



Dezember 2010

Aufschluss und Analyse der Probe von Holzabfällen

Herstellung der Laborprobe und Probenvorbereitung

- (1) Die gesamte Probe ist im Labor mittels Schredder zu zerkleinern. Durch Kegeln und Vierteln und/ oder Riffelteilung wird die Probe auf die notwendige Probemenge (ca. 0.5-1 kg) für die Labormühle heruntergeteilt.
- (2) Die Feinmahlung der Laborprobe erfolgt mit einer Schneidmühle (<1mm) und mit einer Kugelmühle (<0.1mm). Kryomühlen sind wegen Kontaminationsproblemen (Verschleppung von Blei) nicht geeignet.
- (3) Die für die Analyse aufzubereitende Laborprobe soll lufttrocken sein. Feuchtes Material ist vor der Aufbereitung an einem gut belüfteten Platz oder in einem Labortrockenschrank (Trocknungstemperatur maximal 40 °C) zu trocknen.
- (4) Eine Hälfte der Laborprobe ist als Rückstellprobe zu verwenden. Diese ist mit Datum und Analysennummer zu kennzeichnen und mindestens sechs Monate aufzubewahren.

Der Gehalt an PAK ist gemäss der BAFU Vollzugshilfe „Analysenmethoden im Abfall- und Altlastenbereich“¹ zu bestimmen. Aufschluss und Analyse der anderen zu messenden Parameter (Anhang A) sollen gemäss Anhang IV der deutschen Altholzverordnung² durchgeführt werden. Die entsprechenden Auszüge aus der Vollzugshilfe „Analysenmethoden für Feststoff- und Wasserproben aus bealsteten Standorten und Aushubmaterial“ und der deutschen Altholzverordnung sind nachstehend aufgeführt.

Bei sämtlichen Analysen handelt es sich um Methodenvorschläge. Es können andere Methoden zugelassen werden, wenn deren Gleichwertigkeit nachgewiesen wird. Einzig für die Bestimmung der Schwermetallgehalte (Arsen, Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Zink, Quecksilber) ist der Aufschluss zwingend mit Königswasser durchzuführen.

¹ BAFU-Publikation „Analysenmethoden im Abfall- und Altlastenbereich“, Stand 2010, download: <http://www.bafu.admin.ch/uv-1027-d>

² Verordnung über Anforderungen an die Verwertung und Beseitigung von Altholz, „Altholz-Verordnung“, Bundesministerium für Umwelt, Berlin, 2002

1 Untersuchung von Holzhackschnitzeln und Holzspänen

1.1 Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes

Die Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes erfolgt nach DIN 52183 (Ausgabe November 1977). Die Ergebnisse sind in Gewichtsprozent anzugeben.

1.2 Bestimmung des Chlor- und Fluorgehaltes

Die lufttrockenen, gemahlenden Altholzproben werden nach DIN 51727 (Ausgabe Juni 2001) oxidativ aufgeschlossen. Die Chlorid- und Fluoridgehalte in der Aufschlusslösung werden mit Ionenchromatographie gemäß DIN EN ISO 10304, Teil 1 (Ausgabe April 1995) bestimmt. Die Ergebnisse sind in Milligramm je Kilogramm Trockenmasse anzugeben.

1.3 Bestimmung der Elemente Arsen, Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Zink und Quecksilber

Die lufttrockenen, gemahlenden Altholzproben werden nach DIN EN 13657 (Entwurf Oktober 1999) mit Königswasser aufgeschlossen. Die Messung der Elementkonzentrationen in der Aufschlusslösung erfolgt nach einer der folgenden Untersuchungsmethoden:

Element	Untersuchungsmethode(n)
Arsen	DIN EN ISO 11969 (Ausgabe November 1996)
Blei	DIN 38406, Teil 6 (Ausgabe Juli 1998) DIN EN ISO 11885 (Ausgabe April 1998) DIN ISO 11047 (Ausgabe Mai 1998)
Cadmium	DIN EN ISO 5961 (Ausgabe Mai 1995) DIN EN ISO 11885 (Ausgabe April 1998) DIN ISO 11047 (Ausgabe Juni 1995)
Chrom	DIN EN 1233 (Ausgabe August 1996) DIN EN ISO 11885 (Ausgabe April 1998) DIN ISO 11047 (Ausgabe Juni 1995)
Kupfer, Zink	DIN 38406, Teil 7 (Ausgabe September 1991) DIN EN ISO 11885 (Ausgabe April 1998) DIN ISO 11047 (Ausgabe Juni 1995)
Quecksilber	DIN EN 1483 (Ausgabe August 1997) DIN EN ISO 12338 (Ausgabe Oktober 1998).

