Temperatur von 550 °C. Der Abkühlvorgang der geglühten Analysenproben musste danach in einem Exsikkator mit Silikagel stattfinden, damit die Analysenproben nicht wieder Feuchtigkeit aus der Umgebung aufnehmen konnten. Es hätte das Ergebnis verfälscht. Waren die Keramiktiegel mit den darin befindlichen Analysenproben ausgekühlt, konnte der durch den Glühvorgang hervorgerufene Gewichtsverlust der Analysenproben mittels Auswaage bestimmt werden. Die Vorgänge Glühen, Abkühlen im Exsikkator und Auswaage der Analysenproben wurden solange wiederholt, bis alle der in den Keramiktiegeln befindlichen Analysenproben Gewichtskonstanz mit einer Toleranz von +/- 2 mg aufwiesen, wobei jedoch maximal drei Glühvorgänge pro Analysenprobe durchgeführt werden sollten. Über das Leergewicht des Keramiktiegels, der Masse des Tiegels inklusive der Analysenprobe vor dem Glühvorgang und der Masse des Tiegels inklusive der Analysenprobe nach dem Glühvorgang konnte der Glühverlust (vgl. Formel 16) in Gewichts% bezogen auf die Trockensubstanz berechnet werden.

Beim Handling der mit Analysenprobe gefüllten Tiegel musste darauf geachtet werden, dass nicht bereits eingewogenes Probenmaterial durch zu hastiges Hantieren (Luftwirbel bei zu schnellem Bewegen) bzw. durch die Metallzange (heiße Tiegel nach dem Glühvorgang) oder

Umwerfen der Tiegel verloren ging oder gar in andere bereits abgewogene Tiegel übertragen wurde.

In Abbildung 26 ist ein Muffelofen mit bereits geglühten Analysenproben gezeigt.



Abbildung 26: Keramiktiegel im Muffelofen

4.2.2 Bestimmung des Aschegehalts

Als ein weiterer Parameter erfolgte die Ermittlung des Aschegehaltes jeder Analysenprobe nach DIN 51719 [27], wobei ebenfalls wieder eine Doppelbestimmung durchgeführt wurde.

Wie bereits bei der Bestimmung des Glühverlustes erklärt, wurden auch bei der Ermittlung des Aschegehaltes zunächst die Leergewichte der Keramiktiegel mithilfe einer vierstelligen Waage (Sartorius BP 210 S) bestimmt, um anschließend etwa ein Gramm der jeweiligen Analysenproben pro Tiegel einzuwiegen. Nachfolgend wurden die mit Analysenproben gefüllten Keramiktiegel laut Norm bei 815 °C im laboreigenen Muffelofen (Nabertherm®) geglüht. Anders als bei der Bestimmung des Glühverlustes mussten die geglühten Keramiktiegel in einem Exsikkator ohne Silikagel abgekühlt werden, da die geglühten Analysenproben ansonsten die im Silikagel gespeicherte Feuchtigkeit aufgenommen hätten. Dies hätte zu einer Erhöhung des Gewichtes nach dem Glühvorgang geführt, was als Konsequenz eine Verfälschung des Analyseergebnisses mit sich gebracht hätte. Nach erfolgreicher Abkühlung im Exsikkator wurden die Keramiktiegel mit der geglühten Analysenprobe abgewogen. Anders als bei der Ermittlung des Glühverlustes waren alle geglühten Analysenproben bereits nach dem zweiten Glühvorgang gewichtskonstant, was auf die bei dieser Analyse angewandte höhere Glühtemperatur zurückzuführen war. Eine geglühte Analysenprobe galt laut Norm als gewichtskonstant, wenn sich die gewogene Masse von Tiegel und geglühter Analysenprobe nur noch in einem Bereich +/- 1 mg ändert. Die Ermittlung des Aschegehaltes für jede einzelne Analysenprobe erfolgte gleich wie die Berechnung des Glühverlustes über das Leergewicht des Keramiktiegels, über das Gewicht des Keramiktiegels mit der Analysenprobe vor dem Glühvorgang und dem Gewicht des Keramiktiegels mit der Analysenprobe bei erreichter Gewichtskonstanz. Auch der Aschegehalt wird in Gewichts% bezogen auf die Trockensubstanz angegeben.

Auch hier war darauf zu achten, dass es zu keiner Probenverschleppung in andere bereits gewogene und mit Probe gefüllte Tiegel kam oder schon eingewogene Probenmengen durch die Metallzange oder zu hastiges Hantieren verloren gingen.

4.2.3 Bestimmung des gesamten Kohlenstoffgehaltes (TC) durch Verbrennung

Zur Bestimmung des gesamten Kohlenstoffgehaltes einer Analysenprobe wurde die ÖNORM EN13137 [31] herangezogen. Auch hier erfolgte wiederum eine Doppelbestimmung.

Um den gesamten Kohlenstoffgehalt einer Analysenprobe ermitteln zu können, musste zunächst jener Bereich festgelegt werden, innerhalb dessen sich die Probeneinwaage befinden sollte. Dies musste geschehen, damit sich das vom Analysegerät erhaltene Messergebnis nicht außerhalb des kalibrierten Bereiches (Kalibriergerade) bewegte. Über diese Methode konnte ein idealer Einwaagebereich von 2 – 4 mg pro Analysenprobe gefunden werden.

Des Weiteren wurde auch ein Überprüfungsstandard mit einem bekannten Kohlenstoffgehalt hergestellt. Er diente der intervallmäßigen Kontrolle der vom Analyseverfahren erhaltenen Kohlenstoffgehalte.

Die Analysenproben wurden über eine Präzisionswaage (6 Kommastellen, Sartorius MC 210P) in Porzellanschiffchen eingewogen, um anschließend einer Verbrennung (D-03 GTE Ströhlein Instruments) bei 900 °C zugeführt zu werden. Bei der Einwaage war unbedingt darauf zu achten, dass das Porzellanschiffchen nicht mehr warm/heiß war, da es ansonsten zu einer falschen Einwaage kommen konnte. Auch reagierte die Präzisionswaage sehr empfindlich auf Luftstöße, was durch Schließen von Fenstern und Türen beseitigt werden konnte. Der durch die Verbrennung der Analysenproben freigesetzte Kohlenstoff wurde von dem Analysegerät (C-MAT 5500 Ströhlein Instruments) gemessen und konnte am Computer als Integralwert abgelesen werden. Eine anschließende Eingabe der Integralwerte in eine Auswertedatei gab den Wert für den gesamten Kohlenstoffgehalt pro Analysenprobe in Gewichts% bezogen auf die Trockensubstanz wieder. Da bei solch kleinen Probenmengen das Kriterium der Homogenität kaum noch gegeben war, kam es zur Einwaage unterschiedlicher Mengen an kohlenstoffhaltigen Materialien (z.B. Kunststoffe), wodurch stark schwankende Gehalte an gesamten Kohlenstoff in den Analysenproben gefunden wurden.

Da die Porzellanschiffchen nur eine geringe Tiefe aufwiesen, konnte es leicht passieren, dass bei zu schnellen Bewegungen bereits eingewogenes Probenmaterial hinunterfiel und sich somit der TC-Messung entzog. Auch gestaltete sich die Probeneinwaage selbst teilweise als schwierig, da die Waage sehr lange benötigte, um einen konstanten Wert anzuzeigen. So konnte es durchaus passieren, dass ein Wert zu früh abgelesen wurde.

In Abbildung 27 wird das im umwelt- und prozessanalytischen Labor der Lehrstühle für Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft bzw. Entsorgungs- und Deponietechnik befindliche Gerät zur Messung des TC und die für die Verbrennung der Probe benötigten Porzellanschiffchen dargestellt.

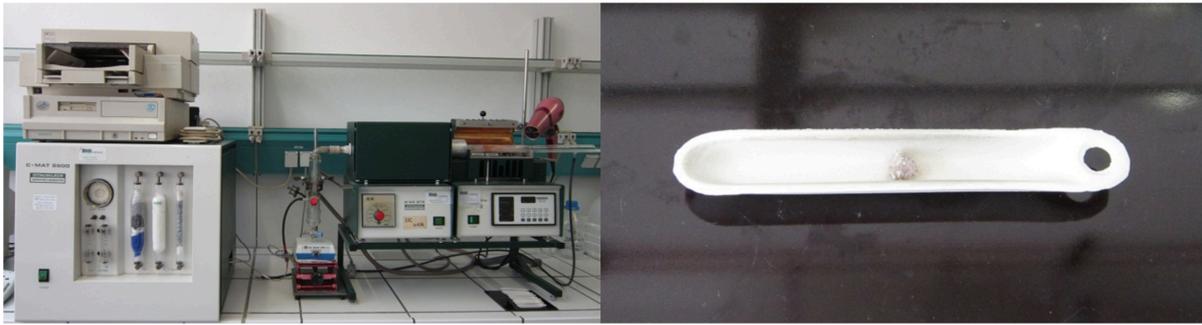


Abbildung 27: V.l.: Gerät zur Messung des TC und Schiffchen gefüllt mit Probenmaterial

4.2.4 Bestimmung des oberen Heizwertes

Die Ermittlung des Heizwertes der zusammengestellten Analysenproben erfolgte nach ÖNORM EN 15400 [43], wobei wieder eine Zweifachbestimmung des Heizwertes an jeder Analysenprobe durchgeführt wurde.

Bevor die Heizwerte der einzelnen Analysenproben bestimmt werden konnten, musste zunächst überprüft werden, ob die beiden für die Heizwertbestimmung verwendeten Kalorimeterbomben im kalibrierten Bereich arbeiteten. Diese Überprüfung erfolgte, indem der Heizwert von etwa 0,5 g Benzoesäure, welche zu einem Pressling verarbeitet und mit etwa 0,2 g Paraffinöl betropft wurde, bestimmt wurde. Anschließend konnte der erhaltene Heizwert über eine Regelkarte überprüft werden. Befanden sich die gefundenen Heizwerte für die Benzoesäuren (beide Bomben mussten überprüft werden) innerhalb des Kalibrationsbereiches, konnte mit der eigentlichen Heizwertmessung der Analysenproben begonnen werden.

Für die eigentliche Messung wurde jede der beiden Kalorimeterbomben mit 10 ml Absorptionslösung und 0,5 ml Wasserstoffperoxid befüllt. Damit ein Zündvorgang stattfinden konnte, mussten die beiden Zündenden des Bombendeckels mit einem Metalldraht verbunden werden. Anschließend wurde die in Tiegel eingewogene Analysenprobe (etwa 0,5 g Analysenprobe und etwa 0,2 g Paraffinöl als Brennhilfe) mitsamt dem Tiegel in die Bombe eingehängt. Der Übergang des Zündfunken vom Metalldraht zur Probe wurde über einen Wollfaden bewerkstelligt. Nach dem Verschließen der Bombe wurde mit Sauerstoff ein Druck von 30 – 40 bar innerhalb der Bombe erzeugt und die Bomben in das Kalorimeter (IKA-Calorimeter C7000) gestellt. Nach Eingabe der Probenbezeichnung, der Probeneinwaage und des Gehaltes an Fremdenergie (Paraffinöl, Wollfaden) konnte die Messung gestartet werden. Als Ergebnis zeigte das Kalorimeter den Heizwert der Analysenprobe in J/g (= kJ/kg) an. Nach der Messung musste die Kalorimeterbombe in ein Kühlsystem (IKA-Cooling System C7002) gestellt werden, um ein gefahrloses Öffnen der Bombe zu gewährleisten.

Abbildung 28 zeigt das benötigte Equipment für das Bestücken der Bomben. Weiteres ist in der Abbildung auch eine nicht vollständig verbrannte Probe, welche zu Falschergebnissen bezüglich des Heizwertes führte, dargestellt.



Abbildung 28: V.l.: Equipment und nicht verbrannte Probe in der Bombe

4.2.5 Bestimmung diverser Metalle mittels ICP-MS nach Königswasseraufschluss

Die Ermittlung der in den Restmüllanalysenproben enthaltenen Gehalte ausgewählter Metalle erfolgte nach einem Mikrowellenaufschluss mit Königswasser laut ÖNORM EN 13657 [28] mittels anschließender Dreifachbestimmung der Metalle (V, Mn, Zn, Sb und Pb) über das lehrstuhleigene Massenspektrometer mit induktiv gekoppelten Plasma (ICP-MS) laut ÖNORM EN ISO 17294-2 [29].

Zur Ermittlung der Gehalte der ausgewählten Metalle wurde für jede Probe eine Dreifachbestimmung durchgeführt. Daher wurden als erster Schritt von jeder der hergestellten Laborproben des Restmülls drei Mal etwa 0,2 g in eigene Aufschlussbehälter mithilfe einer vierstelligen Waage (Sartorius BP 210 S) eingewogen. Da die Mikrowelle aus Sicherheitsgründen mit einem Sensorsystem ausgestattet ist, um bei zu heftiger Reaktion abschalten zu können, wurde das mit dem Sensor ausgestattete Aufschlussgefäß mit etwa 0,25 g Probe gefüllt. Somit wurde gewährleistet, dass die heftigste Reaktion innerhalb des mit dem Sensor ausgestatteten Aufschlussgefäßes stattfand. Anschließend wurden die mit Probe bestückten Aufschlussgefäße mit den für den Königswasseraufschluss nötigen Säuren versetzt, verschlossen und in einen stabilisierenden Teflon®-Behälter gegeben. Der Einbau der Aufschlussgefäße in die institutseigenen Mikrowellen (MLS Ethos1, Milestone Ethos) erfolgte über Befestigen der Behälter in einem Einspannsystem. Neben den mit Proben und Aufschlussäure gefüllten Teflonbehältern gab es auch einen Behälter, welcher nur mit den Aufschlussäuren gefüllt war und als Blindwert fungierte.

Nach Beendigung des Programmes wurden die Aufschlussgefäße von dem Einspannsystem und der Teflon-Hülle befreit. Die Aufschlusslösung wurde in einem Schwarzbandfilter in Kunststoffubes überführt und die Deckel der Aufschlussgefäße und das Aufschlussgefäß selbst mit destilliertem Wasser gespült (vgl. Abbildung 29). Als letzter Schritt wurden die Tubes auf 50 ml mit destilliertem Wasser aufgefüllt, um ein definiertes Volumen zu erhalten.

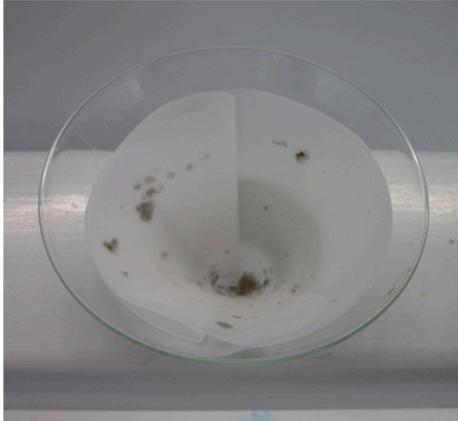


Abbildung 29: Trichter mit Papierfilter und Rückständen

Für die ICP-MS-Messung wurde eine 1:10-Verdünnung sämtlicher Aufschlusslösungen hergestellt. Bei der Herstellung dieser Verdünnung wurde 1 ml von jeder Mikrowellenprobe mit 9 ml angesäuerten destillierten Wasser (1 % HNO_3) verdünnt. Anschließend wurden noch 30 μl eines internen Standards bestehend aus Scandium (Merck, 1.000 mg/l, 1.70349.0100) Indium (Fluka, 1.000 mg/l, 17071), Rhenium (Merck, 1.000 mg/l, 1.70344.0100) und Rhodium (VWR, 1.000 μl , 456862) zugegeben. Der interne Standard muss aus Elementen bestehen, die normalerweise nicht in der Probe vorkommen sollten und hat die Aufgabe interne Schwankungen während der ICP-MS-Messung auszugleichen. Nach der Kalibration mit einem Multielementstandard (Merck, 10 mg/l, 1.10580.0100) erfolgte die eigentliche ICP-MS-Messung (Agilent 7500cx) voll automatisch. Auch bei der ICP-MS kamen in gewissen Abständen Überprüfungsstandards mit bekannter Konzentration der zu untersuchenden Elemente Vanadium, Mangan, Zink, Antimon und Blei (Fluka, 1.000 g/l, 10773) zum Einsatz, um etwaige Veränderungen der Messbedingungen sofort aufzeigen zu können.

Die Umrechnung der Messergebnisse von $\mu\text{g/l}$ in mg/kg TS erfolgte über das definierte Volumen der Tubes (50 ml) und über die für den Mikrowellenaufschluss eingewogene Probenmenge in g. Zusätzlich musste auch noch das verwendete Verdünnungsverhältnis berücksichtigt werden, indem die erhaltenen Messergebnisse in mg/kg noch mit 10 multipliziert wurden.

4.2.6 Bestimmung des Chlor- und Schwefelgehaltes

Für die Bestimmung der in den Restmüllanalyseproben enthaltenen Chlor- und Schwefelgehalte wurde zunächst ein kalorimetrischer Aufschluss nach ÖNORM EN 15400 [43], um die Proben der nachfolgenden Messung zugänglich zu machen, und anschließend eine ionenchromatographische Doppelbestimmung nach DIN EN ISO 10304-1 [53] an den aufgeschlossenen Proben durchgeführt.

Zur Bestimmung der Chlor und Schwefelgehalte mittels IC-Messung mussten die aufgeschlossenen Proben mithilfe eines Spritzenfilters auf 0,45 μm filtriert werden, um etwaige unaufgeschlossene Probenpartikel entfernen zu können. Danach wurden die abfiltrierten Proben in so genannte Vials überfüllt, verschlossen und in dem Autosampler (Dionex AS 50) positioniert. Auch der aus den zu untersuchenden Elementen bestehende

Überprüfungs-Mischstandard (Chlorid: Roth, 1.000mg/l, 2656.1; Sulfat: Roth, 1.000 mg/l, 2666.1) wurde in Vials überfüllt und zu Beginn, nach jeder 20. Probe und am Ende der Messung im Autosampler gestellt. Anschließend konnte die Messung der Chlor- und Schwefelgehalte mittels eines Ionenchromatographen (Dionex ICS 2000) gestartet werden.

Mithilfe unterschiedlicher Konzentrationen des Eluenten (KOH-Cartridge), welcher zur Einstellung des Gradienten in unterschiedlichen Konzentrationen mit Wasser gemischt wurde, konnte gesteuert werden, wann welches zu untersuchende Element die Säule und somit die stationäre Phase wieder verließ (Trennung der zu untersuchenden Ionen). Die Konzentrationsmessung der zu untersuchenden Elemente erfolgte über einen Leitfähigkeitsdetektor.

Abbildung 30 zeigt die für diese analytische Messung eingesetzten Utensilien von links nach rechts: Den Behälter für die flüssige Probe nach dem kalorimetrischen Aufschluss, das Vial für den Autosampler und die Filtrationsspritze zur Reinigung der Probe.



Abbildung 30: V.l.: Behälter, Vial und Filtrationsspritze

Die über den Chromatographen erhaltenen Messergebnisse lieferten die in den Analysenproben enthaltenen Chlorid- und Sulfatgehalte in mg/l. Mithilfe einer Auswertedatei konnten diese Ergebnisse über Probeneinwaage (Einwaage der Probe für den Mikrowellenaufschluss in g) und das definierte Aufschlussvolumen von 100 ml in Chlor- und Schwefelgehalte in mg/kg TS umgerechnet werden.

4.2.7 Bestimmung des Eisen-Gehaltes mittels FAAS

Die Dreifachbestimmung des Eisen-Gehaltes (Fe-Gehaltes) erfolgte laut ÖNORM EN 15410 [40] mithilfe einer FAAS-Messung der über einen Mikrowellenaufschluss erhaltenen Aufschlüsse aus den Restmüllanalysenproben.

Bevor mit der eigentlichen Messung der Fe-Gehalte in den Analysenproben begonnen werden konnte, musste das FAAS-Gerät kalibriert werden. Diese Kalibration erfolgte über Kalibrationsstandards mit genau definierten Fe-Konzentrationen von 1 mg/l, 2 mg/l, 3 mg/l und 4 mg/l (Roth, 1.000 mg/l, 2252.1). Anschließend wurde die erzeugte Kalibrationsgerade mit einem Standard von 2,5 mg/l Fe überprüft.

Zu Beginn, am Ende und nach jeder 10. Probe wurde mithilfe einer Standardlösung bekannter Konzentration von 2,5 mg/l (Überprüfungsstandard, Roth, 1.000 mg/l, 2252.1)

überprüft, ob sich die Messbedingungen am Gerät verändert haben. Entsprechend dem von der FAAS (GBC Avanta) gemessenen Ergebnis des Standards nicht der Konzentration von 2,5 mg/l, so wurde erneut eine Kalibration durchgeführt. Das Gerät selbst führt jede Messung drei Mal durch und ermittelt danach den Mittelwert der drei Messergebnisse. Daher war unbedingt darauf zu achten, dass die Messung erst gestartet wurde, wenn das Gerät die Probe angesaugt hatte.

Die Messergebnisse der Fe-Gehalte in den Restmüllanalysenproben wurden direkt am Bildschirm der FAAS in $\mu\text{g/ml}$ angegeben und mussten anschließend über das definierte Volumen der Tubes (50 ml) und die Einwaage des Restmüllproben beim Mikrowellenaufschluss in mg Fe/kg TS umgerechnet werden.

5 Darstellung der Ergebnisse und Diskussion

In diesem Abschnitt werden die durch die verschiedenen Analysen gewonnenen Ergebnisse aufgelistet und anschließend einer kritischen Diskussion unterworfen.

5.1 Glühverlust

Die Ergebnisse der Bestimmung des Glühverlustes sind in Tabelle 9 aufgelistet. Aufgrund der durchgeführten Doppelbestimmung ergaben sich für jede Analysenprobe zwei Messergebnisse.

Tabelle 9: Glühverluste der Analysenproben

Analysen- probe	Glühverlust [Gewichts%]	Analysen- probe	Glühverlust [Gewichts%]	Analysen- probe	Glühverlust [Gewichts%]
Fr1Aa_1	92,26	Fr2Aa_1	92,79	Fr3Aa_1	92,59
Fr1Aa_2	92,33	Fr2Aa_2	92,98	Fr3Aa_2	92,70
Fr1Ab_1	92,54	Fr2Ab_1	93,02	Fr3Ab_1	92,32
Fr1Ab_2	92,13	Fr2Ab_2	92,68	Fr3Ab_2	92,56
Fr1Ac_1	92,33	Fr2Ac_1	92,91	Fr3Ac_1	92,60
Fr1Ac_2	92,31	Fr2Ac_2	91,94	Fr3Ac_2	92,33
Fr1Ba_1	92,07	Fr2Ba_1	93,17	Fr3Ba_1	92,77
Fr1Ba_2	92,22	Fr2Ba_2	92,72	Fr3Ba_2	92,88
Fr1Bb_1	92,56	Fr2Bb_1	92,31	Fr3Bb_1	92,81
Fr1Bb_2	92,53	Fr2Bb_2	92,70	Fr3Bb_2	92,59
Fr1Bc_1	92,73	Fr2Bc_1	92,68	Fr3Bc_1	92,30
Fr1Bc_2	92,73	Fr2Bc_2	92,53	Fr3Bc_2	92,31
Fr1Ca_1	92,94	Fr2Ca_1	92,37	Fr3Ca_1	92,57
Fr1Ca_2	92,55	Fr2Ca_2	92,23	Fr3Ca_2	92,52
Fr1Cb_1	92,60	Fr2Cb_1	92,40	Fr3Cb_1	92,24
Fr1Cb_2	92,60	Fr2Cb_2	92,94	Fr3Cb_2	92,29
Fr1Cc_1	92,44	Fr2Cc_1	92,31	Fr3Cc_1	92,00
Fr1Cc_2	92,62	Fr2Cc_2	92,48	Fr3Cc_2	92,48

Aus Tabelle 9 ist erkennbar, dass sich die erhaltenen Glühverluste sämtlicher Analysenproben in einem Bereich von 91,94 – 93,17 Gewichts% bewegten.

Mithilfe der in Tabelle 9 aufgelisteten Ergebnisse für den Glühverlust konnten die Statistikparameter Mittelwert, Varianz, Standardabweichung und Median für die gesamte Restmüllfraktion, die einzelnen Restmüllfraktionen Fr1 – Fr3, für die zusammengefassten Analysenproben Fr1A – Fr3C und für die Analysenproben Fr1Aa – Fr3Cc berechnet werden (vgl. Abbildung 31).

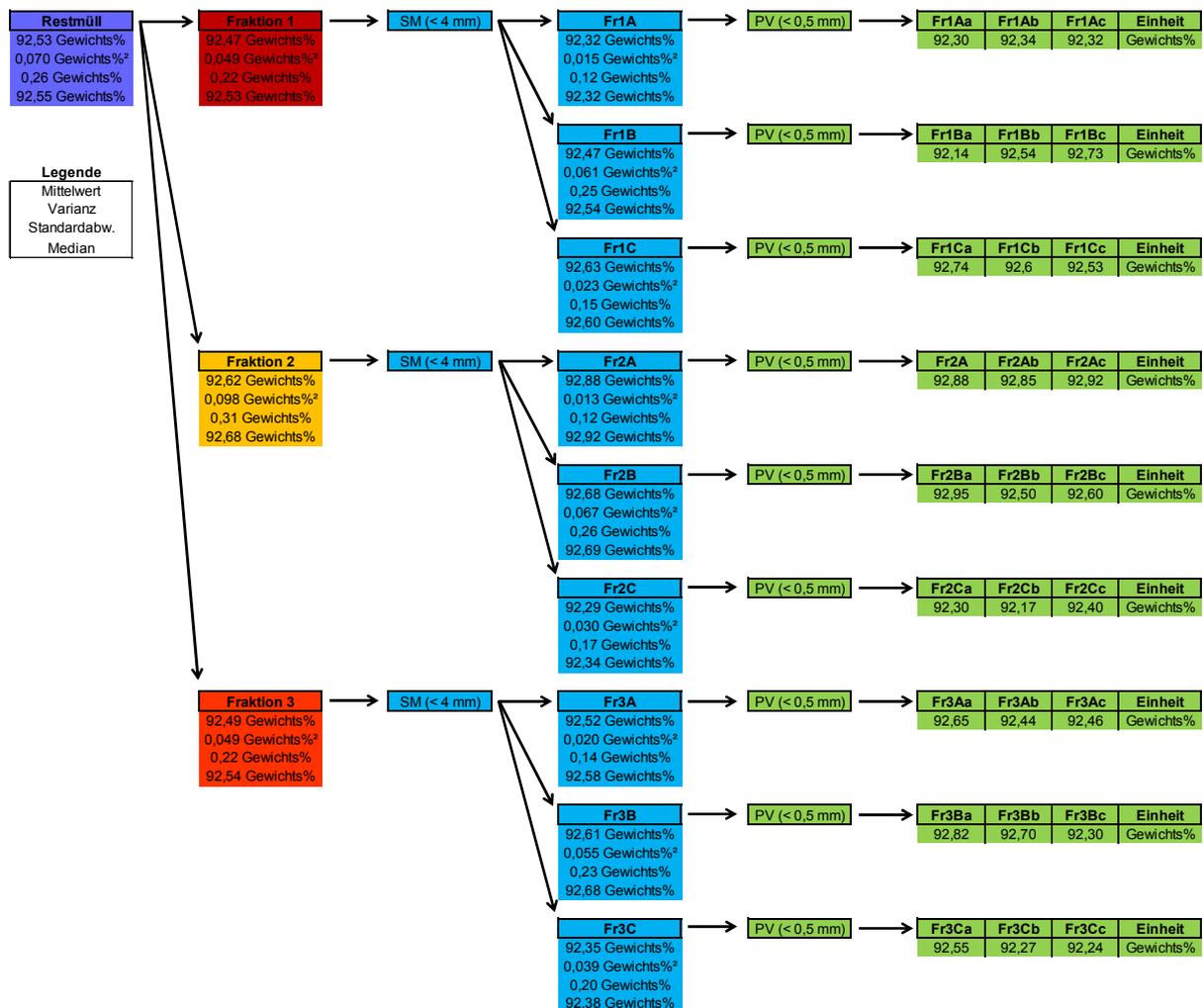


Abbildung 31: Mittelwert, Varianz, Standardabweichung und Median (Glühverlust)

Wie aus Abbildung 31 ersichtlich, wurden die einzelnen Statistikparameter sowohl für die gesamte Restmüllfraktion, für jede einzelne Fraktion (Fr1 – Fr3) als auch für die zusammengefassten Analysenproben (Fr1A – Fr3C) separat bestimmt. Da der Glühverlust über eine Doppelbestimmung ermittelt wurde, sind Varianz, Standardabweichung und Median nicht sehr aussagekräftig – daher wurde für die Analysenproben (Fr1Aa – Fr3Cc) nur der Mittelwert errechnet.

Als eine ungefähre Abschätzung, ob es sich bei den gemessenen Glühverlusten um normalverteilte Werte handelte, konnten Median und Mittelwert herangezogen werden. Erwiesen sich ihre Ergebnisse als identisch, konnte dies als Indiz dafür aufgefasst werden, dass die Messreihe normalverteilt war. Wurde nur das Kriterium der Abweichung Median und Mittelwert voneinander betrachtet, so konnte beispielsweise die gesamte Restmüllfraktion als annähernd normalverteilt angesehen werden, da Median und Mittelwert nur um 0,2 Gewichts% voneinander abwichen. Bei den Restmüllfraktionen Fr1 – Fr3 konnten bereits größere Abweichungen zwischen Median und Mittelwert festgestellt werden, was auf eine geringer normalverteilte Messreihe schließen ließ. Bei den zusammengefassten Analysenproben Fr1A – Fr3C waren teilweise sehr geringe Abweichungen zwischen Median und Mittelwert zu erkennen, allerdings sinkt die Aussagekraft der statistischen Parameter mit

fallender Probenzahl. Da für die Analysenproben Fr1Aa – Fr1Cc lediglich der Mittelwert bestimmt wurde, konnte kein Vergleich zwischen Mittelwert und Median angestellt werden.

Die in Abbildung 31 dargestellten Streuungsmaße Varianz und Standardabweichung konnten zur Beschreibung der Streuung der erhaltenen Messwerte um den berechneten Mittelwert herangezogen werden. Wie bereits erwähnt, ist die Standardabweichung leichter interpretierbar als die Varianz und wurde daher auch Streuungsmaß herangezogen. Da auch bezüglich der Streuung bei einer zu geringen Probenanzahl kaum eine Aussage getroffen werden kann, wurden die zusammengefassten Analysenproben bzw. die einzelnen Analysenproben nicht weiter berücksichtigt. Anhand der in Abbildung 31 dargestellten Statistikparameter konnte die relative Standardabweichung ermittelt werden, welche einen geeigneten Parameter zum Vergleich der einzelnen Standardabweichungen untereinander darstellte. Somit konnte am Ende dieser Ausführungen ein direkter Vergleich der einzelnen Streuungen getätigt werden. Die relative Standardabweichung, welche nach Formel 12 ermittelt werden konnte, betrug für die gesamte Restmüllfraktion 0,29 % und für die Restmüllfraktionen Fr1 – Fr3 0,24 %, 0,34 % und 0,24 %. Diese Werte deuteten auf eine sehr geringe Streuung der gemessenen Glühverluste hin.

Zur grafischen Veranschaulichung der in Abbildung 31 dargestellten Statistikparameter folgen nun statistische Darstellungen in Form von Histogrammen, Normalverteilungen, Residuen und Balkendiagrammen. Diese Darstellungen sollten die Grundlage für eine statistische Diskussion schaffen. Hierbei wurde das Hauptaugenmerk auf die Darstellung der gesamten Restmüllfraktion bzw. der einzelnen Restmüllfraktionen Fr1 – Fr3 gelegt, da mit geringer werdender Anzahl der Analysenproben die Darstellungen immer weniger aussagekräftig werden. Generell konnte abgeleitet werden, dass mit einer sinkenden Anzahl an Messergebnissen für den Glühverlust auch die Verteilung der erhaltenen Messergebnisse immer weniger einer Normalverteilung entsprach.

Abbildung 32 veranschaulicht das Histogramm der gesamten Restmüllfraktion, wobei sich anhand des Verlaufs der Balken eine annähernde Normalverteilung aller gemessenen Glühverluste erahnen ließ. Wurden die einzelnen Glühverluste allerdings in die drei Fraktionen Fr1 – Fr3 aufgeteilt und separat betrachtet, so konnte beobachtet werden, dass die Balken der Histogramme auf schlechter normalverteilte Werte schließen ließen (vgl. Abbildung 32 und Abbildung 33). Dieser Trend setzte sich auch bei der separaten Histogrammanalyse der zusammengefassten Analysenproben (Fr1A – Fr3C) weiter fort. Die hierbei entstandenen Histogramme ähnelten immer weniger einer Normalverteilung und wurden aufgrund der geringen Aussagefähigkeit nicht in der Arbeit abgebildet.

Wie bereits erwähnt, konnte anhand des in Abbildung 32 abgebildete Histogramms der gesamten Restmüllfraktion bzw. die Restmüllfraktionen Fr1 – Fr3 eine annähernde Normalverteilung aller gemessenen Glühverluste bzw. der Glühverluste jeder Restmüllfraktion separat vorhergesagt werden. Diese Vorhersagen konnten anhand der in Abbildung 34 und Abbildung 35 verdeutlichten Verläufe der Normalverteilung für die gesamte Restmüllfraktion bzw. der Restmüllfraktionen Fr1 – Fr3 untermauert werden. Da eine Normalverteilung dadurch charakterisiert ist, dass alle Messwerte gleichmäßig (positiv und negativ) um den Mittelwert (Symmetrieachse) streuen, ergibt sich die Konsequenz, dass bei

idealer Normalverteilung der Mittelwert (schwarzer Balken) und der Median (hellgrüner Balken) zusammen fallen müssen. Diese Charakteristik verdeutlicht, dass bei Betrachtung der gesamten Restmüllfraktion beinahe das Kriterium der Normalverteilung erfüllt wurde, da der Kurvenverlauf bezogen auf den Mittelwert symmetrisch war, bzw. Mittelwert und Median fast identisch waren. Wurde allerdings nicht die gesamte Restmüllfraktion sondern nur jede einzelne Fraktion (Fr1 – Fr3) für sich grafisch dargestellt, so konnte verdeutlicht werden, dass das Kriterium der Normalverteilung nicht mehr so gut erfüllt wurde. Die Gründe lagen darin, dass der Kurvenverlauf nicht mehr so symmetrisch war und dass Mittelwert und Median einen größeren Abstand zueinander aufwiesen. Neben Mittelwert und Median wurde in den Normalverteilungen auch jener Bereich mit dunkelgrünen Balken gekennzeichnet, innerhalb dessen etwa 95 % aller Messwerte enthalten waren. Wie aus Abbildung 34 deutlich erkennbar, lagen bei der gesamten Restmüllfraktion etwa 95 % aller Messergebnisse innerhalb eines Bereichs von 92,00 Gewichts% und 93,06 Gewichts%. Bei den Restmüllfraktionen Fr1 – Fr3 lagen 95 % aller Messergebnisse innerhalb eines Bereichs von 92,03 Gewichts% und 92,91 Gewichts%, 91,99 Gewichts% und 93,25 Gewichts% bzw. 92,05 Gewichts% und 92,94 Gewichts% (vgl. Abbildung 34 und Abbildung 35).

Abschließend konnte zu den eben diskutierten Histogrammen und Verläufen der Normalverteilungen gesagt werden, dass anhand einer reinen Betrachtung der Histogramme oder der Abweichungen zwischen Median und Mittelwert kaum eine Vorhersage über das normalverteilte Verhalten einer Messreihe getroffen werden konnte. Erst der Verlauf der Normalverteilung gab Aufschluss über diese Eigenschaft. Da das Kriterium der Normalverteilung die Grundlage für eine statistische Auswertung der Daten darstellte, dürften diese Analysedaten statistisch nicht ausgewertet werden, da es sich um Echtdateien handelte und diese kaum einer Normalverteilung entsprechen würden.

Abbildung 36 zeigt ein Residuendiagramm aller gemessenen Glühverluste der gesamten Restmüllfraktion. Als Nulllinie wurde hierbei der Mittelwert der gemessenen Glühverluste der gesamten Restmüllfraktion herangezogen. Die Punkte im Diagramm markieren die Abweichung jedes einzelnen gemessenen Glühverlustes vom Mittelwert der gesamten Restmüllfraktion, wobei die Farbcodes Rot, Gelb und Orange die gemessenen Glühverluste in die Restmüllfraktionen Fr1, Fr2 und Fr3 einteilen. Weiteres ist aus Abbildung 36 erkennbar, dass die maximale Abweichung der gesamten Restmüllfraktion vom Mittelwert mit 0,64 Gewichts% bei Analysenprobe Nummer 25 und die minimale bei Analysenprobe Nummer 10 und 30 bei 0,00 Gewichts% lag.

Die unterschiedlichen Mittelwerte, welche für die gesamte Restmüllfraktion, für alle drei Restmüllfraktionen Fr1 – Fr3 und für alle zusammengefassten Analysenproben Fr1A – Fr3C berechnet wurden, sollten theoretisch denselben Wert aufweisen. In Abbildung 37 wird allerdings verdeutlicht, dass die gefundenen Mittelwerte der gesamten Restmüllfraktion und der Restmüllfraktionen Fr1 – Fr3 eine geringere Schwankung aufwiesen (0,15 Gewichts%) als die Mittelwerte der zusammengefassten Analysenproben (0,59 Gewichts%).

