

TEXTE 03/2018

Umweltforschungsplan des
Bundesministeriums für Umwelt,
Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit

Forschungskennzahl 3714 26 320 0
UBA-FB 002575

Untersuchung der Anwendbarkeit der im Rahmen des CEN-Projekts HORIZONTAL entwickelten Analyseverfahren auf Düngemittel und Klärschlamm/ -aschen

von


Marco Koch, Christian Adam, Oliver Krüger
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Impressum

Herausgeber:

Umweltbundesamt
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Tel: +49 340-2103-0
Fax: +49 340-2103-2285
info@umweltbundesamt.de
Internet: www.umweltbundesamt.de

 /umweltbundesamt.de

 /umweltbundesamt

Durchführung der Studie:

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)
Unter den Eichen 87
12205 Berlin

Abschlussdatum:

Juni 2017

Redaktion:

Fachgebiet III 2.5 Überwachungsverfahren, Abwasserentsorgung
Andrea Roskosch

Publikationen als pdf:

<http://www.umweltbundesamt.de/publikationen>

ISSN 1862-4359

Dessau-Roßlau, Januar 2018

Das diesem Bericht zu Grunde liegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit unter der Forschungskennzahl 3714 236200 finanziert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autorinnen und Autoren.

Kurzbeschreibung

Ziel des Forschungsvorhabens war es, analytische Verfahren zu untersuchen, welche für eine möglichst matrixübergreifende Anwendung, und somit z.B. auch für neuartige Düngemittel aus Recyclingmaterialien, geeignet sind. Es wurden darüber hinaus verschiedene Analysemethoden in Hinblick auf ihre prinzipielle Anwendbarkeit auf ein breites Spektrum an Sekundärrohstoffen für die Düngemittelherstellung untersucht. Es galt herauszufinden, ob die sehr unterschiedlichen Matrices sich generell der gesamten Analyseprozedur inklusive Probenvorbehandlung unterziehen lassen und welchen Einfluss sie auf die Analyseergebnisse haben. In der Kategorie Probenvorbereitung wurden u.a. die Trocknung und das Mahlen untersucht. Es konnten bei thermolabilen Substanzen wie Struvit (Magnesium-Ammonium-Phosphat), aber auch Superphosphat Effekte festgestellt werden, die beachtet werden sollten. Thermischer Zerfall durch die Probenaufbereitung kann z.B. zu falschen Befunden bei der Bestimmung der Phosphorlöslichkeit führen. Für die Elementgehaltsbestimmungen mittels ICP-OES und -MS wurden 6 verschiedene Aufschlussmethoden vergleichend untersucht. Zum Teil wurden sehr große Unterschiede zwischen den Ergebnissen der Aufschlüsse festgestellt. Es wird eine geeignete und praktikable Auswahl an Aufschlüssen für die Bestimmung von Elementgesamtgehalten vorgeschlagen. Bei der Bestimmung der Löslichkeiten von Phosphor (Wasser/Ammoniumcitrat) wurden verschiedene mögliche Einflussparameter untersucht (Extraktionszeit/-temperatur, Filtration, Probenmahlung, Lagerstabilität der Extrakte) und entsprechende Sensitivitäten herausgearbeitet. Die Bestimmung des Chrom(VI)-Gehalts konnte für die verschiedenen Matrices durchgeführt werden und lieferte plausible Ergebnisse. Aufstockungsexperimente mit Cr(III/VI)-Verbindungen zur Qualitätskontrolle zeigten jedoch, dass sowohl organische Matrix, als auch reduzierend wirkende anorganische Verbindungen (z.B. Fe(II)) zu Minderbefunden führen. Hierbei wurde eine Abhängigkeit von der Extraktionstemperatur beobachtet. Es werden entsprechende Lösungswege aufgezeigt, um die analytischen Verfahren zu verbessern.

Abstract

The aim of the research project was to investigate if existing analytical methods for fertilizers can be applied on new recycling fertilizers, independently from their respective matrices. The general applicability of the established analytical methods for fertilizers including sample preparation was thus tested for a broad spectrum of different recycling fertilizers. The major aim was to find out if the analytical methods can be used for the new recycling fertilizers and if there are matrix related effects significantly influencing the results. In terms of sample preparation, drying and milling was investigated amongst others. Thermolabile substances such as struvite (Magnesium Ammonium Phosphate) but also triple-superphosphate showed effects that have to be considered. Thermal decay of substances during drying or milling can lead to false results for the elemental composition of a sample but also on the solubility of phosphorus. For the determination of the elemental composition of the samples 6 different digestion methods were comparatively investigated. The digestions were found to be strongly different from each other depending on the matrix of the sample and the element determined. For each element and matrix combination a suitable digestion method is suggested in this report. For the methods that determine the solubility of phosphorus, sensitivities of the different influencing parameters (extraction time, extraction temperature, filtration, milling of the sample, stability of extracts) were investigated. Determination of Cr(VI) mass fractions was applicable to the investigated samples and led to plausible results. However, spiking experiments with Cr(III/VI)-compounds for quality control clearly showed that organic matrices as well as inorganic matrices that contain reductives such as Fe(II)-compounds can lead to underestimation of Cr(VI) mass fractions. The extraction temperature was identified to be a sensitive parameter in this context. Possibilities for optimization of the analytical procedures are suggested in this report.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	8
Tabellenverzeichnis	10
Abkürzungsverzeichnis	16
1 Zusammenfassung	17
1.1 Hintergrund.....	17
1.2 Zielsetzung des Projekts	18
1.3 Methodologie und Qualitätssicherung	18
1.4 Ergebnisse	20
1.4.1 Probenaufbereitung und Bestimmung der Löslichkeiten der Phosphate.....	20
1.4.2 Elementgehalte – Effizienz der Aufschlüsse.....	21
1.4.3 Bestimmung von Chrom (VI)	23
2 Summary	25
2.1 Background	25
2.2 Goals of this Project	26
2.3 Methodologies and Quality control.....	26
2.4 Results.....	27
2.4.1 Samples preparation and determination of the phosphorus solubilities	27
2.4.2 Element mass fractions – Performance of digestion methods	28
2.4.3 Determination of Chromium (VI)	30
3 Einleitung und Zielstellung.....	32
4 Material und Methoden	33
4.1 Probenbeschaffung.....	33
4.2 Probenvorbereitung.....	36
4.3 Bestimmung Wassergehalt und Glühverlust	36
4.4 Bestimmung des organischen Kohlenstoffanteils (TOC)	36
4.5 Bestimmung der Elementgehalte	36
4.5.1 Aufschlüsse.....	37
4.5.1.1 Perchlorsäure Aufschluss „Per“	37
4.5.1.2 Königswasseraufschluss „Aqua regia“	38
4.5.1.3 Inverser Königswasseraufschluss „Inv“	38
4.5.1.4 „H ₂ O ₂ /HNO ₃ “- Aufschluss	39
4.5.1.5 „H ₂ O ₂ /HNO ₃ /H ₂ SO ₄ “- Aufschluss	39
4.5.1.6 „NaOH“- Aufschluss	39
4.5.2 Messung der Elementgehalte mit ICP-OES	40

4.5.3	Messung der Elementgehalte mit ICP-MS	40
4.6	Bestimmung der Phosphatlöslichkeit	41
4.6.1	Bestimmung der P-Wasserlöslichkeit (P_{WIK})	41
4.6.2	Bestimmung der P-Löslichkeit in neutraler Ammoniumcitrat-Lösung (P_{NAC})	42
4.7	Bestimmung von Chrom(VI).....	43
4.7.1	Probenvorbereitung und Cr(VI) Extraktionsmethode.....	43
	Alkalische Aufschlusslösung	43
	Phosphatpufferlösung	43
	Magnesiumchloridlösung	44
4.7.2	Aufstockungsexperimente	44
4.7.3	Chromanalyse.....	44
4.8	PAK Analytik.....	45
5	Ergebnisse und Diskussion.....	45
5.1	Restfeuchte und Glühverlust	45
5.2	Untersuchung des PAK-Gehalts	49
5.3	Elementgehalte – Effizienz der Aufschlüsse	49
5.3.1	Nährstoffgehalt der Proben	49
5.3.2	Schadstoffgehalte der Proben.....	57
5.4	Bestimmung der Löslichkeit von Phosphat.....	68
5.4.1	Bestimmung der Wasserlöslichkeit von Phosphat.....	69
5.4.1.1	Lagerstabilität der Extraktionslösung	70
5.4.2	Bestimmung der P-Löslichkeit in neutraler Ammoniumcitrat-Lösung (P_{NAC})	72
5.4.2.1	Lagerstabilität der Extraktionslösung	73
5.4.2.2	Einfluss der Extraktionszeit	75
5.4.2.3	Einfluss der Temperatur	77
5.4.2.4	Auswertung der Temperatur-Zeit-Kombinationen	79
5.4.2.5	Einfluss der Trocknungstemperatur	84
5.4.2.6	Einfluss der Probenaufbereitung durch Mahlen	86
5.4.2.7	Einfluss der Filtration (Faltenfilter / Druckfiltration)	87
5.4.2.8	Reproduzierbarkeit	89
5.4.3	Ergebnisse aus einem VDLUFA-Ringversuch mit Kompost (P_{WIK} / P_{NAC} - Löslichkeit)	93
5.5	Bestimmung von Chrom (VI).....	94
5.5.1	Chrom(gesamt) und Chrom(VI)-Gehalte	94
5.5.2	Aufstockungsexperimente mit Cr(III), Cr(VI) und schwerlöslichem $PbCrO_4$	96
5.5.3	Temperaturabhängigkeit der Cr(VI)-Bestimmung	98

6	Zusammenfassung und Ausblick.....	100
7	Quellenverzeichnis.....	104
8	Anhänge.....	105
8.1	Restfeuchte und Glühverlust	105
8.2	Untersuchung des PAK-Gehalts	107
8.3	Elementgehalte.....	109
8.3.1	ICP-MS.....	109
8.3.2	ICP-OES.....	129
8.4	Bestimmung der Löslichkeit von Phosphor	143
8.4.1	Wasserlöslichkeit von Phosphor	143
8.4.2	Phosphorlöslichkeit in neutraler Ammoniumcitratlösung.....	144
8.5	Bestimmung von Chrom(VI).....	149
8.5.1	Chrom(gesamt) und Chrom(VI).....	149
8.5.2	Aufstockungsversuche	150

