

# DCC – Ringversuche fester Brennstoffe: Probenahme und Analytik

## Qualitätskontrolle zur systematischen Messabweichung

**Interne Qualitätslenkungsmaßnahmen können systematische Fehler nur schwer erkennen. Präzise und gut reproduzierbare Messergebnisse mit systematischen Fehlern sind der Alptraum eines jeden Chemikers (s. Abb. 1 B). Erst die externe Qualitätskontrolle über Ringversuche lässt Aussagen über die Richtigkeit und Vergleichbarkeit von Prüfergebnissen zu. Aus diesem Grunde ist die regelmäßige Teilnahme an Ringversuchen nicht nur für akkreditierte Laboratorien obligatorisch. Da der Probenahmefehler um mehrere Zehnerpotenzen größer sein kann als der Analysenfehler, sind Ringversuche auch für die Probenahme zwingend erforderlich. Es gilt die Regel: „Für die Stellen vor dem Komma eines Messwertes ist der Probenehmer verantwortlich und für die Stellen nach dem Komma der Chemiker im Labor“.**

Die Fa. DCC führt auch in diesem Jahr die Ringversuche Analytik von festen Brennstoffen und Probenahme von Importkohle durch. Die Ringversuche richten sich an akkreditierte Prüflaboratorien, die damit die in der DIN EN ISO/IEC 17025 geforderte Qualitätskontrolle zur Verifizierung bzw. Validierung von Testergebnissen nachweisen können.

Mit dem Inkrafttreten der Norm DIN EN ISO/IEC 17025 müssen Laboratorien über Verfahren zur Abschätzung der Messunsicherheit verfügen. Neben der regelmäßigen und erfolgreichen Teilnahme an Ringversuchen können sog. Kontrollkarten zur Überprüfung von Reproduzierbarkeit und von Richtigkeit (s. Abb. 2) visuell verdeutlichen, ob ein Prüfverfahren unter Kontrolle ist. Die Warngrenze ist bei einem Mittelwert  $\bar{x} \pm s$  ( $s$  = Standardabweichung) definiert. Außer Kontrolle ist ein Prüfverfahren wenn die Grenze  $\bar{x} \pm 2s$  überschritten wird.

An den Ringversuchen haben bisher über 90 europäische Brennstoff-, Kraftwerks-, Stahl-, Handels-, Kokerei- Forschungs- und behördliche Laboratorien erfolgreich teilgenommen. Als Prü-

fobjekte können feste Regelbrennstoffe, feste Biobrennstoffe, feste Sekundärbrennstoffe, aber auch Flugasche, Klärschlamm und Laborkohlenasche analysiert werden (s. Tab.1).

Von besonderer Bedeutung für die Brennstoff-Laboratorien ist die Bestimmung der Parameter Kohlenstoff und Heizwert. Aus dem Kohlenstoffgehalt und dem Heizwert der Brennstoffe wird der Emissionsfaktor ( $tCO_2/TJ$ ) nach dem Treibhausgas-Emissions-Handelsgesetz (TEHG) berechnet. Auch die Unterscheidung von fossilem und biogenem Kohlenstoff wird eine wichtige Analyse für Brennstofflaboratorien werden. Die Substitution von fossilem Kohlenstoff durch biogene Kohlenstoffspender reduziert den Anteil an fossilem Kohlenstoff und vermindert somit die Entstehung des umweltschädlichen Treibhausgas Kohlendioxid, da biogener Kohlenstoff aus nachwachsenden Rohstoffen stammt. Die Emissionsrechte, die den ersparten Tonnen  $CO_2$  entsprechen, können an der Börse verkauft werden.

Die Prüfobjekte feste Biobrennstoffe wie Holzpellets und Holzhackschnitzel gewinnen aus den oben genannten Gründen immer mehr an Bedeutung als Alternativen zu Kohle, Erdöl und Erdgas.

Auf Wunsch der Teilnehmer wurden ab 2007 auch Ersatzbrennstoffe in den Ringversuch aufgenommen. Ein Ersatzbrennstoff oder Sekundärbrennstoff ist ein Brennstoff der aus heizwertreichen Abfällen aus Haushalten, Industrie und Gewerbe gewonnen wird. Nach der BGS e.V. (Gütegemeinschaft Sekundärbrennstoff und Recyclingholz e.V.) sind Sekundärbrennstoffe güteüberwachte Brennstoffe. Die Spezifikation-, Probenahme-, Probenaufbereitungs- und Analysenvorschriften sind im Rahmen des RAL-Gütezeichen 724 „Sekundärbrennstoffe“ und RAL-Gütezeichen 727 „Bestimmung des biogenen Anteils in Sekundärbrennstoffen gemäß RAL-GZ 724 definiert. RAL ist eine Wettbewerbskommission die die Qualität überwacht (RAL = Deutsches Institut für Gütesicherung). Für Sekundärbrennstoffe sind Chlor aufgrund der nachteiligen Auswirkungen in thermischen Prozessen, Schwermetalle und der Heizwert wichtige qualitätsbestimmende Parameter. Die Gutvarianz/Inhomogenität der Sekundärbrennstoffe stellt höchste Anforderungen an die Probenahme und Probenaufbereitung.