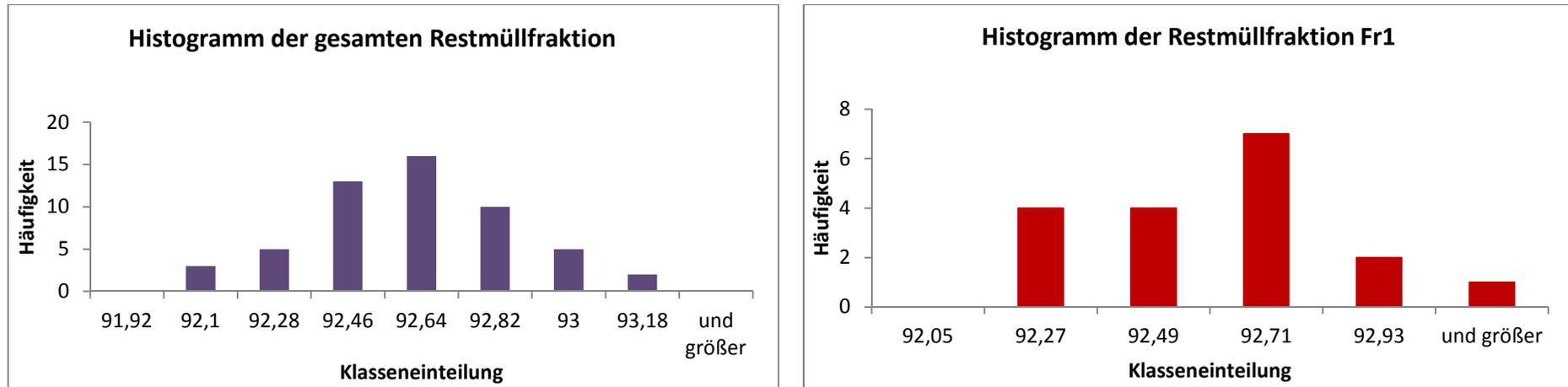


Abbildung 32: Histogramme der gesamten Restmüllfraktion der Restmüllfraktion Fr1 (Glühverlust)

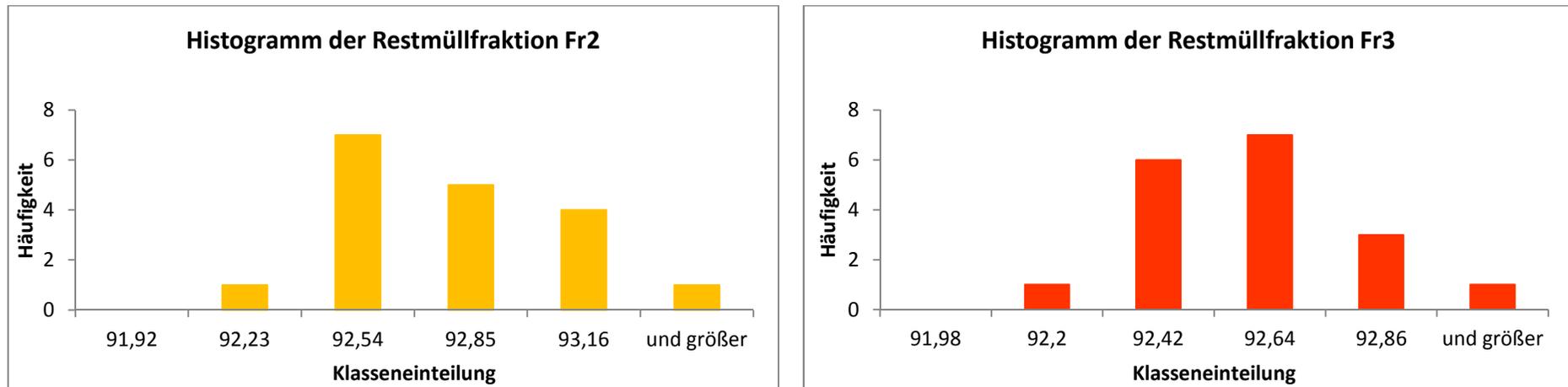


Abbildung 33: Histogramme der Restmüllfraktionen Fr2 und Fr3 (Glühverlust)

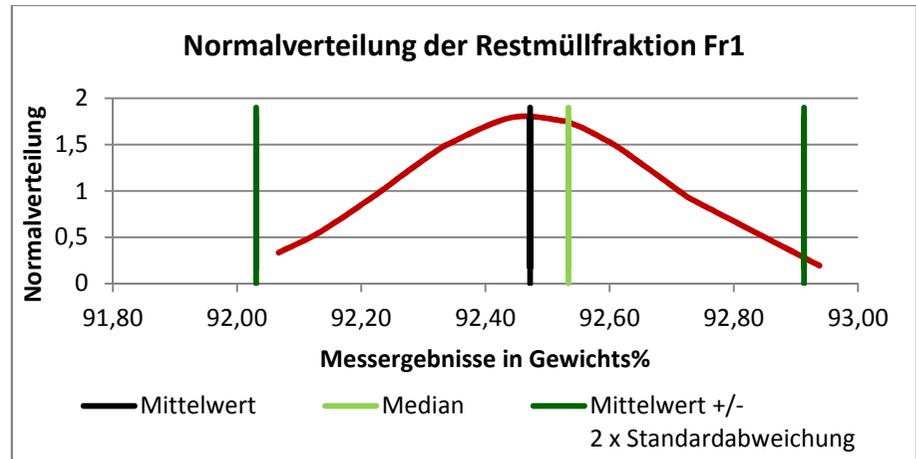
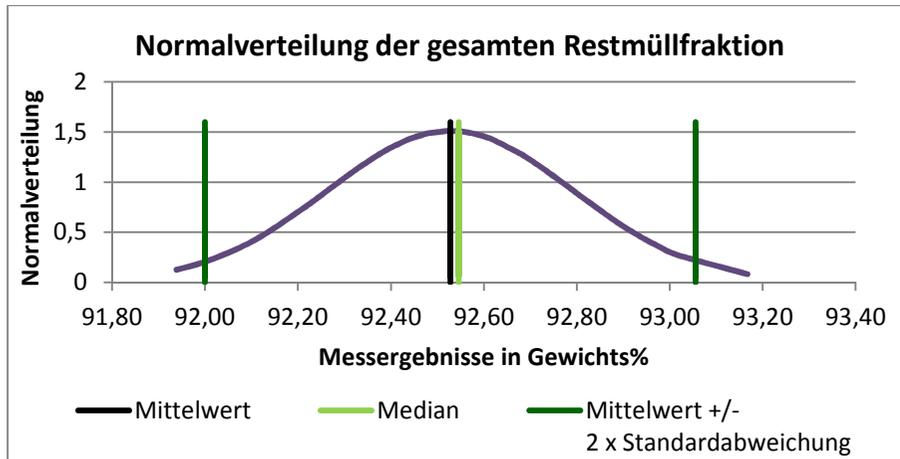


Abbildung 34: Normalverteilungen der gesamten Restmüllfraktion und der Restmüllfraktion Fr1 (Glühverlust)

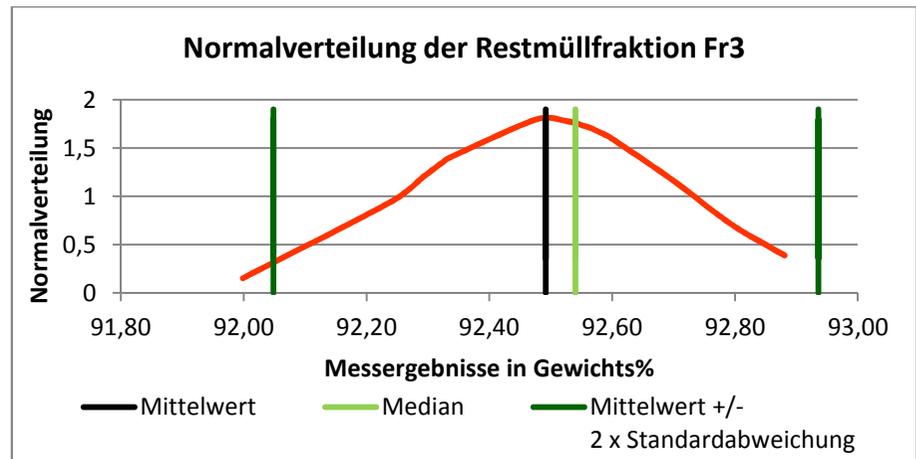
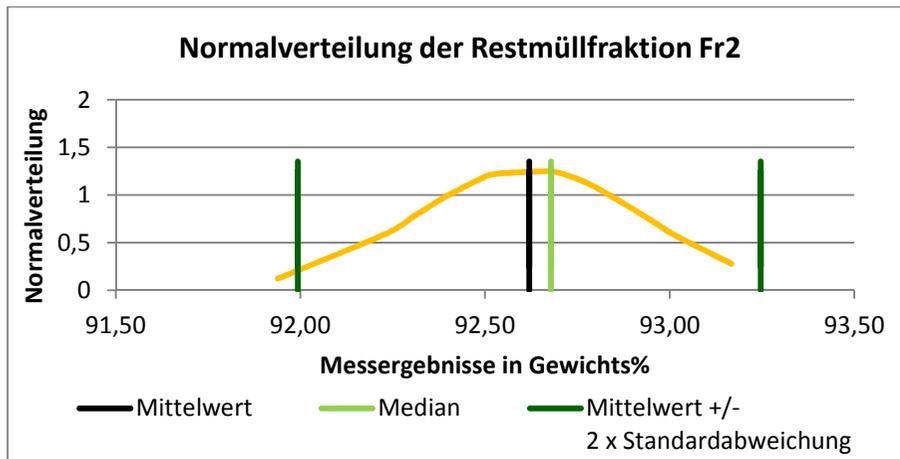


Abbildung 35: Normalverteilungen der Restmüllfraktionen Fr2 und Fr3 (Glühverlust)

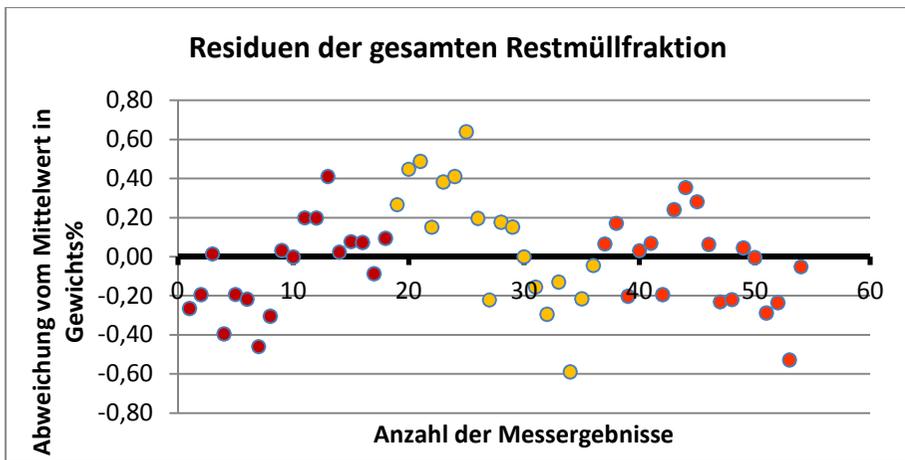


Abbildung 36: Residuen der gesamten Restmüllfraktion (Glühverlust)

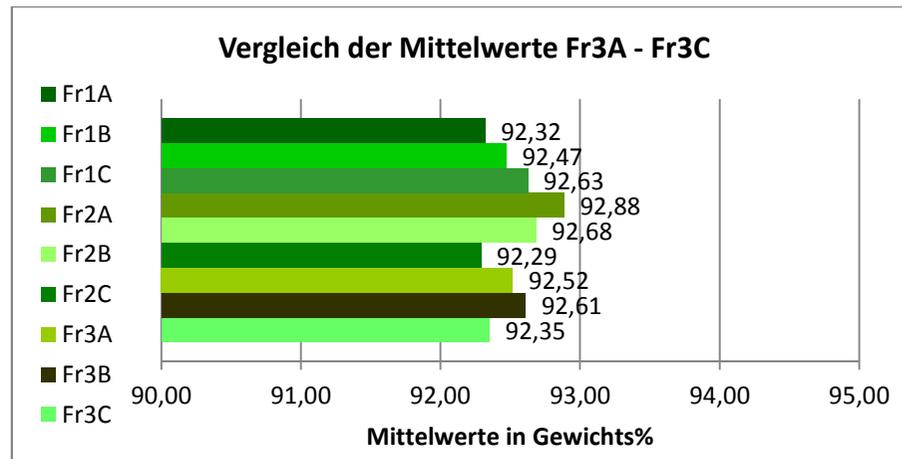
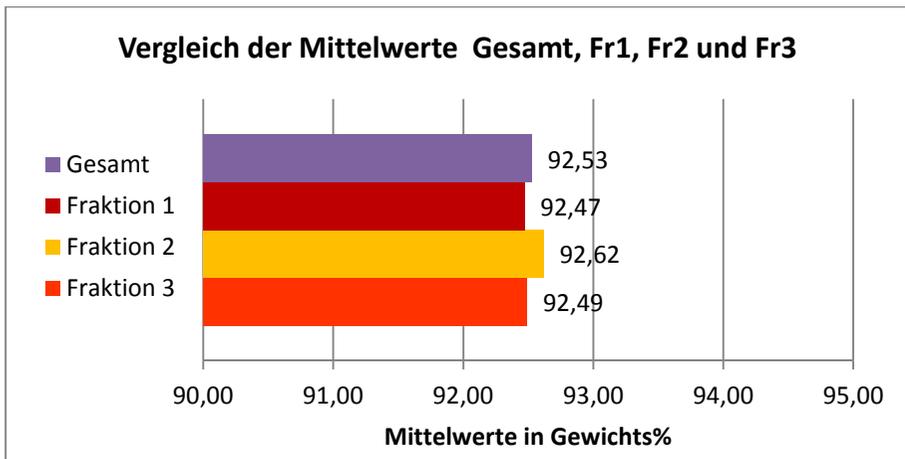


Abbildung 37: Vergleich aller Mittelwerte der gesamten Restmüllfraktion mit den Restmüllfraktionen Fr1 – Fr3 und Vergleich der Mittelwerte der zusammengefassten Analysenproben Fr1A – Fr3C (Glühverlust)

5.2 Aschegehalt

Die Ergebnisse der Bestimmung des Aschegehaltes sind in Tabelle 10 aufgelistet. Aufgrund der durchgeführten Doppelbestimmung aus den verschiedenen Analysenproben (Fr1Aa – Fr3Cc) ergaben sich zwei Aschegehalte angegeben in Gewichts% pro Analysenprobe.

Tabelle 10: Aschegehalte der Analysenproben

Analysen- probe	Aschegehalt [Gewichts%]	Analysen- probe	Aschegehalt [Gewichts%]	Analysen- probe	Aschegehalt [Gewichts%]
Fr1Aa_1	5,80	Fr2Aa_1	5,46	Fr3Aa_1	5,82
Fr1Aa_2	5,89	Fr2Aa_2	5,40	Fr3Aa_2	5,63
Fr1Ab_1	5,70	Fr2Ab_1	5,50	Fr3Ab_1	5,81
Fr1Ab_2	5,65	Fr2Ab_2	5,53	Fr3Ab_2	5,86
Fr1Ac_1	6,02	Fr2Ac_1	5,75	Fr3Ac_1	5,83
Fr1Ac_2	5,85	Fr2Ac_2	5,71	Fr3Ac_2	6,03
Fr1Ba_1	5,90	Fr2Ba_1	5,65	Fr3Ba_1	5,67
Fr1Ba_2	5,93	Fr2Ba_2	5,73	Fr3Ba_2	5,61
Fr1Bb_1	5,77	Fr2Bb_1	5,58	Fr3Bb_1	5,64
Fr1Bb_2	5,79	Fr2Bb_2	5,62	Fr3Bb_2	5,72
Fr1Bc_1	5,86	Fr2Bc_1	5,51	Fr3Bc_1	5,89
Fr1Bc_2	5,97	Fr2Bc_2	5,82	Fr3Bc_2	5,80
Fr1Ca_1	5,61	Fr2Ca_1	6,02	Fr3Ca_1	5,92
Fr1Ca_2	5,80	Fr2Ca_2	6,00	Fr3Ca_2	5,98
Fr1Cb_1	5,70	Fr2Cb_1	5,71	Fr3Cb_1	5,97
Fr1Cb_2	5,78	Fr2Cb_2	5,94	Fr3Cb_2	5,88
Fr1Cc_1	5,87	Fr2Cc_1	6,06	Fr3Cc_1	5,95
Fr1Cc_2	6,04	Fr2Cc_2	5,92	Fr3Cc_2	6,08

Tabelle 10 machte deutlich, dass sich die ermittelten Aschegehalte sämtlicher Analysenproben in einem Bereich von 6,08 – 5,40 Gewichts% bewegten.

Die aus Tabelle 10 ermittelten Statistikparameter Mittelwert, Varianz, Standardabweichung und Median sind in Abbildung 38 dargestellt.

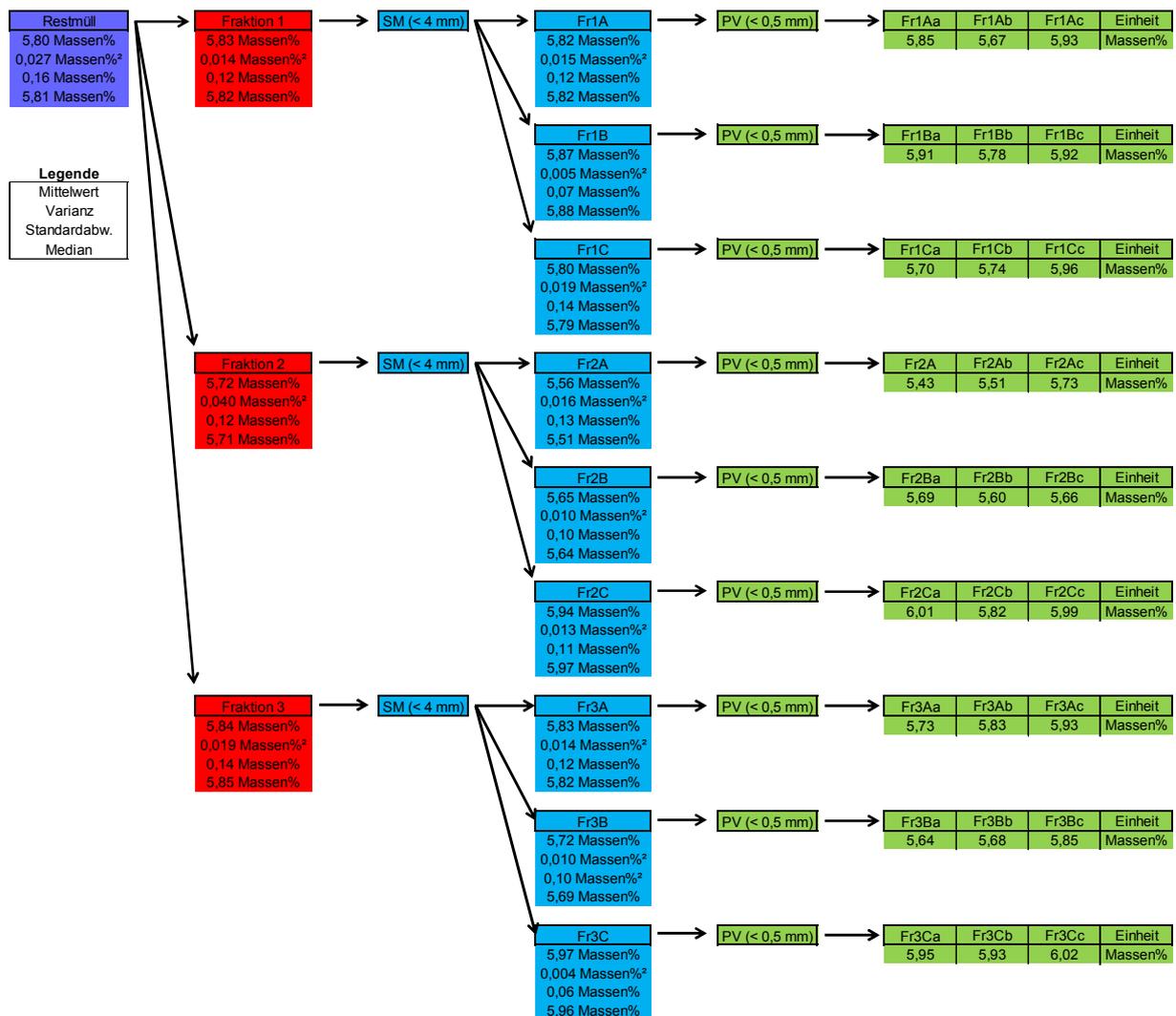


Abbildung 38: Mittelwert, Varianz, Standardabweichung und Median (Aschegehalt)

Bei der statistischen Analyse der erhaltenen Messergebnisse für den Aschegehalt wurden ebenfalls zuerst die berechneten Mittelwerte und Mediane der gesamten Restmüllfraktion sowie der Restmüllfraktionen Fr1 – Fr3 miteinander verglichen (vgl. Abbildung 38). Hier konnte festgestellt werden, dass bei reiner Betrachtung dieses Kriteriums die gemessenen Aschegehalte der gesamten Restmüllfraktion normalverteilt waren, da die Werte keine Abweichung voneinander zeigten. Auch bei den Restmüllfraktionen Fr1 – Fr3 kam es kaum zu einer Abweichung dieser Statistikparameter.

Für die gesamte Restmüllfraktion betrug die relative Standardabweichung 2,84 %, für die Restmüllfraktionen Fr1 – Fr3 betrug ihr Wert 2,01 %, 3,48 % und 2,36 %. Im Vergleich zu den relativen Standardabweichungen des Glühverlustes mit durchschnittlich 0,27 % für die Restmüllfraktionen Fr1 – Fr3 streuten die gemessenen Aschegehalte deutlich mehr um ihren Mittelwert.

Anschließend erfolgt wieder eine grafische Darstellung der erhaltenen Statistikparameter aus Abbildung 38 mittels Histogrammen, Normalverteilungen, Residuen und Balkendiagrammen.

Abbildung 39 und Abbildung 40 zeigen die Histogramme für die gesamte Restmüllfraktion und die Restmüllfraktionen Fr1 – Fr3, wobei der Balkenverlauf des Histogramms der gesamten Restmüllfraktion kaum eine annähernde Normalverteilung der gemessenen Aschegehalte erahnen ließ. Diese Annahme wurde auch über Abbildung 41 bestätigt. Anders als die Histogramme der Restmüllfraktionen Fr1 und Fr2 (vgl. Abbildung 39 und Abbildung 40) ließ das Histogramm der Restmüllfraktionen Fr3 eine leichtere Vorhersage einer Normalverteilung zu.

Die Darstellungen der jeweiligen Normalverteilungen für die gesamten Restmüllfraktion und die Restmüllfraktionen Fr1 – Fr3 finden sich in Abbildung 41 und Abbildung 42, wobei durch die beinahe zusammenfallenden Mittelwerte und Mediane bzw. durch einen fast symmetrischen Verlauf der Kurve bei den Restmüllfraktionen Fr1 – Fr3 eine annähernde Normalverteilung dieser drei Diagramme behauptet werden konnte. Zwar fielen bei der Darstellung des Verlaufs der Normalverteilung bei der gesamten Restmüllfraktion Mittelwert und Median ebenfalls beinahe zusammen, aber die Kurve erfüllte das Kriterium der Symmetrie nicht. Weiteres ist aus der Normalverteilung für die gesamte Restmüllfraktion erkennbar, dass etwa 95 % aller Messergebnisse innerhalb eines Bereichs von 5,47 Gewichts% und 6,12 Gewichts% lagen. Bei den Restmüllfraktionen Fr1 – Fr3 lagen 95 % aller Messergebnisse innerhalb eines Bereichs von 5,59 Gewichts% und 6,06 Gewichts%, 5,32 Gewichts% und 6,12 Gewichts% bzw. 5,56 Gewichts% und 6,11 Gewichts% (Abbildung 41 und Abbildung 42).

Die Darstellung der Residuen der gesamten Restmüllfraktion für den Aschegehalt erfolgt mittels Abbildung 43, wobei auch hier die unterschiedlichen Farben für die Restmüllfraktionen Fr1 – Fr3 stehen. Darüber hinaus ist aus dieser Darstellung ebenfalls erkennbar, dass die maximale Abweichung vom Mittelwert aller gemessenen Aschegehalte von 0,39 Gewichts% bei Analysenprobennummer 20 und keine Abweichung bei Analysenprobennummer 1 lag.

Ein Vergleich der Mittelwerte für die gesamte Restmüllfraktion mit den Restmüllfraktionen Fr1 – Fr3 und den zusammengefassten Analysenproben untereinander erfolgt in Abbildung 44. Die Schwankung der gefundenen Mittelwerte für die gesamten Restmüllfraktion und die Restmüllfraktionen Fr1 – Fr3 beträgt 0,12 Gewichts%, die Schwankung der Mittelwerte der zusammengestellten Analysenproben belief sich auf 0,41 Gewichts%.

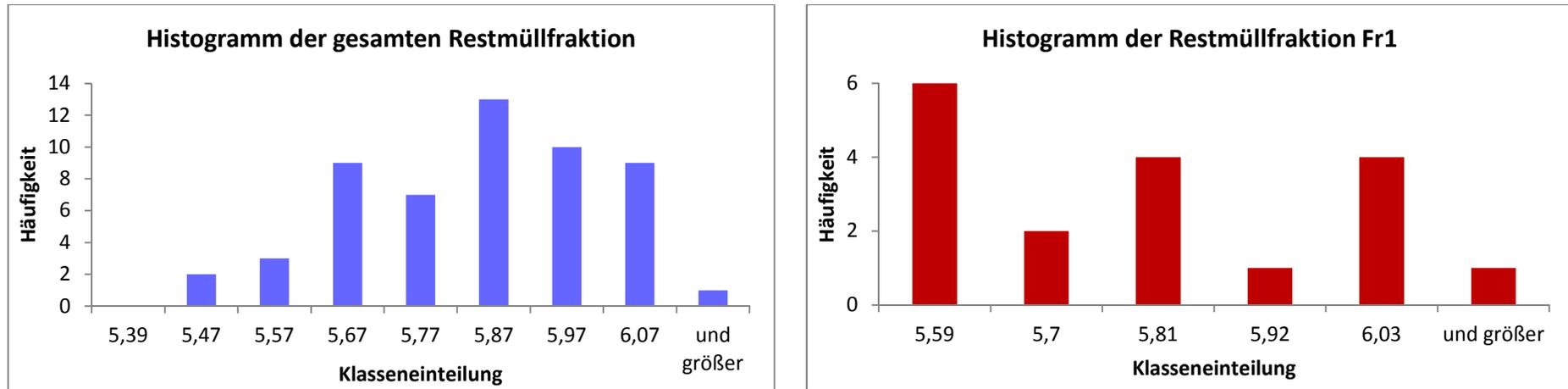


Abbildung 39: Histogramme der gesamten Restmüllfraktion und der Restmüllfraktion Fr1 (Aschegehalt)

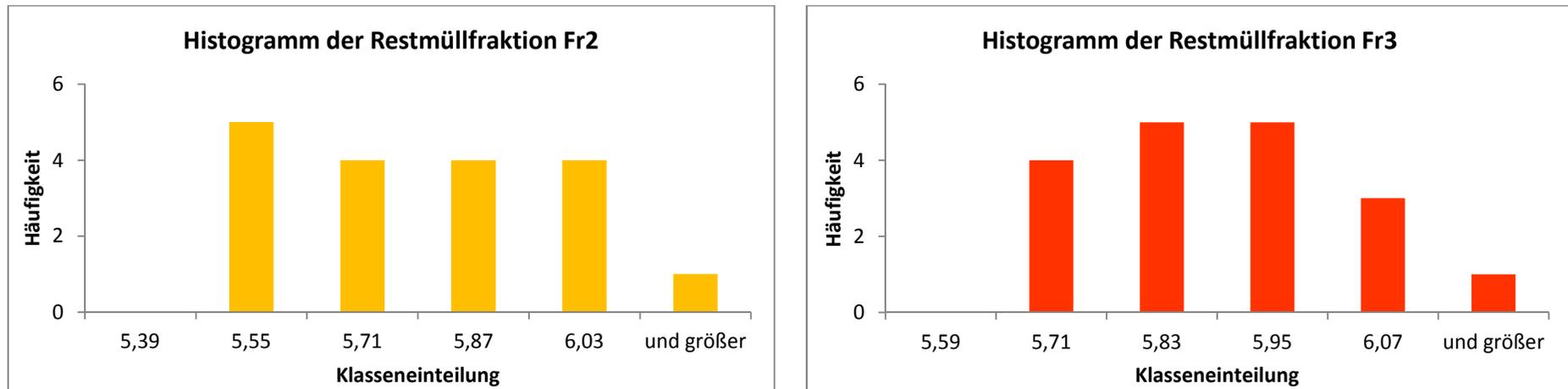


Abbildung 40: Histogramme der Restmüllfraktionen Fr2 und Fr3 (Aschegehalt)

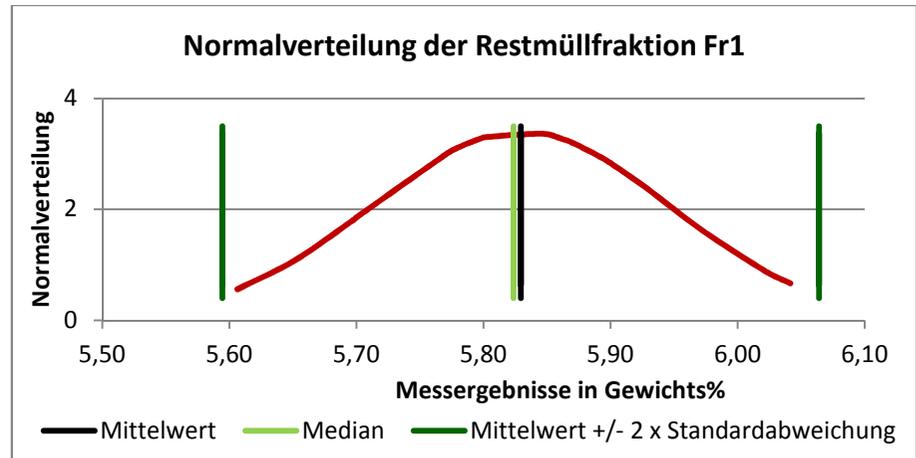
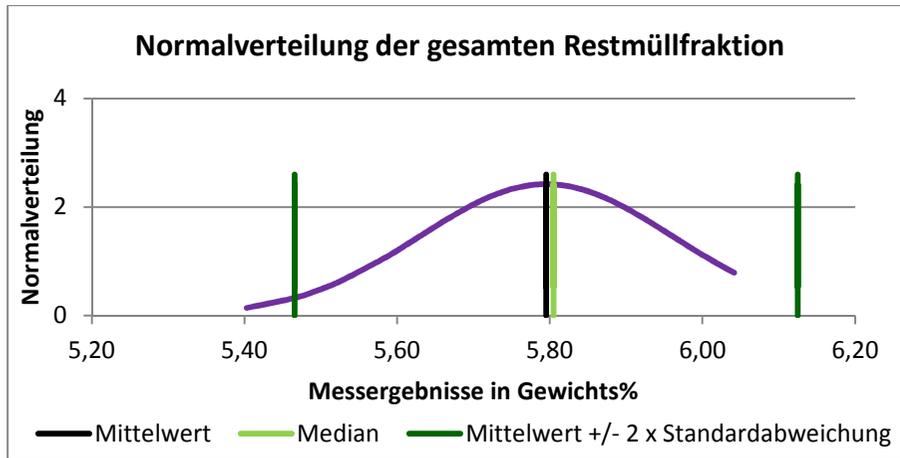


Abbildung 41: Normalverteilungen der gesamten Restmüllfraktion und der Restmüllfraktion Fr1 (Aschegehalt)

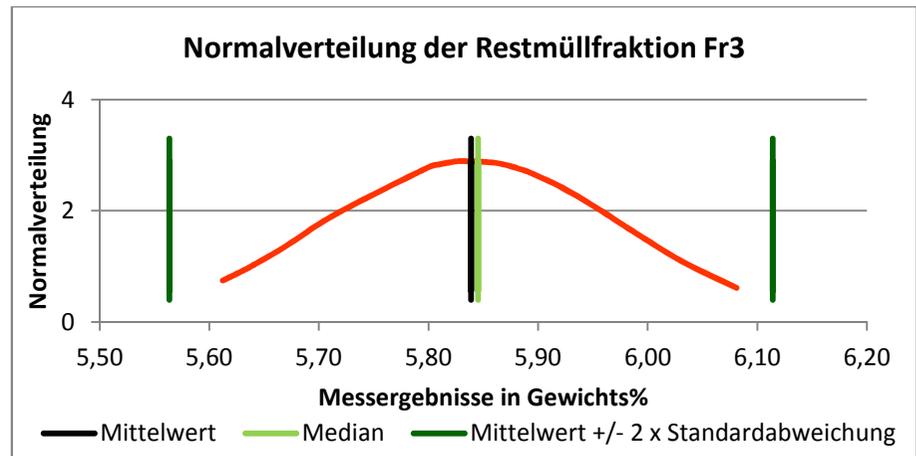
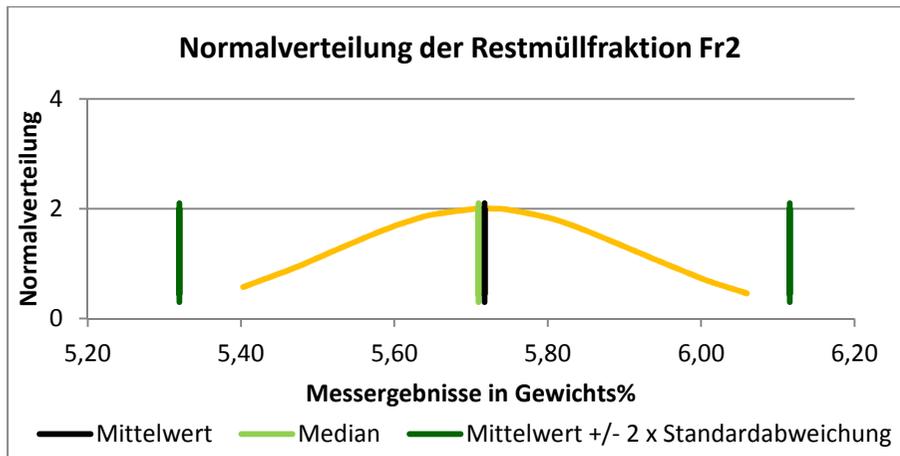


Abbildung 42: Normalverteilungen der Restmüllfraktionen Fr2 und Fr3 (Aschegehalt)

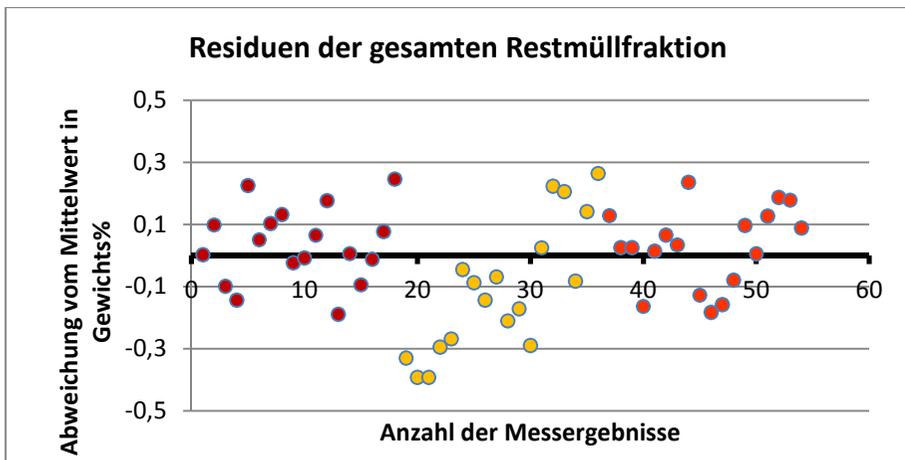


Abbildung 43: Residuen der gesamten Restmüllfraktion (Aschegehalt)

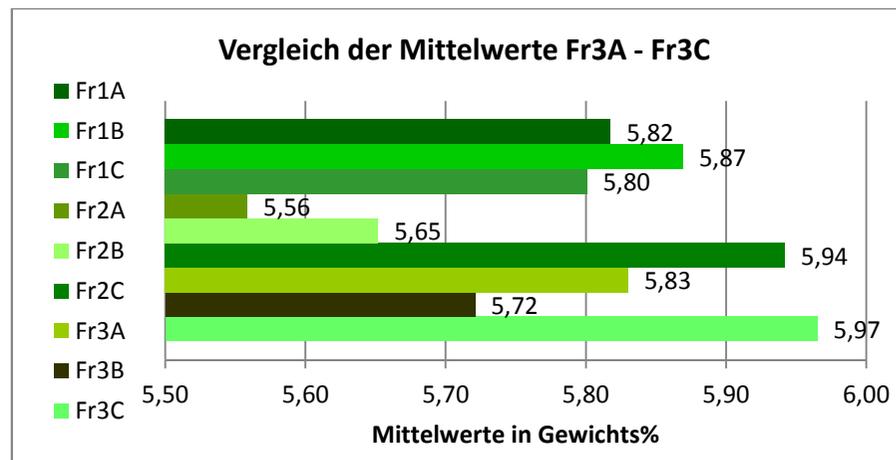
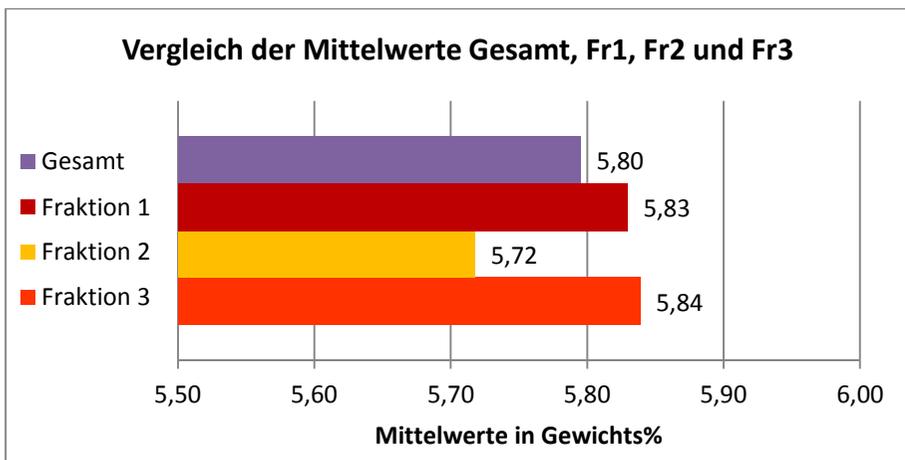


Abbildung 44: Vergleich aller Mittelwerte der gesamten Restmüllfraktion mit den Restmüllfraktionen Fr1 – Fr3 und Vergleich der Mittelwerte der zusammengefassten Analysenproben Fr1A – Fr3C (Aschegehalt)

5.3 Gesamter Kohlenstoffgehalt (TC)

Die Ergebnisse der normgerechten Bestimmung des gesamten Kohlenstoffgehaltes sind in Tabelle 11 aufgelistet. Aufgrund der durchgeführten Doppelbestimmung ergaben sich für jede Analysenprobe zwei Messergebnisse.

Tabelle 11: Gesamter Kohlenstoffgehalt der Analysenproben

Analysen- probe	TC [Gewichts%]	Analysen- probe	TC [Gewichts%]	Analysen- probe	TC [Gewichts%]
Fr1Aa_1	56,62	Fr2Aa_1	48,99	Fr3Aa_1	51,81
Fr1Aa_2	57,68	Fr2Aa_2	51,33	Fr3Aa_2	53,02
Fr1Ab_1	50,47	Fr2Ab_1	50,41	Fr3Ab_1	47,73
Fr1Ab_2	55,81	Fr2Ab_2	47,92	Fr3Ab_2	62,46
Fr1Ac_1	50,11	Fr2Ac_1	52,19	Fr3Ac_1	48,30
Fr1Ac_2	53,26	Fr2Ac_2	54,16	Fr3Ac_2	50,77
Fr1Ba_1	51,36	Fr2Ba_1	48,69	Fr3Ba_1	50,50
Fr1Ba_2	51,10	Fr2Ba_2	45,94	Fr3Ba_2	49,58
Fr1Bb_1	50,43	Fr2Bb_1	57,07	Fr3Bb_1	49,55
Fr1Bb_2	48,54	Fr2Bb_2	53,49	Fr3Bb_2	46,94
Fr1Bc_1	54,41	Fr2Bc_1	48,85	Fr3Bc_1	50,32
Fr1Bc_2	51,14	Fr2Bc_2	50,83	Fr3Bc_2	51,23
Fr1Ca_1	56,81	Fr2Ca_1	54,85	Fr3Ca_1	53,85
Fr1Ca_2	51,05	Fr2Ca_2	50,35	Fr3Ca_2	54,97
Fr1Cb_1	51,20	Fr2Cb_1	48,59	Fr3Cb_1	50,92
Fr1Cb_2	55,63	Fr2Cb_2	52,57	Fr3Cb_2	50,98
Fr1Cc_1	51,81	Fr2Cc_1	50,78	Fr3Cc_1	48,72
Fr1Cc_2	60,15	Fr2Cc_2	51,04	Fr3Cc_2	47,45

Tabelle 11 zeigt, dass die gemessenen TC-Gehalte sämtlicher Analysenproben in einem Bereich von 45,94 – 62,46 Gewichts% lagen. Dies verdeutlichte auch die starke bereits erwähnte Schwankung der erhaltenen Messergebnisse, welche auf die fehlende Homogenität der Analysenproben bei sehr kleinen Einwaagen zurückzuführen war.

Abbildung 45 zeigt die berechneten Statistikparameter Mittelwert, Varianz, Standardabweichung und Median mithilfe der in Tabelle 11 dargestellten Ergebnisse.