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Auswahl an geeigneten Aufschlüssen für die untersuchten Matrix-Element-Kombinationen, wobei versucht wurde die Anzahl an zu verwendenden Aufschlüssen zu minimieren.....	23
Abbildung 2:	Massenanteile für Glührückstand (rot), Masseverlust beim Trocknungsvorgang bei 105°C (blau) und Glühverlust (gelb) für ausgewählte Proben	46
Abbildung 3:	Massenanteile für Glührückstand (rot), Masseverlust beim Trocknungsvorgang bei 105°C (blau) und Glühverlust (gelb) für MAP-Proben	48
Abbildung 4:	Vergleich der Aufschlusseffektivitäten für das Element Phosphor	51
Abbildung 5:	Vergleich der Aufschlusseffektivitäten für das Element Kalium	52
Abbildung 6:	Vergleich der Aufschlusseffektivitäten für das Element Calcium.....	53
Abbildung 7:	Vergleich der Aufschlusseffektivitäten für das Element Magnesium.	54
Abbildung 8:	Vergleich der Aufschlusseffektivitäten für das Element Natrium	55
Abbildung 9:	Schwefelgehalte der untersuchten Proben.....	56
Abbildung 10:	Vergleich der Aufschlusseffektivitäten für das Element Arsen	58
Abbildung 11:	Vergleich der Aufschlusseffektivitäten für das Element Cadmium	59
Abbildung 12:	Vergleich der Aufschlusseffektivitäten für das Element Quecksilber	60
Abbildung 13:	Vergleich der Aufschlusseffektivitäten für das Element Nickel.....	61
Abbildung 14:	Vergleich der Aufschlusseffektivitäten für das Element Blei.....	62
Abbildung 15:	Vergleich der Aufschlusseffektivitäten für das Element Thallium.....	63
Abbildung 16:	Vergleich der Aufschlusseffektivitäten für das Element Uran.....	64
Abbildung 17:	Vergleich der Aufschlusseffektivitäten für das Element Zink.....	65
Abbildung 18:	Übersicht der effektivsten Aufschlüsse (Auswertung der Maximalwerte) für Probenmatrices und Elemente. Auswertung der Anzahlen an erzielten Maximalwerten für die verschiedenen Aufschlüsse nach Element (rechte Seite der Tabelle) und Probenmatrix (unterer Teil der Tabelle).....	66
Abbildung 19:	Optimierte Übersicht der Elementenanalyse bei den besprochenen Nähr- und Schadstoffwerten mit dem Ziel so wenig Aufschlüsse wie möglich zu verwenden.....	67
Abbildung 20:	Übersicht P_{ges} , P_{NAC} und P_{wik} für verschiedene Matrices	69
Abbildung 21:	Lagerstabilität der P_{wik} -Extrakte mit drei Messpunkten nach 0, 10 und 320 Tagen	71
Abbildung 22:	Darstellung von P_{ges} und P_{NAC} von ausgewählten Proben verschiedener Matrices	72
Abbildung 23:	Lagerstabilität der P_{NAC} -Extraktionslösungen verschiedener Matrices	74

Abbildung 24:	Grafische Darstellung der Untersuchung eines möglichen Einflusses der Extraktionszeit.....	76
Abbildung 25:	Untersuchung auf einen möglichen Einfluss der Extraktionstemperatur auf das Ergebnis	78
Abbildung 26:	Temperatur-Zeit-Abhängigkeitsuntersuchung bei der Probe 3	80
Abbildung 27:	Temperatur-Zeit-Abhängigkeitsuntersuchung bei der Probe 8	81
Abbildung 28:	Temperatur-Zeit-Abhängigkeitsuntersuchung bei der Probe 16	82
Abbildung 29:	Temperatur-Zeit-Abhängigkeitsuntersuchung bei der Probe 40	83
Abbildung 30:	Temperatur-Zeit-Abhängigkeitsuntersuchung bei der Probe 42	84
Abbildung 31:	Einfluss der Temperatur bei der Trocknung des Probenmaterials.....	85
Abbildung 32:	Einfluss des Mahlens auf die P _{NAC} -Extraktion	87
Abbildung 33:	Einfluss der verschiedenen Filtrationsmethoden auf das Ergebnis der P _{NAC} -Analyse.....	88
Abbildung 34:	Darstellung der Wiederholungsmessungen von P _{NAC} -Messungen in Quantilen	90
Abbildung 35:	Gegenüberstellung von gemahlene und ungemahlene Proben mit jeweils drei separaten Probenextraktionen	93
Abbildung 36:	Probe 13 (2015-02-11) und Probe 16 (2015-02-17-1) jeweils vor (links) und nach dem Glühen (rechts)	97
Abbildung 37:	Wiederfindungen nach Aufstockung der Extraktionsansätze zur Cr(VI)-Bestimmung mit Cr(III) [CrCl ₃ Lösung], Cr(VI) [K ₂ Cr ₂ O ₇ Lösung] oder schwerlöslichem Cr(VI) [PbCrO ₄]	98
Abbildung 38:	Temperaturabhängigkeit der Wiederfindung von Cr(VI) nach Aufstockung (lösliches Cr(VI)) von Probe 18 (MAP 2 (gefällt) mit hohem Anteil an organischem Kohlenstoff von 10 %)	99
Abbildung 39:	Temperaturabhängigkeit der Wiederfindung von Cr(VI) nach Cr(VI)-Aufstockung (schwerlösliches Cr(VI), PbCrO ₄) von Probe 18 (MAP 2 (gefällt) mit hohem Anteil an organischem Kohlenstoff von 10 %) ...	99

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Maximale Nährstoffgehalte für die verschiedenen untersuchten Matrices unter Angabe der Probe, des Aufschluss- und Messverfahrens	21
Tabelle 2:	Zusammenfassung der Schadstoffgehalte verschiedener Matrices...	22
Tabelle 3:	Proben die im Rahmen des Projekts untersucht wurden.....	33
Tabelle 4:	Aufschlussverfahren für die Elementgehaltsbestimmung	37
Tabelle 5:	Programm des Mikrowellengestützten Perchlorsäureaufschluss	38
Tabelle 6:	Programm des Mikrowellengestützten Perchlorsäureaufschluss nach Abreagieren mit Flusssäure	38
Tabelle 7:	Programm des Mikrowellengestützten Königswasseraufschluss.....	38
Tabelle 8:	Programm des Mikrowellengestützten H ₂ O ₂ /HNO ₃ -Aufschluss.....	39
Tabelle 9:	Programm des Mikrowellengestützten NaOH-Aufschluss	39
Tabelle 10:	Übersicht über die Elementkonzentrationen in den Kalibrierlösungen	40
Tabelle 11:	Gehalte der Kalibrierlösungen der Elementgehaltanalysen.....	41
Tabelle 12:	Zusammengefasste Daten aus der Bestimmung von Restfeuchte und Glühverlust für ausgewählte Proben.....	47
Tabelle 13:	Zusammengefasste Daten aus der Bestimmung von Restfeuchte und Glühverlust für MAP-Proben	49
Tabelle 14:	Maximale Nährstoffgehalte für die verschiedenen untersuchten Matrices unter Angabe der Probe, des Aufschluss- und Messverfahrens	50
Tabelle 15:	Phosphorgehalte der untersuchten Proben	52
Tabelle 16:	Kaliumgehalte der untersuchten Proben	53
Tabelle 17:	Calciumgehalte der untersuchten Proben.....	54
Tabelle 18:	Magnesiumgehalte der untersuchten Proben	55
Tabelle 19:	Natriumgehalte der untersuchten Proben	56
Tabelle 20:	Prozentualer Gehalt der Proben bei der Elementanalyse von S	57
Tabelle 21:	Zusammenfassung der Schadstoffgehalte verschiedener Matrices...	57
Tabelle 22:	Arsengehalte der untersuchten Proben	58
Tabelle 23:	Cadmiumgehalte der untersuchten Proben.....	59
Tabelle 24:	Quecksilbergehalte der untersuchten Proben	60
Tabelle 25:	Nickelgehalte der untersuchten Proben.....	61
Tabelle 26:	Bleigehalte der untersuchten Proben	62
Tabelle 27:	Thalliumgehalte der untersuchten Proben	63
Tabelle 28:	Urangehalte der untersuchten Proben	64

Tabelle 29:	Zinkgehalte der untersuchten Proben.....	65
Tabelle 30:	P_{ges} - und P_{wik} -Werte einiger ausgewählter Proben.....	70
Tabelle 31:	Lagerstabilität von Extraktionslösungen	70
Tabelle 32:	Übersicht der P_{NAC} und P_{ges} -Werte für die abgebildeten Proben	73
Tabelle 33:	Übersicht der Lagerstabilitäts-Messreihe; Ergebnisse im Verhältnis zu P_{ges} gesetzt	75
Tabelle 34:	Übersicht der Untersuchung auf einen möglichen Einfluss der Extraktionszeit	77
Tabelle 35:	Übersicht der Ergebnisse der Temperaturabhängigkeitsuntersuchung	79
Tabelle 36:	Übersicht einer Temperatur-Zeit-Abhängigkeitsuntersuchung bei der Probe 3.....	80
Tabelle 37:	Übersicht einer Temperatur-Zeit-Abhängigkeitsuntersuchung bei der Probe 8.....	81
Tabelle 38:	Übersicht einer Temperatur-Zeit-Abhängigkeitsuntersuchung bei der Probe 16.....	82
Tabelle 39:	Übersicht einer Temperatur-Zeit-Abhängigkeitsuntersuchung bei der Probe 40.....	83
Tabelle 40:	Übersicht einer Temperatur-Zeit-Abhängigkeitsuntersuchung bei der Probe 42.....	84
Tabelle 41:	Übersicht der Untersuchung auf einen möglichen Einfluss der Trocknungstemperatur.....	86
Tabelle 42:	Übersicht der Ergebnisse der Mahlversuche.....	87
Tabelle 43:	Ergebnisübersicht der P_{NAC} -Analyse auf Einflussnahme der verschiedenen Filtrationsmethoden	89
Tabelle 44:	Übersicht der Ergebnisse die in Abbildung 30 grafisch zusammengefasst sind.....	91
Tabelle 45:	Mittelwert, Gesamtphosphor, prozentualer Anteil von P_{NAC} bezogen auf P_{ges} und relative Standardabweichung der analysierten Proben .	91
Tabelle 46:	P_{NAC} -Löslichkeiten der gemahlten und ungemahlten Proben mit Angab der Standardabweichungen	92
Tabelle 47:	Übersicht der Ergebnisse des Ringversuchs (in mg P_2O_5 /kg)	93
Tabelle 48:	Chrom(gesamt) und Chrom(VI) Gehalte der untersuchten Proben ...	96
Tabelle 49:	Zusammenfassung der Verwendeten DIN-Normen und eventuell vorhandene Verbesserungsvorschläge	102
Tabelle 50:	Datensätze der Bestimmung der Restfeuchte und des Glühverlusts	105
Tabelle 51:	Gesammelte Daten der PAK-Bestimmung (mg/kg)	107
Tabelle 52:	Fortsetzung der gesammelten Daten der PAK-Bestimmung (mg/kg)	108