► Dr. Georg Szczeszina, Projektleiter DCC Ringversuche feste Brennstoffe Von der IHK Nord Westfalen öffentlich bestellter und vereidigter Handelschemiker, Sachverständiger und Probenehmer für feste Brennstoffe



► Udo Wehmeyer, Mitglied im Fachbeirat DCC Ringversuche feste Brennstoffe

Aufgrund der höheren Gutvarianz von Ersatzbrennstoffen fehlen oft Erfahrungen zur Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit von Parametern für diese Matrices. Über die statistischen Auswertungen der Ringversuche können diese Werte bestimmt werden.

### Ringversuch Probenahme

Ringversuche in der Analytik sind längst etabliert und unverzichtbare Instrumente zur Qualitätssicherung sowie zum Kompetenznachweis akkreditierter Laboratorien. Ringversuche für die Probenahme/Probenaufbereitung von festen Stoffen werden dagegen selten oder gar nicht angeboten.

Die Probenahme ist entscheidend für die Qualität von Messergebnissen. Systematische Fehler bei der Probenahme können im Laboratorium bei der Analyse nicht wieder gutgemacht werden. Analysenergebnisse von nicht repräsentativ gezogenen Proben sind reine Hausnummern und geben nicht die gewünschte Information wieder. Der Probenahmefehler kann

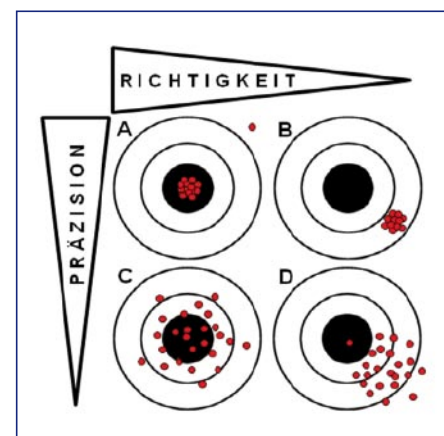


Abb. 1: Präzision und Richtigkeit A Präzise und richtig (1 Ausreißer), B Präzise aber unrichtig „Alptraum des Chemikers“, C Richtig aber unpräzise, D Unrichtig und unpräzise

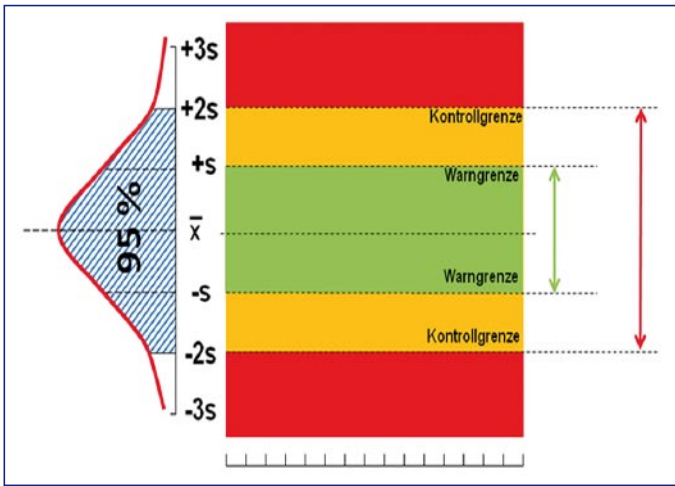


Abb. 2: Kontrollkarte mit Warngrenze  $\bar{x} \pm s$  und Kontrollgrenze  $\bar{x} \pm 2s$

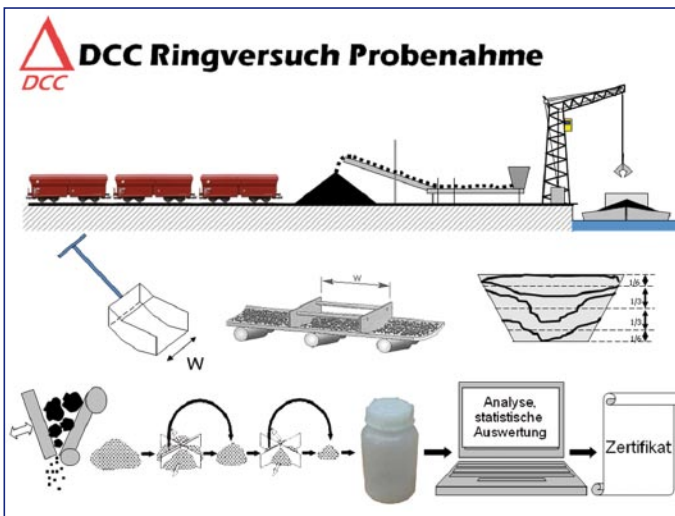


Abb. 4 :Schematische Darstellung des Ringversuches Probenahme von Importkohlen

um mehrere Zehnerpotenzen größer als der Analysenfehler sein. Es gilt die Regel: „Für die Stellen vor dem Komma eines Messwertes ist der Probennehmer verantwortlich und für die Stellen nach dem Komma der Chemiker im Labor“. Eine repräsentative Probenahme stellt hohe Anforderungen an den Probennehmer. Zur Erstellung des Prüfplanes ist auch viel Erfahrung erforderlich.