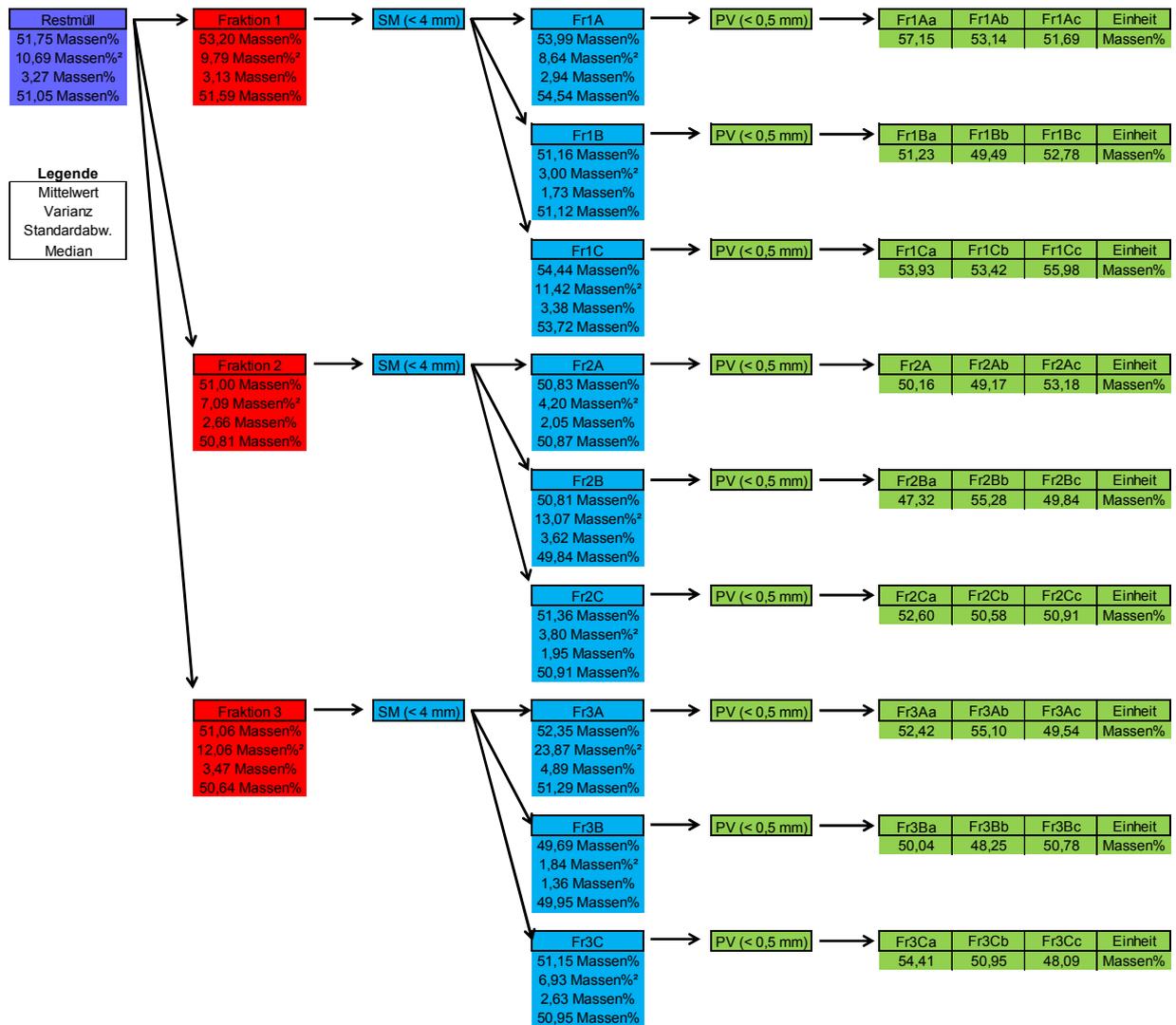


Abbildung 45: Mittelwert, Varianz, Standardabweichung und Median (gesamter Kohlenstoffgehalt)

Wie bereits bei den Analyseparametern Glühverlust und Aschegehalt wurden auch bei dem Analyseparameter TC-Gehalt zu allererst die in Abbildung 45 abgebildeten Mittelwerte und Mediane der gesamten Restmüllfraktion und der Restmüllfraktionen Fr1 – Fr3 miteinander verglichen. War die Abweichung zwischen Mittelwert und zugehörigen Median bei den zuvor bestimmten Analyseparametern Glühverlust und Aschegehalt sehr gering, so betrug ihr Maximalwert für den Analyseparameter TC-Gehalt 2,48 Gewichts% für die gesamte Restmüllfraktion. Dieser Wert setzte sich vor allem aus der Abweichung von Mittelwert und Median der Restmüllfraktion Fr1 (1,61 Gewichts%) zusammen, die Abweichungen für die Restmüllfraktionen Fr2 und Fr3 waren weitaus geringer (0,19 Gewichts% und 0,42 Gewichts%). Somit konnte bei einer alleinigen Betrachtung des Kriteriums Abweichung zwischen Mittelwert und Median nur bei den Restmüllfraktionen Fr2 und Fr3 von einer annähernden Normalverteilung gesprochen werden.

Die Ermittlung der relativen Standardabweichung ergab einen Wert von 6,32 % für die gesamte Restmüllfraktion und Werte von 5,88 %, 5,22 % und 6,80 % für die

Restmüllfraktionen Fr1 – Fr3. Diese großen Streuungswerte entsprachen auch den Erwartungen aus den in Tabelle 11 gezeigten Messergebnissen.

Bildliche Darstellungen wie Histogramme, Normalverteilungen, Residuen und Balkendiagramme sollen die eben in Abbildung 45 gezeigten Statistikparameter näher erläutern.

Abbildung 46 und Abbildung 47 zeigen die Histogramme für die gesamte Restmüllfraktion und die Restmüllfraktionen Fr1 – Fr3. Allerdings konnte bereits anhand des Histogramms der gesamten Restmüllfraktion vorhergesagt werden, dass die erhaltenen Messwerte für den TC kaum normalverteilt waren. Diese Annahme wurde auch anhand des in Abbildung 48 gezeigten Verlaufs der Normalverteilung für die gesamte Restmüllfraktion bestätigt. Bei der Betrachtung der Histogramme für die Restmüllfraktionen Fr1 – Fr3 gestaltete sich eine Vorhersage über eine vorhandene Normalverteilung äußerst schwierig, da die Balken stark unterschiedliche Höhen aufwiesen. Trotz des ähnlichen Verlaufs der Balken für die Histogramme der Restmüllfraktion Fr1 und Fr2 war laut der gefundenen Normalverteilungen (vgl. Abbildung 48 und Abbildung 49) dieser beiden Fraktionen nur die Fraktion Fr2 annähernd normalverteilt. Fr3 hingegen zeigte weder im Histogramm noch in der zugehörigen Normalverteilung die Möglichkeit normalverteilter Messergebnisse. Darüber hinaus wurde in den Normalverteilungen auch deutlich gemacht, dass etwa 95 % aller Messergebnisse innerhalb eines Bereichs von 45,21 Gewichts% und 58,29 Gewichts% lagen. Bei den Restmüllfraktionen Fr1 – Fr3 lagen 95 % aller Messergebnisse innerhalb eines Bereichs von 46,94 Gewichts% und 59,46 Gewichts%, 45,68 Gewichts% und 56,33 Gewichts% bzw. 44,12 Gewichts% und 58,01 Gewichts% (vgl. Abbildung 48 und Abbildung 49).

In Abbildung 50 wird die Streuung der Messwerte für die gesamten Restmüllfraktion um den zugehörigen Mittelwert über Residuen noch einmal verdeutlicht. Die maximal aus dieser Abbildung erkennbare Abweichung lag bei Analysenprobennummer 40 mit 10,71 Gewichts%. Die geringste Abweichung konnte bei den Analysenprobennummern 17 und 37 mit einem Wert von 0,06 Gewichts% gefunden werden.

In Abbildung 51 werden die Mittelwerte der gesamten Restmüllfraktion jenen der Restmüllfraktionen Fr1 – Fr3 gegenübergestellt, was zu einer maximalen Abweichung der Mittelwerte untereinander von 2,20 Gewichts% führte. Die Gegenüberstellung der Mittelwerte der zusammengefassten Analysenproben führte zu einer größten Abweichung von 4,75 Gewichts%.

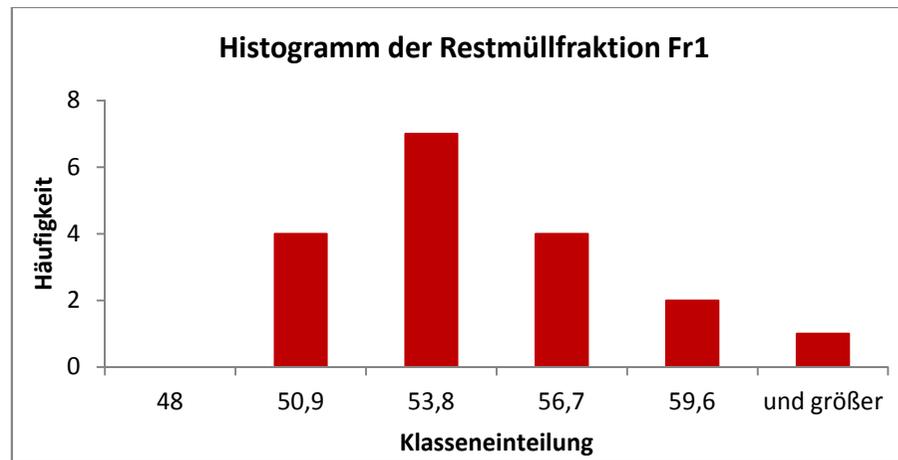
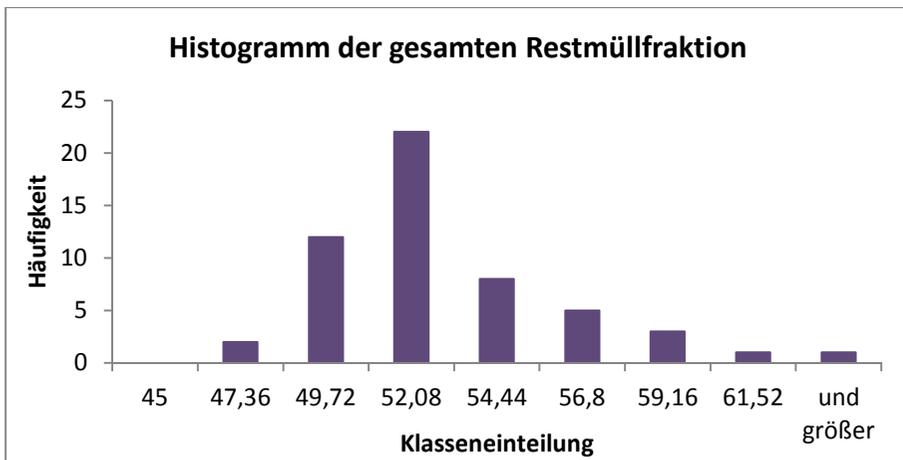


Abbildung 46: Histogramme der gesamten Restmüllfraktion und der Restmüllfraktion Fr1 (gesamter Kohlenstoffgehalt)

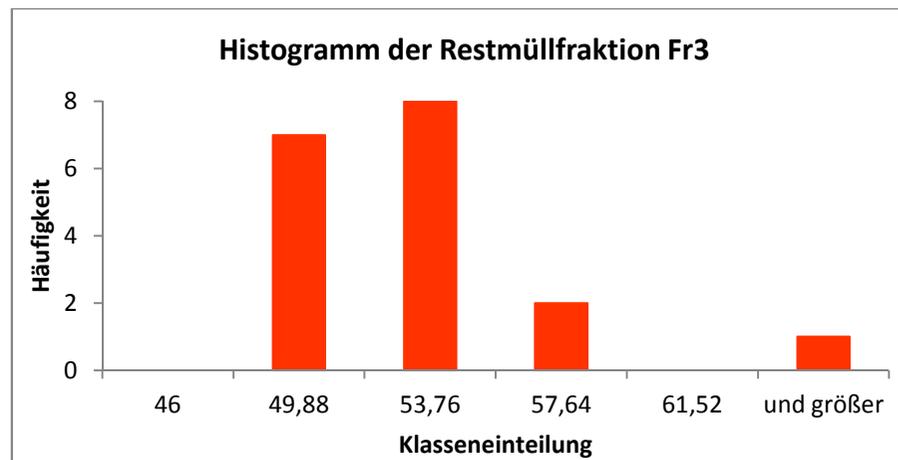
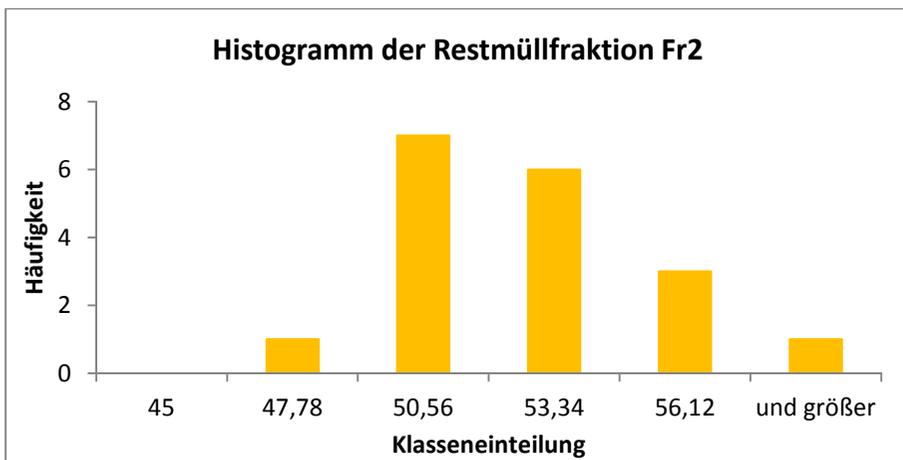


Abbildung 47: Histogramme der Restmüllfraktionen Fr2 und Fr3 (gesamter Kohlenstoffgehalt)

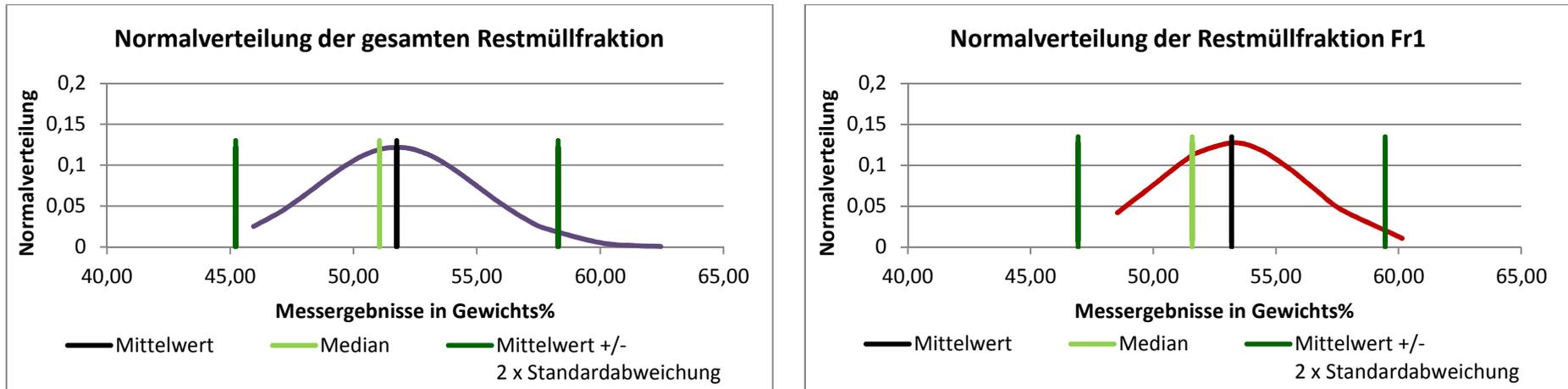


Abbildung 48: Normalverteilungen der gesamten Restmüllfraktion und der Restmüllfraktion Fr1 (gesamter Kohlenstoffgehalt)

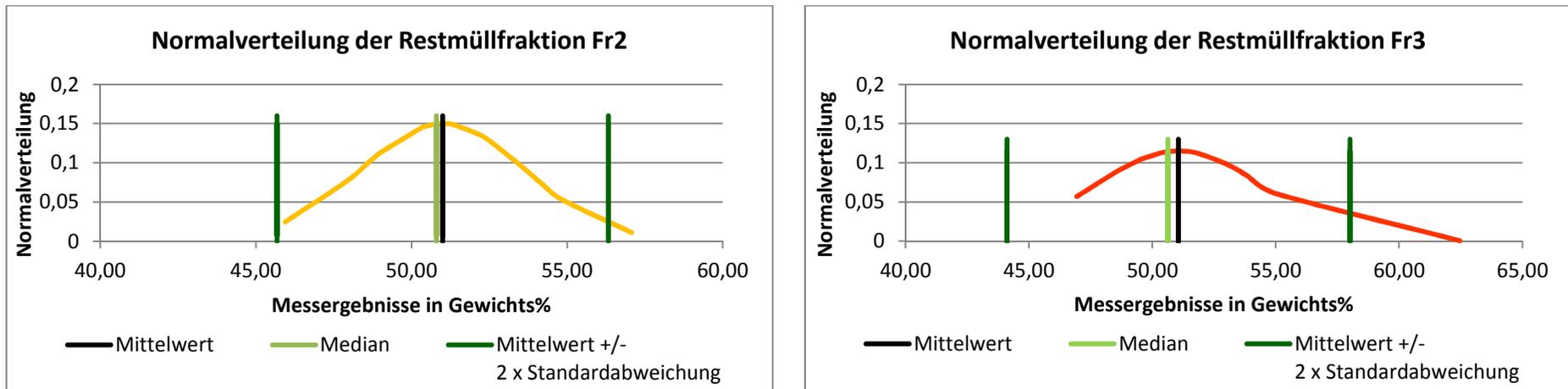


Abbildung 49: Normalverteilungen der Restmüllfraktionen Fr2 und Fr3 (gesamter Kohlenstoffgehalt)

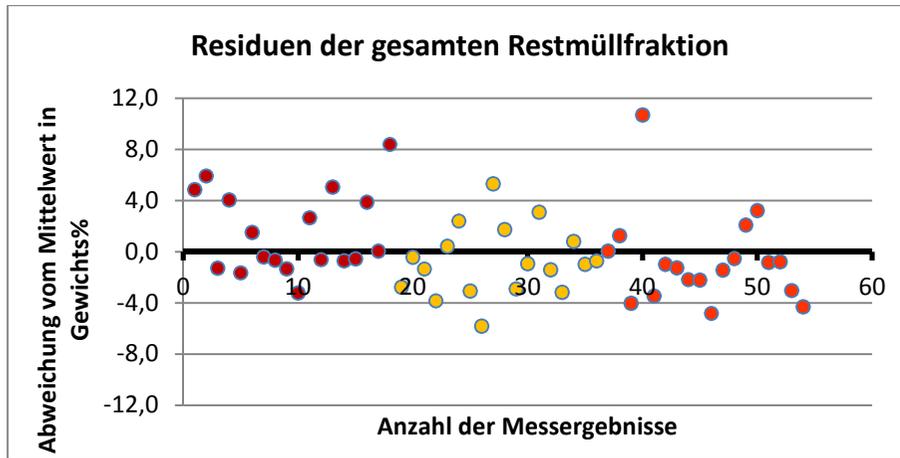


Abbildung 50: Residuen der gesamten Restmüllfraktion (gesamter Kohlenstoffgehalt)

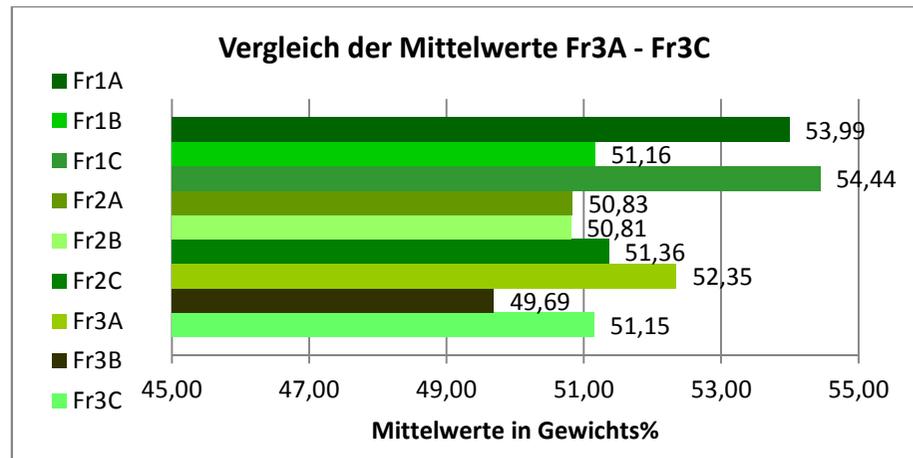
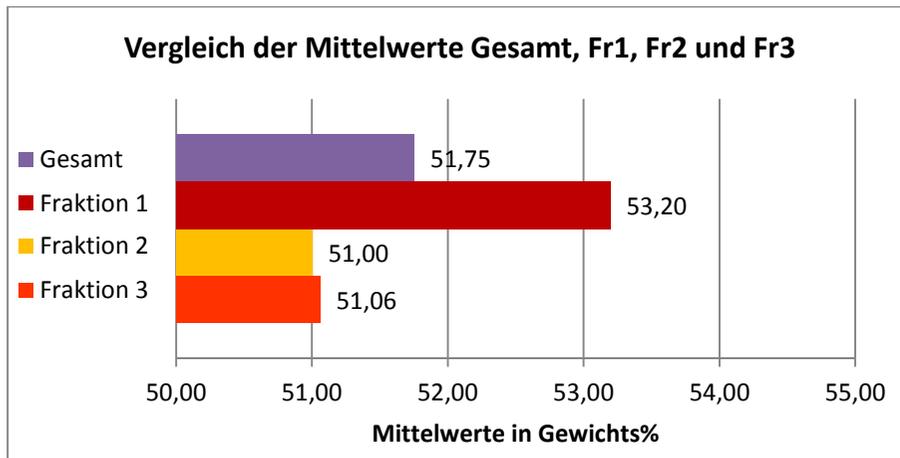


Abbildung 51: Vergleich aller Mittelwerte der gesamten Restmüllfraktion mit den Restmüllfraktionen Fr1 – Fr3 und Vergleich der Mittelwerte der zusammengefassten Analysenproben Fr1A – Fr3C (gesamter Kohlenstoffgehalt)

5.4 Heizwert

Die Ergebnisse der Doppelbestimmung des Heizwertes für jede Analysenprobe aus dem zusammengestellten Restmüll sind in Tabelle 12 aufgelistet.

Tabelle 12: Heizwert der Analysenproben

Analysen- probe	Heizwert [kJ/kg]	Analysen- probe	Heizwert [kJ/kg]	Analysen- probe	Heizwert [kJ/kg]
Fr1Aa_1	21.073	Fr2Aa_1	22.147	Fr3Aa_1	21.430
Fr1Aa_2	21.410	Fr2Aa_2	21.625	Fr3Aa_2	20.584
Fr1Ab_1	21.344	Fr2Ab_1	20.399	Fr3Ab_1	21.923
Fr1Ab_2	20.449	Fr2Ab_2	21.493	Fr3Ab_2	22.219
Fr1Ac_1	20.903	Fr2Ac_1	21.919	Fr3Ac_1	20.370
Fr1Ac_2	21.490	Fr2Ac_2	21.464	Fr3Ac_2	21.295
Fr1Ba_1	20.685	Fr2Ba_1	19.822	Fr3Ba_1	21.546
Fr1Ba_2	21.009	Fr2Ba_2	21.146	Fr3Ba_2	22.239
Fr1Bb_1	21.914	Fr2Bb_1	21.031	Fr3Bb_1	22.096
Fr1Bb_2	22.293	Fr2Bb_2	21.184	Fr3Bb_2	21.716
Fr1Bc_1	22.358	Fr2Bc_1	21.009	Fr3Bc_1	22.443
Fr1Bc_2	20.958	Fr2Bc_2	21.532	Fr3Bc_2	21.744
Fr1Ca_1	21.480	Fr2Ca_1	20.182	Fr3Ca_1	22.577
Fr1Ca_2	20.288	Fr2Ca_2	22.186	Fr3Ca_2	22.396
Fr1Cb_1	21.883	Fr2Cb_1	21.712	Fr3Cb_1	22.383
Fr1Cb_2	21.382	Fr2Cb_2	20.889	Fr3Cb_2	21.512
Fr1Cc_1	21.209	Fr2Cc_1	21.592	Fr3Cc_1	22.161
Fr1Cc_2	20.925	Fr2Cc_2	21.419	Fr3Cc_2	21.185

Anhand von Tabelle 12 wird verdeutlicht, dass die erhaltenen Heizwerte sämtlicher Analysenproben zwischen den Werten 19.822 und 22.577 kJ/kg schwankten.

Mithilfe von Tabelle 12 können die Statistikparameter Mittelwert, Varianz, Standardabweichung und Median ermittelt werden (vgl. Abbildung 52).

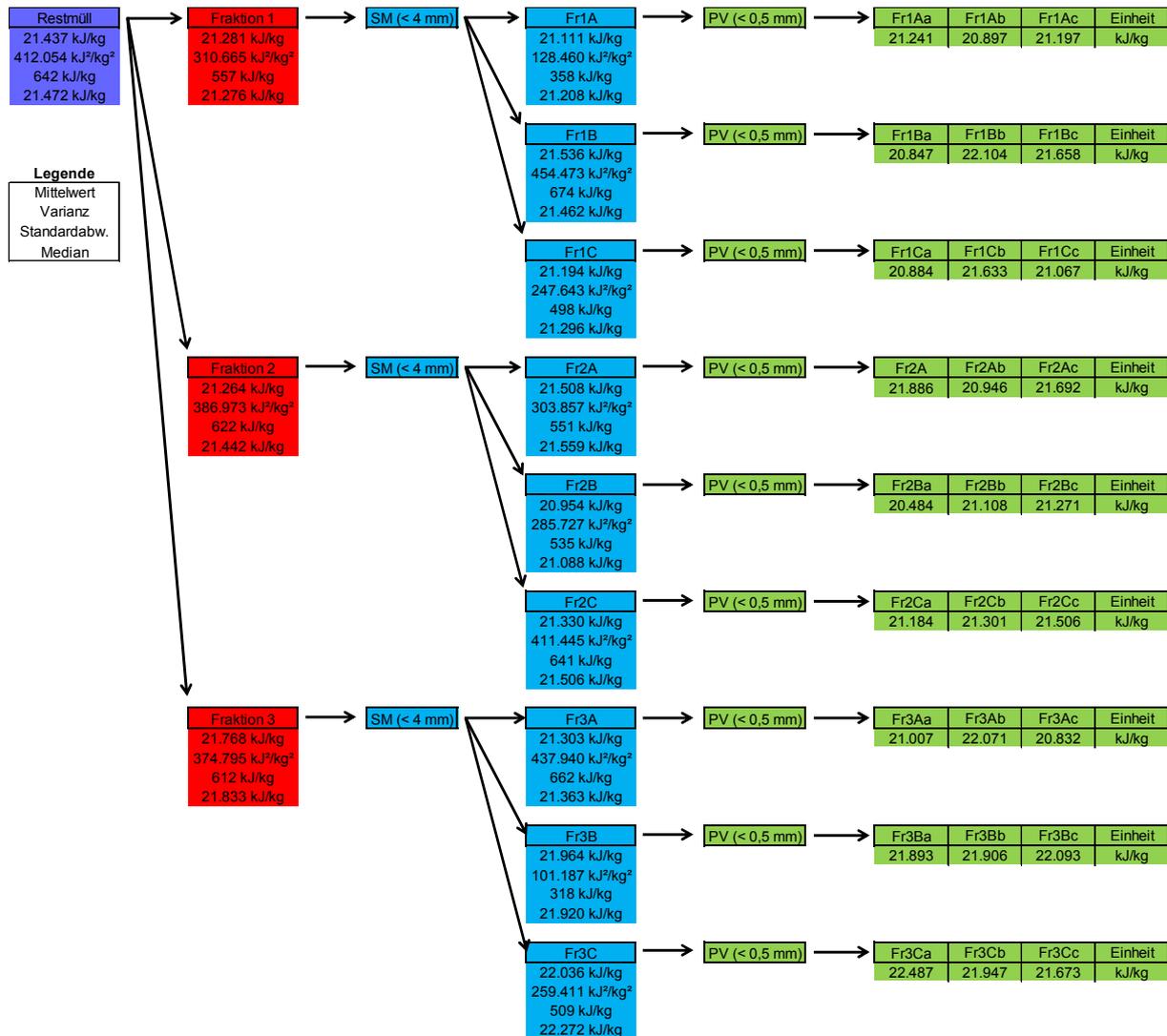


Abbildung 52: Mittelwert, Varianz, Standardabweichung und Median (Heizwert)

Bevor es zu einer Diskussion der jeweiligen statistischen Abbildungen kommen konnte, wurden abermals die berechneten Mittelwerte und Mediane für die gesamte Restmüllfraktion und die einzelnen Fraktionen Fr1 – Fr3 des ermittelten oberen Heizwertes gegenübergestellt (vgl. Abbildung 52). Es konnte herausgelesen werden, dass bei alleiniger Betrachtung dieses Kriteriums die gemessenen oberen Heizwerte der gesamten Restmüllfraktion einer Normalverteilung sehr nahe kamen. Auch die Mittelwerte und Mediane der Restmüllfraktionen Fr1 – Fr3 zeigten keine signifikanten Abweichungen.

Die ermittelte relative Standardabweichung für die gesamte Restmüllfraktion betrug 2,99 %, die relativen Standardabweichungen für die Restmüllfraktionen Fr1 – Fr3 beliefen sich auf 2,62 %, 2,93 % und 2,81 %. Generell war hier von einer mittelmäßigen Streuung der gemessenen oberen Heizwerte im Vergleich zu den bereits durchgeführten statistischen Diskussionen zu sprechen.

Nun folgt die grafische Darstellung der in Abbildung 52 gezeigten Statistikparameter mit den zugehörigen Erläuterungen anhand von Histogrammen, Normalverteilungen, Residuen und Balkendiagrammen.

Der Histogrammverlauf der in Abbildung 53 gezeigten gesamten Restmüllfraktion zeigte nicht den typischen Verlauf einer normalverteilten Messreihe. Auch die Histogramme der Restmüllfraktionen Fr1 – Fr3 (vgl. Abbildung 53 und Abbildung 54) waren nicht charakteristisch für normalverteilte Verläufe, wobei das Histogramm der Restmüllfraktion Fr1 noch am ehesten einer Normalverteilung entsprach.

Anschließend folgen die ermittelten Normalverteilungen für die oberen Heizwerte in Abbildung 55 und Abbildung 56. Hier war deutlich zu erkennen, dass die zugehörigen Mittelwerte und Mediane der gesamten Restmüllfraktion und der Restmüllfraktion Fr1 beinahe identisch waren, ein annähernd symmetrischer Kurvenverlauf allerdings nur bei der Restmüllfraktion Fr1 zu beobachten war. Bei den Restmüllfraktionen Fr2 und Fr3 traf weder das Kriterium gleicher Mittelwerte und Mediane noch das Kriterium eines annähernd symmetrischen Kurvenverlaufs zu. Somit konnte nur die Restmüllfraktion Fr1 als annähernd normalverteilt angesehen werden, was auch bereits aus der Diskussion der Histogramme hervorging. Weiteres ist aus Abbildung 55 und Abbildung 56 erkennbar, dass über keinen jener Bereiche, innerhalb derer sich 95 % der Messergebnisse befinden sollten, eine Aussage getroffen werden konnte.

In Abbildung 57 werden die Residuen der gesamten Restmüllfraktion inklusiver Unterteilung in die drei Einzelfraktionen Fr1 – Fr3 verdeutlicht. Mit 1.615 kJ/kg konnte die maximale Abweichung vom Mittelwert bei Analysenprobennummer 25 und die minimale Abweichung von 7 kJ/kg bei der Analysenprobennummer 37 identifiziert werden.

Zuletzt erfolgte der Vergleich der Mittelwerte (vgl. Abbildung 58), wobei die Mittelwerte der gesamten Restmüllfraktion und der Restmüllfraktionen Fr1 – Fr3 um 504 kJ/kg und die Mittelwerte der zusammengefassten Analysenproben um 1.082 kJ/kg schwankten.

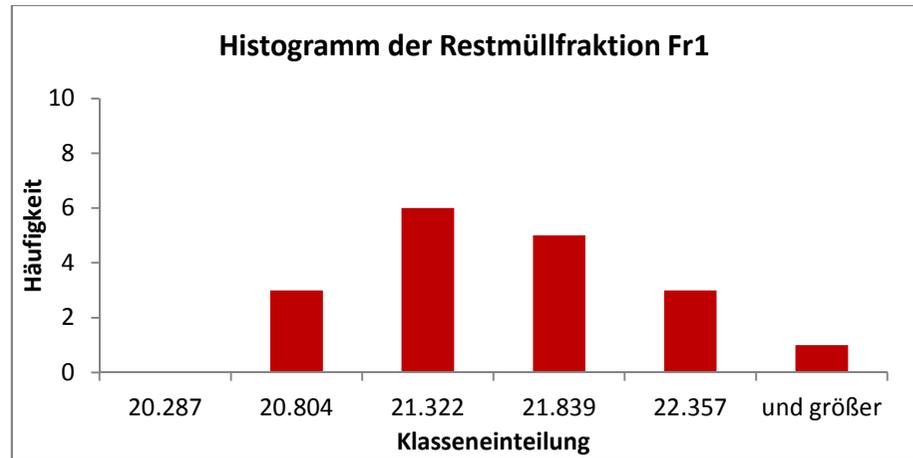
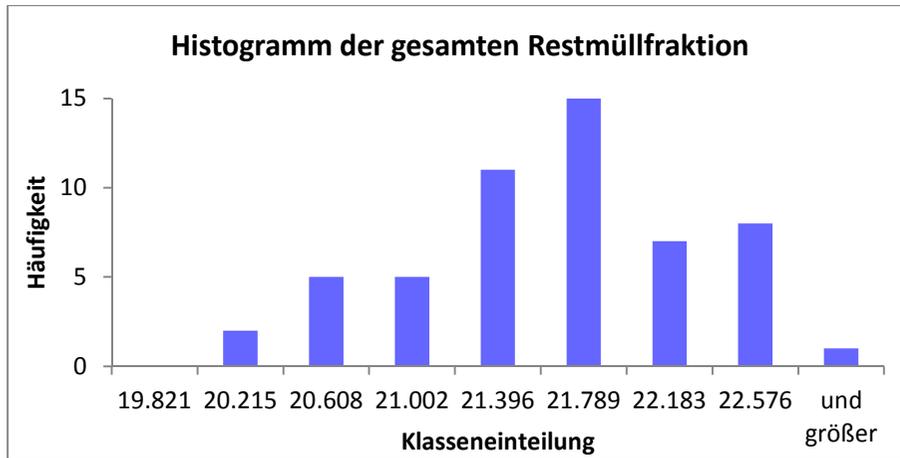


Abbildung 53: Histogramme der gesamten Restmüllfraktion und der Restmüllfraktion Fr1 (oberer Heizwert)

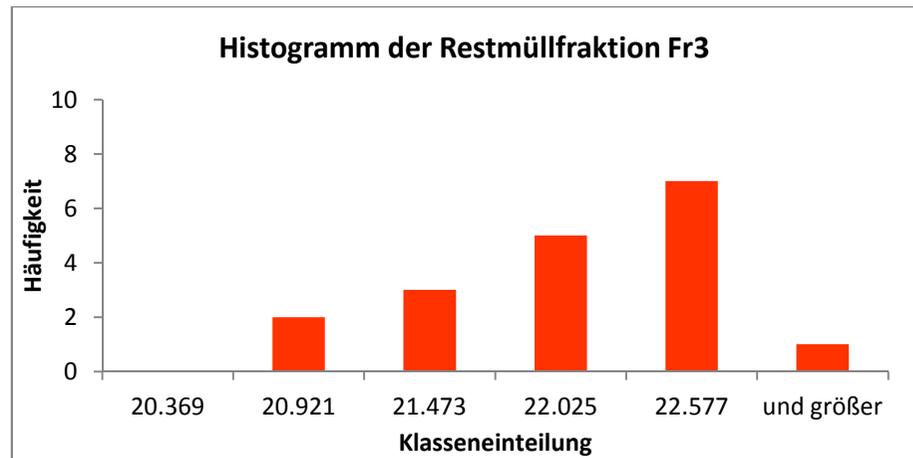
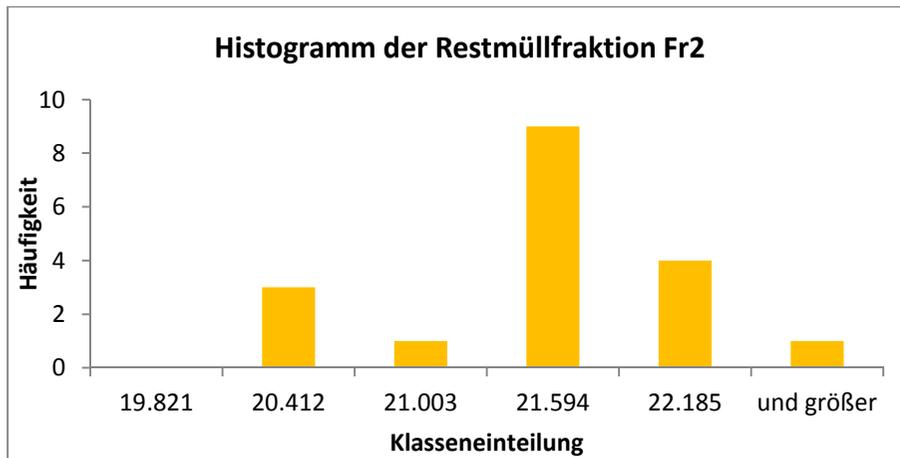


Abbildung 54: Histogramme der Restmüllfraktionen Fr2 und Fr3 (oberer Heizwert)

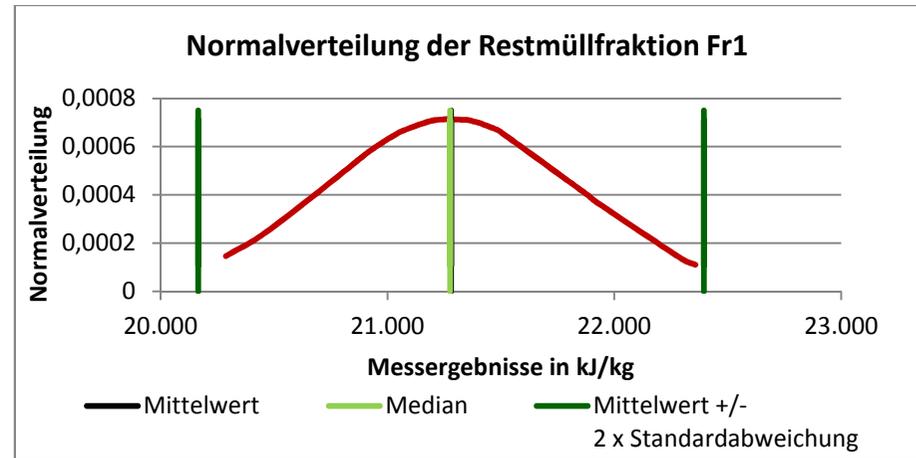
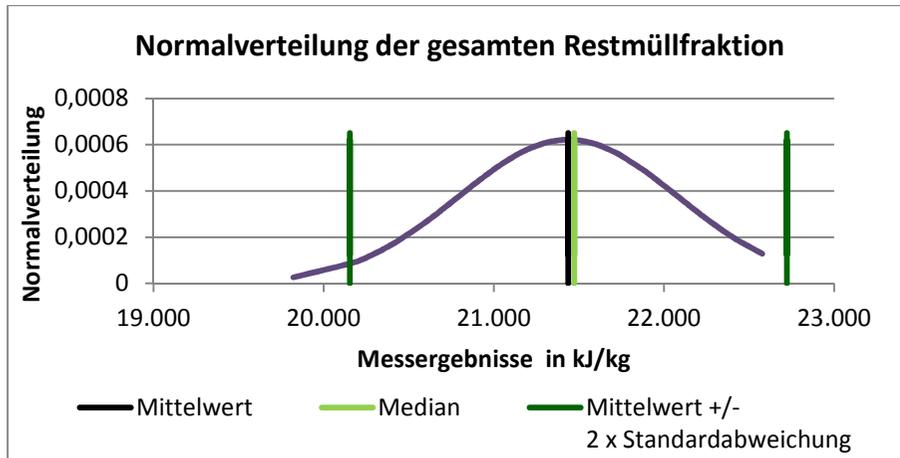


Abbildung 55: Normalverteilungen der gesamten Restmüllfraktion und der Restmüllfraktion Fr1 (Heizwert)

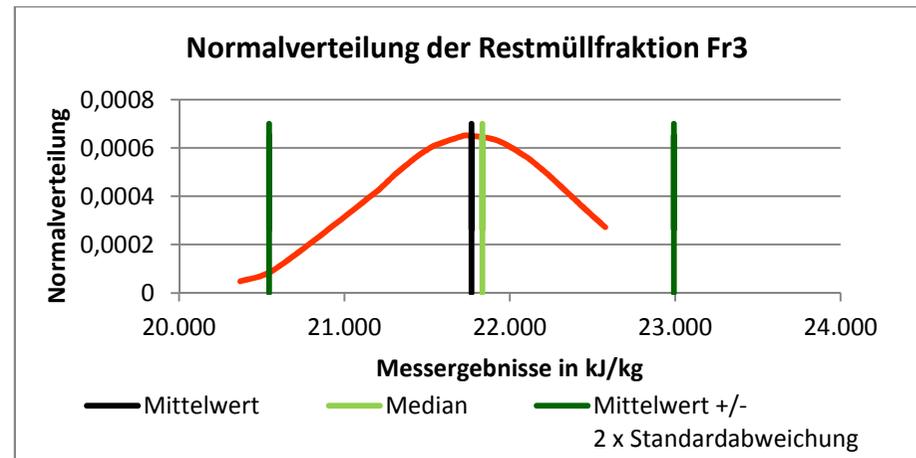
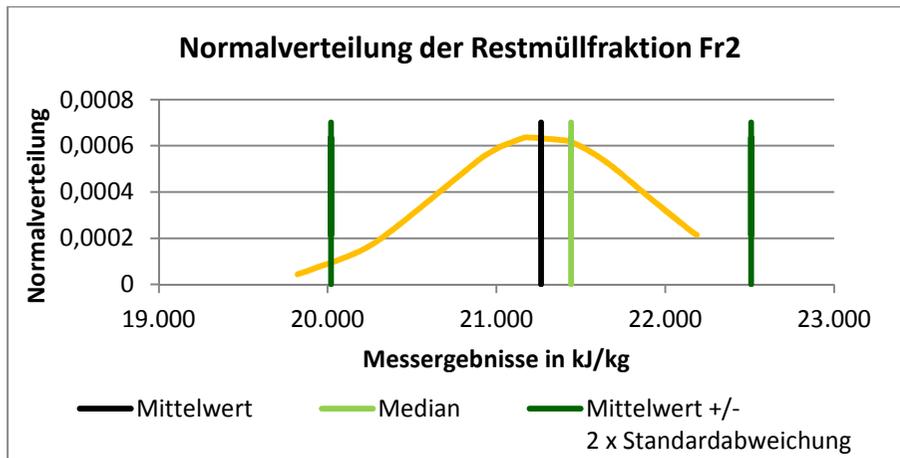


Abbildung 56: Normalverteilungen der Restmüllfraktionen Fr2 und Fr3 (Heizwert)

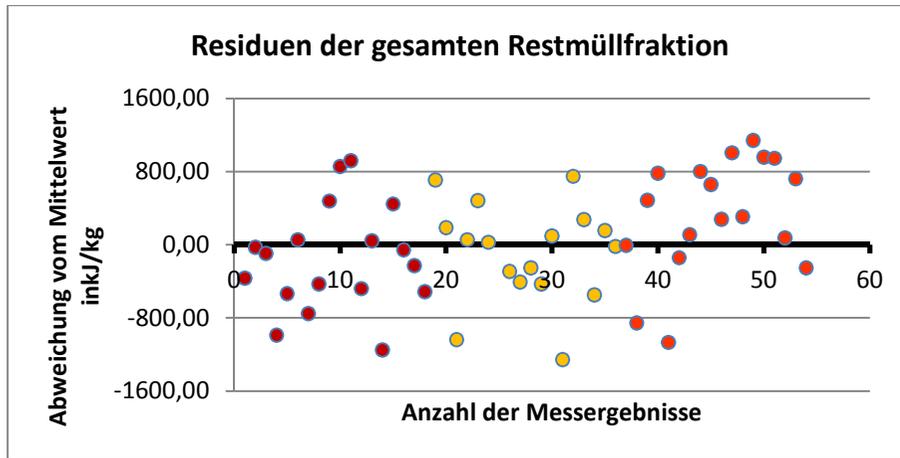


Abbildung 57: Residuen der gesamten Restmüllfraktion (Heizwert)

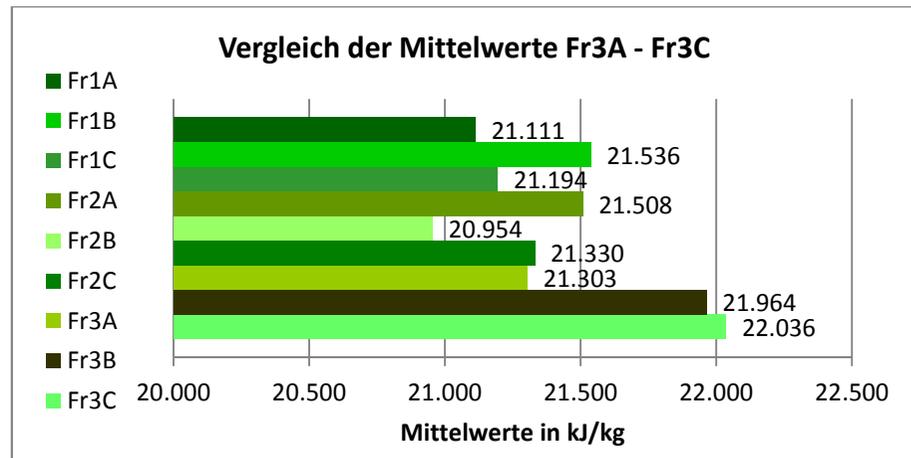
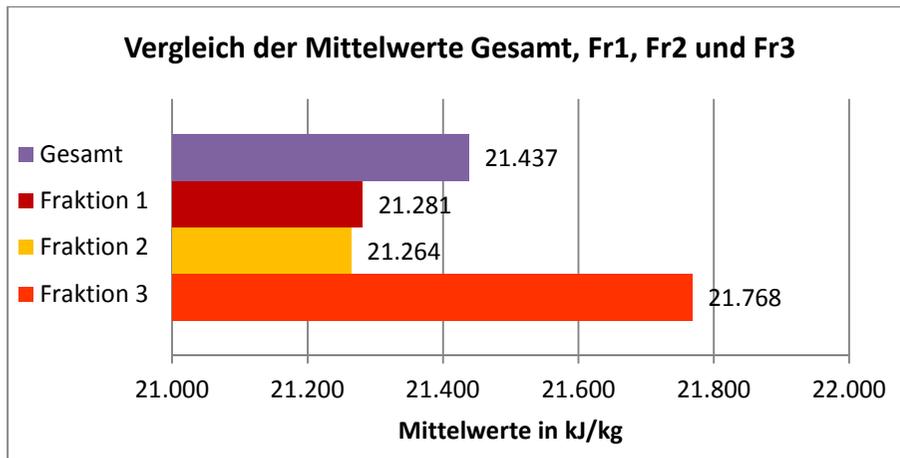


Abbildung 58: Vergleich aller Mittelwerte der gesamten Restmüllfraktion mit den Restmüllfraktionen Fr1 – Fr3 und Vergleich der Mittelwerte der zusammengefassten Analysenproben Fr1A – Fr3C (Heizwert)

5.5 Metalle über ICP-MS-Messung

Die nach dem Königswasseraufschluss vorgenommene ICP-MS-Dreifachbestimmung der Metalle Vanadium (V), Mangan (Mn), Zink (Zn), Antimon (Sb) und Blei (Pb) ergab folgende Ergebnisse (vgl. Tabelle 13).