Tabelle 53:	Silbergehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg).....	109
Tabelle 54:	Arsengehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg).....	110
Tabelle 55:	Goldgehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg).....	110
Tabelle 56:	Berylliumgehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg).....	111
Tabelle 57:	Cadmiumgehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg).....	111
Tabelle 58:	Cergehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg).....	112
Tabelle 59:	Cobaltgehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg).....	112
Tabelle 60:	Dysprosiumgehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg).....	113
Tabelle 61:	Erbiumgehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg).....	113
Tabelle 62:	Europiumgehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg).....	114
Tabelle 63:	Galliumgehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichungen in mg/kg).....	114
Tabelle 64:	Gadoliniumgehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg).....	115
Tabelle 65:	Germaniumgehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg).....	115
Tabelle 66:	Hafniumgehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg).....	116
Tabelle 67:	Quecksilbergehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg).....	116
Tabelle 68:	Holmiumgehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg).....	117
Tabelle 69:	Lanthangehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg).....	117
Tabelle 70:	Lutetiumgehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg).....	118
Tabelle 71:	Molybdängehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg).....	118
Tabelle 72:	Niobgehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg).....	119

Tabelle 73:	Neodymgehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg).....	119
Tabelle 74:	Nickelgehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg).....	120
Tabelle 75:	Praseodymgehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg).....	120
Tabelle 76:	Rubidiumgehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg).....	121
Tabelle 77:	Antimongehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg).....	121
Tabelle 78:	Scandiumgehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg).....	122
Tabelle 79:	Selengehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg).....	122
Tabelle 80:	Samariumgehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg).....	123
Tabelle 81:	Tantalgehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg).....	123
Tabelle 82:	Terbiumgehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg).....	124
Tabelle 83:	Thoriumgehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg).....	124
Tabelle 84:	Thalliumgehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg).....	125
Tabelle 85:	Thuliumgehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg).....	125
Tabelle 86:	Urangehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg).....	126
Tabelle 87:	Vanadiumgehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg).....	126
Tabelle 88:	Wolframgehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg).....	127
Tabelle 89:	Yttriumgehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg).....	127
Tabelle 90:	Ytterbiumgehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg).....	128
Tabelle 91:	Silbergehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg).....	129
Tabelle 92:	Aluminiumgehalt der untersuchten Proben (mit relativer Standardabweichung in %).....	130

Tabelle 93:	Arsengehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg).....	130
Tabelle 94:	Bariumgehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg).....	131
Tabelle 95:	Calciumgehalt der untersuchten Proben (mit relativer Standardabweichung in %).....	131
Tabelle 96:	Chromgehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg).....	132
Tabelle 97:	Kupfergehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg).....	132
Tabelle 98:	Eisengehalt der untersuchten Proben (mit relativer Standardabweichung in %).....	133
Tabelle 99:	Kaliumgehalt der untersuchten Proben (mit relativer Standardabweichung in %).....	133
Tabelle 100:	Magnesiumgehalt der untersuchten Proben (mit relativer Standardabweichung in %).....	134
Tabelle 101:	Mangangehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg).....	134
Tabelle 102:	Molybdängehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg).....	135
Tabelle 103:	Natriumgehalt der untersuchten Proben (mit relativer Standardabweichung in %).....	135
Tabelle 104:	Nickelgehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg).....	136
Tabelle 105:	Phosphorgehalt der untersuchten Proben (mit relativer Standardabweichung in %).....	136
Tabelle 106:	Bleigehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg).....	137
Tabelle 107:	Schwefelgehalt der untersuchten Proben (mit relativer Standardabweichung in %).....	137
Tabelle 108:	Antimongehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg).....	138
Tabelle 109:	Siliziumgehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg).....	138
Tabelle 110:	Zinngehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg).....	139
Tabelle 111:	Strontiumgehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in %).....	139
Tabelle 112:	Titangehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg).....	140

Tabelle 113:	Vanadiumgehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg).....	140
Tabelle 114:	Wolframgehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg).....	141
Tabelle 115:	Zinkgehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg).....	141
Tabelle 116:	Zirkoniumgehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg).....	142
Tabelle 117:	Löslichkeit von Phosphor in Wasser bei verschiedenen untersuchten Matrices	143
Tabelle 118:	Löslichkeit von Phosphor in Wasser bei verschiedenen untersuchten Matrices	144
Tabelle 119:	Löslichkeit von Phosphor in neutraler Ammoniumcitratlösung in untersuchten Proben.....	144
Tabelle 120:	Löslichkeit von Phosphor in neutraler Ammoniumcitratlösung in untersuchten Proben.....	145
Tabelle 121:	Löslichkeit von Phosphor in neutraler Ammoniumcitratlösung in untersuchten Proben.....	146
Tabelle 122:	Löslichkeit von Phosphor in neutraler Ammoniumcitratlösung in untersuchten Proben.....	147
Tabelle 123:	Löslichkeit von Phosphor in neutraler Ammoniumcitratlösung in untersuchten Proben.....	148
Tabelle 124:	Chrom(ges)- und Chrom(VI)-Gehalt in verschiedenen Matrices	149
Tabelle 125:	Wiederfindungsraten der Aufstockungsversuche der Chrom(ges)- und Chrom(VI)-Gehaltuntersuchungen bei verschiedenen Matrices.....	150

Abkürzungsverzeichnis

BM	Blutmehl
DM	Düngemittel
DM+	Düngemittel mit Additiven
DS	Dickschlamm
EKM	Entleimtes Knochenmehl
entw. FS	Entwässerter Faulschlamm
FKM	Fleischknochenmehl
FLM	Fleischmehl
FM	Federmehl
FS	Faulschlamm
HFM	Hufmehl
HM	Haarmehl
HTK	Hühnertrockenkot
KAS	Kalkammonsalpeter
KK42	Konverterkalk 42
KK45	Konverterkalk 45
KM	Knochenmehl
KS	Klärschlamm
KSA	Klärschlammasche
KSA+	Klärschlammasche + Soda (Natriumcarbonat)
KSA-AD	Klärschlammasche AshDec
LoQ	Limit of Quantitation (Bestimmungsgrenze)
MAP	Struvit (Magnesium-Ammonium-Phosphat, oftmals auch als Struvit bezeichnet)
MAP-Rec	REPHOS-Struvit
Mg-K	Kornkali
NPK	N-P-K-Dünger (Mehrnährstoffdünger)
P_{NAC}	Gelöstes Phosphat in neutraler Ammoniumcitrat-Lösung
P-Roc	Phosphatgestein
P_{wlk}	Wasserlösliches Phosphat
ReP	Tetraphos – RePacid–T
sek.P-Roc	Sekundärphosphat P-Roc
SSA	Schwefelsaures-Ammonium-Dünger
VNE	Vinasse

1 Zusammenfassung

1.1 Hintergrund

Die Verwertung von Klärschlämmen in Landwirtschaft und Landschaftsbau wurde in Deutschland erst mit dem Deponierungsverbot von unbehandelten Klärschlämmen (nach Inkrafttreten der TA Siedlungsabfall 1993) in größerem Maßstab praktiziert. Jedoch nahm diese Verwertungsform seit Ende der 1990er Jahre kontinuierlich wieder ab, u.a. aus Sorge die Ackerflächen mit Schadstoffen zu verunreinigen. Da Klärschlämme die Schadstoffsенke der Klärwerke darstellen, ist diese Sorge durchaus begründet. Die Schadstoffe sind dabei sowohl organischen Ursprungs, z.B. Metabolite von Medikamenten wie Antibiotika oder Kosmetikrückstände aber auch anorganischer Natur (Schwermetalle). Einige der organischen Schadstoffe werden in Schadstoffklassen, beispielsweise als Emerging Pollutants of Concern (EMPOC), zusammengefasst. Durch Verbrennung der Klärschlämme können die organischen Schadstoffe vergleichsweise einfach und sicher zerstört werden. Die resultierenden Klärschlammaschen enthalten den Nährstoff Phosphor, allerdings auch die im Klärschlamm akkumulierten Schwermetalle. Klärschlammaschen werden, abhängig von ihren Inhaltsstoffen, häufig unter Tage deponiert oder im Straßenbau verwendet. Das enthaltene Phosphat ist damit für eine stoffliche Nutzung als Nährstoff verloren. Klärschlamm und Klärschlammasche stellen einen möglichen und bedeutenden nährstoffreichen Sekundärrohstoff dar. Dazu kommen weitere Stoffströme aus der Pflanzen- und Tierproduktion und aus verschiedenen Verfahren zur Extraktion oder Aufbereitung von Nährstoffen aus unterschiedlichen Abwässern oder Abfällen. Verschiedene Gründe sprechen dafür, diese derzeit zum Teil ungenutzten Nährstoffströme der Kreislaufwirtschaft z.B. in Form von Sekundärrohstoffdüngemitteln zuzuführen. Dabei ist es wichtig die verschiedenen neuen, zum Teil sehr unterschiedlichen Düngemittel, eingehend untersuchen zu können, um deren Nutzen, aber auch deren Gefahrenpotential abzuschätzen.