Die Probenahme von festen Stoffen ist erheblich aufwendiger als die Probenahme von Flüssigkeiten oder Gasen, da Haufwerke keine Konvektion haben. Die politische Entscheidung für das Aus des deutschen Steinkohlenbergbaus, die steigenden Importkohlenpreise und die Qualitätsschwankungen erfordern eine kompetente Probenahme zur Ermittlung von abrech-

Tabelle 1: Prüfobjekte DCC Ringversuch feste Brennstoffe

Nr.	Prüfobjekte
01	Steinkohle, < 10 mm, 2 kg
02	Braunkohle, < 10 mm, 2kg
03	Koks, < 10 mm, 2 kg
04	Koks, 19-22,4 mm (Quadratlochung), 500 g (CRI, CSR Test)
05	Hochofenkoks, > 40 mm, 55 kg (MICUM-Test M10, M40)
06	Petrolkoks, < 10 mm, 2 kg
07	Steinkohlenasche (Laborasche), < 0,1 mm, 10 g (RFA)
08	Steinkohlenflugasche SFA, < 0,5 mm, 500 g
09	Klärschlamm, getrocknet, < 0,5 mm, 70 g
10	Holzpellets, Ø 6 mm, 2 kg
11	Holz hackschnitzel, < 10 mm, 10 Liter
12	Grillholzkohle, < 10 mm, 1 kg
13	Sekundärbrennstoff, < 20 mm, 10 Liter



Abb. 3: Teilnehmer des DCC Ringversuch Probenahme von Importkohlen in Duisburg. Die Probennehmer haben einen Schubleichter mit 2.500 Tonnen Importkohle während der Entladung repräsentativ erfolgreich beprobt.

nungsrelevanten und technologischen Parametern. Laboratorien, die auch für das Fachgebiet Probenahme akkreditiert sind, stehen vor dem Problem, dem Fachbegutachter bzw. Auditor einen Nachweis über die vorhandene Kompetenz für die Probenahme darzulegen. Der Ringversuch Probenahme von Importkohlen im Mai 2009 will diese Lücke schließen. Abbildung 3 zeigt die Teilnehmer des Ringversuchs Probenahme 2008 in Duisburg. In Abbildung 4 ist der schematische Ablauf des Ringversuches Probenahme dargestellt.

Die Beprobung von festen Brennstoffen ist in einschlägigen Normen geregelt. In Deutschland gibt es die DIN 51 701 und im internationalen Bereich die ISO 18283. Für Importkohlen werden oft ISO-Normen vertraglich festgelegt.

Die Teilnehmer des Ringversuchs Probenahme 2009 sollen eine typische Liefereinheit (Schubleichter/ Kanalschiff, Ganzzug oder Lagerpartie) repräsentativ beproben.

Die Laboratorien erstellen einen Probenahmeplan mit den angestrebten Präzisionen und legen die Anzahl der Einzelproben, Mischproben und Sublots fest. Am Ende steht die Aschebestimmung, die die beteiligten Laboratorien selbst durchführen und dem Veranstalter mitteilen. Die Bestimmung der Asche in den gezogenen Proben wird statistisch ausgewertet.

Die teilgenommenen Laboratorien erhalten ein Zertifikat über die erfolgreiche Teilnahme. Die Ergebnisse der DCC-Ringversuche werden in einem Meeting am 24. September 2009 in Hamburg besprochen. Dieses Meeting soll als

Diskussionsplattform für den Erfahrungsaustausch unter den teilnehmenden Laboratorien dienen. Anmeldeschluss für die Ringversuche Analytik und Probenahme ist 31. März 2009. Die Organisation und Durchführung der Ringversuche einschließlich der Auswertung und Dokumentation der Ergebnisse wird von unabhängigen und neutralen Projektleitern durchgeführt. Der Bereich feste Brennstoffe wird von dem öffentlich bestellten und vereidigten Handelschemiker, Sachverständigen und Probennehmer für feste Brennstoffe Dr. Georg Szczendzina koordiniert.

## Literatur

- [1] DIN EN ISO/IEC 17025 (2005-08) Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien
- [2] ISO/IEC Guide 43-1 (1997) Proficiency testing by interlaboratory comparisons- Part1: Development and operation of proficiency testing schemes
- [3] DIN ISO 5725 Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen

## ► KONTAKT

Dr. rer. nat. Georg Szczendzina  
DCC Delta Coal Control GmbH  
Herten  
Tel.: 0209/1658-9429  
Fax: 0209/1658-9431  
info@dcc-ringversuche.de  
gutachter@szczendzina.de  
www.dcc-ringversuche.de

Udo Wehmeyer  
E.ON Engineering GmbH  
Gelsenkirchen