Tabelle 13: Ergebnisse diverser Metalle aus den Analysenproben

Analysen- probe	Gehalt an diversen Metallen in den Analysenproben [mg/kg]				
	V	Mn	Zn	Sb	Pb
Fr1Aa_1	5,51	32,06	27,63	22,25	3,77
Fr1Aa_2	6,51	33,11	22,54	23,94	4,26
Fr1Aa_3	7,31	33,60	23,58	26,00	5,40
Fr1Ab_1	7,00	38,63	24,73	22,50	3,77
Fr1Ab_2	6,14	30,81	23,07	23,42	4,05
Fr1Ab_3	7,23	40,51	26,23	20,39	3,59
Fr1Ac_1	7,60	38,22	25,42	23,06	3,96
Fr1Ac_2	7,28	41,09	25,37	22,15	3,82
Fr1Ac_3	7,73	32,09	23,21	22,90	4,29
Fr1Ba_1	6,80	32,63	28,03	23,67	4,07
Fr1Ba_2	8,39	40,83	30,25	23,20	4,29
Fr1Ba_3	8,27	36,37	32,05	19,93	3,89
Fr1Bb_1	8,36	35,00	27,60	22,51	3,85
Fr1Bb_2	8,47	36,83	30,93	20,87	3,41
Fr1Bb_3	8,51	40,46	26,62	22,06	3,61
Fr1Bc_1	6,51	52,70	30,59	22,11	4,16
Fr1Bc_2	6,39	<u>77,77</u>	23,20	21,19	3,88
Fr1Bc_3	8,54	126,27	29,14	24,91	5,15
Fr1Ca_1	8,13	29,39	22,54	18,44	2,85
Fr1Ca_2	8,25	32,62	18,76	18,82	3,07
Fr1Ca_3	8,19	33,98	20,73	18,76	3,10
Fr1Cb_1	8,28	32,58	21,07	19,81	3,00
Fr1Cb_2	8,44	36,96	19,27	18,40	3,07
Fr1Cb_3	7,31	32,29	72,08	21,66	3,23
Fr1Cc_1	5,78	33,75	28,24	19,26	3,12
Fr1Cc_2	7,37	33,66	20,31	18,49	3,18
Fr1Cc_3	9,09	36,10	22,02	18,91	3,02
Fr2Aa_1	5,09	50,51	20,58	21,03	3,01
Fr2Aa_2	5,13	45,70	16,27	27,70	3,29
Fr2Aa_3	4,96	46,45	16,50	23,56	2,71
Fr2Ab_1	5,62	48,28	12,41	23,90	3,34

Tabelle 13 Fortsetzung: Ergebnisse diverser Metalle aus den Analysenproben

Analysen- probe	Gehalt an diversen Metallen in den Analysenproben [mg/kg]				
	V	Mn	Zn	Sb	Pb
Fr2Ab_2	5,89	52,99	16,26	32,52	3,81
Fr2Ab_3	5,46	44,29	13,32	24,11	2,80
Fr2Ac_1	5,75	60,46	21,64	22,05	3,24
Fr2Ac_2	6,22	47,96	13,67	25,57	2,85
Fr2Ac_3	6,10	54,61	17,41	23,38	2,80
Fr2Ba_1	5,08	36,29	15,84	22,84	2,71
Fr2Ba_2	5,72	41,06	19,10	24,08	2,53
Fr2Ba_3	5,02	36,41	10,16	21,52	2,35
Fr2Bb_1	5,98	36,92	14,73	20,39	2,25
Fr2Bb_2	5,73	33,40	10,41	23,58	2,30
Fr2Bb_3	5,61	35,46	14,33	23,44	2,68
Fr2Bc_1	6,14	50,02	22,41	27,14	3,17
Fr2Bc_2	5,62	46,43	15,24	21,06	2,77
Fr2Bc_3	5,42	36,27	13,56	18,62	2,50
Fr2Ca_1	5,70	56,16	18,42	20,41	2,71
Fr2Ca_2	5,58	51,88	24,90	20,96	2,95
Fr2Ca_3	6,40	56,14	20,09	19,39	2,79
Fr2Cb_1	5,58	62,13	14,60	19,41	2,86
Fr2Cb_2	6,54	62,21	12,29	21,43	2,36
Fr2Cb_3	6,38	57,84	15,33	19,99	2,37
Fr2Cc_1	5,18	63,24	22,93	17,46	2,58
Fr2Cc_2	6,05	61,21	17,87	16,08	2,50
Fr2Cc_3	6,81	57,17	21,20	20,35	2,69
Fr3Aa_1	6,21	37,72	14,37	19,89	2,26
Fr3Aa_2	5,85	34,87	12,49	20,34	2,22
Fr3Aa_3	5,52	36,86	12,46	18,50	2,15
Fr3Ab_1	4,94	36,01	11,46	19,93	2,10
Fr3Ab_2	5,12	35,55	11,69	21,06	2,17
Fr3Ab_3	5,56	31,69	11,20	19,85	2,04
Fr3Ac_1	5,69	42,35	26,68	36,87	4,04
Fr3Ac_2	4,88	38,26	22,92	23,99	3,64
Fr3Ac_3	4,96	37,36	25,54	25,00	3,67
Fr3Ba_1	5,81	39,28	24,44	22,93	3,66
Fr3Ba_2	5,72	74,47	31,12	20,84	3,65
Fr3Ba_3	5,23	43,43	35,85	21,49	3,83
Fr3Bb_1	5,10	41,31	29,39	22,14	3,62
Fr3Bb_2	6,05	41,21	22,61	21,55	4,09

Tabelle 13 Fortsetzung: Ergebnisse diverser Metalle aus den Analysenproben

Analysen- probe	Gehalt an diversen Metallen in den Analysenproben [mg/kg]				
	V	Mn	Zn	Sb	Pb
Fr3Bb_3	5,79	41,95	31,82	22,21	4,06
Fr3Bc_1	6,10	42,84	30,55	19,37	3,91
Fr3Bc_2	5,68	40,68	26,07	25,16	4,60
Fr3Bc_3	6,56	42,62	22,07	21,06	4,01
Fr3Ca_1	7,14	49,90	22,94	22,03	4,54
Fr3Ca_2	6,20	45,84	24,56	22,54	4,61
Fr3Ca_3	7,32	45,91	21,17	24,07	4,62
Fr3Cb_1	6,30	53,65	22,82	21,52	3,08
Fr3Cb_2	5,58	54,63	20,16	22,50	2,54
Fr3Cb_3	7,68	46,13	23,83	21,52	2,48
Fr3Cc_1	7,56	57,55	22,00	19,49	2,26
Fr3Cc_2	7,42	46,15	19,31	22,45	2,42
Fr3Cc_3	7,14	48,53	27,01	19,48	2,62

Die in Tabelle 13 veranschaulichten Analyseergebnisse für die unterschiedlichen Metalle zeigten, dass die Werte für Vanadium zwischen 4,88 mg/kg und 9,09 mg/kg und die Werte von Mangan zwischen 29,39 mg/kg und 126,27 mg/kg schwankten. Weiter bewegten sich die Ergebnisse der Metalle Zink, Antimon und Blei zwischen 10,16 mg/kg und 72,08 mg/kg, 16,08 mg/kg und 36,87 mg/kg bzw. 2,04 mg/kg und 5,40 mg/kg. Anhand dieser Ergebnisse war deutlich zu erkennen, dass manche Metalle eine starke Schwankung und somit Ausreißer mit sich führten. Daher wurde versucht jene Ausreißer zu identifizieren und sie aus der statistischen Analyse zu eliminieren. Zu diesem Zweck wurde die relative Standardabweichung laut Formel 12 für die gesamte Restmüllfraktion berechnet. Lag diese über 30 %, so wurden abwechselnd die Maximal- bzw. Minimalwerte der Analyseergebnisse für die gesamte Restmüllfraktion eliminiert. Anschließend wurden noch die ermittelten relativen Standardabweichungen der Restmüllfraktionen Fr1 – Fr3 betrachtet. Sollte auch hier ein Wert über 30 % liegen, wurde die jeweilige Fraktion nach dem Ausreißer untersucht und dieser aus der Berechnung gestrichen. Die anhand dieser Methode identifizierten Ausreißer wurden in Tabelle 13 fett und rot hervorgehoben, wobei die fetten, blauen und unterstrichenen Werte jene sind, welche aus den separat betrachteten Einzelfraktionen eliminiert wurden, um eine relative Standardabweichung kleiner 30 % zu erreichen. Die Elimination der blauen Werte erfolgte nach eigenem Ermessen. Sämtliche weitere Diskussionen wurden ohne diese Werte durchgeführt.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Statistikparameter aus den in Tabelle 13 aufgelisteten Daten nur für die gesamte Restmüllfraktion und die Restmüllfraktionen Fr1 – Fr3 bestimmt. Weiteres ist es wichtig, darauf hinzuweisen, dass jene Metalle, welche in Tabelle 13 Ausreißer aufweisen, nicht in der folgenden Abbildung 59 dargestellt werden.

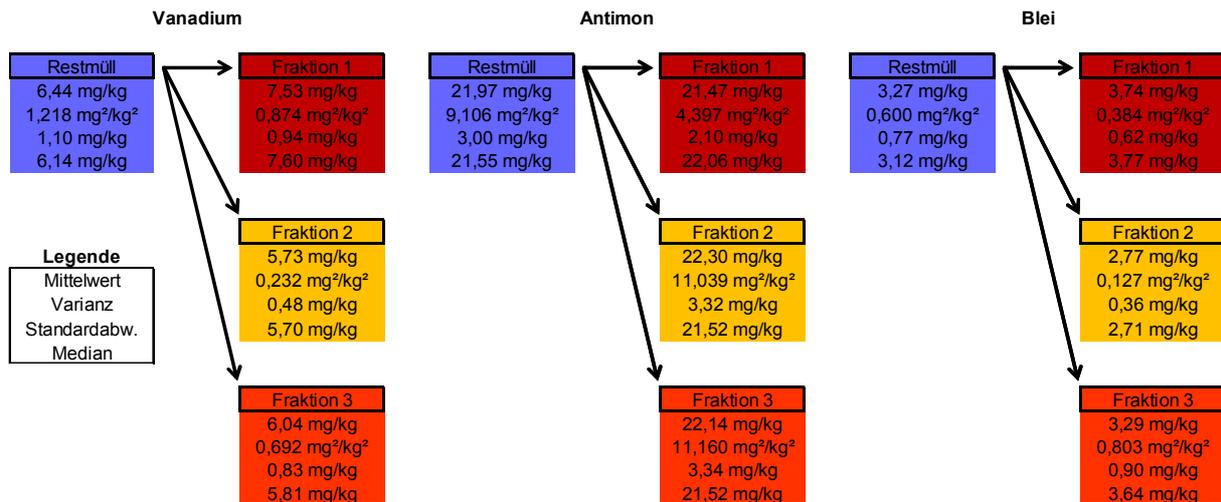


Abbildung 59: Mittelwert, Varianz, Standardabweichung und Median (Gehalt an diversen Metallen)

Abbildung 59 zeigte, dass die Mittelwerte und ihre zugehörigen Mediane nur sehr geringe Abweichungen voneinander aufwiesen.

Für die nun folgende statistische Diskussion wurden die zuvor in Tabelle 13 identifizierten Ausreißer nicht miteinbezogen.

Die relativen Standardabweichungen für Vanadium, Mangan und Zink betragen 17,15 %, 22,12 % und 27,79 %. Für Antimon und Blei lauteten die ermittelten relativen Standardabweichungen 13,65 % und 23,55 %.

Bezüglich der grafischen Darstellung der in Abbildung 59 dargestellten Parameter ist zu erwähnen, dass in diesem Fall rein nur die gesamte Restmüllfraktion in Histogrammen, Normalverteilungen und Residuen dargestellt wird, da es ansonsten zu unübersichtlich werden würde. Auch auf den Vergleich der Mittelwerte wird verzichtet, da ja eine alleinige Betrachtung der gesamten Restmüllfraktion durchgeführt wurde.

In Abbildung 60 bis Abbildung 62 sind die Histogramme der untersuchten Metalle dargestellt. Die Verläufe der Balken aller fünf Histogramme ließen kaum eine Vorhersage einer Normalverteilung zu.

Selbstverständlich wurden auch die Normalverteilungen (vgl. Abbildung 63 bis Abbildung 65) aller Metalle betrachtet, wobei die Aussagen der Histogramme bestätigt wurden. Aufgrund fehlender Symmetrie der Kurven und Abweichungen zwischen den eingezeichneten Mittelwerten und Medianen konnte auch hier kaum eine Normalverteilung bestätigt werden. Lediglich die Normalverteilung des Metalls Zink wies eine annähernde Symmetrie der Kurve auf. Weiteres war aus den Abbildungen zu erkennen, dass 95 % aller erhaltenen Messergebnisse bei dem Metall Vanadium innerhalb von 4,23 mg/kg und 8,64 mg/kg, bei Mangan innerhalb von 24,10 mg/kg und 62,34 mg/kg und bei Zink zwischen 9,36 mg/kg und 32,79 mg/kg lagen. Bei den Metallen Antimon und Blei lagen 95 % aller Messergebnisse innerhalb von 15,97 mg/kg und 27,97 mg/kg bzw. 1,73 mg/kg und 4,81 mg/kg.

Die Residuen der erwähnten Metalle werden in Abbildung 66 bis Abbildung 68 dargestellt, wobei abermals die minimale und maximale Abweichung vom Mittelwert beobachtet werden konnte (vgl. Tabelle 14).

Tabelle 14: Abweichungen vom Mittelwert

Metall	minimale Abweichung		maximale Abweichung	
	[mg/kg]	Probennummer	[mg/kg]	Probennummer
V	0,04	17	2,66	27
Mn	0,21	64	31,25	63
Zn	0,01	22	10,97	12
Sb	0,07	73	14,90	61
Pb	0,03	29	2,13	3

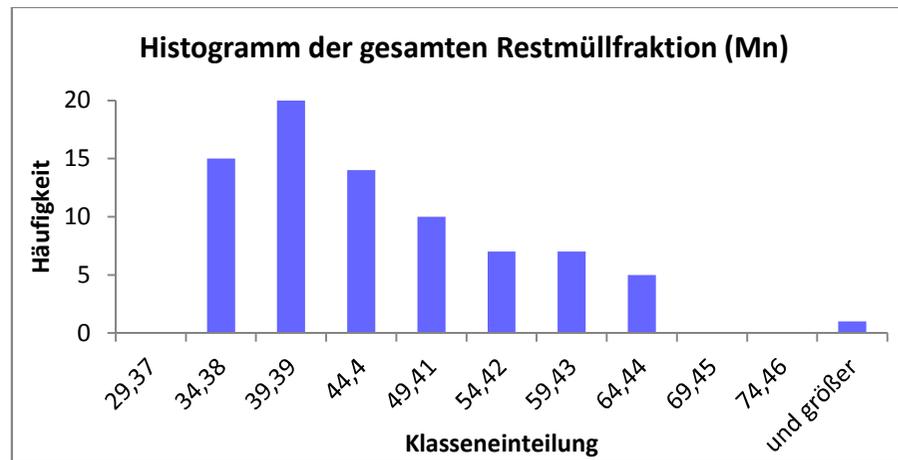
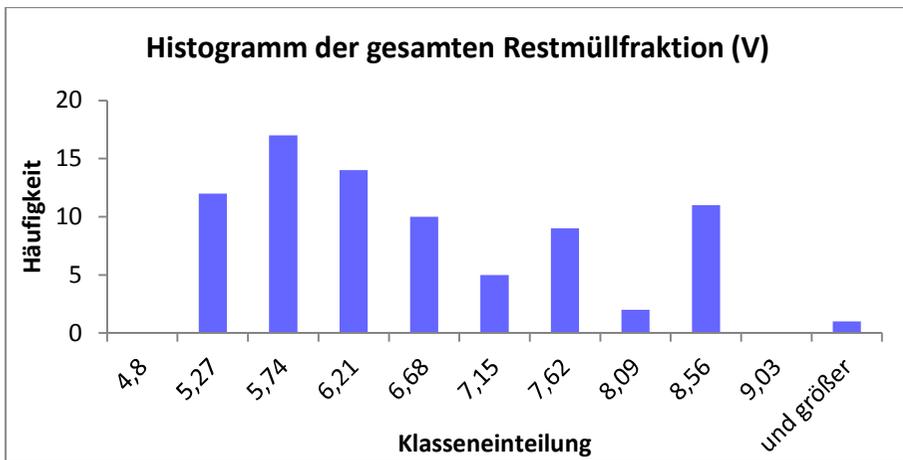


Abbildung 60: Histogramme der gesamten Restmüllfraktion für V und Mn

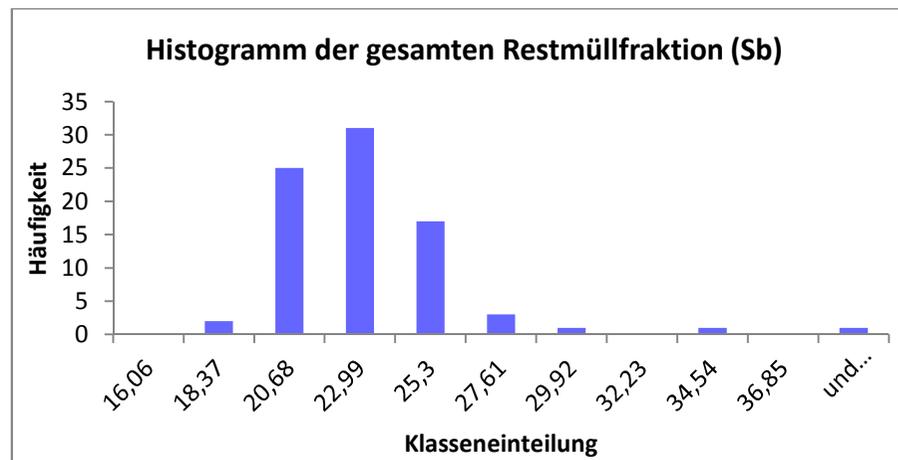
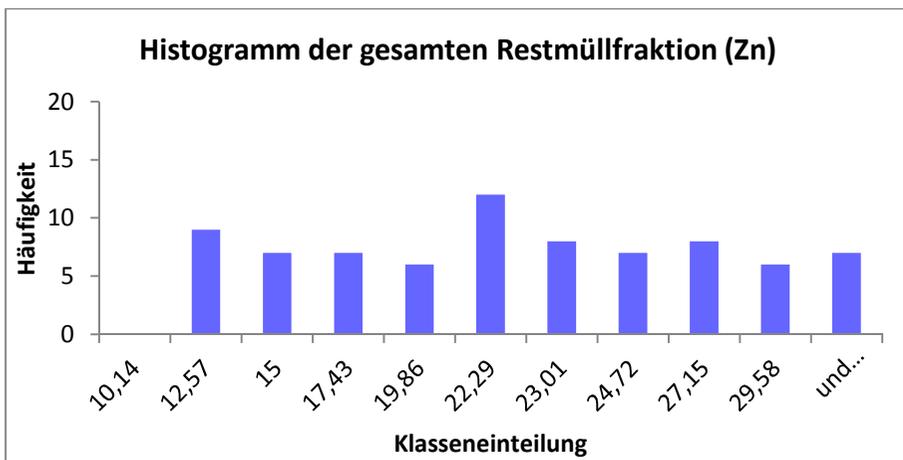


Abbildung 61: Histogramme der gesamten Restmüllfraktion für Zn und Sb

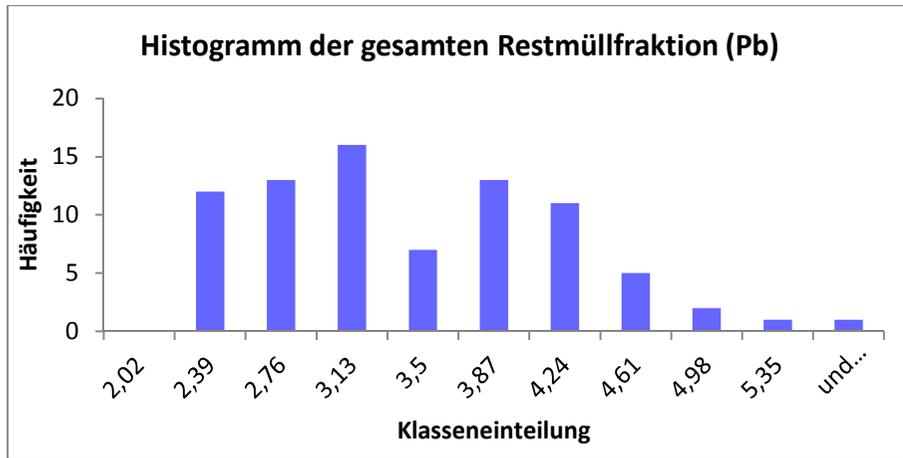


Abbildung 62: Histogramm der gesamten Restmüllfraktion für Pb

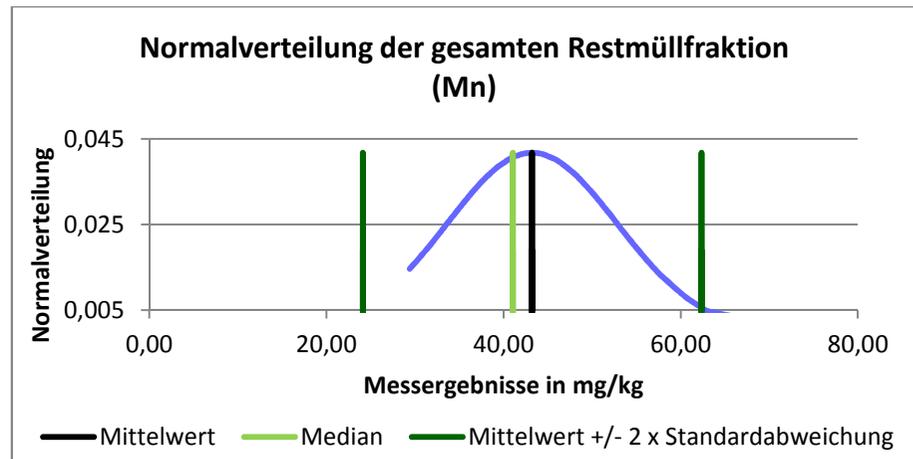
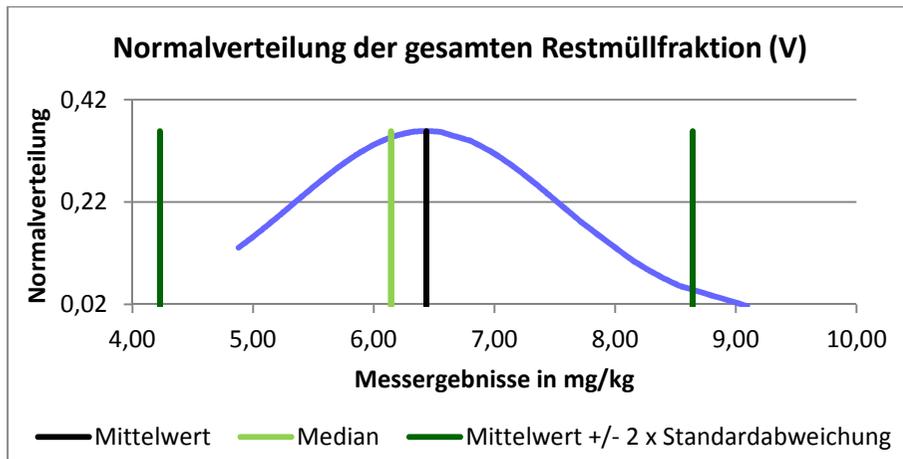


Abbildung 63: Normalverteilungen der gesamten Restmüllfraktion für V und Mn

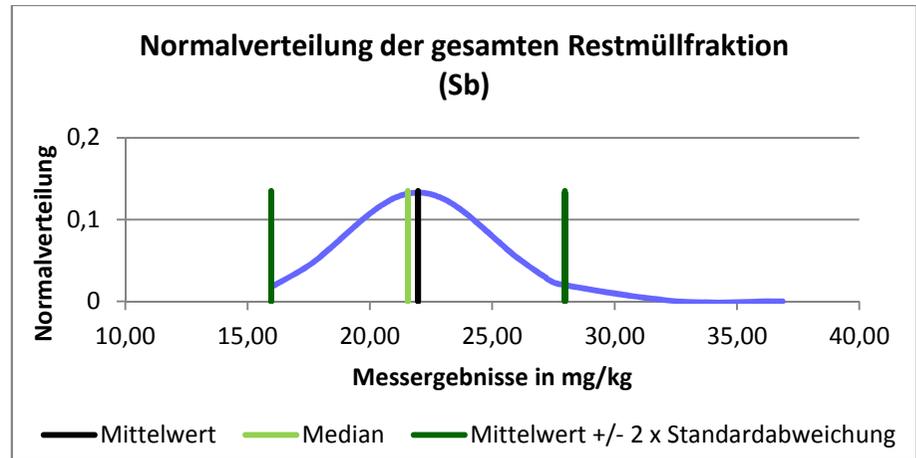
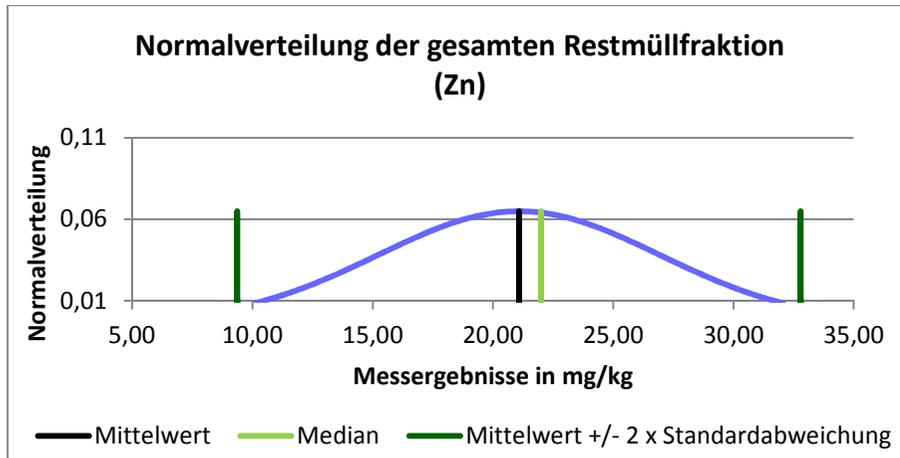


Abbildung 64: Normalverteilungen der gesamten Restmüllfraktionen für Zn und Sb

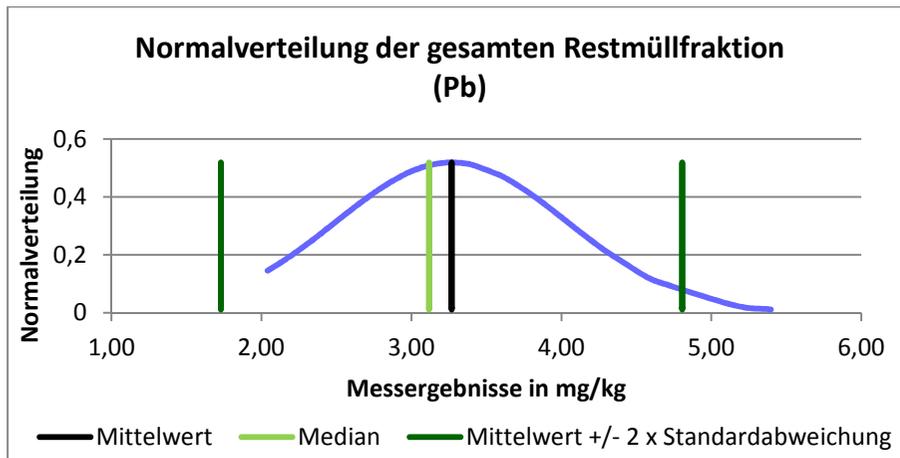


Abbildung 65: Normalverteilung der gesamten Restmüllfraktion für Pb

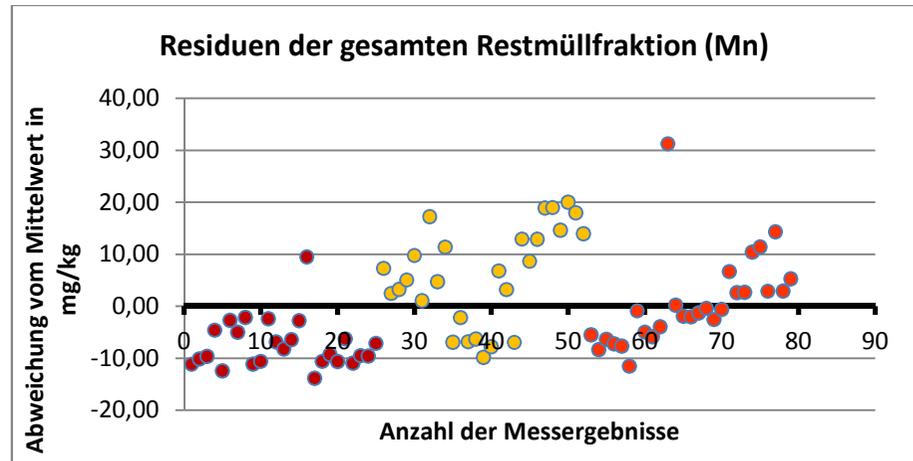
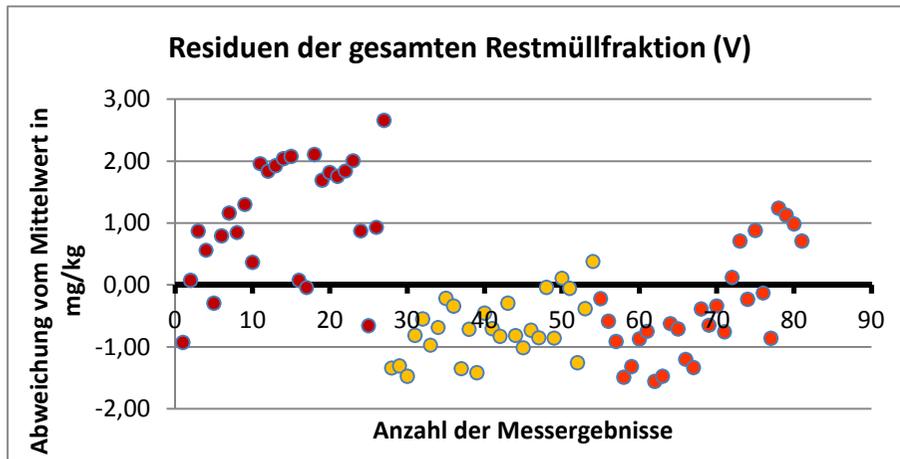


Abbildung 66: Residuen der gesamten Restmüllfraktion für V und Mn

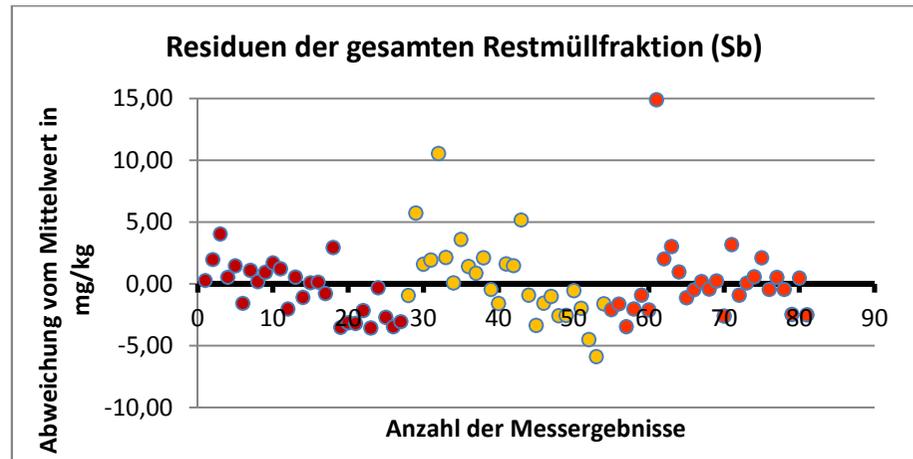
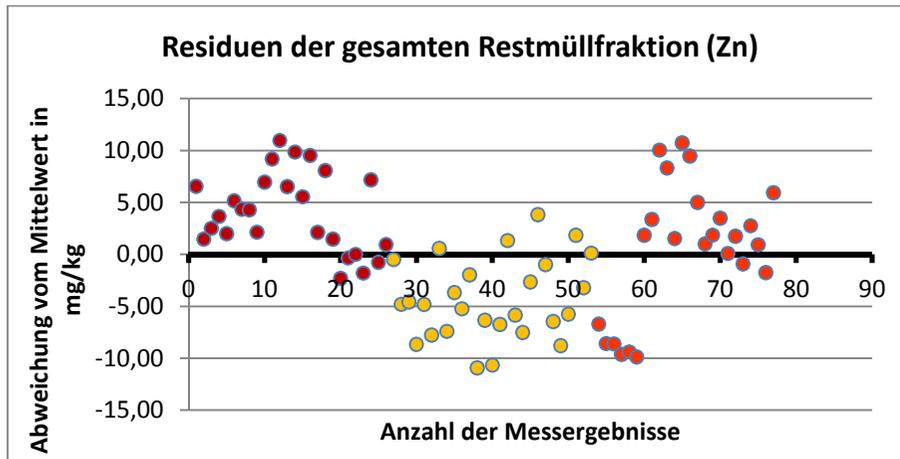
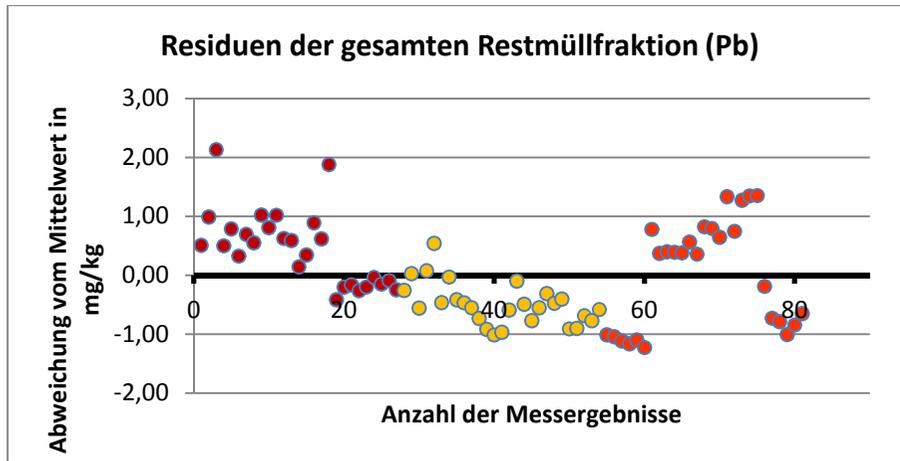


Abbildung 67: Residuen der gesamten Restmüllfraktion für Zn und Sb



5.6 Chlor- und Schwefelgehalt

Die Ergebnisse der Doppelbestimmung der Chlor- und Schwefelgehalte jeder Analysenprobe aus dem zusammengestellten Restmüll sind in Tabelle 15 aufgelistet.