Die Europäische Union ist bestrebt, rechtliche Vorgaben so weit wie möglich länderübergreifend zu harmonisieren und den Vollzug so effektiv wie möglich zu gestalten. Vor diesem Hintergrund wurde von der EU an das Europäische Komitee für Normung (CEN) das Mandat M330 erteilt. Ziel des Mandates war es, Analysenverfahren für die Bestimmung von wichtigen anorganischen und organischen Parametern zu entwickeln, die für unterschiedliche Matrices wie Klärschlamm, Bioabfall (Kompost) und Boden geeignet sind. Diese Verfahren wurden für die unterschiedlichen Materialien validiert (z.B. im UFOPLAN-Projekt 3711 26 325) und als sogenannte horizontale Normen verabschiedet, um sie als Referenzverfahren (EN-Normen) in die relevanten europäischen und nationalen rechtlichen Regelungen (z.B. Klärschlammverordnung, Bioabfallverordnung) einzubringen. Mit der horizontalen Normung wird die Verringerung der in gesetzlichen Regelungen zitierten Verfahren und somit eine Vereinfachung der bisher nicht oder kaum bestehenden matrixübergreifenden Überwachung im Vollzug angestrebt. Außerdem wird so eine länderübergreifende Harmonisierung ermöglicht und die Vergleichbarkeit von Ergebnissen gefördert. Ein weiterer finanzieller und materieller Vorteil ist, dass Laboratorien für routinemäßig notwendige Prüfungen keine unüberschaubare Fülle an Analyseverfahren vorhalten müssen. Die Europäische Kommission (Generaldirektion Unternehmen und Industrie) hat kürzlich die Auswirkungen einer harmonisierten europäischen Düngemittelverordnung untersuchen lassen. Berücksichtigt wurden nicht nur die technische Durchführbarkeit sondern auch die umweltbezogenen, wirtschaftlichen und sozialen Auswirkungen einer solchen Gesetzgebung. Basierend auf diesen Ergebnissen soll nun die EU-Düngemittelverordnung (EG) 2003/2003 revidiert werden. Neben der Vielzahl von bestehenden und neuen Düngemitteltypen wie z.B. Phosphor-Recyclingdüngern soll die neue Verordnung auch organische Düngemittel und somit Matrices wie Klärschlamm, Gärrückstände und Wirtschaftsdünger regeln. Dies bedeutet, dass Parameter und Grenzwerte, die bisher in verschiedenen Verordnungen für verschiedene Matrices festgelegt wurden, künftig gemeinschaftlich geregelt werden (Klärschlamm, Düngemittel). Weiterhin werden weitere Matrices zusätzlich untersucht und müssen in die neuen

Regelwerke aufgenommen werden (Phosphor-Recycling-Produkte, Produkte aus Klärschlamm/-aschen). Resultierend aus den aktuellen nationalen Entwicklungen, insbesondere bezüglich des Ausstiegs aus der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung und im Hinblick auf die Bestrebungen zur Schonung natürlicher Ressourcen (z.B. ProgRes), ist zu erwarten, dass die Anzahl an Düngemitteln, die aus Recyclingmaterialien gewonnen werden, stark zunehmen wird. Die Neufassung der Klärschlammverordnung (AbfKlärV) wurde am 18.01.2017 verabschiedet und sieht vor, dass nach Ablauf angemessener Übergangsfristen bei größeren Kläranlagen Phosphor aus dem Klärschlamm oder aus Klärschlammverbrennungsaschen zurückgewonnen werden muss. Recyclingdünger aus dem Stoffstrom Klärschlamm- bzw. Klärschlammasche werden also voraussichtlich einen großen Anteil an diesen neuen Produkten ausmachen.

Vor den angeführten Hintergründen ist es notwendig relevante und insbesondere bereits genormte Verfahren hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit für z.B. Klärschlamm/-aschen und daraus gewonnenen Recycling-Düngern sowie für kommerziellen P-Düngemitteln zu prüfen. Ziel des gegenständlichen Forschungsvorhabens war es, analytische Verfahren zu untersuchen, welche für eine möglichst matrixübergreifende Anwendung und somit z.B. auch für neuartige Düngemittel aus Recyclingmaterialien geeignet sind. Diese Verfahren können entsprechend als Basis für rechtliche Regelungen und die sich zurzeit in Vorbereitung befindenden Verordnungen zur Verfügung stehen. Weiterhin sollten aus den Untersuchungen Vorschläge abgeleitet werden, wie bestehende Normen verbessert oder erweitert werden können, um für eine matrixübergreifende Analytik geeignet zu sein. Anhand von Robustheitsprüfungen sollten für Düngemittel relevante analytische Verfahren hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit auf Klärschlamm/-aschen und daraus gewonnenen Recycling-Produkten sowie auf kommerzielle Düngemittel (insbesondere Phosphordünger) untersucht werden. Neben der Robustheit der Analysemethoden an sich, sollte auch die Eignung der Methoden zur Probenaufbereitung geprüft werden. Auf diese Weise sollte ein Überblick über die Eignung der analytischen Verfahren für die verschiedenen Matrices geschaffen werden.

1.2 Zielsetzung des Projekts

Ziel dieses Projekts war es, zunächst ein umfassendes und relevantes Spektrum an Sekundärrohstoffdüngemitteln bzw. dessen Ausgangsstoffe zu beschaffen. An diesen unterschiedlichen Matrices sollte die Anwendbarkeit der, für konventionelle Düngemittel etablierten Analyseverfahren untersucht werden. Neben der Überprüfung der grundsätzlichen Handhabbarkeit und Anwendbarkeit der analytischen Methoden, inklusive der Probenvorbereitung, sollten Sensitivitäten verschiedener Parameter (Extraktionszeiten, Temperaturen, Lagerstabilitäten etc.) untersucht und deren Auswirkung auf das Analyseergebnis dokumentiert werden. Es sollte eine Aussage über die Robustheit der Methoden getroffen und ggf. Verbesserungsvorschläge unterbreitet werden. Hierbei sollten matrixspezifische Phänomene erkannt und herausgearbeitet werden. Die Ergebnisse dieser Studie sollen als Basis für weitergehende Untersuchungen zur Methodvalidierung dienen.

1.3 Methodologie und Qualitätssicherung

Es wurde auf der Grundlage bestehender Netzwerke und durch weitere Recherche eine umfassende Probenakquise betrieben. Insgesamt wurden im Rahmen dieser Studie 67 Proben unterschiedlicher Herkunft und Zusammensetzung für die Untersuchungen beschafft. Das Spektrum der unterschiedlichen Matrices beinhaltet Klärschlämme, Recyclingprodukte aus kommunalem Abwasser und Klärschlamm (z.B. Struvite, Produkt des P-RoC-Verfahrens), Recyclingprodukte aus Industrieabwässern (Struvite), Klärschlammaschen und deren Recyclingprodukte (z.B. AshDec), Vinasse, tierische Reststoffe und Nebenprodukte (z.B. Tiermehle, Federmehl, Knochenmehl, Hühner trockenkot), Nebenprodukte der Stahlindustrie (Schlacken), Biokohlen, Rohphosphate und

konventionelle Düngemittel (z.B. TSP, NPK-Dünger, Kornkali, schwefelsaures Ammoniak). In Tabelle 3 (Kapitel 4.1, Seite 338) sind alle Proben aufgeführt.

Die Proben wurden vor den verschiedenen analytischen Untersuchungen einer Probenvorbereitung unterzogen, die die Lufttrocknung und die repräsentative Teilung beinhaltet. Je nach Zielstellung des untersuchten analytischen Verfahrens wurden die Proben darüber hinaus in einer Scheibenschwingmühle mit Wolframcarbidauskleidung aufgemahlen.

Restfeuchte und Glühverluste wurden von den luftgetrockneten Proben nach DIN 18128, 2002-12 bestimmt. Da thermolabile Substanzen wie Struvite unter den zu untersuchenden Proben waren, wurden ausgewählte Proben auch bei 40°C getrocknet.

Die Untersuchung des Totalen Organischen Kohlenstoffgehalts (TOC) wurde in den Laboren des Umweltbundesamtes, gemäß DIN EN 13137, mit dem Gerät „vario TOC cube“ der Firma Elementar durchgeführt (UBA). Die eingewogenen Proben wurden zunächst auf einem Silberfolienschiffchen mit 10 %iger Salzsäure benetzt, um den anorganischen Kohlenstoff zu eliminieren. Die mit Salzsäure benetzte Probe wurde über Nacht im Trockenschrank bei 40°C getrocknet und anschließend bei 950°C verbrannt.

Nach Anwendung unterschiedlicher mikrowellengestützter Aufschlüsse wurden die Elementgehalte der getrockneten Proben mittels ICP-OES und ICP-MS bestimmt. Neben dem oft angewendeten Königswasseraufschluss (Aqr), wurden vergleichend auch der inverse Königswasseraufschluss (Inv), ein Aufschluss mit $\text{HClO}_4/\text{HNO}_3/\text{HF}$ (Per), ein $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HNO}_3$ -Aufschluss (ox), ein $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Aufschluss (s) und ein Aufschluss mit NaOH (a) untersucht. Ziel war der Vergleich der Ausschlusseffizienzen in Abhängigkeit von Matrix und Element. Es sollte ein Überblick über die Notwendigkeit der Anwendung verschiedener Aufschlüsse gegeben werden und eine Abschätzung zu möglichen Minderbefunden bei der Anwendung des etablierten Königswasseraufschlusses. Es wurden die Elemente Al, Ag, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Ge, Hf, Hg, K, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Pb, S, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Ta, Th, Ti, Tl, U, V, W, Zn und Zr sowie die Elemente der seltenen Erden analysiert.

Aufgrund der Vielzahl sehr unterschiedlicher Matrices und der Tatsache, dass für diese Matrices keine zertifizierten Referenzmaterialien existieren, konnten qualitätssichernde Untersuchungen mit Referenzmaterialien nur sehr bedingt durchgeführt werden. In einem vorausgegangenen UFOPLAN-Projekt (FKZ 37 11 33 321, „Monitoring von Klärschlammmonoverbrennungsaschen hinsichtlich ihrer Zusammensetzung zur Ermittlung ihrer Rohstoffrückgewinnungspotentiale und zur Erstellung von Referenzmaterial für die Überwachungsanalytik“, UBA Texte 49/2014), welches sich hauptsächlich mit Klärschlammaschen beschäftigte, wurde ein Referenzmaterial (Kohlenflugasche CTA-FFA-1 vom Institute of Nuclear Chemistry and Technology, Laboratory of Nuclear Analytical Methods, Warsaw, Poland) für die Methodenoptimierung herangezogen. Des Weiteren wurden zwei Klärschlammaschen (eisenreich und eisenarm) mittels Rekonstitutionsanalytik mit der RFA sehr genau charakterisiert und als internes „Referenzmaterial“ für die Untersuchungen herangezogen.

Unter den Nährstoffen stand Phosphor im Fokus der Untersuchungen. Es wurden Untersuchungen zu dessen Wasserlöslichkeit (P_{wik}) und zur Löslichkeit in neutraler Ammoniumcitratlösung (P_{NAC}) durchgeführt. Weiterhin wurden die Einflüsse verschiedener Parameter wie der Extraktionszeiten, der Extraktionstemperaturen, der Art der Filtration und der Probenvorbereitung durch Mahlen untersucht. Es sollte die Sensitivität der Parameter auf die Ergebnisse der verschiedenen untersuchten Matrices bestimmt werden.

Chrom(VI) wurde als Schadstoff für umfassende Untersuchungen ausgewählt. In der Düngemittelverordnung wird Chrom(VI) als Schadstoff reguliert (Grenzwert 2 mg/kg) und nach DIN EN 15192 (DIN EN 15192, 2006) analysiert. Da die Analyse von Cr(VI) fehleranfällig ist, wurden im Rahmen dieser Studie Robustheitstests durchgeführt. Dabei wurde der Einfluss der Parameter Extraktionstemperatur und -dauer auf das Endergebnis für eine Auswahl sehr unterschiedlicher

Probenmatrices untersucht. Vor dem Hintergrund einer Qualitätskontrolle wurden Aufstockungsexperimente mit Chrom(III)- und Chrom(VI)- Spezies durchgeführt. In separaten Experimenten wurde den Ansätzen entweder lösliches Cr(III), lösliches Cr(VI) oder eine schwerlösliche Cr(VI) Verbindung zugeführt. Diese Aufstockungsexperimente wurden unternommen, um zu überprüfen, ob die Matrix einer Probe entweder zur Oxidation von Cr(III)-Spezies oder zur Reduktion von Cr(VI)-Spezies führt und damit die Messung verfälscht.