Die Ergebnisse sind in Milligramm je Kilogramm Trockenmasse anzugeben.

1.4 Bestimmung von Pentachlorphenol (PCP)

1.4.1 Verfahrensprinzip

Pentachlorphenol und seine Salze werden mit Methanol im Ultraschallbad extrahiert und nach Acetylierung mittels Gaschromatographie mit Elektroneneinfangdetektion (GC-ECD) quantifiziert. Dieses Verfahren ist anwendbar für die Bestimmung von PCP in zerkleinertem Holz im Konzentrationsbereich von 0,1 mg/kg bis 100 mg/kg.

³ Verordnung über Anforderungen an die Verwertung und Beseitigung von Altholz, „Altholz-Verordnung“, Bundesministerium für Umwelt, Berlin, 2002

1.4.2 Geräte

- Ultraschallbad mit Thermostat
- Gaschromatograph mit Elektroneneinfangdetektor und Autosampler

1.4.3 Chemikalien und Standards

- Methanol zur Rückstandsanalyse
- Cyclohexan und n-Hexan zur Rückstandsanalyse
- Na₂SO₄, wasserfrei, granuliert
- PCP als Standard in methanolischer Lösung
- 2,4,6-Tribromphenol (TBP) in methanolischer Lösung als interner Standard 1 (ISTD 1)
- PCB 52 als Standard in Cyclohexan als interner Standard 2 (ISTD 2)
- Essigsäureanhydrid zur Analyse
- K₂CO₃-Lösung (0,1 mol/l)
- Seesand, gereinigt

1.4.4 Maßnahmen zur Probenvorbereitung

1.4.4.1 Reinigung der Geräte

Die Reinigung der Glasgeräte erfolgt durch Waschen mit reinigungsmittelhaltigem Wasser und destilliertem Wasser sowie anschliessendes Spülen mit Aceton und n-Hexan.

1.4.4.2 Herstellung der Kalibrierlösungen

Die Stammlösungen werden durch Einwaage fester Substanzen höchster Reinheit hergestellt und bei -20 °C im Dunkeln aufbewahrt.

Konzentrationen der Stammlösungen:

PCP in Methanol	0,5 mg/ml
TBP in Methanol	0,5 mg/ml
PCB 52 in Cyclohexan	0,5 mg/ml.

Aus den Stammlösungen werden durch Verdünnen (1:10) Standardlösungen mit der Konzentration von 0,05 mg/ml hergestellt.

1.4.4.3 Kalibrierung

Die Kalibrierung erfolgt über das gesamte Verfahren. Dazu werden 20 µl, 50 µl, 100 µl, 200 µl und 500 µl der PCP-Standardlösung jeweils mit 250 µl der TBP-Standardlösung auf 5 g Seesand gegeben und wie nachfolgend für die Durchführung der Analyse beschrieben aufgearbeitet (das heißt, statt Holz wird Seesand verwendet).

Beispiel einer Kalibrierung:

Kalibrierlösung	PCP (ng/ml)	TBP (ng/ml) ISTD 1	PCB 52 (ng/ml) ISTD 2
1	1,0	10,0	20,0
2	2,0	10,0	20,0
3	5,0	10,0	20,0
4	10,0	10,0	20,0
5	20,0	10,0	20,0

1.4.5 Probenvorbereitung

1.4.5.1 Extraktion

Es werden je nach der zu erwartenden Konzentration 1 g, 3 g oder 4 g Holz jeweils in einen Erlenmeyerkolben eingewogen. Auf das Holz werden 250 µl TBP-Lösung (ISTD 1) gegeben. Diese Lösung lässt man 30 Minuten einwirken. Nun wird das Holz mit 50 ml Methanol versetzt und zwei Stunden bei 40 °C einer Ultraschallbehandlung unterworfen. Nach dem Absetzen der Feststoffe wird der Extrakt (cirka 25 ml) vorsichtig mit einer Pasteurpipette abgenommen, in ein verschliessbares Glasgefäss überführt und für die Weiteraufarbeitung aufbewahrt.