Tabelle 15: Chlor- und Schwefelgehalte der Analysenproben

Analyseprobe	Chlorgehalt [mg/kg]	Schwefelgehalt [mg/kg]	Analyseprobe	Chlorgehalt [mg/kg]	Schwefelgehalt [mg/kg]
Fr1Aa_1	530	882	Fr2Bc_1	408	329
Fr1Aa_2	653	820	Fr2Bc_2	533	373
Fr1Ab_1	497	703	Fr2Ca_1	538	352
Fr1Ab_2	545	620	Fr2Ca_2	511	379
Fr1Ac_1	528	469	Fr2Cb_1	775	365
Fr1Ac_2	463	446	Fr2Cb_2	1.971	411
Fr1Ba_1	498	371	Fr2Cc_1	526	414
Fr1Ba_2	585	510	Fr2Cc_2	627	456
Fr1Bb_1	1.205	451	Fr3Aa_1	526	523
Fr1Bb_2	3.089	422	Fr3Aa_2	489	1.121
Fr1Bc_1	1.162	543	Fr3Ab_1	594	442
Fr1Bc_2	6.181	505	Fr3Ab_2	517	571
Fr1Ca_1	1.069	656	Fr3Ac_1	410	332
Fr1Ca_2	5.128	416	Fr3Ac_2	614	516
Fr1Cb_1	843	549	Fr3Ba_1	<u>511</u>	383
Fr1Cb_2	554	334	Fr3Ba_2	448	431
Fr1Cc_1	579	417	Fr3Bb_1	520	530
Fr1Cc_2	801	370	Fr3Bb_2	520	436
Fr2Aa_1	537	404	Fr3Bc_1	<u>1.089</u>	490
Fr2Aa_2	1.302	406	Fr3Bc_2	556	769
Fr2Ab_1	463	363	Fr3Ca_1	473	427
Fr2Ab_2	489	354	Fr3Ca_2	579	569
Fr2Ac_1	482	393	Fr3Cb_1	497	713
Fr2Ac_2	804	464	Fr3Cb_2	465	436
Fr2Ba_1	475	414	Fr3Cc_1	574	444
Fr2Ba_2	416	358	Fr3Cc_2	578	461
Fr2Bb_1	484	375	—	—	—
Fr2Bb_2	521	435	—	—	—

Die in Tabelle 15 verdeutlichten Analyseergebnisse für die Gehalte an Chlor und Schwefel in den unterschiedlichen Analysenproben zeigten, dass die Chlorgehalte zwischen 408 mg/kg und 6.181 mg/kg und die Schwefelgehalte zwischen 329 mg/kg und 1.121 mg/kg schwankten. Aufgrund dieser großen Spannweite der erhaltenen Ergebnisse ist auch bei den

Gehalten an Chlor und Schwefel in den Analysenproben mit Ausreißern zu rechnen. Daher wurden die Ausreißer mit derselben Methodik wie bei den mithilfe der ICP-MS bestimmten Metallen ermittelt und eliminiert. Sämtliche weitere Diskussionen wurden ohne diese Werte durchgeführt.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Statistikparameter aus den in Tabelle 15 aufgelisteten Daten nur für die gesamte Restmüllfraktion, die Restmüllfraktionen Fr1 – Fr3 und die zusammengefassten Analysenproben Fr1A – Fr3Cc bestimmt. Selbstverständlich wurden die in Tabelle 15 identifizierten Ausreißer nicht in die Bestimmung der in Abbildung 69 dargestellten Statistikparameter miteinbezogen.

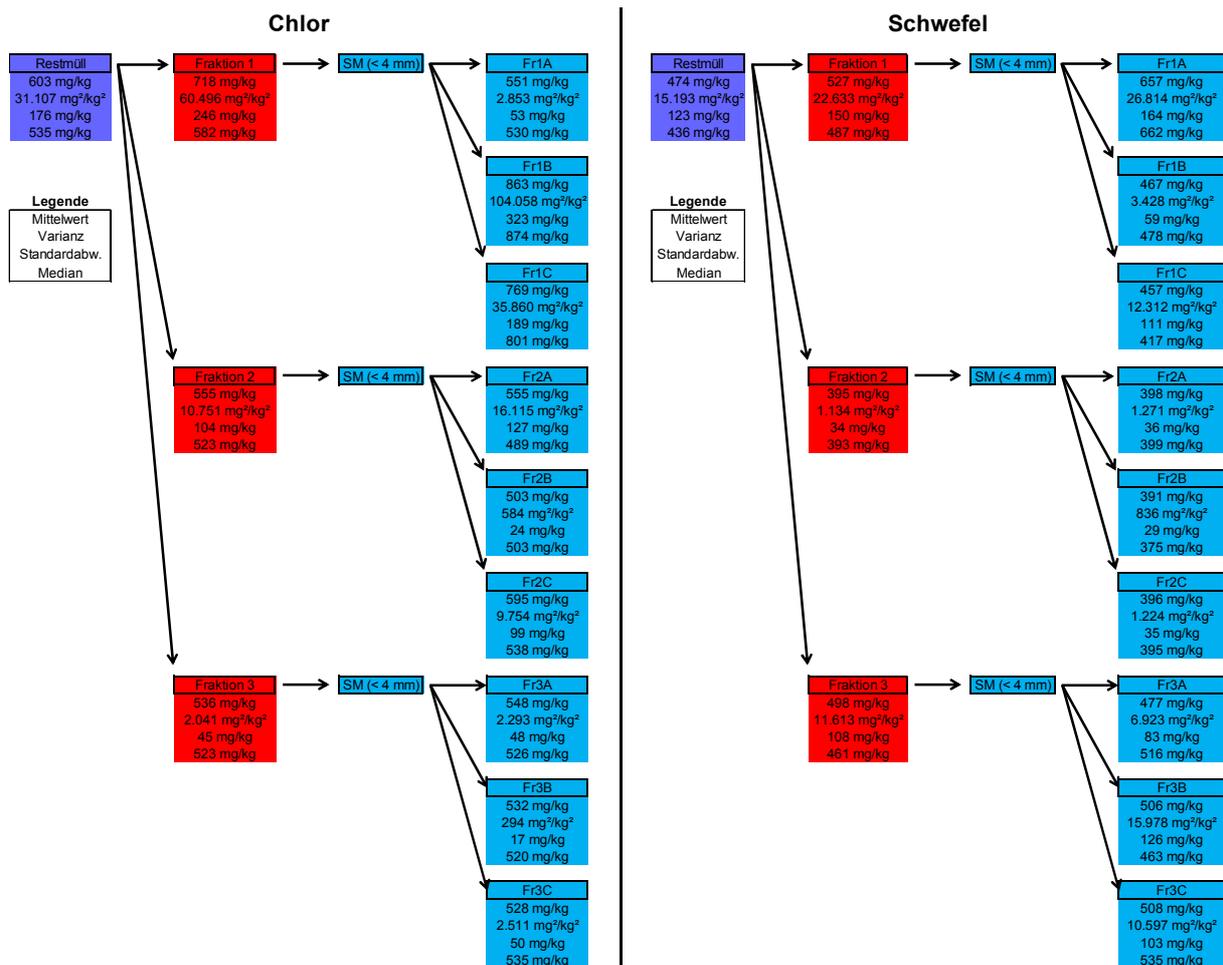


Abbildung 69: Mittelwert, Varianz, Standardabweichung und Median (Chlor- und Schwefelgehalt)

Von den in Abbildung 69 aufgezeigten Mittelwerten und Medianen für die Chlorgehalte wies die Restmüllfraktion Fr1 die größte Differenz von 136 mg/kg auf, wobei die Abweichung der gesamten Restmüllfraktion deutlich kleiner (68 mg/kg) ausfiel. Dies bedeutete, dass die Differenzen der Mittelwerte und Mediane der Restmüllfraktionen Fr2 und Fr3 wesentlich kleiner sein mussten. Weiteres konnte die größte Abweichung zwischen Mittelwert und Median der bestimmten Schwefelgehalte bei der zusammengefassten Analysenprobe Fr3B von 43 mg/kg identifiziert werden. Bei einem Vergleich der Restmüllfraktionen Fr1 – Fr3 wies

allerdings die Restmüllfraktion Fr1 eine größere Abweichung auf, wobei abermals die gesamte Restmüllfraktion eine geringere Differenz aufzeigte als die Restmüllfraktion Fr1.

Die relativen Standardabweichungen für Chlor und Schwefel lauteten 20,38 % und 25,98 %, was eine große Streuung der Messergebnisse bedeutete.

Die grafische Darstellung der in Abbildung 69 aufgezeigten Statistikparameter für die Gehalte an Chlor und Schwefel erfolgt nur anhand der gesamten Restmüllfraktion und beispielhaft anhand der Restmüllfraktion Fr2, da bei der Restmüllfraktion Fr2 aufgrund der zusammenfallenden Mittelwerte und Mediane bei der Bestimmung des Schwefelgehaltes zumindest anhand dieses Kriteriums eine Normalverteilung vermutet werden konnte.

Abbildung 70 und Abbildung 71 zeigen die Histogramme der untersuchten Chlor- und Schwefelgehalte der gesamten Restmüllfraktion und der Restmüllfraktion Fr2. Wie aus diesen Abbildungen deutlich zu erkennen ist, konnte aufgrund des Verlaufes der Diagramme nicht auf eine Normalverteilung der Ergebnisse geschlossen werden.

Die in Abbildung 72 und Abbildung 73 dargestellten Normalverteilungen bestätigten die eben gemachte Annahme, dass keine Normalverteilungen vorlagen. Lediglich der Verlauf der bestimmten Schwefelgehalte für die Restmüllfraktion Fr2 könnte eine leichte Annahme einer Normalverteilung zulassen, da die Kurve zumindest andeutungsweise symmetrisch verlief und Mittelwert und Median zusammenfielen. Weiteres konnte aus den Darstellungen der Normalverteilungen ermittelt werden, dass 95 % aller erhaltenen Messergebnisse bei dem Element Chlor innerhalb von 250 mg/kg und 956 mg/kg bzw. bei dem Element Schwefel innerhalb von 228 mg/kg und 721 mg/kg lagen.

Die Residuen der erwähnten Elemente sind in Abbildung 74 dargestellt, wobei abermals eine minimale und maximale Abweichung vom Mittelwert von 9 mg/kg und 602 mg/kg für Chlor bzw. 5 mg/kg und 408 mg/kg für Schwefel beobachtet werden konnte.

Zu einer Gegenüberstellung der Mittelwerte der Chlor- und Schwefelgehalte der gesamten Restmüllfraktion mit jenen der Restmüllfraktionen Fr1 – Fr3 kommt es in Abbildung 75, was zu einer maximalen Differenz der Mittelwerte von 182 mg/kg Chlor und 132 mg/kg Schwefel führte. Der Vergleich der Mittelwerte der Chlor- und Schwefelgehalte der zusammengefassten Analysenproben führte zu einer maximalen Abweichung von 360 mg/kg Chlor und 266 mg/kg Schwefel.

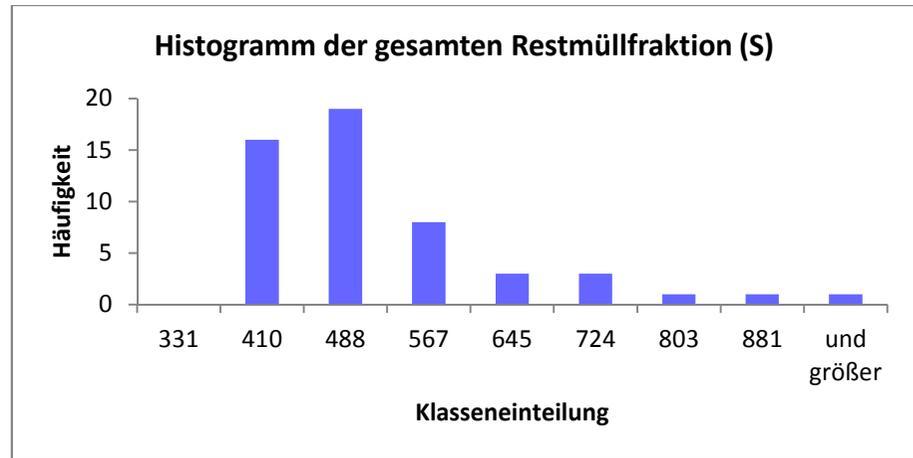
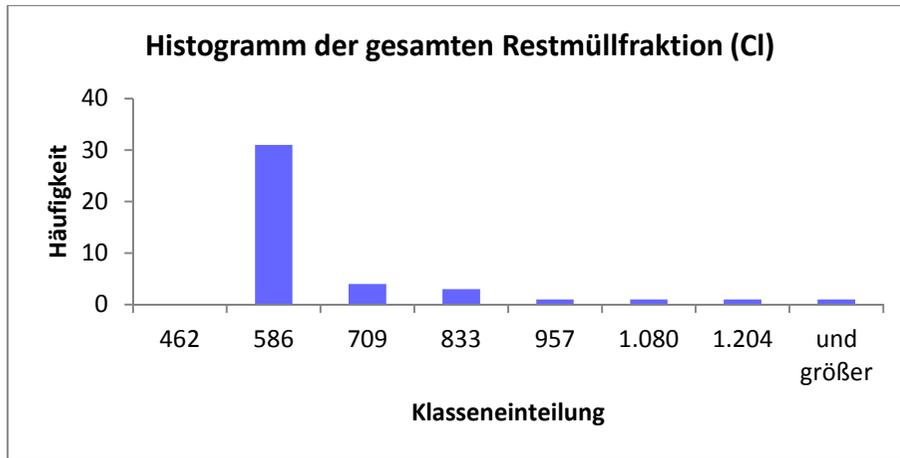


Abbildung 70: Histogramme der gesamten Restmüllfraktion für CI und S

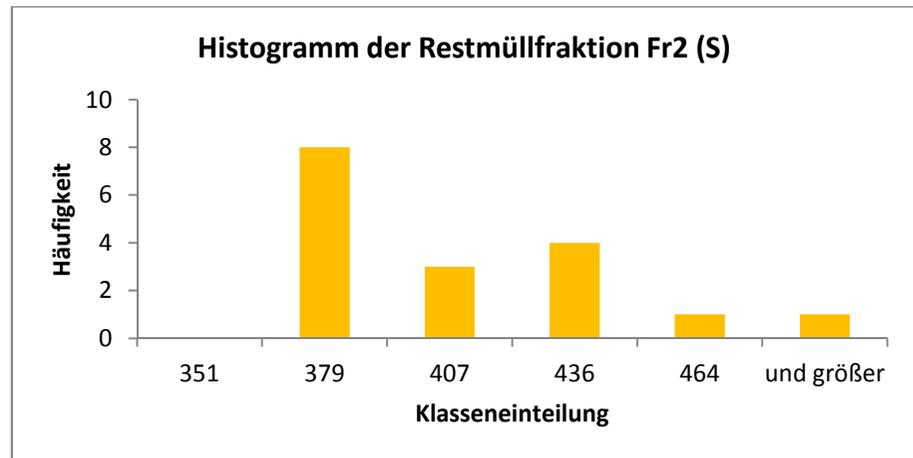
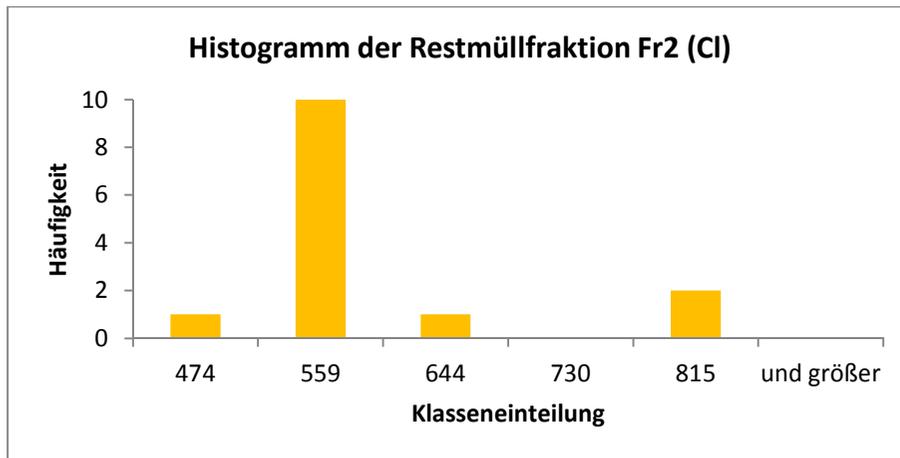


Abbildung 71: Histogramme der Restmüllfraktion Fr2 für CI und S

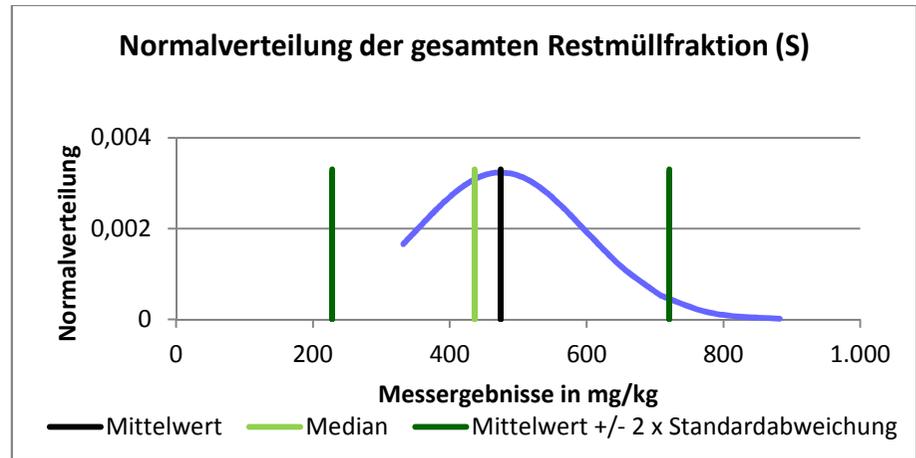
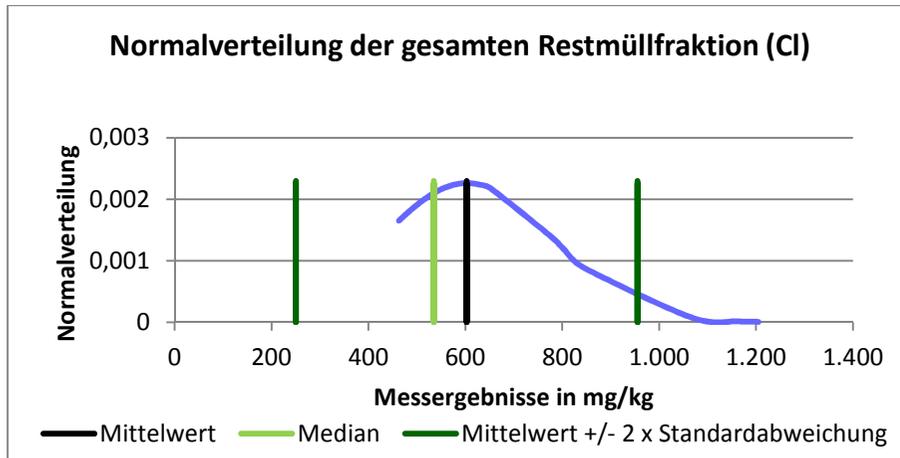


Abbildung 72: Normalverteilungen der gesamten Restmüllfraktion für CI und S

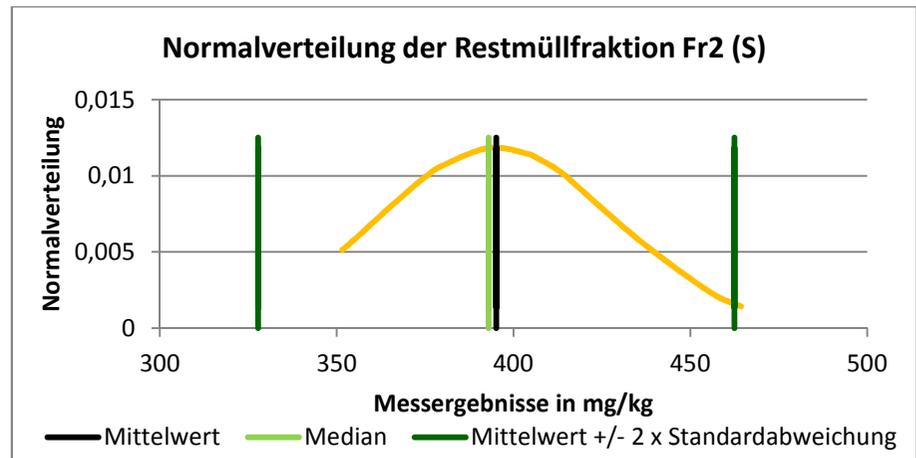
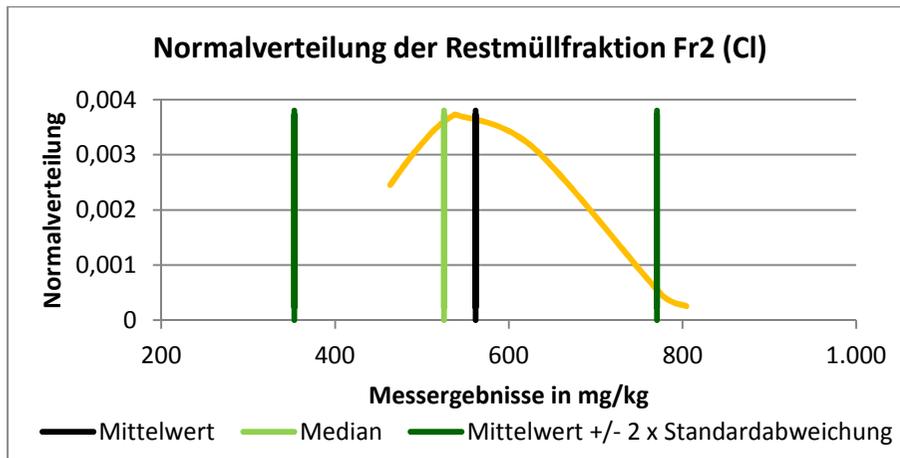


Abbildung 73: Normalverteilungen für die Restmüllfraktion Fr2 für CI und S

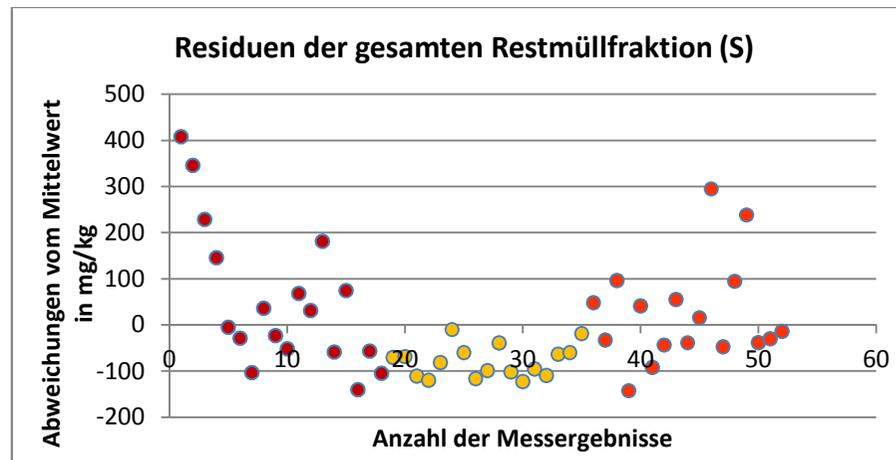
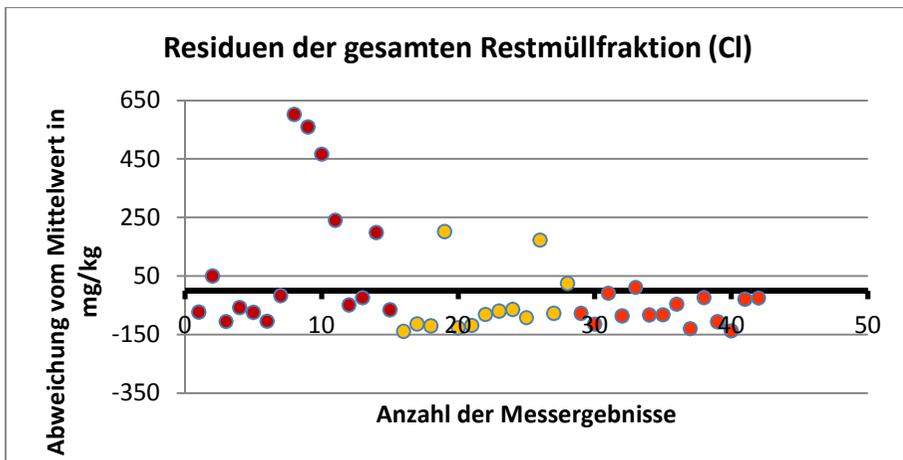


Abbildung 74: Residuen der gesamten Restmüllfraktion für CI und S

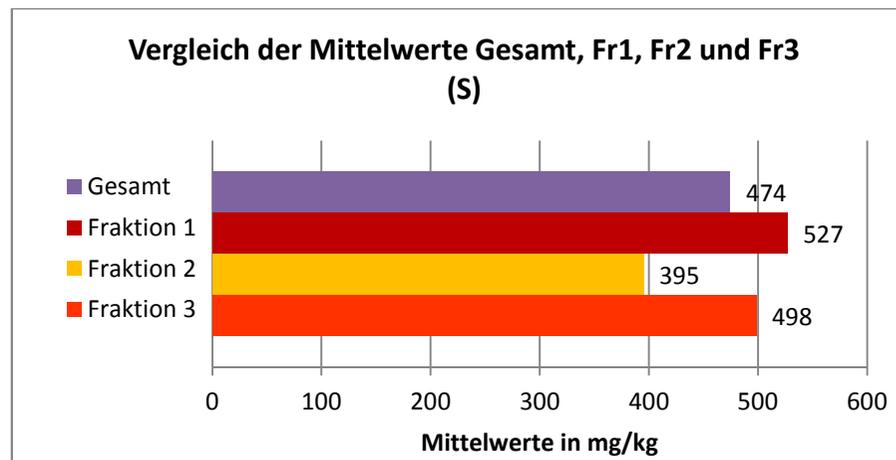
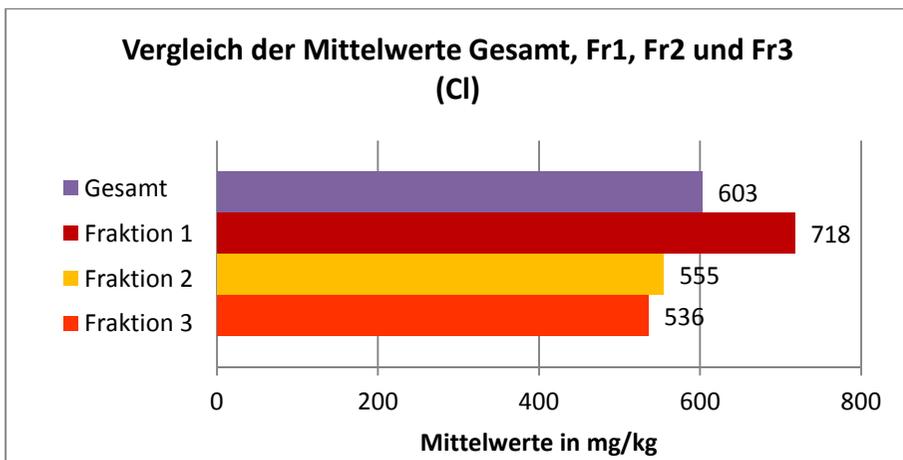


Abbildung 75: Vergleich aller Mittelwerte der gesamten Restmüllfraktion mit den Restmüllfraktionen Fr1 – Fr3 für CI und S

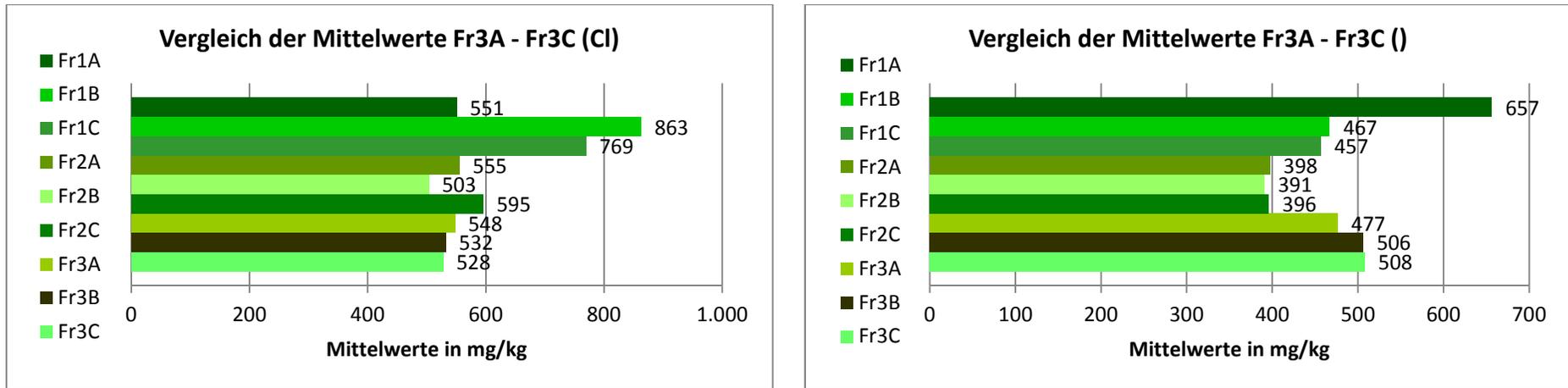


Abbildung 76: Vergleich der Mittelwerte der zusammengefassten Analysenproben Fr1A – Fr3C für Cl und S

5.7 Eisen-Gehalt mittels FAAS

Wie bereits erwähnt, stellte der Königswasseraufschluss der Restmüllanalysenproben ebenfalls bei der Messung des Eisengehaltes mittels Atomabsorptionsspektrometrie den vorbereitenden Arbeitsschritt dar. In Tabelle 16 werden die erhaltenen Ergebnisse aus der Dreifachbestimmung des Eisengehaltes dargestellt.

Tabelle 16: Eisen-Gehalt der Analysenproben

Analysen- probe	Fe-Gehalt [mg/kg]	Analysen- probe	Fe-Gehalt [mg/kg]	Analysen- probe	Fe-Gehalt [mg/kg]
Fr1Aa_1	606	Fr2Aa_1	521	Fr3Aa_1	539
Fr1Aa_2	572	Fr2Aa_2	534	Fr3Aa_2	472
Fr1Aa_3	606	Fr2Aa_3	597	Fr3Aa_3	482
Fr1Ab_1	522	Fr2Ab_1	535	Fr3Ab_1	501
Fr1Ab_2	559	Fr2Ab_2	581	Fr3Ab_2	466
Fr1Ab_3	538	Fr2Ab_3	548	Fr3Ab_3	560
Fr1Ac_1	572	Fr2Ac_1	677	Fr3Ac_1	526
Fr1Ac_2	629	Fr2Ac_2	722	Fr3Ac_2	477
Fr1Ac_3	595	Fr2Ac_3	628	Fr3Ac_3	477
Fr1Ba_1	573	Fr2Ba_1	467	Fr3Ba_1	494
Fr1Ba_2	619	Fr2Ba_2	495	Fr3Ba_2	513
Fr1Ba_3	600	Fr2Ba_3	459	Fr3Ba_3	531
Fr1Bb_1	598	Fr2Bb_1	488	Fr3Bb_1	527
Fr1Bb_2	653	Fr2Bb_2	491	Fr3Bb_2	526
Fr1Bb_3	570	Fr2Bb_3	492	Fr3Bb_3	521
Fr1Bc_1	622	Fr2Bc_1	658	Fr3Bc_1	518
Fr1Bc_2	540	Fr2Bc_2	503	Fr3Bc_2	560
Fr1Bc_3	692	Fr2Bc_3	458	Fr3Bc_3	566
Fr1Ca_1	526	Fr2Ca_1	678	Fr3Ca_1	624
Fr1Ca_2	521	Fr2Ca_2	650	Fr3Ca_2	619
Fr1Ca_3	507	Fr2Ca_3	684	Fr3Ca_3	611
Fr1Cb_1	520	Fr2Cb_1	728	Fr3Cb_1	660
Fr1Cb_2	579	Fr2Cb_2	759	Fr3Cb_2	672
Fr1Cb_3	550	Fr2Cb_3	690	Fr3Cb_3	610
Fr1Cc_1	591	Fr2Cc_1	797	Fr3Cc_1	642
Fr1Cc_2	524	Fr2Cc_2	701	Fr3Cc_2	621
Fr1Cc_3	587	Fr2Cc_3	719	Fr3Cc_3	657

Über Tabelle 16 wurde gezeigt, dass sich die ermittelten Eisengehalte der Analysenproben zwischen 457 mg/kg und 797 mg/kg bewegten.

Die in Tabelle 16 aufgelisteten Ergebnisse bildeten die Basis für die in Abbildung 77 gezeigten Statistikparameter Mittelwert, Varianz, Standardabweichung und Median.

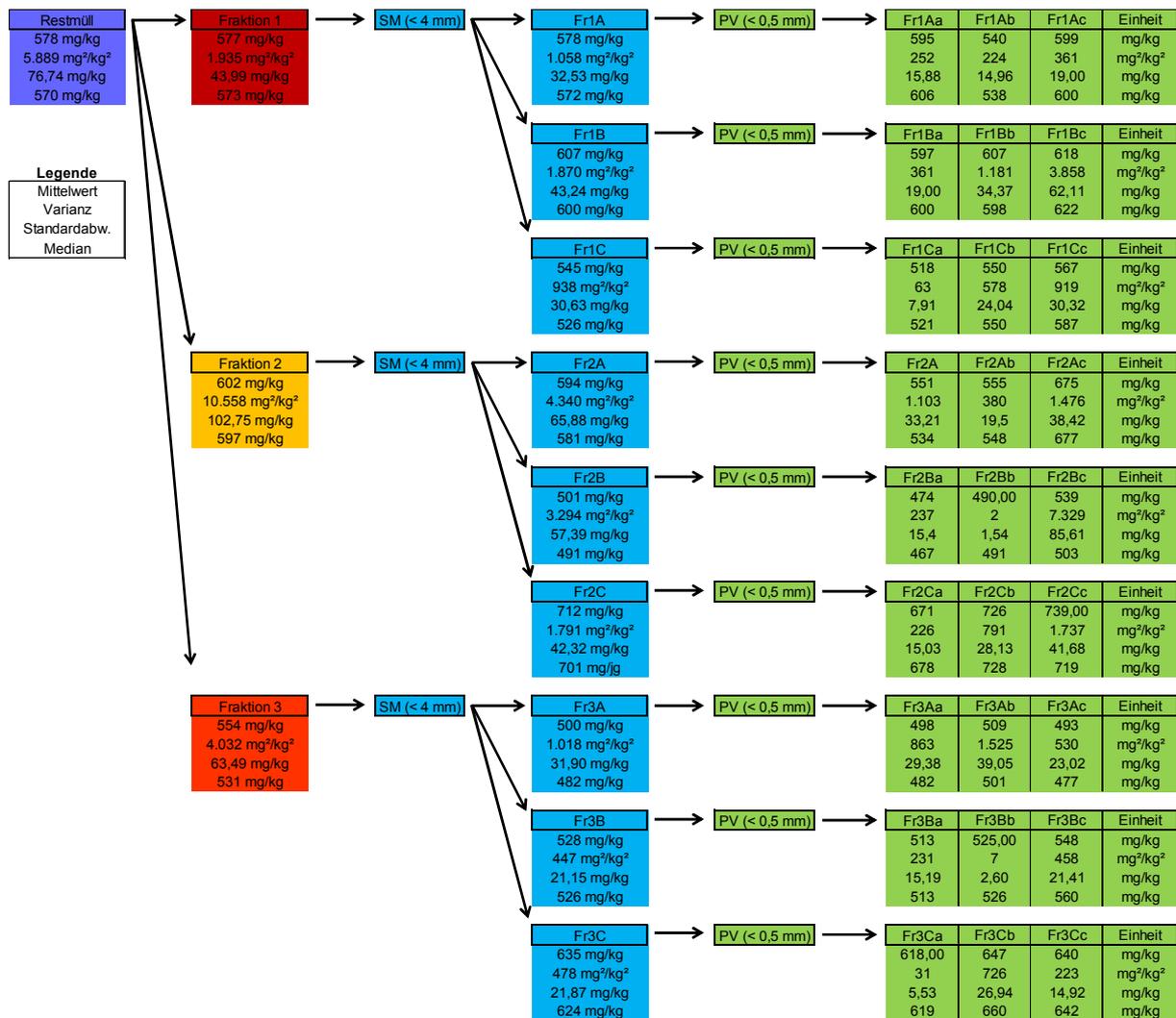


Abbildung 77: Mittelwert, Varianz, Standardabweichung und Median (Fe-Gehalt)

Da anhand der Analysenproben eine Dreifachbestimmung durchgeführt wurde, konnten auch die Statistikparameter Varianz, Standardabweichung und Median für die Ergebnisse der Analysenproben ermittelt werden.

Beim Vergleich der in Abbildung 77 dargestellten Mittelwerte mit ihren zugehörigen Medianen konnte die Aussage getroffen werden, dass sowohl bei der gesamten Restmüllfraktion, bei den Restmüllfraktionen Fr1 – Fr3 und den zusammengefassten Analysenproben Fr1A – Fr3C nur geringe Abweichungen herrschten.

Weiteres betrug die ermittelte relative Standardabweichung für die gesamte Restmüllfraktion 13,28 %, jene für die Restmüllfraktionen Fr1 – Fr3 7,63 %, 17,06 % und 11,45 %. Mithilfe dieser Werte konnte festgestellt werden, dass die Messergebnisse einer sehr hohen Streuung unterworfen waren.

Die Verbildlichung der in Abbildung 77 aufgelisteten Statistikparameter erfolgt über Histogramme, Normalverteilungen, Residuen und Balkendiagramme.

Die Histogramme der gesamten Restmüllfraktion und der Restmüllfraktionen Fr1 – Fr3 sind in Abbildung 78 und Abbildung 79 dargestellt, wobei der Balkenverlauf nicht auf eine Normalverteilung schließen ließ.

Die zu den eben genannten Histogrammen zugehörigen Normalverteilungen werden in Abbildung 80 und Abbildung 81 verdeutlicht und spiegeln auch das eben genannte Ergebnis aus den Histogrammen wieder. Zwar waren der Mittelwert und sein zugehöriger Median bei den Restmüllfraktionen Fr1 und Fr2 beinahe ident, doch der Verlauf der Kurve war nicht symmetrisch. Etwa 95 % aller Messergebnisse lagen bei der gesamten Restmüllfraktion innerhalb von 424 mg/kg und 731 mg/kg bzw. bei den Restmüllfraktionen Fr1 – Fr3 innerhalb des Bereichs 489 mg/kg und 665 mg/kg, 397 mg/kg und 808 mg/kg bzw. 427 mg/kg und 681 mg/kg.

Zur Verbildlichung der Abweichungen der einzelnen Messergebnisse von dem Mittelwert aller Ergebnisse wird Abbildung 82 herangezogen. Die maximale Abweichung lag bei 219 mg/kg (Analysenprobennummer 52) und die minimalste Abweichung konnte bei Analysenprobennummer 23 mit 1 mg/kg errechnet werden.

Abbildung 83 zeigt die einzelnen Vergleiche der berechneten Mittelwerte untereinander. Hierbei lag die maximale Abweichung der Mittelwerte der gesamten Restmüllfraktion mit jenen der Restmüllfraktionen Fr1 – Fr3 bei 48 mg/kg. Die größte Differenz der Mittelwerte der zusammengefassten Analysenproben belief sich auf 217 mg/kg.