Es wurden die ausgewählten Proben 1, 8, 9, 12, 13, 17, 28, 46, 47, 60, 64, 65, 66 und 67 auf die Gehalte der 16 PAK nach EPA (EPA-PAK) nach Methode DIN ISO 13877: 2000-01 untersucht. Die Proben wurden so ausgewählt, dass sehr unterschiedliche Matrices miteinander verglichen werden können. Von besonderem Interesse waren Proben mit hohem organischen Anteil aus der Gruppe der sogenannten Biokohlen. Es wurden jeweils Doppelbestimmungen durchgeführt.

1.4 Ergebnisse

1.4.1 Probenaufbereitung und Bestimmung der Löslichkeiten der Phosphate

Bei der Trocknung von Sekundärrohstoffdüngemitteln sind thermolabile Substanzen wie etwa Struvit (Magnesium-Ammonium-Phosphat) zu berücksichtigen. Wird Struvit nach DIN 18128, 2002-12 bei einer Temperatur von 105°C getrocknet, so wird aufgrund thermischer Zersetzung ein Masseverlust von etwa 30-50% festgestellt. Dieser Wert ist als Angabe für den Wassergehalt falsch, die Probentrocknung bei 105°C kann sich darüber hinaus auch auf Folgeuntersuchungen auswirken. Die thermische Zersetzung von Stoffen verändert natürlich auch deren chemisch -mineralogische Zusammensetzung. Aus Struviten werden nach thermischer Abspaltung von Ammoniak und Wasser verschiedene Magnesiumphosphate mit unterschiedlichen Eigenschaften. Die Löslichkeiten des, bei verschiedenen Temperaturen getrockneten Struvits (40°C/105°C), in neutraler Ammoniumcitratlösung lagen allerdings auf vergleichbarem Niveau, da die gebildeten Magnesiumphosphate ebenfalls in Ammoniumcitratlösung löslich sind. Es kann angenommen werden, dass gut citratlösliches $Mg(H_2PO_4)_2$ oder $MgHPO_4$ gebildet wurde und damit die P_{NAC} -Löslichkeit trotz der chemisch-mineralogischen Änderung nahezu unverändert blieb. Ein größerer Einfluss auf die Löslichkeit wurde durch das Mahlen festgestellt. Liegen beim Mahlen lokal weit höhere Temperaturen als 100°C vor, so kann es auch zur Bildung der in Citratlösung schwer löslichen Form $Mg_3(PO_4)_2$ kommen, was die Ammoniumcitratlöslichkeit der Probe absenkt. Sowohl bei den in der Scheibenschwingmühle gemahlten Struvit-Proben, als auch bei den gemahlten TSP-Proben, kam es zur deutlichen Absenkung der P_{NAC} -Löslichkeiten gegenüber den ungemahlten Proben.

Auch die Wahl der Filtrationsmethode wirkt sich auf die Bestimmung der P_{NAC} -Löslichkeit aus. In der Vorschrift DIN EN 15957, 2011-12 ist die Verwendung eines Faltenfilters vorgeschrieben. Viele Labore verwenden zum Schutz der instrumentellen Analytik (ICP-OES) allerdings eine Druckfiltration über Membranen. Für alle untersuchten Proben lagen die Ergebnisse nach der Druckfiltration niedriger als nach der Faltenfiltration. Diese Unterschiede waren teilweise signifikant. Die Ergebnisse sind durch einen höheren Rückhalt P-haltiger Feinstpartikel bei der Druckfiltration (Membranfilter) zu erklären. Dieser Anteil an feinen P-haltigen Partikeln im Filtrat des Faltenfilters machen den Unterschied aus und sind entsprechend zu berücksichtigen. Die Art der Filtration sollte also bei der P_{NAC} -Bestimmung zwingend beachtet werden. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Standardabweichungen der P_{NAC} -Gehalte nach Filtration mittels Faltenfilter deutlich höher liegen als die Werte, die nach Druckfiltration bestimmt wurden. Dies ist auf Schwankungen beim Rückhalt feiner Partikel im Faltenfilter zurückzuführen, der einen weniger scharfen Trennschnitt aufweist als ein entsprechender Membranfilter. Zur Verringerung des Gesamtfehlers bei der P_{NAC} -Bestimmung sollte diesen Ergebnissen zufolge die Druckfiltration anstelle der Filtration mit Faltenfiltern in die Vorschrift aufgenommen werden, zumal diese nicht näher definiert werden.

Die Parameter Extraktionsdauer und Extraktionstemperatur können sich je nach Probenmatrix auf das Ergebnis der P_{NAC} -Bestimmung auswirken. Für einige Probenmatrices, wie etwa die Produkte aus dem P-Roc-Verfahren, wurden über breite Bereiche von 30-90 Minuten Extraktionsdauer und 60-70°C Extraktionstemperatur keine signifikanten Unterschiede der P_{NAC} -Löslichkeiten (im Mittel bei etwa 80%) festgestellt. Für eher schwerlösliche Klärschlammaschen und Rohphosphate konnte hingegen ein eindeutiger Trend zu höheren P_{NAC} -Löslichkeiten mit steigender Temperatur und Extraktionsdauer hin festgestellt werden. Für die Struvit-Proben, sowie für das TSP kann in jedem Fall festgestellt werden, dass die Extraktion bei der höchsten Temperatur von 70°C signifikant höhere P_{NAC} -Löslichkeiten im Vergleich zur lediglich um 5°C tieferen Standardtemperatur von 65°C erbrachte. Dies bedeutet, dass diese Matrices sensitiv auf Abweichungen von der Extraktionstemperatur in einem relativ kleinen Bereich reagieren. Nicht zu erklären ist in diesem Zusammenhang allerdings, dass im Falle der Struvite auch die um 5°C geringere Extraktionstemperatur (60°C) zu deutlich höheren P_{NAC} -Werten im Vergleich zur Standardtemperatur führte. Der Befund des geringsten ermittelten Wertes bei der Standardtemperatur von 65°C tritt allerdings auch bei einer Faulschlammprobe auf, die potentiell auch Struvit als Phosphatform enthalten kann. Möglicherweise ist tatsächlich die Temperatur von 65°C ungünstig für diese Matrices und führt zu Minderbefunden. Diesem Phänomen sollte weiter nachgegangen werden, um Fehlinterpretationen zur Bioverfügbarkeit solcher Recyclingdünger vorzubeugen.

1.4.2 Elementgehalte – Effizienz der Aufschlüsse

Es wurde ein Vergleich der mittels ICP-OES und ICP-MS bestimmten Elementgehalte, nach Anwendung der 6 teilweise sehr unterschiedlichen mikrowellengestützten Aufschlüsse vorgenommen. Eine Auswertung über alle gemessenen Elemente und Matrices ist im Anhang aufgeführt. Dort sind in Tabelle 53 bis Tabelle 117 alle Messwerte zu finden, sowie eine rein qualitative Übersichtstabelle über die jeweils effizientesten Aufschlüsse für alle Matrix-Element-Kombinationen.

Im Rahmen der Studie wurde die Bestimmung der Nährstoffe Phosphor, Calcium, Kalium, Magnesium, Natrium und Schwefel näher untersucht. In Tabelle 1 sind die Maximalgehalte der Nährstoffkonzentrationen dargestellt, die in den Proben gefunden wurden. Die Minimalgehalte aller Nährstoffe lagen deutlich unter 1%, da unter den 67 untersuchten Proben auch Dünger vertreten waren, die jeweils nur einen der Nährstoffe enthielten.

Tabelle 1: Maximale Nährstoffgehalte für die verschiedenen untersuchten Matrices unter Angabe der Probe, des Aufschluss- und Messverfahrens

Nährstoff	Maximalgehalt [%]	Aufschluss	PN	Art der Probe	Analysenmethode
P	24,21	Inv	26	TSP	ICP-OES
Ca	37,78	Inv	40	P-Roc	ICP-OES
K	29,52	Inv	27	MG-K	ICP-OES
Mg	13,6	Per	6	MAP	ICP-OES
Na	13,00	Per	60	KSA+	ICP-OES
S	5,94	Inv	27	Mg-K	ICP-OES

Aus der Tabelle ist zu entnehmen, dass die Maximalgehalte entweder mit dem inversen Königswasseraufschluss (Inv) oder dem sogenannten „Per“-Aufschluss ($HClO_4/HNO_3/HF$) ermittelt wurden. In der Regel lagen die Werte nach Aufschluss mit Königswasser ebenfalls in der gleichen Größenordnung. Für die untersuchten Matrices kann für die Nährstoffe grob die Aussage getroffen werden, dass die drei Aufschlüsse „Per“, „Inv“ und „Aqr“ zu recht vergleichbaren Ergebnissen kamen, während bei Anwendung der drei Aufschlüsse H_2O_2/HNO_3 („ox“), $H_2O_2/HNO_3/H_2SO_4$ („s“) und NaOH

(„a“) teilweise zu deutlichen Minderbefunden kam. Eine Aufstellung an geeigneten Aufschlüssen ist in Abbildung 1 zu finden, wobei bereits eine Auswahl zur Minimierung der Aufschlussarten pro Element vorgenommen wurde. Es ist zu erkennen, dass der „Per“-Aufschluss matrixübergreifend deutlich überwiegt. In vielen Fällen könnte dennoch auch ohne nennenswerte Minderbefunde der inverse oder reguläre Königswasserauszug verwendet werden. Für drei der hier gezeigten Matrix-Element-Kombinationen, hatte sich abweichend vom allgemeinen Bild der oxidierende Aufschluss mit $H_2O_2/HNO_3/H_2SO_4$ („s“) als bester Aufschluss abgezeichnet.

Neben den Nährstoffen wurden als Schadstoffe bzw. Spurenstoffe die Elemente Arsen, Cadmium, Quecksilber, Nickel, Blei, Thallium und Uran für nähere Untersuchungen zur Elementgehaltsbestimmung ausgewählt. In Tabelle 2 sind die minimalen und maximalen Gehalte dieser Elemente für die untersuchten Proben mit der jeweiligen Aufschlussmethode dargestellt. Es ist zu erkennen, dass im Falle der Spurenelemente neben den Aufschlüssen „Per“, „Inv“ und „Aqr“ durchaus auch die Anwendung der oxidierenden Aufschlüsse, mit („s“) und ohne („ox“) Schwefelsäure, zu den höchsten Elementgehalten führten. Über alle Matrix-Element-Kombinationen kann die Anzahl der zu empfehlenden Aufschlüsse jedoch deutlich reduziert werden, wenn nicht ausschließlich die höchsten gemessenen Werte, sondern auch eine 10%ige Abweichung vom Maximalwert toleriert und der Signifikanzbereich beachtet wird. Eine entsprechende Auswertung ist in Abbildung 1 aufgeführt.