1.4.5.2 Acetylierung

In einem 150 ml Schütteltrichter werden 30 ml einer 0,1 molaren K_2CO_3 -Lösung vorgelegt, mit einem Aliquot des Extraktes (zum Beispiel 1 ml) versetzt und fünf Minuten geschüttelt. Auf die Zugabe von 2 ml Essigsäureanhydrid erfolgt zweiminütiges Schütteln. Dann sind 20 ml Cyclohexan hinzuzufügen und zehn Minuten zu schütteln. Die wässrige Phase wird verworfen; die organische Phase wird über eine mit Na_2SO_4 gefüllte Glassäule in einen 25 ml Messkolben filtriert. Nach Zugabe von 10 µl der Lösung des ISTD 2 wird auf 25 ml genau aufgefüllt. Diese Lösung wird für die GC-ECD-Analyse verwendet. Die PCP-Konzentration im Extrakt muss innerhalb des von den Kalibrierlösungen abgedeckten Bereiches liegen.

1.4.6 Analyse mittels GC-ECD

GC-Bedingungen (Beispiel):

Säule: HP-5 30 m; 0,25 µm; 0,32 mm ID

Ofentemperatur: 50 °C (1 min) 20 °C/min 160 °C (0 min) 8 °C/min 310 °C (5 min)

Detektor-Temperatur: 350 °C
Injektor-Temperatur: 250 °C
Injektionsmodus: split/splitless
Trärgas: H_2 -Säulenvordruck (35 kPa)
Make up - Gas: N_2 (60 ml/min)

Folgende Messungen sind durchzuführen:

- Blindwerte: Geräteblindwert (reines Cyclohexan)
Chemikalienblindwert (Durchführung des gesamten Verfahrens ohne Holzprobe)
Analyse eines kontaminationsfreien Holzes
- Kalibrierlösungen
- Probenextrakte nach beschriebener Aufarbeitung.

Für die Qualitätssicherung der Analysenergebnisse sollen die Wiederfindungsraten des acetylierten internen Standards 1 (Tribromphenol) ständig gegen die des internen Standards 2 (PCB 52) überprüft werden.

1.4.7 Auswertung

1.4.7.1 Prinzip

Zunächst erfolgt die Erstellung einer Kalibriergeraden mit den Standardlösungen (siehe Abschnitt 1.4.4.7.2), nachfolgend schliesst sich die Bestimmung des PCP-Gehaltes in einem Probenextrakt mittels dieser Kalibriergeraden an (siehe Abschnitt 1.4.4.7.3).

1.4.7.2 Kalibrierung über das gesamte Verfahren

Zur Erstellung der Kalibriergeraden wird das Peakflächenverhältnis von acetyliertem PCP-Standard zu acetyliertem TBP gegen das entsprechende Konzentrationsverhältnis gemäss folgender Gleichung aufgetragen:

$$\frac{a_{PCP}}{a_{TBP}} = s \times \frac{C_{PCP}}{C_{TBP}} + b$$

wobei:

- a_{PCP} gemessene Anzeige des acetylierten PCP-Standards (zum Beispiel Peakfläche)
 - a_{TBP} gemessene Anzeige des acetylierten TBP-Standards (zum Beispiel Peakfläche)
 - s die Steigung der Kalibriergeraden
 - C_{PCP} die Massenkonzentration des acetylierten PCP in den Kalibrierlösungen in ng/ml
 - C_{TBP} die Massenkonzentration des acetylierten TBP in den Kalibrierlösungen in ng/ml
 - b der Ordinatenabschnitt der Kalibriergeraden
- bedeuten.