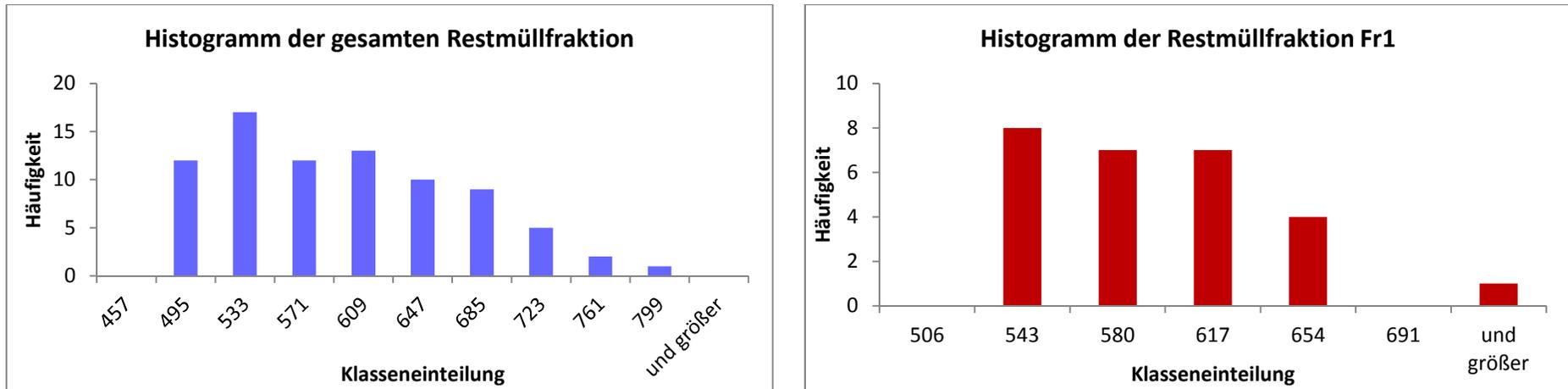


Abbildung 78: Histogramme der gesamten Restmüllfraktion und der Restmüllfraktion Fr1 (Eisengehalt)

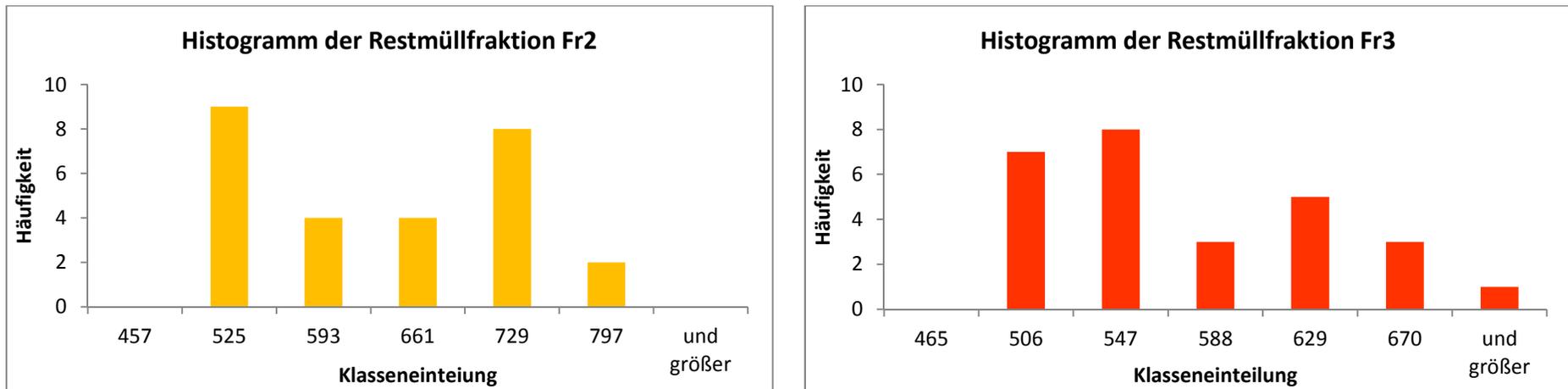


Abbildung 79: Histogramme der Restmüllfraktionen Fr2 und Fr3 (Eisengehalt)

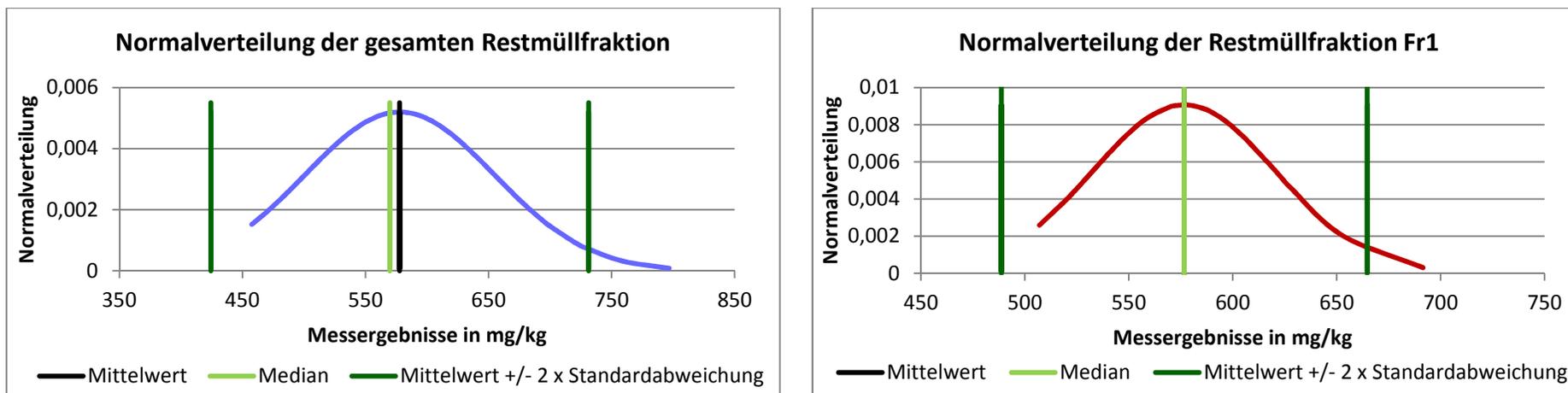


Abbildung 80: Normalverteilungen der gesamten Restmüllfraktion und der Restmüllfraktion Fr1 (Eisengehalt)

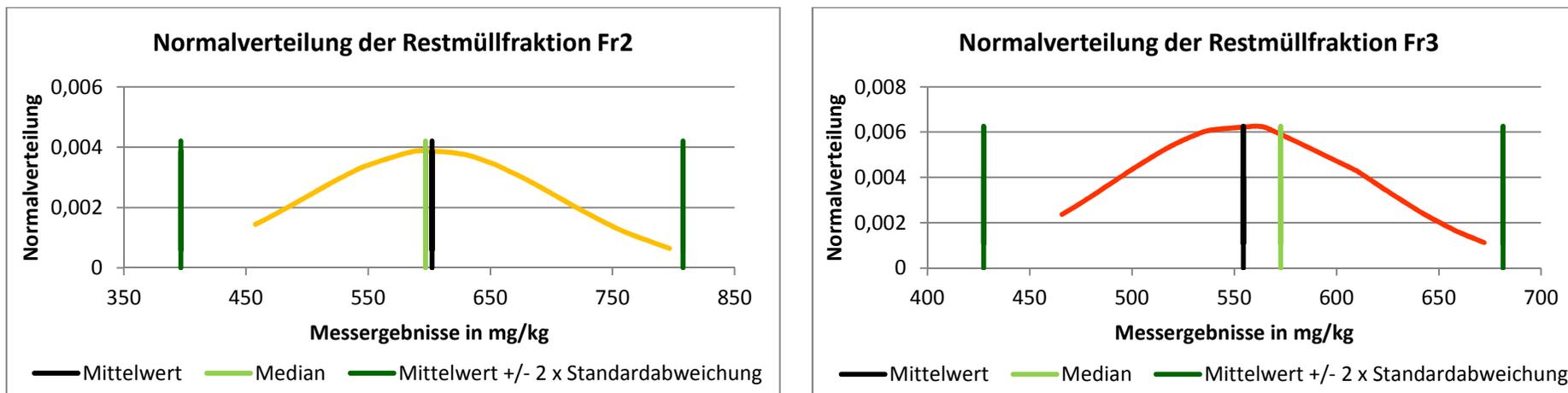


Abbildung 81: Normalverteilungen der Restmüllfraktionen Fr2 und Fr3 (Eisengehalt)

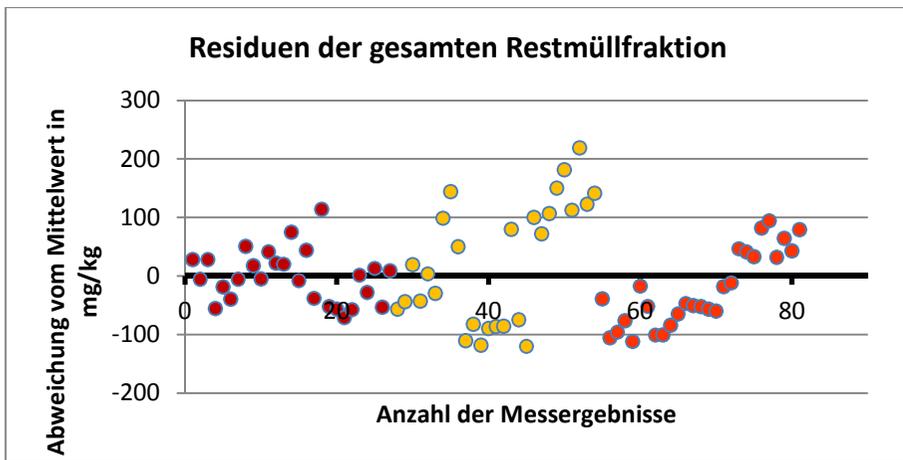


Abbildung 82: Residuen der gesamten Restmüllfraktion (Eisengehalt)

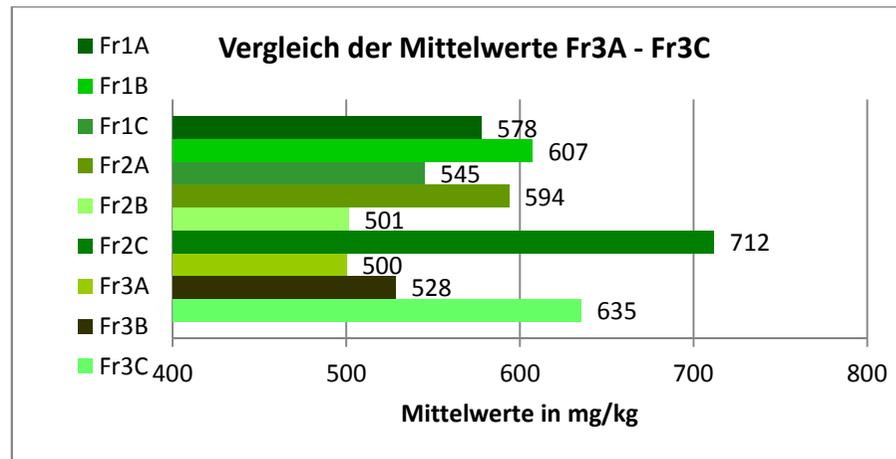
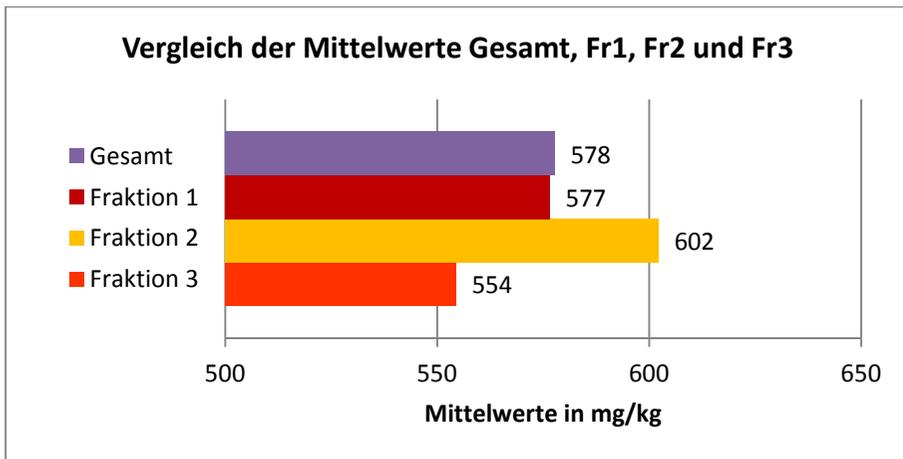


Abbildung 83: Vergleich aller Mittelwerte der gesamten Restmüllfraktion mit den Restmüllfraktionen Fr1 – Fr3 und Vergleich der Mittelwerte der zusammengefassten Analysenproben Fr1A – Fr3C (Eisengehalt)

6 Abschätzung der Messunsicherheit

In diesem Abschnitt wird die Abschätzung der Messunsicherheit für die unterschiedlichsten Bestimmungsverfahren mit sehr unterschiedlicher Vorgehensweise und unterschiedlichem Arbeitsaufwand durchgeführt, um einerseits zu zeigen, dass mit steigender Anzahl der Arbeitsschritte auch die Messunsicherheit größer wird, und andererseits, dass ein großer Anteil der abgeschätzten Messunsicherheit immer auf dieselben identifizierten Unsicherheitsquellen entfällt.

Da sich die Messunsicherheit aus mehreren Einflussquellen (vgl. Abbildung 84) zusammensetzt, mussten diese selbstverständlich auch in die Abschätzung eingebunden werden. Da jedoch die herangezogenen Analysenproben synthetisch aus den unterschiedlichen Restmüllfraktionen zusammengestellt wurden, entfiel im Rahmen dieser Masterarbeit die Einflussquelle „Probenahme“ und es wurden nur die Quellen „Aufbereitung“ und „Durchführung des Verfahrens“ berücksichtigt.

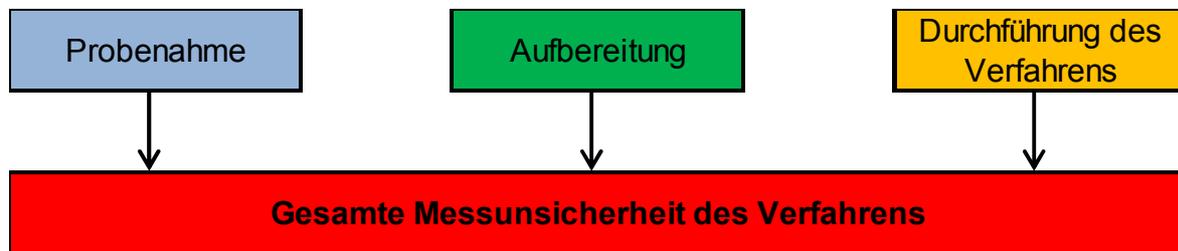


Abbildung 84: Einflüsse auf die Messunsicherheit

Die in Abbildung 84 dargestellte Einflussquelle „Durchführung des Verfahrens“ bezog sich immer auf das betrachtete und zur Ermittlung der Messunsicherheit herangezogene Analyseverfahren (z.B. Bestimmung des Glühverlustes). Des Weiteren ist zu berücksichtigen, dass die Einflussquelle „Aufbereitung“ im Zuge dieser Masterarbeit immer als Teilquelle der Einflussquelle „Durchführung des Verfahrens“ gehandhabt wurde. Daher ist die gesamte ermittelte Messunsicherheit des betrachteten Verfahrens jene Messunsicherheit, die durch die Einflussquellen „Aufbereitung“ und „Durchführung des Verfahrens“ hervorgerufen wurde. Um den Beitrag der Aufbereitung auf die Messunsicherheit abschätzen zu können, wurden vom Labor der Lehrstühle Daten bereitgestellt, welche die Messunsicherheit ohne die Einflussquelle „Aufbereitung“ beinhalteten. Mittels eines Vergleiches beider Ergebnisse konnte der Unsicherheitsbeitrag der Aufbereitung ermittelt werden.

Darüber hinaus ist zu erwähnen, dass jede Einflussquelle (z.B. Durchführung des Verfahrens) sich noch weiter in andere Unsicherheitsquellen (z.B. Einwaage) unterteilen ließ.

6.1 Laborwaagen

Die fünfstellige lehrstuhleigene Laborwaage wurde für die im Rahmen dieser wissenschaftlichen Arbeit durchgeführten Einwaagen der benötigten Probenmengen eingesetzt. Es gilt folgende vom Hersteller angegebene Unsicherheit:

Formel 20:

$$u = 0,00008 + 6,75 \cdot 10^{-6} \cdot R$$

u: Unsicherheit der Waage
R: Einwaage

Das umwelt- und prozessanalytische Labor der Lehrstühle besitzt eine weitere fünfstellige Laborwaage, deren Messunsicherheit sich wie folgt ermitteln lässt:

Formel 21:

$$u = 0,00008 + 6,9 \cdot 10^{-6} \cdot R$$

u: Unsicherheit der Waage
R: Einwaage

Einwaagen, welche im Zuge dieser wissenschaftlichen Arbeit für die Ermittlung des TC-Gehaltes getätigt wurden, waren mit der sechsstelligen lehrstuhleigenen Laborwaage durchgeführt worden. Es gilt folgende vom Hersteller angegebene Unsicherheit:

Formel 22:

$$u = 0,000008 + 1,67 \times 10^{-6} \cdot R$$

u: Unsicherheit der Waage
R: Einwaage

Die Unsicherheiten der im Zuge dieser Masterarbeit eingesetzten Waagen konnten mit den eben beschriebenen Formeln (vgl. Formel 20 bis Formel 22) ermittelt werden.

6.2 Abschätzung der Messunsicherheit für die Bestimmung des Glühverlustes

Der Ablauf des Analyseverfahrens für den Glühverlust ist in Abbildung 85 dargestellt.



Abbildung 85: Ablauf Glühverlust

Um die Messunsicherheit für das in Abbildung 85 gezeigte Verfahren abschätzen zu können, mussten zunächst die einwirkenden Unsicherheitsquellen identifiziert werden, wobei die in Formel 23 dargestellte Berechnungsgrundlage zur Abschätzung der Messunsicherheit für die Bestimmung des Glühverlustes und der in Abbildung 85 gezeigte Verlauf des Verfahrens herangezogen wurden.

Formel 23:

$$GV = \frac{m_{(T+P)_2} - m_T}{m_{(T+P)_1} - m_T} \cdot 100 \cdot WH$$

GV:	Glühverlust, [Gewichts%]
$m_{(T+P)1}$:	Masse von Tiegel mit Probe vor dem Glühvorgang, [g]
$m_{(T+P)2}$:	Masse von Tiegel mit Probe nach dem Glühvorgang, [g]
m_T :	Leermasse des Tiegels, [g]

Aus dem ersten Teil der Berechnungsgrundlage (vgl. Formel 23) konnten die Unsicherheitsquellen „Einwaage“ und „Wiederholbarkeit“ ermittelt werden, wobei sich jede Unsicherheitsquelle noch in weitere Teilunsicherheitsquellen unterteilte, welche in Formel 23 jedoch nicht aufschienen.

In Abbildung 86 sind diese identifizierten Unsicherheitsquellen mit ihren Teilquellen dargestellt, wobei der beschriebene Einflussfaktor „Unsicherheit der Waage“ sowohl die Linearität, die Sensitivität, die Wiederholbarkeit und die Kalibrierung der Waage beinhaltet.

Unter den „Bedingungen während des Glühvorganges“ wurden beispielsweise die herrschende Glühtemperatur, Glühdauer und der Rauchgasabzug verstanden.

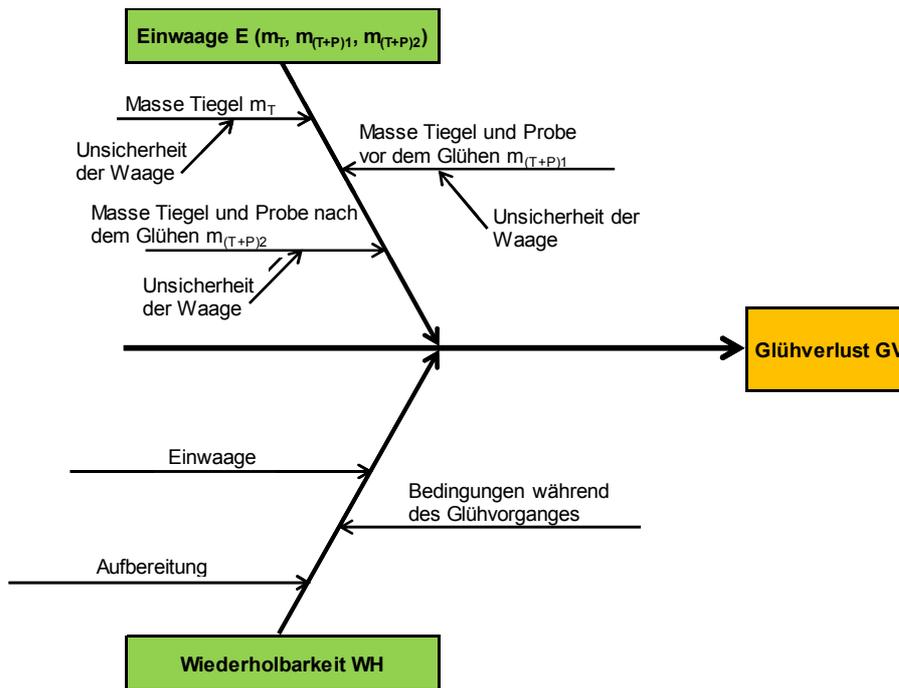


Abbildung 86: Ursachen-Wirkungsdiagramm für den Glühverlust

Über die in Abbildung 86 in einem Ursachen-Wirkungs-Diagramm dargestellten Einflussfaktoren auf die gemessenen Ergebnisse für die Glühverluste, konnte die vorliegende Messunsicherheit für das Messverfahren des Glühverlustes abgeschätzt werden. Um die entsprechende Abschätzung durchführen zu können, musste zunächst festgelegt werden, welche Standardabweichung für die Abschätzung der Messunsicherheit der Wiederholbarkeit verwendet werden sollte. Zur Auswahl standen die in Abbildung 31 dargestellten Standardabweichungen für die gesamte Restmüllfraktion und für die Restmüllfraktionen Fr1 – Fr3, da wie bereits besprochen, die Standardabweichungen der zusammengefassten Analysenproben Fr1A – Fr3C und die Standardabweichungen der Analysenproben selbst (Fr1Aa – Fr3Cc) nicht repräsentativ waren. Wie aus Abbildung 31 erkennbar, wies die Restmüllfraktion Fr2 die größte Standardabweichung von 0,31 Gewichts% auf und wurde daher auch für die Abschätzung der Messunsicherheit der Einflussquelle „Wiederholbarkeit“ herangezogen. Alle angestellten Abschätzungen bezüglich der Messunsicherheit wurden also auf die Standardabweichung der Restmüllfraktion Fr2 bezogen, obwohl die Abschätzung sich auf die gesamte Restmüllfraktion bezog. Weiteres waren für die Abschätzung der Messunsicherheit bei der Bestimmung des Glühverlustes die in Tabelle 17 aufgelisteten Daten notwendig.

Tabelle 17: Daten zur Abschätzung der Messunsicherheit (Glühverlust)

Beschreibung	Gesamt
durchschnittliche Masse Tiegel in g	31,7660
durchschnittliche Masse von Tiegel und Probe vor dem Glühen in g	32,8020
durchschnittliche Masse von Tiegel und Probe nach dem Glühen in g	31,8435
durchschnittlicher Glühverlust in Gewichts%	92,53
Erweiterungsfaktor	2

Nachdem nun die Festlegung der anzuwendenden Daten für die Abschätzung der Messunsicherheit für die Bestimmung des Glühverlustes erfolgt war, konnte mit der eigentlichen Abschätzung begonnen werden.

Messunsicherheitsbeitrag Einwaage

Der erste Schritt war die Ermittlung der Messunsicherheit für die Unsicherheitsquelle „Einwaage“, welche sich aus den Teilquellen „Masse des Tiegels“, „Masse von Tiegel und Probe vor dem Glühen“ und „Masse von Tiegel und Probe nach dem Glühen“ zusammensetzte (vgl. Abbildung 86). Für jede dieser Teilquellen konnte die Messunsicherheit über die vom Hersteller angegebenen Messunsicherheit der Waage laut Formel 20 berechnet werden. Anschließend wurde die eben ermittelte Standardunsicherheit in eine relative Standardunsicherheit laut Formel 12 umgewandelt. Die Darstellung der Ergebnisse erfolgt in Tabelle 18 unter der Spalte Standardunsicherheit und relative Standardunsicherheit. Danach erfolgte die Abschätzung der Messunsicherheit für die gesamten Unsicherheitsquelle „Masse“, indem die einzelnen relativen Standardunsicherheiten addiert wurden. Es ergab sich ein Wert von 0,00028.

Messunsicherheitsbeitrag Wiederholbarkeit

Der zweite Schritt stellte die Abschätzung der Messunsicherheit für die Quelle „Wiederholbarkeit“ dar. Wie aus Abbildung 86 erkennbar, setzte sich die Wiederholbarkeit aus den Teilquellen „Bedingungen während des Glühvorganges“, „Einwaage“, „Kalibration“ und „Aufbereitung“ zusammen. Die Unsicherheiten dieser Teilquellen konnten jedoch in der gemeinsamen Unsicherheit, welche in Abbildung 31 unter der Restmüllfraktion Fr2 dargestellt wurde, zusammengefasst werden. Wiederum wurde die Standardunsicherheit von 0,31 Gewichts% der Wiederholbarkeit in die relative Standardunsicherheit mittels Formel 12 umgerechnet. Als Ergebnis wurde 0,0034 erhalten.

Ermittlung der erweiterten Messunsicherheit

Die abschließenden Schritte waren die Ermittlung der kombinierten Standardunsicherheit, welche sich aus den relativen Standardunsicherheiten der Quellen „Einwaage“ und „Wiederholbarkeit“ zusammensetzte, und über Formel 13 abgeschätzt wurde, die Ermittlung der erweiterten Messunsicherheit für den Glühverlust und die Ermittlung des Anteils der Messunsicherheit am durchschnittlich gemessenen Glühverlust. Die Abschätzung der erweiterten Messunsicherheit ergab sich aus der Multiplikation der kombinierten

Standardunsicherheit mit den in Tabelle 17 gezeigten Erweiterungsfaktor und dem durchschnittlichen Glühverlust in Gewichts%. Abschließend wurde die ermittelte Messunsicherheit von 0,63 Gewichts% für die Bestimmung des Glühverlustes mit dem durchschnittlich bestimmten Glühverlust von 92,53 Gewichts% (vgl. Tabelle 17) in Beziehung gesetzt, was einen Anteil von 0,7 Gewichts% ausmachte.

Sämtliche eben beschriebenen Ergebnisse für die Abschätzung der Messunsicherheit bei der Bestimmung des Glühverlustes sind in Tabelle 18 dargestellt.

Tabelle 18: Abschätzung der Messunsicherheit (Glühverlust)

Variable	Beschreibung	jeweiliger Mittelwert	Standard-unsicherheit	relative Standard-unsicherheit
m_T	durchschnittliche Masse des Tiegels	31,7660 g	0,00029 g	0,0000093
$m_{(T+P)1}$	durchschnittliche Masse von Tiegel und Probe vor dem Glühen	32,8020 g	0,00030 g	0,0000092
$m_{(T+P)2}$	durchschnittliche Masse von Tiegel und Probe nach dem Glühen	31,8435 g	0,00029 g	0,0000093
E	Messunsicherheit der Quelle „Einwaage“	—	—	0,000028
WH	Messunsicherheit der Quelle „Wiederholbarkeit“	—	0,31 Gewichts%	0,0034
u_{GV}	Messunsicherheit für den Glühverlust	—	—	0,0034
Erweiterte Unsicherheit bezogen auf den durchschnittlichen GV in Gewichts%				0,63
Anteil der Messunsicherheit vom durchschnittlichen GV in %				0,7

Die in Tabelle 18 abgeschätzte Messunsicherheit für die Bestimmung des Glühverlustes war mit 0,7 % sehr gering und zeigt, dass das Bestimmungsverfahren für den Glühverlust nicht sehr fehleranfällig war.

Wie aus den Ergebnissen für die relative Unsicherheit der Einwaage bzw. der Wiederholbarkeit aus Tabelle 18 abgelesen werden konnte, war der Unsicherheitsbeitrag der Einwaage beinahe zu vernachlässigen. Wie aus Abbildung 87 deutlich ersichtlich ist, hatte die Unsicherheitsquelle „Wiederholbarkeit“ mit einem prozentuellen Anteil von 99,993 % den größten Einfluss auf die abgeschätzte Messunsicherheit des gesamten Analyseverfahrens zur Bestimmung des Glühverlustes.

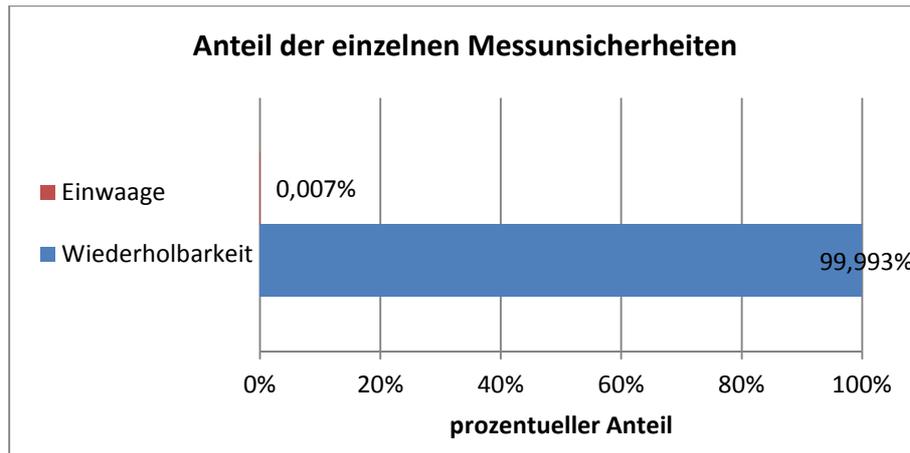


Abbildung 87: Beiträge zur Messunsicherheit (Glühverlust)

Zwar zeigt Abbildung 87, dass die Unsicherheitsquelle „Wiederholbarkeit“ den größten Anteil an der gesamten ermittelten Messunsicherheit hatte und es sollte bei dieser Quelle angesetzt werden, um diese zu verringern. Allerdings war die abgeschätzte Messunsicherheit bei der Bestimmung des Glühverlustes aufgrund der hohen Einwaage, der geringen Arbeitsschritte und der damit verbundenen wenigen menschlichen Fehler mit nur 0,7 % so gering, dass sie vollständig vernachlässigt werden könnte.

Messunsicherheitsbeitrag Aufbereitung

Aus Abbildung 86 geht hervor, dass die Einflussquelle „Aufbereitung“ im Rahmen dieser Masterarbeit als Teilunsicherheitsquelle geahndet wurde. Daher ist die eben ermittelte Messunsicherheit von 0,7 % als jene Unsicherheit zu verstehen, welche von den Einflussquellen „Aufbereitung“ und „Bestimmung des Glühverlustes“ gemeinsam verursacht wurde.

Da eine Messunsicherheit ohne Aufbereitung von 0,2 % bei der Bestimmung des Glühverlustes mithilfe von laboreigenen Daten ermittelt werden konnte, konnte durch Subtraktion der beiden Messunsicherheiten der Unsicherheitsbeitrag der Aufbereitung von 0,5 % abgeschätzt werden (vgl. Abbildung 88).

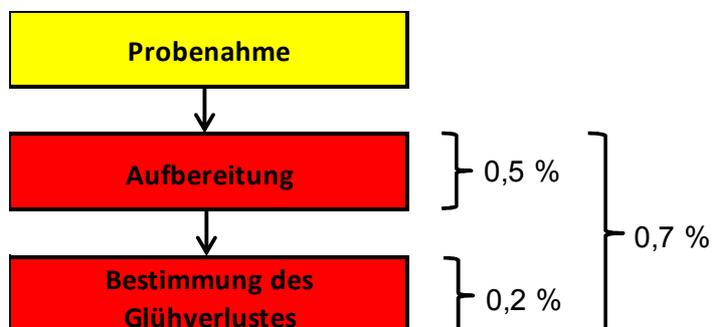


Abbildung 88: Einfluss der Aufbereitung bei der Bestimmung des Glühverlustes

Wie aus Abbildung 88 deutlich erkennbar, wurde die hauptsächlich von der Wiederholbarkeit des Verfahrens abhängige Messunsicherheit zu einem großen Teil von der Aufbereitung des Probenmaterials jedoch nur zu einem geringen Teil von dem angewandten Verfahren selbst

beeinflusst. Gründe hierfür waren beispielsweise die vielen Zerkleinerungs- und Teilungsschritte, welche im Zuge der Aufbereitung durchgeführt wurden, als auch die Schwierigkeit das in Gläsern abgefüllte Probenmaterial ständig homogen zu halten, da sich die unterschiedlichen Materialien (Textilien, Kunststoffe) vollkommen anders verhielten. So formten die eingesetzten Textilien beispielsweise Agglomerate an feinen Flusen und die Kunststoffe konnten aufgrund ihrer höheren Dichte am Boden der Gläser beobachtet werden. Leider konnte auch durch Schüttel- und Umrührversuche keine Besserung der Situation erreicht werden. Somit wurden bei der Entnahme der Analysenprobe aus den Glasbehältern oftmals mehr z.B. Textilien als z.B. Kunststoffe entnommen. Das Verfahren der Glühverlustbestimmung bestand allerdings nur aus wenigen Arbeitsschritten (Ein-, Auswaage, Glühvorgang, Abkühlvorgang), welche darüber hinaus mit einer sehr geringen Unsicherheit behaftet waren.

6.3 Ursachen-Wirkungsdiagramm für den Aschegehalt

Der Ablauf des Analyseverfahrens zur Bestimmung des Aschegehaltes glich dem Verfahren zu Bestimmung des Glühverlustes (vgl. Abbildung 85).

Zur Identifikation möglicher Unsicherheitsquellen bei der Ermittlung des Aschegehaltes, konnte Formel 24 herangezogen werden.

Formel 24:

$$m_{AG} = \left(100 - \frac{m_{(T+P)_1} - m_{(T+P)_2}}{m_{(T+P)_1} - m_T} \cdot 100 \right) \cdot WH$$

m_{AG} :	Glühverlust, [Gewichts%]
$m_{(T+P)1}$:	Masse von Tiegel mit Probe vor dem Glühvorgang, [g]
$m_{(T+P)2}$:	Masse von Tiegel mit Probe nach dem Glühvorgang, [g]
m_T :	Leermasse des Tiegels, [g]
WH:	Wiederholbarkeit

Wie bereits beim Glühverlust gliederte sich auch Formel 24 in zwei Teile, woraus sich die beiden Unsicherheitsquellen „Einwaage“ und „Wiederholbarkeit“ für die Bestimmung des Aschegehaltes ableiten ließen. Das in Abbildung 89 gezeigte Ursachen-Wirkungsdiagramm stellt die identifizierten Unsicherheitsquellen mit ihren Teilquellen, welche nicht aus Formel 24 abgeleitet werden konnten, dar.

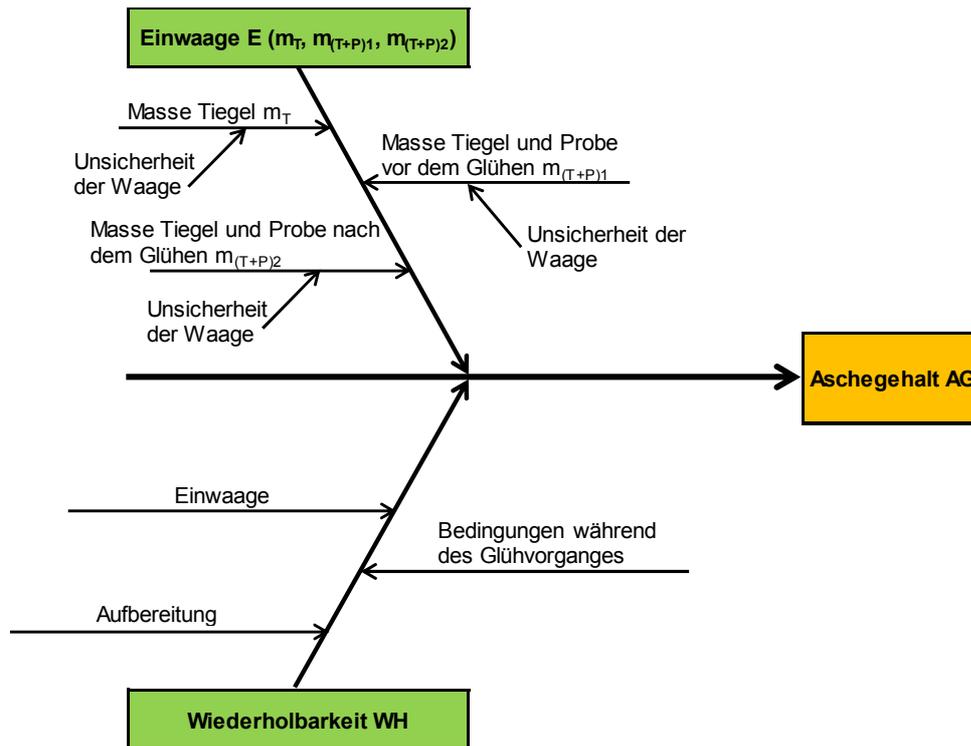


Abbildung 89: Ursachen-Wirkungsdiagramm für den Aschegehalt

Wie bereits erwähnt, wurde die Messunsicherheit jeweils nur für bestimmte ausgewählte Analyseverfahren abgeschätzt. Für dieses Verfahren (Bestimmung des Aschegehaltes) wurde nur die Datengrundlage zur Messunsicherheitsbestimmung geschaffen, diese jedoch nicht durchgeführt, da es ansonsten den Rahmen der Arbeit sprengen würde.

6.4 Abschätzung der Messunsicherheit für die Bestimmung des gesamten Kohlenstoffgehaltes

Der Ablauf des gesamten Analyseverfahrens für die Bestimmung des gesamten Kohlenstoffgehaltes ist in Abbildung 90 dargestellt.

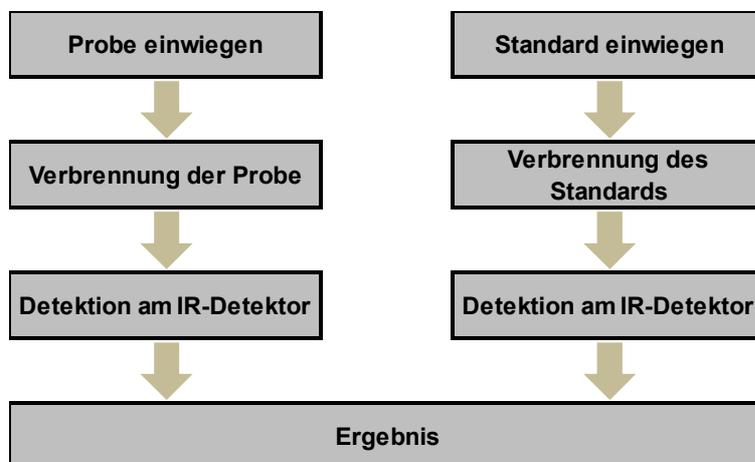


Abbildung 90: Ablauf bei der Bestimmung des gesamten Kohlenstoffgehaltes

Als erster Schritt mussten die Unsicherheitsquellen, welche auf die Bestimmung des gesamten Kohlenstoffgehaltes einwirkten, identifiziert werden. Dies erfolgte abermals mittels dem in Formel 25 bzw. Abbildung 90 gezeigten Berechnungsschema bzw. Verlauf des Verfahrens. Aus dem Berechnungsschema ist erkennbar, dass die Unsicherheitsquellen „Kalibration“, „Einwaage“ und „Wiederholbarkeit“ auf die Messunsicherheit bei der Bestimmung des gesamten Kohlenstoffgehaltes einwirkten.

Formel 25:

$$TC = \frac{(I - I_0)}{k} \cdot \frac{1}{m} \cdot WH$$

TC: gesamter Kohlenstoffgehalt, [mg/kg TS] oder [%]
 I: Messintegral Probe
 I₀: Messintegral Blindwert
 k: Steigung der Geraden
 m: Einwaage der Probe, [mg]
 WH: Wiederholbarkeit

Wie aus Abbildung 91 erkennbar, wirkten sich neben der Kalibration mithilfe von Standards und der Wiederholbarkeit auch die Einwaage in die Porzellanschiffchen auf die abzuschätzende Messunsicherheit aus. Wiederum bezog sich der Einflussfaktor „Unsicherheit der Waage“ auf die Linearität, die Sensitivität, die Wiederholbarkeit und die Kalibrierung der Waage. Bedingungen während des Verbrennungsvorganges waren beispielsweise die herrschende Verbrennungstemperatur, die Abzugsbedingungen oder der vorhandene Sauerstoff für die Verbrennung.

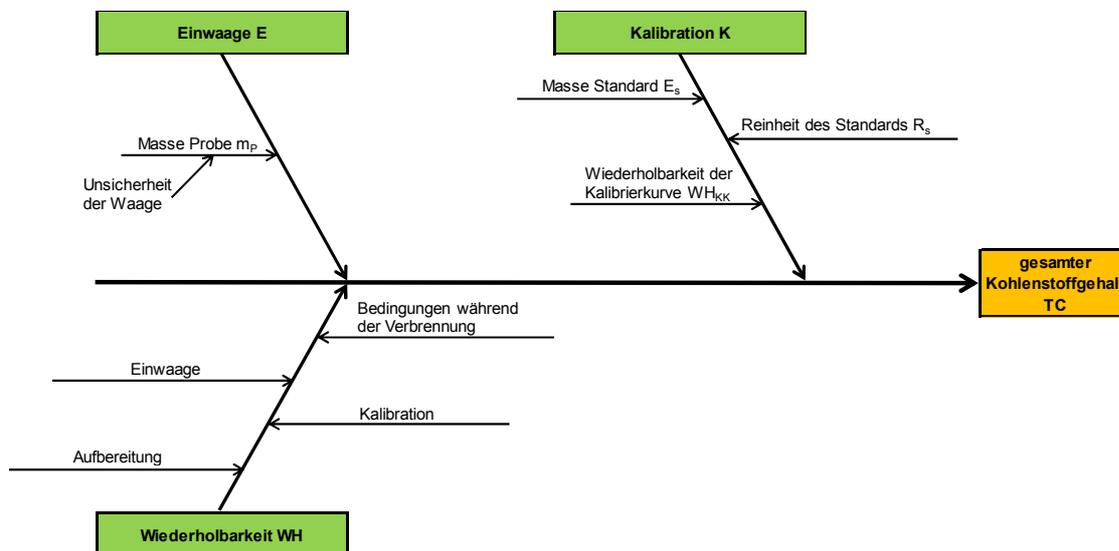


Abbildung 91: Ursachen-Wirkungs-Diagramm für den gesamten Kohlenstoffgehalt

Der Ablauf der Abschätzung der Messunsicherheit für die Bestimmung des Aschegehaltes folgte demselben Schema wie bereits zuvor bei der Ermittlung der Messunsicherheit für den Glühverlust.