Tabelle 2: Zusammenfassung der Schadstoffgehalte verschiedener Matrices

Schadstoffe	Minimalwert [mg/kg]	Maximalwerte				
		Maximalwert [mg/kg]	Aufschluss	PN	Art der Probe	Analysenmethode
As	0,60	38,90	Aqua regia	42	P-Roc	ICP-MS
Cd	0,12	17,70	H_2O_2/HNO_3	40	P-Roc	ICP-MS
Hg	0,01	2,95	Aqua regia	13	KSA	ICP-MS
Ni	5,93	67,93	Per	13	KSA	ICP-MS
Pb	3,66	91,71	Per	16	KSA	ICP-OES
Tl	0,22	0,42	Per	13	KSA	ICP-MS
U	0,16	223,95	$H_2O_2/HNO_3/H_2SO_4$	40	P-Roc	ICP-MS
Zn	74,29	2359,64	Inv	13	KSA	ICP-OES

Abbildung 1: Auswahl an geeigneten Aufschlüssen für die untersuchten Matrix-Element-Kombinationen, wobei versucht wurde die Anzahl an zu verwendenden Aufschlüssen zu minimieren

	7; entw. FS	14; DS	46; HTK	47; FKM	6; MAP 1	18; MAP 2	13; KSA 1	16; KSA 2	60; KSA+	8; sek.P-Roc	9; sek.P-Roc	11; KK42	40; P-Roc	42; P-Roc	26; TSP	27; Mg-K	Per	Aqr	Inv	ox	s	a	-
P	Per	Per	Inv	Inv	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	s	Per	Per	Per	Per	12	0	2	0	1	0	1
Ca	Per	Per	Inv	Inv	Per	Per	Per	Per	Per	s	Per	Per	Per	Per	Per	Per	13	0	2	0	1	0	0
K	Aqr	-	Aqr	Aqr	Aqr	Aqr	Aqr	Aqr	Per	Aqr	Aqr	Aqr	Aqr	Inv	Aqr	Aqr	0	1	0	0	0	15	0
Mg	Per	Per	Inv	Inv	Per	Per	Per	Per	Per	s	Per	Per	Per	Per	Per	Per	13	0	2	0	1	0	0
Na	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	16	0	0	0	0	0	0
S	Per	Per	Per	Per	Inv	Inv	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Aqr	Per	Per	13	1	2	0	0	0	0
As	Per	Per	-	-	-	-	Per	Per	Per	-	a	Aqr	Per	Per	Per	a	8	1	0	0	0	2	5
Cd	Per	s	Per	-	-	ox	s	s	Per	-	Per	Per	Per	-	Per	-	7	0	0	1	3	0	5
Hg	Aqr	Aqr	Inv	a	Per	ox	Aqr	Aqr	Aqr	Aqr	a	a	Aqr	Aqr	a	s	1	8	1	1	1	4	0
Ni	Per	Per	Per	-	Per	Per	Per	Inv	Per	Per	Inv	Per	Inv	Per	Per	Inv	11	0	4	0	0	0	1
Pb	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	a	15	0	0	0	0	1	0
Tl	-	-	-	-	-	-	Per	Per	Per	-	-	-	-	-	Per	-	4	0	0	0	0	0	12
U	a	a	Per	-	-	a	a	a	Per	Per	Per	Per	a	a	Per	Per	7	0	0	0	0	7	2
Zn	Per	Per	Inv	Inv	-	Per	Per	Per	Per	Per	-	-	Per	-	Per	-	9	0	2	0	0	0	5
Per	10	9	6	3	7	7	10	9	12	7	8	8	9	7	12	5	Per	HClO ₄ /HNO ₃ /HF					
Aqr	1	1	0	0	0	0	1	1	1	1	0	1	1	2	1	0	Aqr	Aqua regia-Aufschluss					
Inv	0	0	5	4	1	1	0	1	0	0	1	0	1	0	0	1	Inv	Inverser Aqr-Aufschluss					
ox	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	ox	H ₂ O ₂ /HNO ₃ -Aufschluss					
s	0	1	0	0	0	0	1	1	0	2	0	1	0	0	0	1	s	H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ /HNO ₃ -Aufschluss					
a	2	2	1	2	1	2	2	2	1	1	3	2	2	2	1	3	a	NaOH-Aufschluss					
-	1	1	2	5	5	2	0	0	0	3	2	2	1	3	0	4	-	Gehalt unter LOQ					

1.4.3 Bestimmung von Chrom (VI)

Das Element Chrom kommt in verschiedenen Mineralen weltweit vor. Es ist für viele Organismen lebensnotwendig. Chrom kann als ein redox-aktives Element in verschiedenen Oxidationsstufen von -II bis +VI auftreten, liegt jedoch in der Umwelt hauptsächlich als dreiwertiges oder sechswertiges Chrom vor. Das dreiwertige Chrom kommt als natürlicher Bestandteil in Gesteinen, Böden, Gewässern und der Luft vor. Das sechswertige Chrom hingegen ist größtenteils anthropogenen Ursprungs und wird nur selten unter natürlichen Bedingungen gefunden (Stollenwerk 1985) (Bartlett 1988). Chrom wird hauptsächlich in der Metallindustrie (ca. 93,7 %) verwendet. Es wird aber auch in der chemischen Industrie als Katalysator, Oxidationsmittel, Farbstoff, Holzschutzmittel und Gerbstoff (ca. 2,4 %) sowie in der Gießereiindustrie als hitzebeständiges Material (ca. 3,9 %) genutzt. Umwelt- und Gesundheitsrisiken des Elements Chrom hängen sehr stark von dessen Oxidationsstufe ab. Während Chrom(III) als Mikronährstoff von Organismen aufgenommen wird, weist Chrom(VI) eine hohe akute Toxizität auf und ist als Carcinogen eingestuft (Zhitkovich 2011). Aufgrund der oftmals hohen Wasserlöslichkeit von Chrom(VI)-Verbindungen sind diese zudem in der Umwelt vergleichsweise mobil.

Der Gehalt an Chrom (gesamt) der verschiedenen untersuchten Matrices lag in einem weiten Bereich von 3,5 bis 279 mg/kg. Die Bestimmung der Cr(VI)-Gehalte nach DIN EN 15192 konnte für alle Proben durchgeführt werden und die Ergebnisse reichten von 0,02 mg/kg (0,02 % bezogen auf Cr gesamt) bis 12,3 mg/kg (13 % bezogen auf Cr gesamt). Nach der Düngemittelverordnung (DüMV) überschritten zwei der untersuchten Proben die Grenze der Kennzeichnungspflicht und eine davon überschritt den Grenzwert der DüMV von 2 mg/kg.

Zur Qualitätskontrolle wurden Aufstockungsexperimente mit Chrom(III)- und Chrom(VI)-Verbindungen vorgenommen. Das Probenmaterial wurde hierfür vier Mal aufgeschlossen, neben der reinen Probe wurden in den anderen drei Gefäßen je einzeln eine Chrom(III)-, eine wasserlösliche Chrom(VI)- und eine schwerlösliche Chrom(VI)-Spezies hinzugegeben. Die Qualitätskontrolle durch Aufstockung des Extraktionsansatzes mit Chrom(III)-Verbindungen zeigte, dass keine der untersuchten Matrices eine unerwünschte Oxidation des zugegebenen Cr(III) verursachte. Somit wurde in den Proben enthaltenes Cr(III) nicht fälschlich als Cr(VI) bestimmt. Die Aufstockung mit Cr(VI)-Verbindungen (gelöst und als Feststoff) führte für die meisten untersuchten Proben zu guten Wiederfindungen und damit zu akzeptablen Ergebnissen. Für Proben mit organischem Anteil (Faulschlamm, gefälltes MAP) und für nicht vollständig durchoxidierte Klärschlammaschen wurden jedoch deutliche Minderbefunde festgestellt. Hier kam es nachweislich zur Reduktion des zudosierten Cr(VI) durch die Probenmatrix, wodurch dieser Nachweis der Qualitätssicherung für die Bestimmungsmethode nicht zu erbringen war. Auch das in den Proben potentiell enthaltene Cr(VI) würde unter den Bedingungen der Extraktion zu Cr(III) reduziert und damit nicht detektiert. Es ist somit nicht zweifelsfrei nachzuweisen, dass die entsprechende Probe kein Cr(VI) enthält, wenngleich dies aufgrund des vorhandenen Reduktionspotentials als unwahrscheinlich einzustufen ist. Durch oxidierende Nachbehandlung der betreffenden Klärschlammaschen konnte eine akzeptable Wiederfindung des zu dosierten Cr(VI) erreicht werden. Für Matrices mit organischem Anteil konnte interessanter Weise eine akzeptable Wiederfindung des Cr(VI) durch Absenkung der Extraktionstemperatur von den vorgeschriebenen 92,5°C auf 80°C erreicht werden. Hier wären weitergehende Untersuchungen notwendig, um festzustellen ob die Methode (DIN-Norm 15192) durch entsprechende Maßnahmen verbessert werden kann. Dies ist insbesondere vor dem Hintergrund der Regelungen zur neuen Klärschlammverordnung ein interessanter Aspekt.

2 Summary

2.1 Background

In Germany the application of relevant amounts of sewage sludge in agriculture and land scaping started when landfilling was prohibited due to regulations that were set in force 1993 (TA Siedlungsabfall 1993). However, this form of utilization continuously decreased till the late 1990s due to the awareness of organic and inorganic pollutants present in sewage sludge. As sewage sludge is the sink for pollutants in the waste water treatment plant, this concern is generally justifiable. Pollutants in sewage sludge can be organic, such as antibiotics and other pharmaceuticals as well as personal care products or inorganic such as heavy metals. Some of the pollutants are summarized as Emerging Pollutants of Concern (EMPOC). Organic pollutants can be easily and safely destroyed by incineration. The resulting sewage sludge ashes are free of organic pollutants and still contain nutrients such as phosphorus, calcium, potassium and magnesium. However, the heavy metals present in sewage sludge are also still present in the related ashes. Sewage sludge ashes are in most of the cases deposited under ground or are applied for landfill, mine filling, and road construction. The nutrients are lost for fertilization in agriculture in this case. Sewage sludge and sewage sludge ashes are relevant secondary raw materials for nutrient recovery. Further relevant nutrient carrying secondary raw materials are different waste streams from food production and by-products from the treatment of different nutrient bearing wastes and waste waters. There are some good reasons for the position, that the above mentioned secondary raw materials should be treated aiming at nutrients recovery and re-introduction into the economic cycle. In this context it is of urgent necessity that the newly accruing recycling fertilizers are thoroughly investigated to assess its fertilizing effect as well as its hazard potential.