Berechnung des PCP-Gehaltes:

Der PCP-Gehalt in der Holzprobe kann nach folgender Gleichung aus der Mehrpunktkalibriergeraden ermittelt werden:

$$\text{Gehalt}_{PCP} = \frac{a_{PCP}/a_{TBP} - b}{s \times m} \times C_{TBP} \times f \times v : 1000$$

wobei:

- Gehalt_{PCP} Gehalt an PCP in der Probe in mg/kg
 - C_{TBP} die Massenkonzentration des TBP in dem Probenextrakt in ng/ml
 - m die Masse des eingesetzten Holzes für die Extraktion in g
 - a_{TBP} gemessene Anzeige des TBP-Standards im Probenextrakt (zum Beispiel Peakfläche)
 - a_{PCP} gemessene Anzeige des analysierten PCP im Probenextrakt (zum Beispiel Peakfläche)
 - f das Verhältnis des gesamten Volumens des Extraktes zu dem Volumen des Aliquots zur Derivatisierung (zum Beispiel 50 ml/2 ml = 25)
 - v das Volumen der Endlösung zur Analyse in ml (zum Beispiel 25 ml)
 - s die Steigung der Kalibriergeraden
 - b der Ordinatenabschnitt der Kalibriergeraden
- bedeuten.

1.4.7.3 Angabe der Ergebnisse

Die Ergebnisse sind in Milligramm je Kilogramm Trockenmasse anzugeben.

1.5 Bestimmung von polychlorierten Biphenylen (PCB)

Die lufttrockene, gemahlene Altholzprobe wird nach Zugabe eines internen Standards mit n-Hexan im Soxhlet oder durch ein vergleichbares Extraktionsverfahren extrahiert. Im Extrakt enthaltene PCB-Kongenere werden durch geeignete Reinigungsschritte, insbesondere eine Kombination einer Benzolsulfonsäure-Trennsäule mit einer Silicagel-Säule, von störenden Begleitstoffen weitgehend befreit. Die Bestimmung der PCB-Kongenere (Ballschmitter Nr. 28, 52, 101, 138, 153, 180) erfolgt durch Kapillargaschromatographie mit Elektroneneinfangdetektor (ECD) in Anwendung von DIN 38414, Teil 20 (Ausgabe Januar 1996). Der Gesamtgehalt an PCB ergibt sich aus der Summe des für jedes der PCB-Kongenere ermittelten Massenanteils, bezogen auf die Trockenmasse der Altholzprobe, multipliziert mit dem Faktor fünf und auf 0,1 mg/kg gerundet.

Auszug aus der BAFU - Publikation „Analysenmethoden für Feststoff- und Wasserproben aus belasteten Standorten und Aushubmaterial“

Bemerkung:

Die Angaben unter ‚Konservierung und Aufbewahrung‘ und ‚Probenvorbereitung‘ wurden für Holzproben angepasst.

F-13 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) in Feststoffproben

Parameter	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe: Acenaphthen, Acenaphthylen, Anthracen, Benz(a)anthracen, Benzo(b)fluoranthren, Benzo(k)fluoranthren, Benzo(g,h,i)perylen, Benzo(a)pyren, Chrysen, Dibenz(a,h)anthracen, Fluoranthren, Fluoren, Indeno(1,2,3-c,d)pyren, Naphthalin, Phenanthren, Pyren (16 PAK nach EPA)
Konservierung und Aufbewahrung	keine besonderen Vorkehrungen; Proben in dicht verschlossenen Behältern transportieren (Baloxe mit Folieneinlage zur Verhinderung von Verlust an Feinanteilen oder Bigbag).
Probenvorbereitung	Siehe vorherige Seiten Anhang C: Aufschluss und Analyse der Probe
Probenaufbereitung	Erschöpfende Extraktion ASE, Soxhlet, Soxterm, Schüttelextrakt der feuchten oder luftgetrockneten Probe (evtl. unter Zugabe von Natriumsulfat) mit geeigneten Lösungsmitteln.
Messmethode	GC-MS oder HPLC

Gehaltsangabe	in mg/kg bezogen auf das Trockengewicht (105°C) der Probe Angabe der Einzelsubstanzen und Summe PAK = Summe der 16 PAK nach EPA 610
Bestimmungsgrenze	0.01 - 0.02 mg/kg TS (Einzelsubstanzen) 0.2 mg/kg (Summe 16 PAK)
Literatur	EPA 3541, 3545, 8270 ⁴
andere Verfahren	Verfahren, die eine gleich hohe Extraktionsausbeute wie die Soxhletextraktion erreichen, können ebenfalls eingesetzt werden (z.B. Kaltextraktion oder Schüttelextraktion).

⁴ Environmental Protection Agency (EPA) : SW-846 Series, Test methods for evaluating solid waste Physical/Chemical Methods ; 1989