Anhand von Abbildung 45 konnte die größte Standardabweichung mit einem Wert von 3,47 Gewichts% bei der Restmüllfraktion Fr3 abgelesen werden. Sie wurde als Basis für die Abschätzung der Messunsicherheit der Einflussquelle „Wiederholbarkeit“ eingesetzt.

Die für die Abschätzung benötigten Daten sind in Tabelle 19 aufgelistet.

Tabelle 19: Daten zur Abschätzung der Messunsicherheit (gesamter Kohlenstoffgehalt)

Beschreibung	Gesamt
Durchschnittliche Masse der Probe in g	0,00314
Durchschnittliche Masse des Standards in g	0,0505
Reinheit des Standards in %	99,99
Mittlerer gesamter Kohlenstoffgehalt aus der Validierung für die Wiederholbarkeit der Kalibrierkurve in %	1,5
Durchschnittlicher TC in Gewichts%	51,75
Erweiterungsfaktor	2

Messunsicherheitsbeitrag Einwaage

Als erster Schritt erfolgte die Ermittlung der Messunsicherheit für die Unsicherheitsquelle „Einwaage“ mithilfe der vom Hersteller angegebenen Formel 22. Die Ermittlung der relativen Unsicherheiten erfolgte wiederum nach Formel 12. Somit konnte eine Unsicherheit für die Quelle „Einwaage“ von 0,0026 ermittelt werden.

Messunsicherheitsbeitrag Kalibration

Anschließend wurde die Messunsicherheit der Quelle „Kalibration“ mit den Teilquellen „Masse des Standards“, „Reinheit des Standards“ und „Wiederholbarkeit der Kalibrierkurve“ abgeschätzt. Als Besonderheit war hierbei zu beachten, dass die Reinheit des Standards einer symmetrischen Rechteckverteilung entsprach und daher die Standardunsicherheit über Formel 10 ermittelt wurde, wobei das Formelzeichen a dem laut Herstellerangaben unreinen Prozentsatz des Standards entspricht. Bei der Teilquelle „Wiederholbarkeit der Kalibrierkurve“ ist zu erwähnen, dass die hierbei verwendeten Daten aus einer bereits existierenden laborinternen Erhebung übernommen wurden. Für die Unsicherheitsquelle „Kalibration“ ergab sich nach Anwendung von Formel 13 eine Unsicherheit von 0,029.

Messunsicherheitsbeitrag Wiederholbarkeit

Die letzte abzuschätzende Unsicherheitsquelle war die Wiederholbarkeit. Die bereits ermittelte Standardabweichung von 3,47 Gewichts% wurde hierfür einfach durch den durchschnittlichen TC-Gehalt geteilt, was eine relative Standardunsicherheit von 0,067 ergab.

Ermittlung der erweiterten Messunsicherheit

Die kombinierte Messunsicherheit für die Bestimmung des TC-Gehaltes von 0,073 ergab sich durch Einsetzen der ermittelten Teilunsicherheiten für die Quellen „Einwaage“ und „Wiederholbarkeit“ in Formel 13. Unter Berücksichtigung des Erweiterungsfaktors und des

durchschnittlich ermittelten TC-Gehaltes konnte für dieses Verfahren eine Messunsicherheit von 14,6 % abgeschätzt werden.

Sämtliche eben beschriebenen Ergebnisse für die Abschätzung der Messunsicherheit bei der Bestimmung des gesamten Kohlenstoffgehaltes sind in Tabelle 18 dargestellt.

Tabelle 20: Abschätzung der Messunsicherheit (gesamter Kohlenstoffgehalt)

Variable	Beschreibung	jeweiliger Mittelwert	Standard-unsicherheit	relative Standard-unsicherheit
m_p	durchschnittliche Masse der Probe	0,00314 g	0,0000080 g	0,0026
E	Messunsicherheit der Quelle „Einwaage“			0,0026
E_s	durchschnittliche Masse des Standards	0,0505 g	0,0000081 g	0,00016
R_s	Reinheit des Standards	0,9999	0,0058	0,0058
WH_{KK}	Wiederholbarkeit der Kalibrierkurve	1,5 %	0,042 %	0,028
K	Messunsicherheit der Quelle „Kalibration“			0,029
WH	Messunsicherheit der Quelle „Wiederholbarkeit“	51,75 Gewichts%	3,47 Gewichts%	0,067
u_{TC}	Messunsicherheit für den TC			0,073
erweiterte Unsicherheit bezogen auf den durchschnittlichen TC in Gewichts%				7,56
Anteil der Messunsicherheit vom durchschnittlichen TC in %				14,6

Der in Tabelle 20 ermittelte Anteil der Messunsicherheit an dem Messergebnis lag mit 14,6 % sehr hoch, was eine größere Störanfälligkeit des Bestimmungsverfahrens andeutete. Neben der Schwierigkeit der Homogenisierung des in Glasbehältern abgefüllten Probenmaterials trug auch die für die TC-Bestimmung benötigte geringe Einwaage zu dieser hohen Messunsicherheit bei, da kleinere Probenmengen gleichmäßig zusammengesetzte Einwaagen noch schwieriger machen.

Um die ermittelte Unsicherheit so weit wie möglich zu reduzieren, war es wichtig jene Unsicherheitsquellen mit dem größten Einfluss zu identifizieren. Zu diesem Zweck wurden in Abbildung 92 die prozentuellen Anteile der einzelnen Unsicherheitsquellen an der gesamten für die Bestimmung des TC-Gehaltes ermittelten Messunsicherheit grafisch dargestellt.

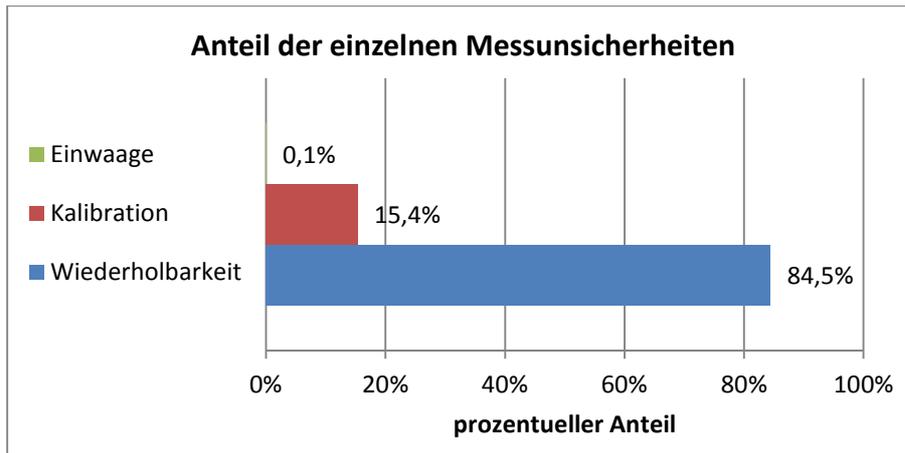


Abbildung 92: Prozentueller Anteil (gesamter Kohlenstoffgehalt)

Die in Abbildung 92 gezeigte Grafik verdeutlichte, dass der Einfluss der Unsicherheitsquelle „Einwaage“ gegenüber den Unsicherheitsquellen „Kalibration“ und „Wiederholbarkeit“ vernachlässigbar gering war. Mit 84,5 % hatte die Wiederholbarkeit den größten Einfluss auf die abgeschätzte Messunsicherheit, was auch bedeutete, dass bezüglich der Reduktion der Messunsicherheit hier als erstes angesetzt werden sollte. Im Zuge dieser wissenschaftlichen Arbeit wurde als Hauptquelle dieser hohen Messunsicherheit eine mangelnde Homogenität des Analysematerials identifiziert. Folgende Punkte könnten zur Verbesserung der Homogenität führen:

- Aufbereitung des Analysematerials zu kleineren Korngrößen,
- größere Einwaagen (Grammbereich) des zu analysierenden Materials.

Messunsicherheitsbeitrag Aufbereitung

Da die Einflussquelle „Aufbereitung“ bei der Bestimmung des gesamten Kohlenstoffgehaltes (vgl. Abbildung 84) als Teilunsicherheitsquelle gehandhabt wurde, konnte über die Elimination dieses Wertes die Unsicherheit der Einflussquelle „Bestimmung des gesamten Kohlenstoffgehaltes“ abgeschätzt werden. Die Elimination erfolgte, indem die TC-Analyse an ausreichend feinkörnigem und homogenem Material, welches keine Aufbereitung mehr benötigte, durchgeführt wurde. Für eine solche Analyse waren bereits Daten aus einer internen Laborabschätzung des umwelt- und prozessanalytischen Labors der Lehrstühle für die Messunsicherheit ohne Berücksichtigung der Aufbereitung vorhanden und konnten direkt übernommen werden. Laut dieser internen Laborabschätzung belief sich die Messunsicherheit bei der Bestimmung des gesamten Kohlenstoffgehaltes ohne Einfluss der Aufbereitung auf etwa 9,4 %. Daraus ergab sich, dass die Messunsicherheit der Probenaufbereitung Messunsicherheit bei der Bestimmung des TC-Gehaltes einen Beitrag von 5,2 % lieferte. Der Einfluss der Probenaufbereitung auf die Messunsicherheit ist in Abbildung 93 graphisch dargestellt.

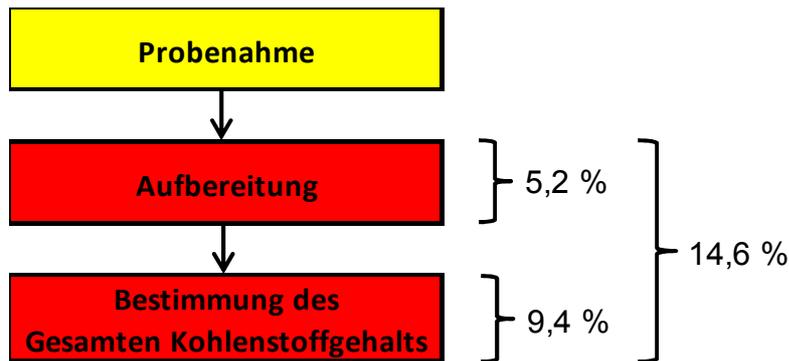


Abbildung 93: Einfluss der Aufbereitung bei der Bestimmung des Gesamten Kohlenstoffgehalts

Wie in Abbildung 93 verdeutlicht wurde, wurde die gesamte Messunsicherheit des Verfahrens hauptsächlich von der Durchführung des Verfahrens beeinflusst. Zwar wies die Bestimmung des TC-Gehaltes nicht wesentlich mehr Arbeitsschritte als beispielsweise die Bestimmung des Glühverlustes auf, aber es wurden wesentlich geringere Probenmengen eingewogen, was zu den bereits beschriebenen Problemen einer unzureichenden Gleichmäßigkeit aller eingewogenen Proben führte. Darüber hinaus waren die Proben in den gläsernen Probenbehältern ja bereits einer Entmischung unterworfen.

6.5 Ursachen-Wirkungs-Diagramm für den oberen Heizwert

Die Schritte des Analyseverfahrens zur Bestimmung des oberen Heizwertes sind in Abbildung 94 verdeutlicht.

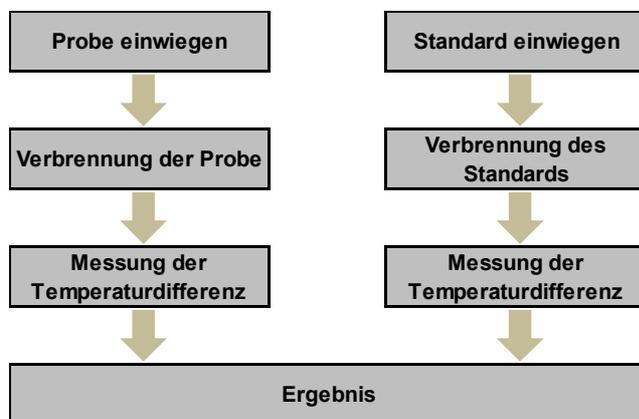


Abbildung 94: Ablauf oberer Heizwert

Mithilfe der mathematischen Grundgleichung zur Abschätzung der Messunsicherheit für die Bestimmung des Heizwertes (vgl. Formel 26) und dem in Abbildung 94 dargestellten Verlaufs des Verfahrens konnten die in Abbildung 95 dargestellten Hauptäste des Ursachen-Wirkungs-Diagramms identifiziert werden.

Formel 26:

$$HW = \frac{Q}{k} \cdot \frac{1}{m} \cdot 0,92 \cdot WH$$

HW: Heizwert, [kJ/kg]
 Q: Wärmemenge, [kJ]
 k: Steigung der Geraden
 m: Einwaage der Probe, [g]
 0,92: Korrekturfaktor
 WH: Wiederholbarkeit

Abbildung 95 zeigt die möglichen Unsicherheitsquellen für die Bestimmung des oberen Heizwertes anhand eines Ursachen-Wirkungs-Diagrammes. Auf die Abschätzung der Messunsicherheit bei der Bestimmung des oberen Heizwertes wurde jedoch nicht näher eingegangen. Es wurde lediglich eine Datengrundlage geschaffen.

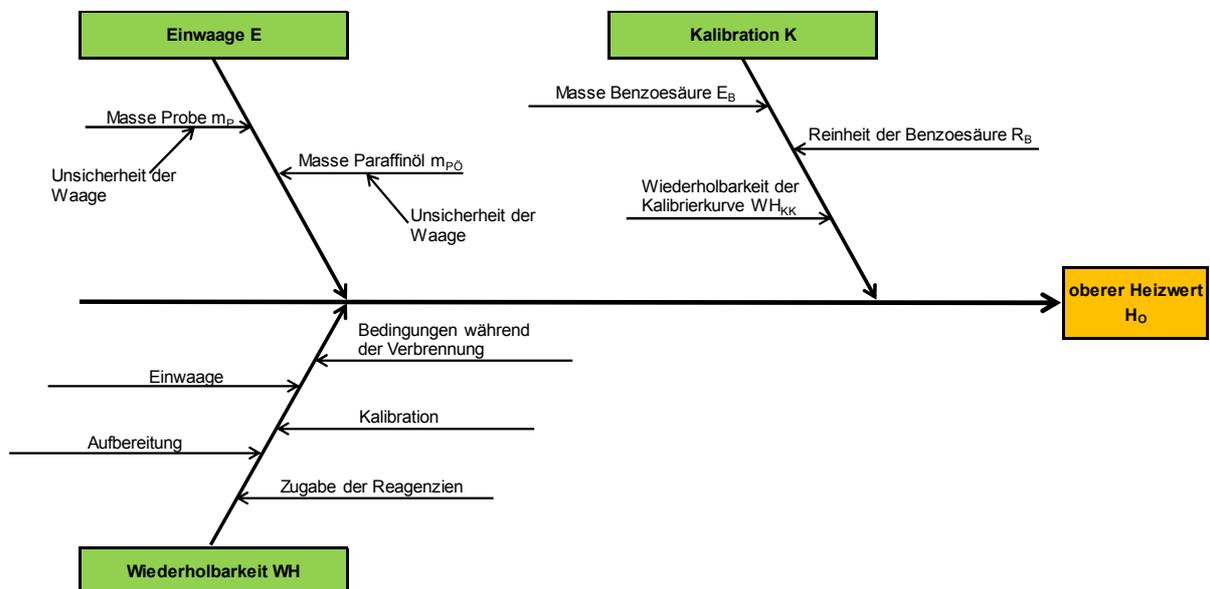


Abbildung 95: Ursachen-Wirkungs-Diagramm für den oberen Heizwert

6.6 Ursachen-Wirkungsdiagramm für Königswasseraufschluss und ICP-MS-Messung

Der Ablauf des Analyseverfahrens zur Bestimmung des Gehaltes an diversen Metallen ist in Abbildung 96 dargestellt.

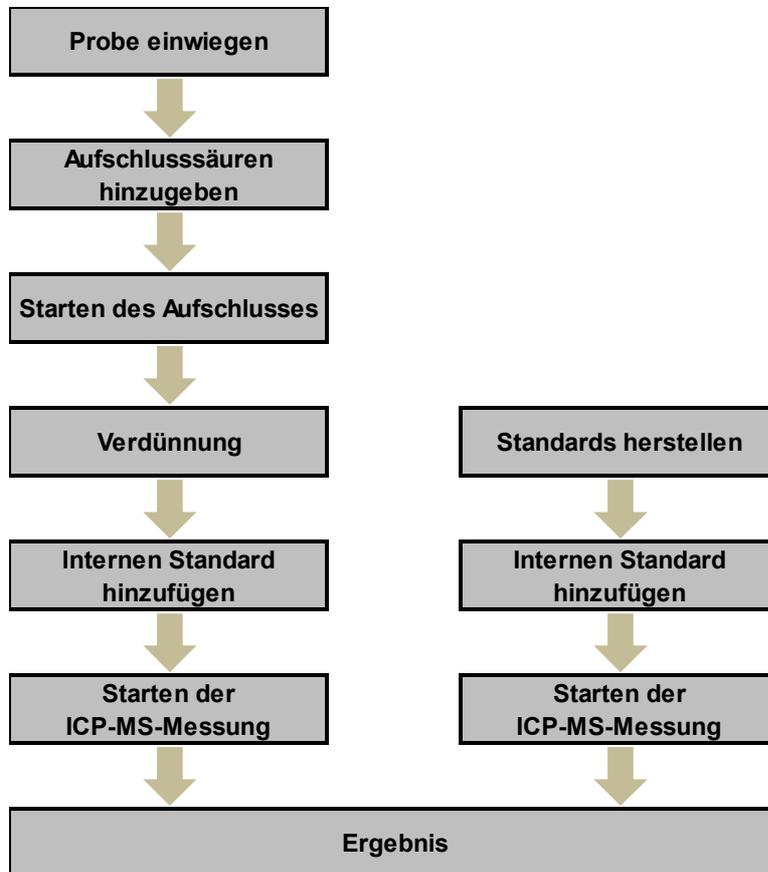


Abbildung 96: Ablauf des Mikrowellenaufschlusses und der ICP-MS-Messung

Mithilfe des in Abbildung 96 dargestellten Ablauf des Königswasseraufschlusses und der ICP-MS-Messung bzw. der in Formel 27 gezeigten Berechnungsgrundlage zur Abschätzung der Messunsicherheit konnten die Unsicherheitsquellen identifiziert werden.

Formel 27:

$$ICP - MS = \frac{I}{k} \cdot \frac{V}{m} \cdot f \cdot WH$$

ICP-MS:	Ergebnis der Messung mit ICP-MS, [$\mu\text{g/l}$]
I:	Integral der Messung
k:	Steigung der Geraden
V:	Aufschlussvolumen, [ml]
m:	Einwaage, [g]
f:	Verdünnungsfaktor
WH:	Wiederholbarkeit

Die identifizierten Unsicherheitsquellen sind in Abbildung 97 dargestellt.

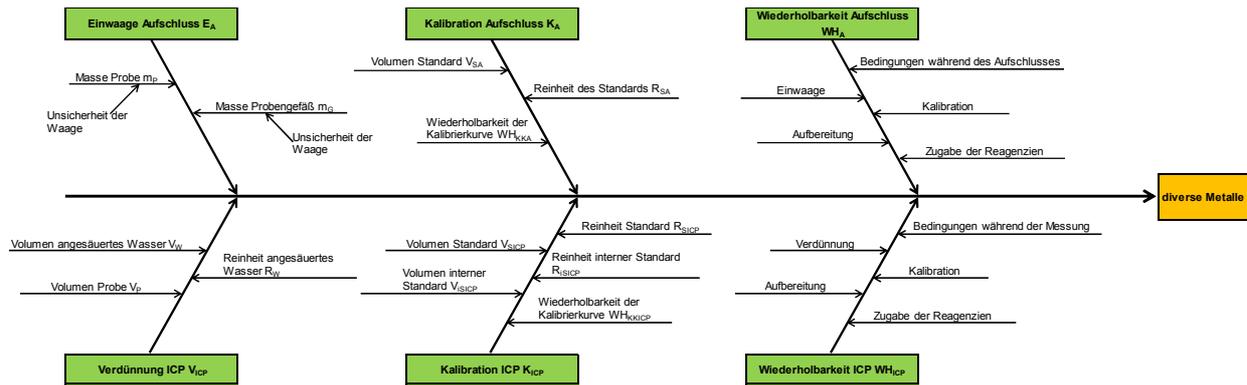


Abbildung 97: Ursachen-Wirkungsdiagramm für Königswasseraufschluss und ICP-MS-Messung

Die in Abbildung 97 gezeigte Teilunsicherheitsquelle beim Mikrowellenaufschluss „Zugabe der Reagenzien“ beinhaltet sowohl die Zugabe der benötigten Säuren als auch die benötigte Wassermenge für das Auffüllen auf ein definiertes Volumen. Bezüglich der Unsicherheitsquelle „Verdünnung“ bei der ICP-MS-Messung muss gesagt werden, dass sich die Reinheit des angesäuerten Wassers auf die gleichbleibende Menge an HNO_3 im Wasser bezog. Die Teilunsicherheitsquelle „Zugabe der Reagenzien“ bei der ICP-MS-Messung bezog sich hier auf die zugegebenen Mengen an angesäuerten Wassers und internen Standards.

Auch bei der Bestimmung des Gehaltes diverser Metalle über einen Königswasseraufschluss und eine ICP-MS-Messung wurde keine Abschätzung der Messunsicherheit durchgeführt, sondern wieder nur eine Datengrundlage geschaffen.

6.7 Ursachen-Wirkungs-Diagramm für die Bestimmung der Chlor- und Schwefelgehalte mittels IC

Der Ablauf des Analyseverfahrens zur Bestimmung des Gehaltes an Chlor und Schwefel ist in Abbildung 98 dargestellt.

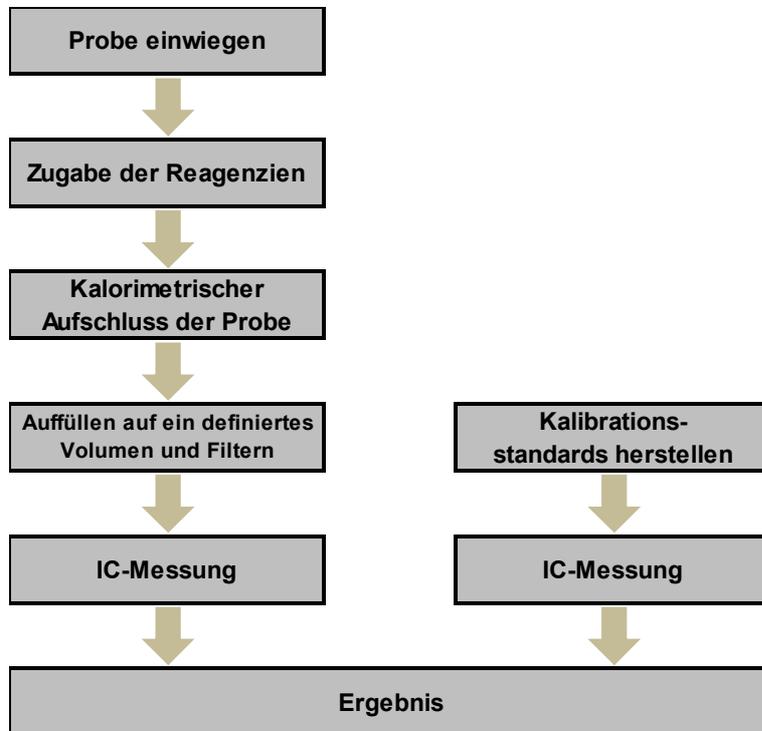


Abbildung 98: Ablauf des kalorimetrischen Aufschlusses und der IC-Messung

Mithilfe des in Abbildung 98 dargestellten Ablauf des kalorimetrischen Aufschlusses und der IC-Messung bzw. der in Formel 28 gezeigten Berechnungsgrundlage zur Abschätzung der Messunsicherheit konnten die Unsicherheitsquellen identifiziert werden.

Formel 28:

$$IC = \frac{I}{k} \cdot \frac{V}{m} \cdot f \cdot WH$$

IC:	Ergebnis der Messung mit dem Ionenchromatographen, [mg/l]
I:	Integral der Messung
k:	Steigung der Geraden
V:	Aufschlussvolumen, [ml]
m:	Einwaage, [g]
f:	Verdünnungsfaktor
WH:	Wiederholbarkeit

Die identifizierten Unsicherheitsquellen sind in Abbildung 99 grafisch dargestellt.

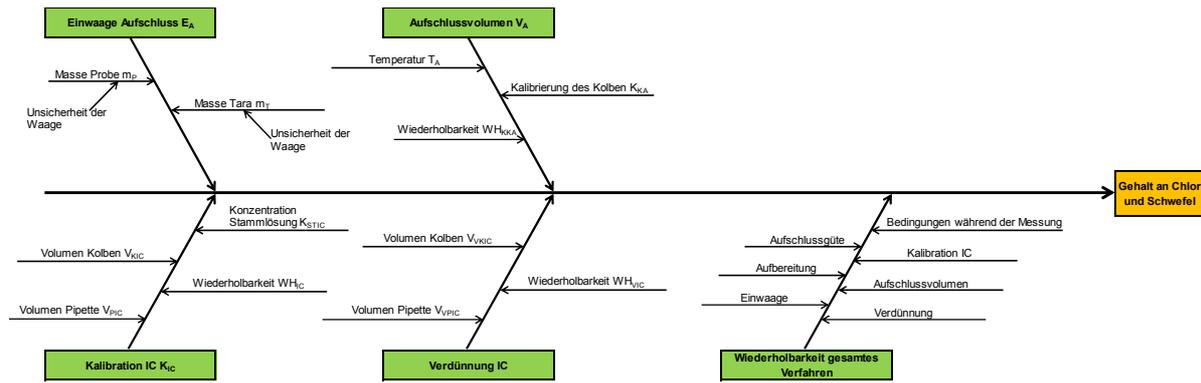


Abbildung 99: Ursachen-Wirkungsdiagramm für kalorimetrischen Aufschluss und IC-Messung

Für den durchgeführten kalorimetrischen Aufschluss und die darauffolgende IC-Messung wurde keine Abschätzung der Messunsicherheit durchgeführt, sondern wieder nur eine Datengrundlage für eine mögliche zukünftige Abschätzung geschaffen.

6.8 Abschätzung der Messunsicherheit für die Bestimmung des Eisen-Gehaltes mittels FAAS

Um die Restmüllproben der FAAS-Messung zugänglich zu machen, musste zuvor ein Aufschluss der Proben stattfinden. Da dieser Aufschluss selbstverständlich einen Beitrag zur Messunsicherheit lieferte, wurde dieser Schritt ebenfalls berücksichtigt. Abbildung 100 zeigt den Ablauf des Analyseverfahrens.

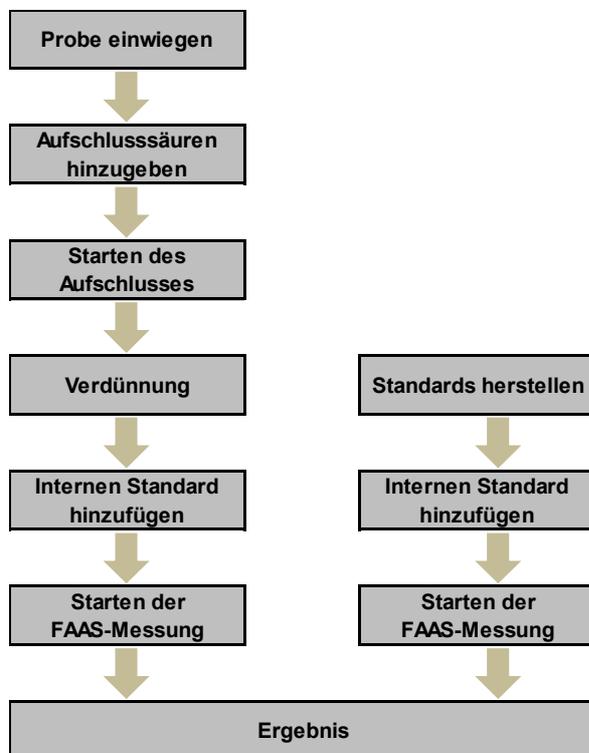


Abbildung 100: Ablauf des Mikrowellenaufschlusses und der FAAS-Messung

In Abbildung 101 sind die ermittelten Unsicherheitsquellen dargestellt. Da das Aufschließen der Restmüllproben eine Voraussetzung für die Messbarkeit der Proben mit der FAAS war, flossen diese Arbeitsschritte selbstverständlich in die abzuschätzende Messunsicherheit mit ein. Unter der Teilunsicherheitsquelle „Bedingungen während des Aufschlusses“ wurde beispielsweise die erreichten Temperaturen in der Aufschlusskammer verstanden. Die Teilunsicherheitsquelle „Temperatur Kolben“ bei der Unsicherheitsquelle „Aufschlussvolumen Kolben“ sollte die Abweichung der Umgebungstemperatur beim Befüllen des Kolbens von jener Temperatur, bei welcher der Kolben kalibriert wurde, berücksichtigen. Dasselbe galt auch für die Teilunsicherheitsquellen „Temperatur Pipette“ und „Temperatur Kolben“ in den Unsicherheitsquellen „Verdünnung AAS“ und „Kalibration AAS“.

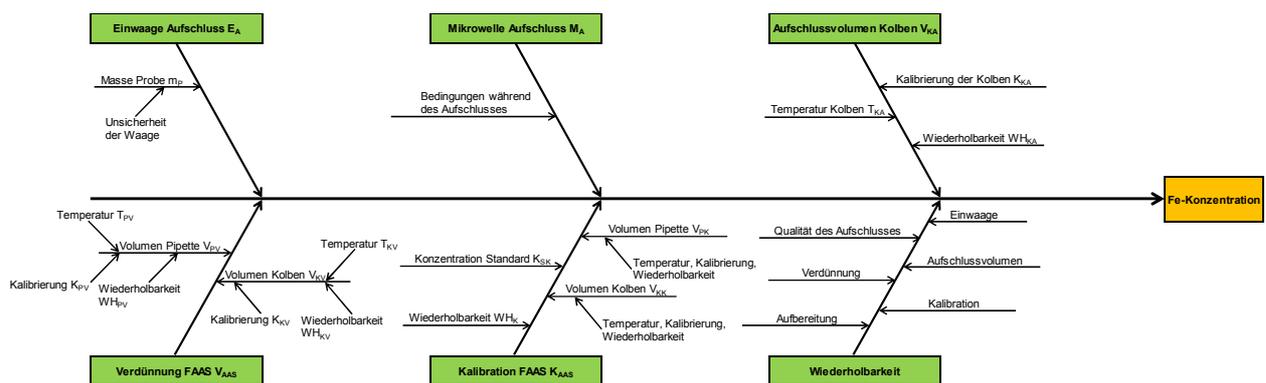


Abbildung 101: Ursachen-Wirkungs-Diagramm für Königswasseraufschluss und FAAS-Messung

Über die in Abbildung 101 dargestellten Unsicherheitsquellen konnte die Messunsicherheit für die Bestimmung des Fe-Gehaltes mit vorhergehendem Mikrowellenaufschluss abgeschätzt werden. Zunächst wurde die größte Standardabweichung mit 102,75 mg/kg aus der Restmüllfraktion Fr2 (vgl. Abbildung 77) ermittelt, was als Messunsicherheit für die Unsicherheitsquelle „Wiederholbarkeit“ galt. Weitere für die Abschätzung notwendige Daten sind in Tabelle 21 aufgelistet.

Tabelle 21: Daten zur Abschätzung der Messunsicherheit (Fe-Gehalt)

Beschreibung	Gesamt
durchschnittliche Masse der Probe in g	0,2099
Volumen und Unsicherheit Kolben laut Herstellerangabe in ml	50 ± 0,08
Temperaturschwankung im Labor in °C	6
Wärmeausdehnungskoeffizient Wasser in °C	2,1 x 10 ⁻⁴
Volumen und Unsicherheit der Pipette für die AAS in µl	100 ± 0,1
Volumen des Kolbens für die AAS in ml	100
Konzentration und Unsicherheit des Standards laut Herstellerangabe in mg/l	999,8 ± 2
durchschnittlicher Fe-Gehalt in mg/kg	577,78
Erweiterungsfaktor	2

Messunsicherheitsbeitrag Einwaage

In Abbildung 101 war der erste Ast des Ursachen-Wirkungsdiagramms die Unsicherheitsquelle „Einwaage“, welche sich aus der Teilquelle „Masse Probe“ zusammensetzte. Ihre Standardunsicherheit konnte mithilfe der durchschnittlichen Masse der Probe aus Tabelle 21 und Formel 21 abgeschätzt werden. Die Ermittlung der relativen Standardunsicherheit von 0,00039 erfolgte wiederum nach Formel 12.

Messunsicherheitsbeitrag Mikrowelle-Aufschluss

Die Messunsicherheit von 0,053 der zweiten Unsicherheitsquelle „Mikrowelle Aufschluss“ wurde aus einem vorrangegangenen Wiederholbarkeitsversuch an beiden im umwelt- und prozessanalytischen Labor aufgestellten Mikrowellen entnommen und direkt in die Ergebnisliste (vgl. Tabelle 22) eingetragen.

Messunsicherheitsbeitrag Aufschlussvolumen des Kolbens

Die letzte in Abbildung 101 dargestellte Unsicherheitsquelle für den Mikrowellenaufschluss war das Aufschlussvolumen des Kolbens. Sie setzte sich weiteres aus den Teilunsicherheitsquellen „Kalibrierung Kolben“, „Wiederholbarkeit Kolben“ und „Temperatur Kolben“ zusammen. Die Abschätzung der Messunsicherheit für die Teilquelle „Kalibrierung Kolben“ erfolgte über die vom Hersteller angegebene Unsicherheit von 0,08 ml. Unter der Annahme, dass es sich hierbei um eine Dreiecksverteilung handelte, wurde die Standardunsicherheit über Formel 11 abgeschätzt. Die Daten für die Standardabweichung der Teilquelle „Wiederholbarkeit Kolben“ wurde aus einem Wiederholbarkeitsversuch entnommen. Zur Abschätzung der Messunsicherheit der Teilquelle „Temperatur Kolben“ wurde das Volumen des Kolbens (50 ml) mit dem Wärmeausdehnungskoeffizient des Wassers und der Temperaturschwankung im Labor unter der Annahme einer Rechteckverteilung multipliziert. Mithilfe von Formel 13 konnte aus diesen drei Teilquellen die Messunsicherheit der Quelle „Aufschlussvolumen Kolben“ abgeschätzt werden. Sie betrug 0,0050.

Messunsicherheitsbeitrag Verdünnung-FAAS

Die erste Unsicherheitsquelle, welche die Bestimmung des Fe-Gehaltes mittels FAAS betraf, war die Quelle „Verdünnung FAAS“, welche sich aus den Teilquellen „Volumen Pipette“ und „Volumen Kolben“ zusammensetzte. Auf beide Teilquellen hatten wiederum Temperatur, Kalibrierung und Wiederholbarkeit Einfluss. Die Unsicherheiten von „Temperatur Pipette“ und „Temperatur Kolben“ konnten über das Volumen von Pipette/Kolben, dem Wärmeausdehnungskoeffizient des Wassers und der Temperaturschwankung im Labor unter der Annahme einer Rechteckverteilung ermittelt werden. Bei der Abschätzung der Unsicherheit für die Teilquellen „Kalibrierung Pipette“ und „Kalibrierung Kolben“ wurden die von den jeweiligen Herstellern angegebenen Unsicherheiten herangezogen, wobei die Annahme einer Dreiecksverteilung galt. Die Daten für die Unsicherheiten der Wiederholbarkeiten wurden aus einem Wiederholbarkeitsversuch entnommen und direkt

übernommen. Mithilfe von Formel 13 konnten die Teilunsicherheiten der Teilquellen „Volumen Pipette“ und „Volumen Kolben“ abgeschätzt und anschließend mit derselben mathematischen Gleichung zur Unsicherheit der Quelle „Verdünnung FAAS“ zusammengefasst werden. Es ergab sich ein Wert von 0,0033.

Messunsicherheitsbeitrag Kalibration FAAS

Die zweite Unsicherheitsquelle bezüglich der FAAS war die Quelle „Kalibration FAAS“. Sie gliederte sich in die Teilquellen „Volumen Pipette“, „Volumen Kolben“, „Konzentration Standard“ und „Wiederholbarkeit“. Die Standardunsicherheiten der ersten beiden Teilquellen ließen sich wie bei der Quelle „Verdünnung FAAS“ ermitteln und die Standardunsicherheit der Teilquelle „Konzentration Standard“ war vom Hersteller mit 2 mg/l vorgegeben. Außerdem konnte der Wert der Standardunsicherheit der letzten Teilquelle wiederum aus einem bereits existierenden Wiederholbarkeitsversuch abgelesen und direkt übernommen werden. Über Formel 13 konnte eine Messunsicherheit von 0,0095 der Quelle „Kalibration FAAS“ abgeschätzt werden.

Messunsicherheitsbeitrag Wiederholbarkeit

Abschließend wurde die Messunsicherheit der letzten Unsicherheitsquelle „Wiederholbarkeit“ abgeschätzt, wobei sich ein Wert von 0,18 ergab.

Ermittlung der erweiterten Messunsicherheit

All die soeben ermittelten Messunsicherheiten der einzelnen Quellen wurden nun über Formel 13 zu der relativen Messunsicherheit für die Bestimmung des Fe-Gehaltes von 0,19 kombiniert. Durch die Multiplikation mit dem durchschnittlichen Fe-Gehalt der Proben und einem Erweiterungsfaktor konnte eine erweiterte Messunsicherheit von 215 mg/kg ermittelt werden. Wurde nun der durchschnittliche Fe-Gehalt mit der erhaltenen erweiterten Messunsicherheit in Beziehung gesetzt, ergab sich, dass die Messunsicherheit einen Anteil von 37,2 % an dem durchschnittlichen in jeder Probe enthaltenen Fe-Gehalt hatte.

Sämtliche eben beschriebenen Ergebnisse für die Abschätzung der Messunsicherheit bei der Bestimmung des Glühverlustes sind in Tabelle 22 dargestellt.

Tabelle 22: Abschätzung der Messunsicherheit (Fe-Gehalt)

Variable	Beschreibung	jeweiliger Mittelwert	Standard-unsicherheit	relative Standard-unsicherheit
m_p	durchschnittliche Masse der Probe	0,2099 g	0,000081 g	0,00039
E_A	Messunsicherheit der Quelle „Einwaage Aufschluss“	—	—	0,00039
M_A	Messunsicherheit der Quelle „Mikrowelle Aufschluss“	—	—	0,053
T_{KA}	Kalibrierung Kolben Aufschluss	50 ml	0,033 ml	0,00065
WH_{KA}	Wiederholbarkeit Kolben Aufschluss	50 ml	0,25 ml	0,0049
K_{KA}	Temperatur Kolben Aufschluss	50 ml	0,036 ml	0,029
V_{KA}	Messunsicherheit der Quelle „Aufschlussvolumen Kolben“	—	—	0,0050
T_{PV}	Temperatur Pipette Verdünnung	100 μ l	0,073 μ l	0,00073
K_{PV}	Kalibrierung Pipette Verdünnung	100 μ l	0,041 μ l	0,00041
WH_{PV}	Wiederholbarkeit Pipette Verdünnung	100 μ l	0,30 μ l	0,0030
V_{PV}	Messunsicherheit der Teilquelle „Volumen Pipette Verdünnung“	—	—	0,0031
T_{KV}	Temperatur Kolben Verdünnung	100 ml	0,073 ml	0,00073
K_{KV}	Kalibrierung Kolben Verdünnung	100 ml	0,041 ml	0,00041
WH_{KV}	Wiederholbarkeit Kolben Verdünnung	100 ml	0,060 ml	0,00060
V_{KV}	Messunsicherheit der Teilquelle „Volumen Kolben Verdünnung“	—	—	0,0010

Tabelle 22 Fortsetzung: Abschätzung der Messunsicherheit (Fe-Gehalt)

Variable	Beschreibung	jeweiliger Mittelwert	Standardunsicherheit	relative Standardunsicherheit
V_{AAS}	Messunsicherheit der Quelle „Verdünnung AAS“	—	—	0,0033
V_{PK}	Volumen Pipette Kalibration	100 μ l	0,31 μ l	0,0031
V_{KK}	Volumen Kolben Kalibration	100 ml	0,10 ml	0,0010
K_{SK}	Konzentration Standard Kalibration	999,8 mg/l	2,0 mg/l	0,0020
W_{HK}	Wiederholbarkeit Kalibration	2 mg/kg	0,017 mg/kg	0,0087
K_{AAS}	Messunsicherheit für die Quelle „Kalibration AAS“	—	—	0,0095
WH	Messunsicherheit der Quelle „Wiederholbarkeit“	577,78 mg/kg	102,75 mg/kg	0,18
U_{Fe}	Messunsicherheit für den Fe-Gehalt	—	—	0,19
erweiterte Unsicherheit bezogen auf den durchschnittlichen Fe-Gehalt in mg/kg				215
Anteil der Messunsicherheit vom durchschnittlichen Fe-Gehalt in %				37,2

Die mithilfe von Tabelle 22 abgeschätzte Messunsicherheit für die Bestimmung des Fe-Gehaltes aus den Analysenproben war mit 37,2 % die höchste erhaltene Messunsicherheit. Dies konnte darauf zurückgeführt werden, dass die Bestimmung des Fe-Gehaltes mit einer größeren Anzahl an Arbeitsschritten (Mikrowellenaufschluss und FAAS-Bestimmung) einherging, als dies bei der Bestimmung des Glühverlustes oder des gesamten Kohlenstoffgehaltes der Fall war.