The European Union is aiming at transnational harmonized regulations to guarantee an effective execution as far as possible. In front of this background the EU commissioned the European Committee for Standardization (CEN) with the mandate M330 aiming at the development of new analysis methods for inorganic and organic parameters that are applicable to a broad range of different matrices such as sewage sludge, compost and soil. Those analytical methods, developed by CEN, were then validated for different materials within the framework of the UFOPLAN-project HORIZONTAL (3711 26 325) and were established in form of horizontal standards in order to include them in European and national regulations such as ordinances for the regulation of sewage sludge or biowastes. The approach of horizontal standardization aims at simplification and optimization of the practicability of execution of divers regulations that rely on a manageable number of horizontal standards. Furthermore, a transnational harmonization is envisaged as well as a comparability of results. Additionally, it is expected that laboratories must not handle a divers array of different methods. Recently, the European Commission has commissioned an investigation on the effects of a harmonized European fertilizer ordinance. Technical and economic effects were considered in this study as well as environmental and societal effects. The ammendment of the EU fertilizer ordinance (EG) 2003/2003 will be based on the results of that study. Besides the multitude of existing and new fertilizer types, such as recycling fertilizers, also organic fertilizers and matrices such as sewage sludge, biowastes from digestion plants and manures should be regulated by this ordinance. This means that parameters and limit values currently regulated in different ordinances will be regulated in one ordinance in the future (e.g. fertilizers and sewage sludge). Furthermore, new materials must be included in the new ordinance. It can be expected that the number of very different recycling fertilizers will increase in the near future as agricultural utilization of sewage sludge will decrease due to a new policy and new regulations aiming at protection of arable land and resources conservation (e.g. ProgRes). The amended sewage sludge ordinance (AbfKlärV) was approved on 18.01.2017 and regulates that after a transition period all large waste water treatment plants will have to recover phosphorus from sewage sludge or sewage sludge ash. Thus, phosphorus recycling fertilizers from

sewage sludge or sewage sludge ash will be relevant secondary fertilizers to be considered in the near future.

Regarding the background described above it is required to assess the applicability of existing analytical standards for sewage sludge, sewage sludge ashes and secondary raw materials derived from those sources. The aim of the research project was to investigate if existing analytical methods for fertilizers can be applied on new recycling fertilizers, independently from their respective matrices. The methods identified applicable can be used for new horizontal regulations in progress. Furthermore, the results of this study should be used to improve existing standard methods towards its applicability on the new recycling fertilizers. Investigations on the robustness of the methods should include the sample preparation.

2.2 Goals of this Project

The aim of the research project was to investigate if existing analytical methods for fertilizers can be applied on new recycling fertilizers, independent of their respective matrices. The general applicability of the established analytical methods for fertilizers including sample preparation was thus applied to a broad spectrum of different recycling fertilizers. The major aim was to find out if the analytical methods can be applied to the new recycling fertilizers and if there are matrix related effects influencing the results significantly. The robustness of the analytical methods should be investigated and suggestions for optimization of the methods should be derived from the results. The results of this study should be used for further investigations on method validation.

2.3 Methodologies and Quality control

Sample acquisition was based on existing networks and by an intense inquiry. A total number of 67 samples of very different origins were collected and used for the investigation. The array of different samples consisted amongst others of sewage sludges, recyclates from municipal waste water and sewage sludge (e.g. struvites, products from the P-Roc process), recyclates from industrial wastewaters (struvite), sewage sludge ash and related recyclates (e.g. AshDec), vinasse, animal wastes and by products (e.g. meat and bone meal and chicken manure), by products from the steel industries (slags), biochars, phosphate rocks and conventional fertilizers (e.g. TSP, NPK-, potash- and ammonium sulphate fertilizers). A list of all samples can be found in Table 4 (section 4.1, page 28).

The samples were prepared by air drying and representative subsampling before starting the analytical investigations. Depending on the target of the analytical procedure the samples were milled in a tungsten carbide grinding set.

Water content and loss of ignition were determined after DIN 18128, 2002-12 using the air dried samples. In case of thermolabile substances such as struvite, samples were also dried at a temperature of 40°C.

The total organic carbon content (TOC) was determined in the lab of the German Environmental Protection Agency after DIN EN 13137 using a „vario TOC cube“ of the company Elementar. The air dried samples were treated with chloric acid (10%) to remove the inorganic carbon. The treated samples were incinerated at 950°C and the carbon content measured in the offgas.

After application of different microwave assisted digestion methods the element mass fractions were determined by ICP-OES or ICP-MS. Additional to the commonly used aqua regia digestion (Aqr) an inverse aqua regia digestion (Inv), a digestion with $\text{HClO}_4/\text{HNO}_3/\text{HF}$ (Per), a $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HNO}_3$ -digestion (ox), a $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ -digestion (s) a digestion with NaOH (a) were comparatively investigated. The aim was the comparison of the digestion performances depending on matrix and element. An overview of the suitable digestion methods should be given as well as an overview about underestimations if standard methods are used for digestion. The elements Al, Ag, As, Ca, Cd, Co, Cr,

Cu, Fe, Ga, Ge, Hf, Hg, K, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Pb, S, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Ta, Th, Ti, Tl, U, V, W, Zn and Zr as well as the elements of the rare earths were analysed.

Due to the high number of different matrices and the fact that for most of them no reference materials are available, quality control by reference material was very limited in this study. In a former UFOPLAN-project (37 11 33 321, "monitoring of sewage sludge ashes", UBA Texte 49/2014) a coal fly ash (CTA-FFA-1; Institute of Nuclear Chemistry and Technology, Laboratory of Nuclear Analytical Methods, Warsaw, Poland) was used for quality control and optimization of the analytical methods. Furthermore, two types of sewage sludge ashes (high and low ferric content) were characterized very thoroughly by reconstitution analysis and were used as an "internal reference material" for the investigation.

Among the group of plant nutrients, phosphorus was in the focus of the investigation. Investigations on the solubility in water (P_{wilk}) and neutral ammonium citrate solution (P_{NAC}) were carried out. The influence of parameters such as the extraction time, the extraction temperature, the type of filtration and the samples preparation by milling were investigated in order to identify matrix related sensitivities.

Hexavalent chromium (Cr(VI)) was selected as an important pollutant for an extended investigation program. According to the fertilizer ordinance Cr(VI) is a regulated pollutant (limit value 2 mg/kg) that is analyzed after EN 15192 (DIN EN 15192, 2006). In this study robustness tests were carried out in order to identify matrix related problems of the analytical procedure. In this context the sensitivities of the parameters extraction temperature and -time were investigated. Spiking experiments with Cr(III) and Cr(VI)-species were carried out for quality control. Batches of separate experiments were spiked with soluble Cr(III), soluble Cr(VI) or with a hardly soluble Cr(VI)-compound. Those spiking experiments were conducted in order to find out if matrices have the potential to either oxidize Cr(III)-species or reduce Cr(VI)-species and thus lead to false results.

Some selected samples were analyzed for the 16 relevant PAH according to EPA (EPA-PAH) after DIN ISO 13877: 2000-01. Samples of different types of matrices were chosen for this investigation. Biochars were of special interest for this investigation as they bear the potential of being contaminated by PAH due to the conditions during their production. All measurements were carried out in duplicates.

2.4 Results

2.4.1 Samples preparation and determination of the phosphorus solubilities

Thermolabile substances such as struvite (magnesium ammonium phosphate) have to be dried at temperatures lower than the standard drying temperature of 105°C. If struvite is dried at a temperature of 105°C (DIN 18128, 2002-12) it decomposes. In this study mass losses of 30-50% were determined by using the standard method. Those mass losses were not due to evaporation of water but due to thermal decay of struvite. Besides wrong interpretation of the determined value as water content, the sample is not suitable to be used for subsequent investigations. Of course, thermal decay changes the mineralogical chemical composition of the sample and would lead to false results if used for further investigations. Struvite releases ammoniac and water due to thermal decay and thus forms different magnesium phosphates with different characteristics. The phosphorus solubility in ammonium citrate solution of struvite dried at different temperatures (40°C/105°C) were however still at the same level. It can be assumed the magnesium phosphates formed after thermal decay had also a good solubility in ammonium citrate solution comparable to struvite. Probably, soluble $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ and/or MgHPO_4 were formed under the moderate conditions of drying at 105°C. A stronger effect of thermal decay was observed when struvite was milled. Milling locally causes much higher temperatures than 100°C and most probably lead to the formation of hardly citrate soluble

forms such as $Mg_3(PO_4)_2$. For milled struvites as well as for milled TSP the determined P_{NAC} -solubilities were significantly lower compared to samples that were not milled.

The filtration method also had an effect on the results of the P_{NAC} -solubility. Simple folded filters have to be used after method DIN EN 15957, 2011-12. However, some laboratories use membrane filtration in order to protect their analytical equipment such as an ICP-OES. For all investigated samples the P_{NAC} values determined after filtration by folded filters were significantly higher compared to those determined after pressure filtration through a membrane. The results can be explained by the rejection of fine P-bearing particles by the membrane. Thus the filtration method has to be considered when comparing the results. Another effect observed was the lower standard deviation of the results achieved by application of the membrane filtration instead utilization of folded filters. The latter have a separation cut that is not sharp and not defined. Thus, the rejection of fine particles can vary leading to a higher standard deviation. In order to reduce the standard deviation of the method for the determination of the P_{NAC} -solubility we recommend the utilization of membrane filters instead of folded filters.

Depending on the matrix also the parameters extraction time and extraction temperature may have an influence on the result of the P_{NAC} -solubility. For some sample matrices such as the products from the P-Roc process no significant differences of the P_{NAC} -solubility (average 80%) were observed even over broad ranges of extraction time (30-90 min) and extraction temperature (60-70°C). For hardly soluble sewage sludge ashes and phosphate rock a trend to higher extraction at higher extraction time and higher extraction temperature was observed. In case of struvite and also for TSP the extraction was significantly higher at an extraction temperature of 70°C compared to the just slightly lower standard extraction temperature of 65°C. Thus, these matrices are sensitive to the variation of the extraction even in small temperature ranges. In case of the struvites even the lower extraction temperature of 60°C lead to a higher P_{NAC} -solubility which can be hardly explained. The finding of the lowest value for the determined P_{NAC} -solubility at an extraction temperature of 65°C was also confirmed for sewage sludge from the digester that potentially also contains struvite. The findings of this study show that 65°C might be an extraction temperature which is unfavourable for those matrices containing struvite. This phenomenon should be further investigated to avoid false interpretation of the results.