Abbildung 102 zeigt die prozentuelle Verteilung aller identifizierten Unsicherheitsquellen.

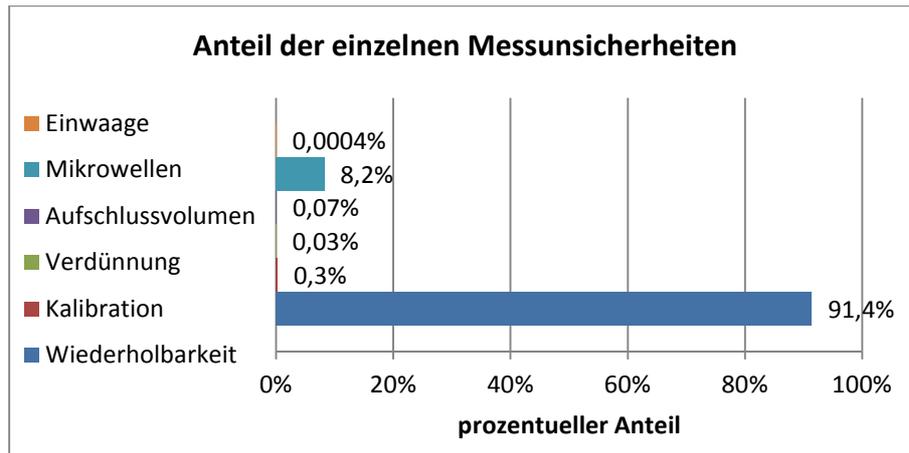


Abbildung 102: Prozentueller Anteil der einzelnen Beiträge zur Messunsicherheit (Fe-Gehalt)

Mit deutlichem Abstand voneinander übten die Unsicherheitsquellen „Wiederholbarkeit“ mit 91,4 % und „Mikrowellen“ mit 8,2 % den größten Einfluss auf die ermittelte Messunsicherheit bei der Bestimmung des Fe-Gehaltes mittels FAAS aus (vgl. Abbildung 102). Die Einflüsse der übrigen Unsicherheitsquellen waren zu vernachlässigen.

Folgende Punkte könnten zur Reduktion der Messunsicherheit führen:

- Aufbereitung des Analysematerials zu kleineren Korngrößen,
- größere Einwaagen (Grammbereich) des zu analysierenden Materials,
- Verwendung derselben Mikrowelle (gleiche Bedingungen während der Messung).

Messunsicherheitsbeitrag Aufbereitung

Auch bei der Abschätzung der Messunsicherheit für das Verfahren der Bestimmung des Fe-Gehaltes mittels FAAS wurde die Einflussquelle „Aufbereitung“ als Teilunsicherheitsquelle gehandhabt (vgl. Abbildung 101). Daher war die eben ermittelte Messunsicherheit von 37,2 % wieder als jene Unsicherheit zu verstehen, welche von den Einflussquellen „Aufbereitung“ und „Bestimmung des Fe-Gehaltes“ gemeinsam verursacht wurde. Um den alleinigen Einfluss der Quelle „Bestimmung des Fe-Gehaltes“ abschätzen zu können, musste der Einfluss der Aufbereitung eliminiert werden. Dies geschah abermals über die Messung des Fe-Gehaltes an ausreichend feinkörnigem Material, welches keiner Aufbereitung mehr zugeführt werden musste. Da eine solche Analyse bereits aus einer internen Laborabschätzung des umwelt- und prozessanalytischen Labors der Lehrstühle vorhanden war, konnten der daraus erhaltene Wert von 16,6 % direkt übernommen werden. Daraus ergab sich, dass die Probenaufbereitung auf die Messunsicherheit bei der Bestimmung des Fe-Gehaltes mittels FAAS zusätzlich noch mit etwa 20,6 % beitrug. Der Einfluss der Probenaufbereitung auf die Messunsicherheit ist in Abbildung 103 graphisch dargestellt.

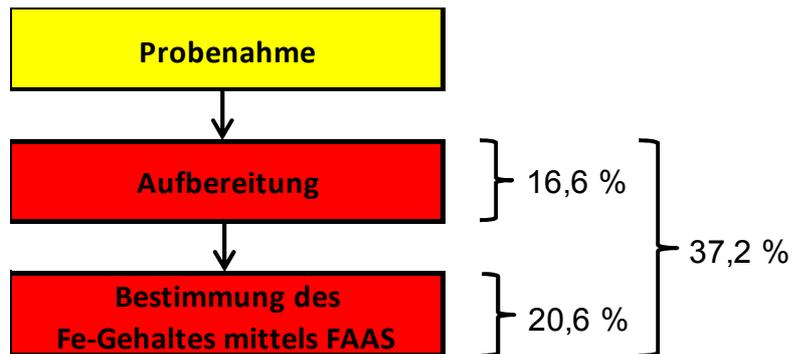


Abbildung 103: Einfluss der Aufbereitung bei der Bestimmung des Fe-Gehaltes mittels FAAS

In Abbildung 103 wurde gezeigt, dass die gesamte Messunsicherheit des Verfahrens größten Teils von der Unsicherheit, welche bei der Durchführung des Verfahrens entstand, beeinflusst wurde. Wie bereits erwähnt, konnten neben der bereits vorhandenen Inhomogenität des in den Glasbehältern gelagerten Probenmaterials auch die wesentlich höhere Anzahl der Arbeitsschritte für diese hohe Messunsicherheit verantwortlich gemacht werden.

7 Zusammenfassung

Die aus chemischen Analysen gewonnenen Messergebnisse weisen eine gewisse Messunsicherheit auf, da jeder durchgeführte Arbeitsschritt fehlerbehaftet ist und somit zur Unsicherheit der erhaltenen Messergebnisse beiträgt. Die Messunsicherheit eines Analyseverfahrens zu kennen, ist deshalb von Bedeutung, da sie beispielsweise bei der Beurteilung von Grenzwerten oder auch bei industriellen Prozessen, bei denen nur geringe Abweichungen von Sollwerten toleriert werden können, eine wesentliche Rolle spielt. Neben dem eigentlichen Analyseverfahren trägt allerdings auch die Aufbereitung, welche das Probenmaterial einem Analyseverfahren zugänglich macht, einen wesentlichen Beitrag zur Messunsicherheit des gesamten Verfahrens bei. Um die Messunsicherheit ausgewählter im Labor der Lehrstühle für Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft bzw. Entsorgungs- und Deponietechnik regelmäßig angewandter Analyseverfahren bzw. der Beitrag der Aufbereitung zur gesamten Messunsicherheit abzuschätzen, wurden im Rahmen dieser Masterarbeit bestimmte Analyseverfahren durchgeführt und die Messunsicherheit abgeschätzt bzw. die Datengrundlage für eine spätere Abschätzung geschaffen. Des Weiteren wurden auch Lösungsansätze für eine Reduzierung der ermittelten Messunsicherheit vorgeschlagen.

Die für das Verständnis dieser Masterarbeit wichtigen Begriffe und Definitionen als auch Grundlagen zu den durchgeführten chemischen Analysen wurden im theoretischen Teil dieser Masterarbeit behandelt.

Für die experimentelle Durchführung war zunächst die Zusammenstellung und Aufbereitung der im Zuge dieser wissenschaftlichen Arbeit bei den chemischen Analyseverfahren eingesetzten Restmüllproben wesentlich. Hierbei wurde allerdings nicht ein tatsächlicher Restmüll beprobt, stattdessen wurden drei synthetische Einzelproben (Fr1 – Fr3) aus den einzelnen Restmüllfraktionen zusammengestellt. Anschließend wurde jede dieser Einzelproben über zwei Schneidmühlen mit unterschiedlichem Siebeinsatz (4 mm und 0,5 mm) aufbereitet, wobei nach jeder Schneidmühle eine weitere Drittelung der Probe vorgenommen wurde. Die Probenmenge vor jedem Aufbereitungsschritt durfte hierbei die zuvor berechnete und von der Korngröße der Probe abhängige Mindestprobenmenge nicht unterschreiten. Schlussendlich konnten somit 27 Laborproben (Fr1Aa – Fr3Cc), aus welchen die für die Bestimmung diverser Parameter benötigten Probenmengen entnommen wurden, hergestellt werden. Des Weiteren wurde in dieser Masterarbeit auch auf mögliche Schwierigkeiten während der Aufbereitung des Probenmaterials hingewiesen.

Anschließend erfolgte die Bestimmung der Parameter Glühverlust, Aschegehalt, gesamter Kohlenstoffgehalt und oberer Heizwert sowie der Gehalte an diversen Metallen (z.B. Zink, Eisen, Blei, Antimon), an Chlor und Schwefel aus den synthetisch hergestellten Analysenproben.

Die aus den Analysen gewonnenen Daten wurden danach tabellarisch aufgelistet. Da die Messergebnisse bei der Bestimmung der Gehalte an diversen Metallen, Chlor und Schwefel sehr stark von Ausreißern beeinflusst waren, wurden nur die ausreißerbereinigten Daten für die Auswertungen herangezogen. Anschließend erfolgte für alle aus den Analysen

erhaltenen Messergebnisse die Berechnung von Mittelwert, Varianz, Standardabweichung und Median. Des Weiteren wurde an allen Messergebnissen eine Untersuchung auf Normalverteilung mithilfe von Histogrammen und Glockenkurven, eine grafische Darstellung der Abweichung der Messergebnisse vom ermittelten Mittelwert als auch Vergleiche der erhaltenen Mittelwerte durchgeführt.

Abschließend erfolgte für ausgewählte Analyseverfahren (Glühverlust, gesamter Kohlenstoffgehalt und Gehalt an Eisen) die Abschätzung der Messunsicherheit. Hierfür wurde zunächst ein für das betrachtete Analyseverfahren passendes Ursachen-Wirkungs-Diagramm hergeleitet, um mit dessen Hilfe die einzelnen Beiträge der Messunsicherheit zu identifizieren. Das Ursachen-Wirkungs-Diagramm bildete in weiterer Folge die Basis für die nachfolgende Abschätzung der einzelnen Unsicherheitsbeiträge, wobei gezeigt werden konnte, dass die ermittelte Messunsicherheit aller betrachteten Analyseverfahren hauptsächlich von der Wiederholbarkeit des Verfahrens bestimmt wurde. Anschließend wurden die einzelnen Unsicherheitsbeiträge der betrachteten Analyseverfahren zu einer gesamten Messunsicherheit kombiniert, was verdeutlichte, dass die steigende Anzahl an Arbeitsschritten auch zu einer höheren gesamten Messunsicherheit führte. Des Weiteren wurde auch der Beitrag der Aufbereitung zur gesamten Messunsicherheit der betrachteten Verfahren ermittelt.

In Tabelle 23 sind die Ergebnisse der Messunsicherheitsabschätzung für die betrachteten Verfahren Glühverlust, gesamter Kohlenstoffgehalt und Gehalt an Eisen dargestellt.

Tabelle 23: Zusammenfassung der erhaltenen Ergebnisse

	Glühverlust	gesamter Kohlenstoffgehalt	Gehalt an Eisen
gesamte Messunsicherheit in %	0,7	14,6	37,2
Beitrag der Aufbereitung zur gesamten Messunsicherheit in %	0,5	5,2	16,6
Anteil der Wiederholbarkeit an der gesamten Messunsicherheit in %	99,993	84,5	91,4

Für die übrigen Analyseverfahren (Aschegehalt, Heizwert, Gehalt diverser Metalle bzw. Chlor- und Schwefelgehalt) wurde im Zuge dieser Masterarbeit die Datengrundlage zur Abschätzung der Messunsicherheit geschaffen und die Ursachen- Wirkungs-Diagramme erstellt.

8 Verzeichnisse

8.1 Literatur

- [1] Schwedt G.: Analytische Chemie – Grundlagen, Methoden und Praxis, 2. vollständig überarbeitete Auflage, Wiley-Vch-Verlag, 2008.
- [2] Abfallwirtschaftsgesetz (BGBl. I Nr. 9/2011): Bundesgesetz über eine nachhaltige Abfallwirtschaft (Abfallwirtschaftsgesetz 2002 – AWG 2002). Stand: 22.02.2012.
- [3] Abfallverzeichnisverordnung (BGBl. II Nr. 498/2008): Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft über ein Abfallverzeichnis (Abfallverzeichnisverordnung). Stand: 06.04.2012.
- [4] Domenig M. im Auftrag des Österreichischen Umweltbundesamtes: Nicht gefährliche Abfälle in Österreich, Materialien zum Bundes-Abfallwirtschaftsplan 2001. Online im WWW unter URL: <http://www.altlast.at/fileadmin/site/publikationen/M140.pdf>. Stand: 13.04.2012.
- [5] Österreichisches Normungsinstitut (Hrsg.): ÖNORM EN 15442 Feste Sekundärbrennstoffe – Verfahren zur Probenahme, Wien, Mai 2011.
- [6] Abfallverbrennungsverordnung (BGBl. II Nr. 476/2010): Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt- und Wasserwirtschaft und des Bundesministers für Wirtschaft, Familie und Jugend über die Verbrennung von Abfällen. Stand: 20.01.2012.
- [7] Österreichisches Normungsinstitut (Hrsg.): ÖNORM EN 15443 Feste Sekundärbrennstoffe – Verfahren zur Herstellung von Laboratoriumsproben, Wien, Mai 2011.
- [8] Technische Büro für Umweltschutz Ges.m.b.H im Auftrag des Amts der Steiermärkischen Landesregierung, Fachabteilung 19D und der ARA AG: Siebgestützte Restmüllanalysen im Land Steiermark. Endbericht: Februar 2009. Stand: 13.04.2012.
- [9] Österreichisches Normungsinstitut (Hrsg.): ÖNORM EN 15413 Feste Sekundärbrennstoffe – Verfahren zur Herstellung der Versuchsprobe aus der Laboratoriumsprobe, Wien, Oktober 2011.
- [10] Österreichisches Normungsinstitut (Hrsg.): DIN EN 12879 Charakterisierung von Schlämmen – Bestimmung des Glühverlustes der Trockenmasse, Wien, Februar 2001.

- [11] Bahadir A.M., Borsdorf R., Danzer K., Fresenius W., Galensa R., Huber W., Lüderwald I., Schwedt G., Tölg G., Wisser H. und Günzler H.: Statistische Methoden – Highlights aus dem Analytiker-Taschenbuch, Springer-Verlag, 1996.
- [12] Österreichisches Normungsinstitut (Hrsg.): ÖNORM S 2123-3: Probenahmepläne für Abfälle – Teil 3: Beprobung fester Abfälle aus Stoffströmen, Wien, November 2003.
- [13] Österreichisches Normungsinstitut (Hrsg.): ÖNORM EN 14899: Charakterisierung von Abfällen – Probenahme von Abfällen – Rahmen für die Erstellung und Anwendung eines Probenahmeplans, Wien, Februar 2006.
- [14] Magnusson B., Näykki T., Hovind H., Krysell M.: Handbook for calculation for measurement uncertainty in environmental laboratories – Edition 2. Stand: Februar 2004.
- [15] Deponieverordnung (BGBI. II Nr. 455/2011): Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft über Deponien (DVO 2008). Stand: 08.03.2012.
- [16] Österreichisches Normungsinstitut (Hrsg.): ÖNORM EN 15002: Charakterisierung von Abfällen – Herstellung von Prüfmengen aus der Laboratoriumsprobe, Wien, April 2006.
- [17] EURACHEM/CITAC Leitfaden: Ermittlung der Messunsicherheit bei analytischen Messungen, 2. Auflage (2. Entwurf), 2003.
- [18] Kunze U.R., Schwedt G.: Grundlagen der quantitativen Analyse, Wiley-Vch-Verlag, 2009.
- [19] Bartsch H.J.: Taschenbuch Mathematischer Formeln, 20. Auflage, Fachbuchverlag Leipzig, 2004.
- [20] Magiera, C.: Einsatz und Anwendung von Innovationstechniken – Betrachtung unter dem Effizienzaspekt, Seiten 54 – 58, Diplomica Verlag, 2009.
- [21] Homepage von Projektmagazin. Online im WWW unter URL <http://www.projektmagazin.de/> unter den Links Glossar, Deutsche Begriffe bzw. Ishikawa-Diagramm.
- [22] Homepage der Statistika. Online im WWW unter URL: <http://de.statista.com/> unter den Links Lexikon bzw. Standardabweichung, Varianz, Mittelwert, Normalverteilung. Stand: 20.05.2012.
- [23] Stöcker H.: Lineare Algebra, Optimierung, Wahrscheinlichkeitsrechnung und Statistik, 1. Auflage, Seite 254, Verlag Harri Deutsch, 1999.

- [24] Nierenz M.: Grundlagen der Qualitätssicherung und die Umsetzung in einer Hilfsorganisation, Seite 36, veröffentlichte Diplomarbeit im Grin-Verlag, 2004.
- [25] Lüscher-Marty M.: Grundlagen der Finanzmathematik/-statistik – Kompendium zur Theorie und Praxis der Geldanlage und des Bankkredits, 2. aktualisierte Auflage, Seite 8.03, Compendio Bildungsmedien AG, 2010.
- [26] Neuhäuser M.: Statistik formelfrei – Eine Einführung in die Ideen und Prinzipien statistischer Schlußweisen, Seite 30, Karin Fischer Verlag GmbH, 2000.
- [27] Österreichisches Normungsinstitut (Hrsg.): DIN 51719: Prüfung fester Brennstoffe – Bestimmung des Aschegehaltes, Wien, Juli 1997.
- [28] Österreichisches Normungsinstitut (Hrsg.): ÖNORM EN 13657: Charakterisierung von Abfällen – Aufschluss zur anschließenden Bestimmung des in Königswasser löslichen Anteils an Elementen in Abfällen, Wien, Dezember 2002.
- [29] Österreichisches Normungsinstitut (Hrsg.): ÖNORM EN ISO 17294-2: Wasserbeschaffenheit – Anwendung der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie (ICP –MS) – Teil 2: Bestimmung von 62 Elementen, Wien, Februar 2005.
- [30] Pflaumer P., Heine B., Hartung J.: Statistik für Wirtschafts- und Sozialwissenschaften: Deskriptive Statistik, 3. Auflage, Seite 34, Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, 2005.
- [31] Österreichisches Normungsinstitut (Hrsg.): ÖNORM EN 13137: Charakterisierung von Abfall – Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) in Abfall, Schlämmen und Sedimenten, Wien, Dezember 2001.
- [32] Hillebrand U.: Stöchiometrie – eine Einführung in die Grundlagen mit Beispielen und Übungsaufgaben, 2. durchgesehene Auflage, Seite 28, Springer-Verlag, 2009.
- [33] Otto M.: Analytische Chemie, 4. überarbeitete und ergänzte Auflage, Seite 22, Wiley-Vch-Verlag, 2011.
- [34] Application Note 1 - ERM (European Reference Materials): Vergleich eines Messergebnisses mit dem zertifizierten Wert, 2010.
- [35] Österreichisches Normungsinstitut (Hrsg.): ÖNORM S 2118-1: Probenahme und Probenaufbereitung von festen Abfällen für die Bestimmung des Brennwertes – Bestimmung des Brennwertes (H_o) von mechanisch-biologisch vorbehandelten Abfällen und vergleichbaren Materialien, Wien, Juli 2001.

- [36] Gerzabek M., Reichenauer T.: Innovative in-situ Methoden zur Sicherung und Sanierung von Altablagerungen und Altstandorten, Seite 90, Facultas Verlags- und Buchhandels AG, 2006.
- [37] Effenberger H.: Dampferzeugung, Seite 30, Springer-Verlag, 2000.
- [38] Österreichisches Normungsinstitut (Hrsg.): ÖNORM EN 14775: Feste Biobrennstoffe – Bestimmung des Aschegehaltes, Wien, Dezember 2009.
- [39] Voigt H.-J., Wippermann Th. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe: Geochemie – Handbuch zur Erkundung des Untergrundes von Deponien und Altlasten, Band 6, Seite 218, Springer-Verlag, 1998.
- [40] Österreichisches Normungsinstitut (Hrsg.): ÖNORM EN 15410: Feste Sekundärbrennstoffe – Verfahren zur Bestimmung des Gehaltes an Hauptelementen (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Si, Ti), Wien, Dezember 2011.
- [41] Brandt F.: FDBR Fachbuchreihe Band 1 - Brennstoffe und Verbrennungsrechnung, 3. Auflage, Seite 12, Vulkan-Verlag, 1999.
- [42] Strohrmann G.: Automatisierung Verfahrenstechnischer Prozesse – Eine Einführung für Techniker und Ingenieure, Seite 533, Oldenbourg Industrieverlag, 2002.
- [43] Österreichisches Normungsinstitut (Hrsg.): ÖNORM EN 15400: Feste Sekundärbrennstoffe – Bestimmung des Brennwertes, Wien, Mai 2011.
- [44] Brown T.L., LeMay H.E., Bursten B.E.: Chemie – Studieren kompakt, 10. aktualisierte Auflage, Seite 184, Pearson Deutschland GmbH, 2006.
- [45] Labor-, Mess- und Umwelttechnik Laboratory, Measurement and Environmental Technology: CS-mat 5500 – Feststoffe – Bedienungsanleitung, 1996.
- [46] Görner K., Hübner K.: Abfallwirtschaft und Bodenschutz, Seite M 61, Springer-Verlag, 2002.
- [47] Heintz A., Reinhardt G.A.: Chemie und Umwelt, 4. aktualisierte und erweiterte Auflage, Seite 233, Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, 1996.
- [48] Agilent Technologies, Ing.: Agilent 7500 ICP-MS Hardware Handbuch, 2003.
- [49] Denner M.: Bewertung von festen Ersatzbrennstoffen – Ermittlung der Einflüsse von alternativen chemisch-analytischen Aufbereitungsverfahren „EBS-Analytik“. Wien, 2009.
- [50] Thomas R.: Practical Guide ICP-MS: A Tutorial for Beginners, Second Edition, Seite 3, Taylor & Francis Group, LLC, 2008.

- [51] Atkins P., de Paula J.: Physikalische Chemie, Vierte, vollständig überarbeitete Auflage, Seite 485, Wiley-Vch-Verlag, 2007.
- [52] Englisch M., Bakker F.: ofi – Österreichisches Forschungsinstitut für Chemie und Technik, ECN – Energy Research Centre of the Netherlands: Chemische Methoden für feste Biomassebrennstoffe. Online im WWW unter URL: http://p29596.typo3server.info/fileadmin/Files/Documents/05_Workshops_Training_Events/Taining_materials/german/D19_5_EN_Chemische_Eigenschaften.pdf. Stand: 25.01.2013.
- [53] Österreichisches Normungsinstitut (Hrsg.): DIN EN ISO 10304-1: Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von gelösten Anionen mittels Flüssigkeits-Ionenchromatographie – Teil 1: Bestimmung von Bromid, Chlorid, Fluorid, Nitrat, Phosphat und Sulfat, Wien, 2009.
- [54] Jensen D.: Grundlagen der Ionenchromatographie – Stationäre Phasen, Trennmechanismen, Detektion und Anwendungsbeispiele, zweite erweiterte Auflage, Seiten 5-7, Dionex GmbH, 1998.
- [55] Kranert M., Cord-Landwehr K.: Einführung in die Abfallwirtschaft, 4. Auflage, Seite 144, Vieweg & Teubner Verlag, 2010.
- [56] Nürnberg E., Surmann P.: Hagers Handbuch der pharmazeutischen Praxis, 2 Methoden, Seite 449, Springer-Verlag, 1991.
- [57] Gey M.: Instrumentelle Analytik und Bioanalytik – Biosubstanzen, Trennmethoden, Strukturanalytik, Applikationen, 2. überarbeitete und erweiterte Auflage. Seite 118, Springer-Verlag, 2008.
- [58] Skriptum der Lehrveranstaltung „Laborübung zu Angewandte Umweltanalytik“ aus dem Jahre 2012, Institut für Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik.

8.2 Abkürzungsverzeichnis

%	Prozent
±	Plus-Minus
/	pro
<	kleiner als
§	Paragraph
°C	Grad Celsius
²	Quadrat-
³	Kubik-
AAS	Atomabsorptions-Spektroskopie
Abs.	Absatz
AG	Aschegehalt

AWG	Abfallwirtschaftsgesetz
bar	Einheit für Druck
bzw.	beziehungsweise
C	Kohlenstoff
Cd	Cadmium
CEN/TR	Europäisches Komitee für Normung/Technischer Bericht
CEN/TS	Europäisches Komitee für Normung/Technische Spezifikation
Cl	Chlor
CO ₂	Kohlendioxid
Cu	Kupfer
DIN	Deutsche Industrienorm
DOC	Dissolved Organic Carbon (gelöster organisch gebundener Kohlenstoff)
EN	Europäische Norm
FAAS	Flammenatomabsorptionsspektroskopie
Fe	Eisen
FIAS	Kopplung einer Fließinjektion mit einer Atomabsorptionsspektroskopie
g	Gramm
GV	Glühverlust
H ₂ O ⁺	Wasserion
H ₂ SO ₃	schwefelige Säure
H ₂ SO ₄	Schwefelsäure
H-FCKW	teilhalogenierte Fluorchlorkohlenwasserstoffe
H-FKW	teilhalogenierte Fluorkohlenwasserstoffe
Hg	Quecksilber
HNO ₃	Salpetersäure
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppelten Plasma
ICP-OES	optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppelten Plasma
IR	Infrarot
ISO	International Standard of Organisation
J	Joule
K	Grad Kelvin
kg	Kilogramm
kJ	Kilojoule
KOH	Kaliumhydroxid
l	Liter
m	Meter
MBA	mechanisch-biologische Behandlungsanlage
mg	Milligramm
ml	Milliliter

mm	Millimeter
Mn	Mangan
NDIR	nichtdispersiver Infrarotdetektor
NE	Nichteisen
Ni	Nickel
O ₂	Sauerstoff
ÖNORM	Österreichische Norm
Pb	Blei
POC	Purgeable Organic Carbon (ungelöster organische gebundener Kohlenstoff)
PV	Pulverisette (eine Schneidmühle)
S	Schwefel
Sb	Antimon
Se	Selen
SM	Schneidmühle
SO ₂	Schwefeldioxid
TC	Total Carbon (gesamter Kohlenstoffgehalt)
TIC	Total Inorganic Carbon (gesamter anorganischer Kohlenstoffgehalt)
TM	Trockenmasse
TOC	Total Organic Carbon (gesamter organischer Kohlenstoffgehalt)
TS	Trockensubstanz
u.a.	unter anderem
usw.	und so weiter
V	Vanadium
V.l.	von links
vgl.	vergleiche
xBTC	biogener CO ₂ -Anteil
z.B.	zum Beispiel
Zn	Zink
µg	Mikrogramm
µl	Mikroliter

8.3 Tabellen

Tabelle 1: Auszüge aus dem Abfallverzeichnis [3].....	5
Tabelle 2: Prozentuelle Anteile der einzelnen Restmüllfraktionen.....	6
Tabelle 3: Normen der Probenaufbereitung [6], [15].....	8
Tabelle 4: Verwendete Beispiele für die Einzelfractionen des Restmülls	36
Tabelle 5: Bestimmung der für die Mindestprobenmenge an Restmüll notwendigen Parameter	37

Tabelle 6: Geforderte Mindestprobenmenge für Restmüll.....	37
Tabelle 7: Theoretische Probenmenge des Restmülls.....	39
Tabelle 8: Vergleich der tatsächlich aufbereiteten Probenmenge mit der geforderten Mindestprobenmenge.....	42
Tabelle 9: Glühverluste der Analysenproben.....	55
Tabelle 10: Aschegehalte der Analysenproben.....	62
Tabelle 11: Gesamter Kohlenstoffgehalt der Analysenproben.....	68
Tabelle 12: Heizwert der Analysenproben.....	74
Tabelle 13: Ergebnisse diverser Metalle aus den Analysenproben.....	80
Tabelle 14: Abweichungen vom Mittelwert.....	84
Tabelle 15: Chlor- und Schwefelgehalte der Analysenproben.....	90
Tabelle 16: Eisen-Gehalt der Analysenproben.....	97
Tabelle 17: Daten zur Abschätzung der Messunsicherheit (Glühverlust).....	107
Tabelle 18: Abschätzung der Messunsicherheit (Glühverlust).....	108
Tabelle 19: Daten zur Abschätzung der Messunsicherheit (gesamter Kohlenstoffgehalt)...	113
Tabelle 20: Abschätzung der Messunsicherheit (gesamter Kohlenstoffgehalt).....	114
Tabelle 21: Daten zur Abschätzung der Messunsicherheit (Fe-Gehalt).....	122
Tabelle 22: Abschätzung der Messunsicherheit (Fe-Gehalt).....	125
Tabelle 23: Zusammenfassung der erhaltenen Ergebnisse.....	130

8.4 Abbildungen

Abbildung 1: Prozentuelle Verteilung der Restmüllfraktionen.....	7
Abbildung 2: Herstellungsprozess einer Analysenprobe.....	7
Abbildung 3: Unsicherheitsermittlung [17].....	15
Abbildung 4: Ursachen-Wirkungs-Diagramm [20].....	19
Abbildung 5: Normalverteilung mit $\bar{x} = 3$ und $s = 1$ [26].....	20
Abbildung 6: Beispiel eines Histogramms.....	21
Abbildung 7: Aufbau einer Schneidmühle [55].....	22
Abbildung 8: Prinzip einer TC-Messung.....	26
Abbildung 9: Bombenkalorimeter [44].....	27
Abbildung 10: Schema einer Mikrowelle [58].....	29
Abbildung 11: Massenspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma [50].....	30
Abbildung 12: Prinzip einer AAS-Messung [1].....	32

Abbildung 13: Schematischer Aufbau eines Ionenchromatographen [56]	33
Abbildung 14: V.I.: Zerkleinerte Textilien und zerkleinertes Holz.....	36
Abbildung 15: Schema der Aufbereitung	38
Abbildung 16: Probenverluste durch Aufbereitung und Einwaage der Fraktion 1.....	40
Abbildung 17: Probenverluste durch Aufbereitung und Einwaage der Fraktion 2.....	40
Abbildung 18: Probenverluste durch Aufbereitung und Einwaage der Fraktion 3.....	40
Abbildung 19: V.I.: Schneidmühle und Pulverisette mit nachgeschaltetem Zyklon.....	43
Abbildung 20: Fließschema für die Aufbereitung einer Restmüllprobe.....	44
Abbildung 21: V.I.: Rückstände am Siebdurchlass und herausgedrücktes Probenmaterial bei der Schneidmühle	44
Abbildung 22: Zerkleinertes Material nach der Schneidmühle	45
Abbildung 23: Verstopfung der Pulverisette.....	45
Abbildung 24: Zerkleinertes Material nach der Pulverisette	46
Abbildung 25: Vergleich der Korngrößen.....	46
Abbildung 26: Keramiktiegel im Muffelofen.....	48
Abbildung 27: V.I.: Gerät zur Messung des TC und Schiffchen gefüllt mit Probenmaterial....	50
Abbildung 28: V.I.: Equipment und nicht verbrannte Probe in der Bombe	51
Abbildung 29: Trichter mit Papierfilter und Rückständen	52
Abbildung 30: V.I.: Behälter, Vial und Filtrationsspritze.....	53
Abbildung 31: Mittelwert, Varianz, Standardabweichung und Median (Glühverlust).....	56
Abbildung 32: Histogramme der gesamten Restmüllfraktion der Restmüllfraktion Fr1 (Glühverlust).....	59
Abbildung 33: Histogramme der Restmüllfraktionen Fr2 und Fr3 (Glühverlust)	59
Abbildung 34: Normalverteilungen der gesamten Restmüllfraktion und der Restmüllfraktion Fr1 (Glühverlust)	60
Abbildung 35: Normalverteilungen der Restmüllfraktionen Fr2 und Fr3 (Glühverlust).....	60
Abbildung 36: Residuen der gesamten Restmüllfraktion (Glühverlust)	61
Abbildung 37: Vergleich aller Mittelwerte der gesamten Restmüllfraktion mit den Restmüllfraktionen Fr1 – Fr3 und Vergleich der Mittelwerte der zusammengefassten Analysenproben Fr1A – Fr3C (Glühverlust).....	61
Abbildung 38: Mittelwert, Varianz, Standardabweichung und Median (Aschegehalt).....	63
Abbildung 39: Histogramme der gesamten Restmüllfraktion und der Restmüllfraktion Fr1 (Aschegehalt).....	65

Abbildung 40: Histogramme der Restmüllfraktionen Fr2 und Fr3 (Aschegehalt).....	65
Abbildung 41: Normalverteilungen der gesamten Restmüllfraktion und der Restmüllfraktion Fr1 (Aschegehalt).....	66
Abbildung 42: Normalverteilungen der Restmüllfraktionen Fr2 und Fr3 (Aschegehalt)	66
Abbildung 43: Residuen der gesamten Restmüllfraktion (Aschegehalt).....	67
Abbildung 44: Vergleich aller Mittelwerte der gesamten Restmüllfraktion mit den Restmüllfraktionen Fr1 – Fr3 und Vergleich der Mittelwerte der zusammengefassten Analysenproben Fr1A – Fr3C (Aschegehalt)	67
Abbildung 45: Mittelwert, Varianz, Standardabweichung und Median (gesamter Kohlenstoffgehalt)	69
Abbildung 46: Histogramme der gesamten Restmüllfraktion und der Restmüllfraktion Fr1 (gesamter Kohlenstoffgehalt)	71
Abbildung 47: Histogramme der Restmüllfraktionen Fr2 und Fr3 (gesamter Kohlenstoffgehalt)	71
Abbildung 48: Normalverteilungen der gesamten Restmüllfraktion und der Restmüllfraktion Fr1 (gesamter Kohlenstoffgehalt)	72
Abbildung 49: Normalverteilungen der Restmüllfraktionen Fr2 und Fr3 (gesamter Kohlenstoffgehalt)	72
Abbildung 50: Residuen der gesamten Restmüllfraktion (gesamter Kohlenstoffgehalt)	73
Abbildung 51: Vergleich aller Mittelwerte der gesamten Restmüllfraktion mit den Restmüllfraktionen Fr1 – Fr3 und Vergleich der Mittelwerte der zusammengefassten Analysenproben Fr1A – Fr3C (gesamter Kohlenstoffgehalt).....	73
Abbildung 52: Mittelwert, Varianz, Standardabweichung und Median (Heizwert).....	75
Abbildung 53: Histogramme der gesamten Restmüllfraktion und der Restmüllfraktion Fr1 (oberer Heizwert)	77
Abbildung 54: Histogramme der Restmüllfraktionen Fr2 und Fr3 (oberer Heizwert)	77
Abbildung 55: Normalverteilungen der gesamten Restmüllfraktion und der Restmüllfraktion Fr1 (Heizwert)	78
Abbildung 56: Normalverteilungen der Restmüllfraktionen Fr2 und Fr3 (Heizwert).....	78
Abbildung 57: Residuen der gesamten Restmüllfraktion (Heizwert)	79
Abbildung 58: Vergleich aller Mittelwerte der gesamten Restmüllfraktion mit den Restmüllfraktionen Fr1 – Fr3 und Vergleich der Mittelwerte der zusammengefassten Analysenproben Fr1A – Fr3C (Heizwert).....	79
Abbildung 59: Mittelwert, Varianz, Standardabweichung und Median (Gehalt an diversen Metallen)	83
Abbildung 60: Histogramme der gesamten Restmüllfraktion für V und Mn	85

Abbildung 61: Histogramme der gesamten Restmüllfraktion für Zn und Sb	85
Abbildung 62: Histogramm der gesamten Restmüllfraktion für Pb	86
Abbildung 63: Normalverteilungen der gesamten Restmüllfraktion für V und Mn.....	86
Abbildung 64: Normalverteilungen der gesamten Restmüllfraktionen für Zn und Sb.....	87
Abbildung 65: Normalverteilung der gesamten Restmüllfraktion für Pb	87
Abbildung 66: Residuen der gesamten Restmüllfraktion für V und Mn	88
Abbildung 67: Residuen der gesamten Restmüllfraktion für Zn und Sb	88
Abbildung 68: Residuen der gesamten Restmüllfraktion für Pb	89
Abbildung 69: Mittelwert, Varianz, Standardabweichung und Median (Chlor- und Schwefelgehalt).....	91
Abbildung 70: Histogramme der gesamten Restmüllfraktion für Cl und S.....	93
Abbildung 71: Histogramme der Restmüllfraktion Fr1 für Cl und S	93
Abbildung 72: Normalverteilungen der gesamten Restmüllfraktion für Cl und S	94
Abbildung 73: Normalverteilungen für die Restmüllfraktion Fr2 für Cl und S.....	94
Abbildung 74: Residuen der gesamten Restmüllfraktion für Cl und S.....	95
Abbildung 75: Vergleich aller Mittelwerte der gesamten Restmüllfraktion mit den Restmüllfraktionen Fr1 – Fr3 für Cl und S	95
Abbildung 76: Vergleich der Mittelwerte der zusammengefassten Analysenproben Fr1A – Fr3C für Cl und S	96
Abbildung 77: Mittelwert, Varianz, Standardabweichung und Median (Fe-Gehalt).....	98
Abbildung 78: Histogramme der gesamten Restmüllfraktion und der Restmüllfraktion Fr1 (Eisengehalt).....	100
Abbildung 79: Histogramme der Restmüllfraktionen Fr2 und Fr3 (Eisengehalt).....	100
Abbildung 80: Normalverteilungen der gesamten Restmüllfraktion und der Restmüllfraktion Fr1 (Eisengehalt).....	101
Abbildung 81: Normalverteilungen der Restmüllfraktionen Fr2 und Fr3 (Eisengehalt)	101
Abbildung 82: Residuen der gesamten Restmüllfraktion (Eisengehalt).....	102
Abbildung 83: Vergleich aller Mittelwerte der gesamten Restmüllfraktion mit den Restmüllfraktionen Fr1 – Fr3 und Vergleich der Mittelwerte der zusammengefassten Analysenproben Fr1A – Fr3C (Eisengehalt)	102
Abbildung 84: Einflüsse auf die Messunsicherheit.....	103
Abbildung 85: Ablauf Glühverlust	105
Abbildung 86: Ursachen-Wirkungsdiagramm für den Glühverlust.....	106
Abbildung 87: Beiträge zur Messunsicherheit (Glühverlust).....	109

Abbildung 88: Einfluss der Aufbereitung bei der Bestimmung des Glühverlustes	109
Abbildung 89: Ursachen-Wirkungsdiagramm für den Aschegehalt	111
Abbildung 90: Ablauf bei der Bestimmung des gesamten Kohlenstoffgehalts	111
Abbildung 91: Ursachen-Wirkungs-Diagramm für den gesamten Kohlenstoffgehalt	112
Abbildung 92: Prozentueller Anteil (gesamter Kohlenstoffgehalt)	115
Abbildung 93: Einfluss der Aufbereitung bei der Bestimmung des Gesamten Kohlenstoffgehalts	116
Abbildung 94: Ablauf oberer Heizwert	116
Abbildung 95: Ursachen-Wirkungs-Diagramm für den oberen Heizwert	117
Abbildung 96: Ablauf des Mikrowellenaufschlusses und der ICP-MS-Messung	118
Abbildung 97: Ursachen-Wirkungsdiagramm für Königswasseraufschluss und ICP-MS-Messung	119
Abbildung 98: Ablauf des kalorimetrischen Aufschlusses und der IC-Messung	120
Abbildung 99: Ursachen-Wirkungsdiagramm für kalorimetrischen Aufschluss und IC-Messung	121
Abbildung 100: Ablauf des Mikrowellenaufschlusses und der FAAS-Messung	121
Abbildung 101: Ursachen-Wirkungs-Diagramm für Königswasseraufschluss und FAAS-Messung	122
Abbildung 102: Prozentueller Anteil der einzelnen Beiträge zur Messunsicherheit (Fe-Gehalt)	127
Abbildung 103: Einfluss der Aufbereitung bei der Bestimmung des Fe-Gehaltes mittels FAAS	128