2.4.2 Element mass fractions – Performance of digestion methods

The performance of the 6 digestion methods was comparatively investigated. The digestion solutions were analyzed by ICP-OES and/or ICP-MS. All results are listed in tables 56-120 in the appendix. Furthermore, a qualitative overview over the most effective digestion methods for each element-matrix-combination can be found there.

In this study the nutrients phosphorus, calcium, potassium, magnesium, sodium and sulfur were investigated more comprehensively. The maximum element mass fractions determined for the different investigated materials can be found together with the respective analytical procedure in Table 1. Due to the fact that also single nutrient fertilizers that contained only one of the nutrients were part of the study, the minimum contents were all far below 1%.

Table 1: Maximum nutrient mass fractions of the set of analyzed materials and the respective analytical procedure

Nutrient	Maximum mass fraction [%]	Digestion method	PN	sample	Analytical procedure
P	24,21	Inv	26	TSP	ICP-OES
Ca	37,78	Inv	40	P-Roc	ICP-OES
K	29,52	Inv	27	MG-K	ICP-OES
Mg	13,6	Per	6	MAP	ICP-OES
Na	13,00	Per	60	KSA+	ICP-OES
S	5,94	Inv	27	Mg-K	ICP-OES

The table shows that the maximum values were either determined after digestion with the inverse aqua regia digestion method (Inv) or the digestion method with perchloric, nitric and hydrofluoric acid (Per). However, in general the results after digestion with aqua regia were also at the same level. A simplified summary of the results is that for the determination of the nutrients the three digestion methods Per, Inv and Aqr are generally applicable and lead to comparable results whereas the other three investigated digestion methods “ox”, “s” and “a” in some cases showed underestimations. A qualitative summary of the most efficient digestion methods per element and matrix can be found in Table 3. This summarizing table was already optimized in terms of minimization of the number of digestion methods that are required. It can be seen that the “Per” digestion is in many cases the best choice as it was efficient independently from the very different matrices investigated. In many cases also the digestions “Aqr” and “Inv” were alternatives for the “Per” digestion and don’t lead to remarkable underestimations.

In this study the trace elements arsenic, cadmium, mercury, nickel, lead, thallium und uranium were chosen for extended investigations towards the performances of the 6 digestion methods. The table below (Table 2) lists the minimum and maximum mass fractions out of the investigated samples together with the respective analytical methods. In contrast to the analysis of the main nutrients it can be seen that also the oxidative digestion methods with and without sulfuric acid (“s” and “ox”) showed in two cases the highest performances out of the digestion methods. A summary of the most suitable digestion methods for the different element-matrix combinations is again suggested in Table 3.

Table 2: Summary of the trace element contents (min/max) of the samples

Trace elements	Minimum [mg/kg]	Maximum Values				
		Maximum [mg/kg]	digestion	PN	sample	Analysis method
As	0,60	38,90	Aqua regia	42	P-Roc	ICP-MS
Cd	0,12	17,70	H ₂ O ₂ /HNO ₃	40	P-Roc	ICP-MS
Hg	0,01	2,95	Aqua regia	13	KSA	ICP-MS
Ni	5,93	67,93	Per	13	KSA	ICP-MS
Pb	3,66	91,71	Per	16	KSA	ICP-OES
Tl	0,22	0,42	Per	13	KSA	ICP-MS
U	0,16	223,95	H ₂ O ₂ /HNO ₃ / H ₂ SO ₄	40	P-Roc	ICP-MS
Zn	74,29	2359,64	Inv	13	KSA	ICP-OES

Table 3: Suggested digestion method depending on the investigated element-matrix combinations oriented on a minimum number of required digestion methods

	7; entw. FS	14; DS	46; HTK	47; FKM	6; MAP 1	18; MAP 2	13; KSA 1	16; KSA 2	60; KSA+	8; sek.P-Roc	9; sek.P-Roc	11; KK42	40; P-Roc	42; P-Roc	26; TSP	27; Mg-K	Per	Aqr	Inv	ox	s	a	-
P	Per	Per	Inv	Inv	Per	Per	Per	Per	Per	Per	s	Per	Per	Per	Per	-	12	0	2	0	1	0	1
Ca	Per	Per	Inv	Inv	Per	Per	Per	Per	Per	s	Per	Per	Per	Per	Per	Per	13	0	2	0	1	0	0
K	Aqr	-	Aqr	Aqr	Aqr	Aqr	Aqr	Aqr	Per	Aqr	Aqr	Aqr	Aqr	Inv	Aqr	Aqr	0	1	0	0	0	15	0
Mg	Per	Per	Inv	Inv	Per	Per	Per	Per	Per	s	Per	Per	Per	Per	Per	Per	13	0	2	0	1	0	0
Na	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	16	0	0	0	0	0	0
S	Per	Per	Per	Per	Inv	Inv	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Aqr	Per	Per	13	1	2	0	0	0	0
As	Per	Per	-	-	-	-	Per	Per	Per	-	a	Aqr	Per	Per	Per	a	8	1	0	0	0	2	5
Cd	Per	s	Per	-	-	ox	s	s	Per	-	Per	Per	Per	-	Per	-	7	0	0	1	3	0	5
Hg	Aqr	Aqr	Inv	a	Per	ox	Aqr	Aqr	Aqr	Aqr	a	a	Aqr	Aqr	a	s	1	8	1	1	1	4	0
Ni	Per	Per	Per	-	Per	Per	Per	Inv	Per	Per	Inv	Per	Inv	Per	Per	Inv	11	0	4	0	0	0	1
Pb	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	a	15	0	0	0	0	1	0
Tl	-	-	-	-	-	-	Per	Per	Per	-	-	-	-	-	Per	-	4	0	0	0	0	0	12
U	a	a	Per	-	-	a	a	a	Per	Per	Per	Per	a	a	Per	Per	7	0	0	0	0	7	2
Zn	Per	Per	Inv	Inv	-	Per	Per	Per	Per	Per	-	-	Per	-	Per	-	9	0	2	0	0	0	5
Per	10	9	6	3	7	7	10	9	12	7	8	8	9	7	12	5	Per	HClO ₄ /HNO ₃ /HF					
Aqr	1	1	0	0	0	0	1	1	1	1	0	1	1	2	1	0	Aqr	Aqua regia					
Inv	0	0	5	4	1	1	0	1	0	0	1	0	1	0	0	1	Inv	Inverse aqua regia					
ox	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	ox	H ₂ O ₂ /HNO ₃					
s	0	1	0	0	0	0	1	1	0	2	0	1	0	0	0	1	s	H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ /HNO ₃					
a	2	2	1	2	1	2	2	2	1	1	3	2	2	2	1	3	a	NaOH					
-	1	1	2	5	5	2	0	0	0	3	2	2	1	3	0	4	-	Below LOQ					

2.4.3 Determination of Chromium (VI)

The element chromium is ubiquitously present in different minerals. It is vital for many organisms. Chromium can have different oxidation (II-VI) stages but exists in the natural environment mainly as chromium III or VI. Trivalent chromium is present mostly in form of natural minerals. In contrast, hexavalent chromium is mainly of anthropogenic origin and seldom of natural origin (Stollenwerk 1985)(Bartlett 1988). Chromium is predominantly used in the steel industries (ca. 93.7 %) but also in the chemical industries in catalysts, oxidative agents, dyes, wood protectives, tanning agent and as lining material for pyrometallurgical applications. The environmental impact of chromium strongly depends on its oxidation stage. In contrast to the micronutrient Cr(III), Cr(VI) has a high acute toxicity and is declared carcinogenic (Zhitkovich 2011). Due to the high water solubility of many Cr(VI) compounds, it is often also very mobile in the environment.

The total chromium content in the investigated materials was in a wide range between 3.5 to 279 mg/kg. The determination of the Cr(VI) mass fraction after DIN EN 15192 was possible for all matrices and the results reached from 0.02 mg/kg (0.02 % of total Cr) to 12.3 mg/kg (13 % of total Cr). According to the German fertilizer ordinance (DüMV) two samples exceeded the limit value of 2 mg/kg.

For quality control spiking experiments were carried out with Cr(III) and Cr(VI) compounds. The quality control by spiking with Cr(III) showed that no undesired oxidation from Cr(III) to Cr(VI) takes place during extraction. In most cases spiking with Cr(VI) compounds (water soluble and hardly water soluble) led to satisfying recoveries indicating that no undesired reduction of Cr(VI) takes place during extraction. However, samples with organic matter (sewage sludge and precipitated struvite with residues of sludge) or sewage sludge ashes originating from incomplete incineration processes clearly showed underestimations due to reduction of Cr(VI) during the extraction procedure. Thus, the quality

control by Cr(VI) spiking failed in these cases. Also the potentially present Cr(VI) in the samples would be reduced during the extraction procedure by the matrix. Consequently, the determined Cr(VI) mass fractions cannot be interpreted and accordingly the method for Cr(VI) determination is not applicable to those matrices containing either organic or inorganic reductives as it was this case. It was possible to apply successfully the quality control by Cr(VI) spiking with satisfying recoveries when the sewage sludge ashes were oxidatively post-treated at 1000°C. For the matrices with high organic fractions (e.g. sewage sludge) a satisfying recovery of spiked Cr(VI) was found when the extraction temperature was decreased from 92.5°C to 80°C. Further investigations are required to find out if the method (DIN 15192) could be optimized by such a measure. This would be of special interest in view of the background of the amendment of the sewage sludge ordinance.

3 Einleitung und Zielstellung

Die Europäische Union ist bestrebt, rechtliche Vorgaben so weit wie möglich länderübergreifend zu harmonisieren und den Vollzug so effektiv wie möglich zu gestalten. Vor diesem Hintergrund wurde von der EU an das Europäische Komitee für Normung (CEN) das Mandat M330 erteilt. Ziel des Mandates war es, Analysenverfahren für die Bestimmung von wichtigen anorganischen und organischen Parametern zu entwickeln, die für unterschiedliche Matrices wie Klärschlamm, Bioabfall (Kompost) und Boden geeignet sind. Diese Verfahren wurden für die unterschiedlichen Materialien validiert (z.B. im UFOPLAN-Projekt 3711 26 325) und als sogenannte horizontale Normen verabschiedet, um sie als Referenzverfahren (EN-Normen) in die relevanten europäischen und nationalen rechtlichen Regelungen (z.B. Klärschlammverordnung, Bioabfallverordnung) einzubringen. Mit der horizontalen Normung wird nicht nur die Verringerung der in gesetzlichen Regelungen zitierten Verfahren und somit eine Vereinfachung der bisher nicht oder kaum bestehenden matrixübergreifenden Überwachung im Vollzug, sondern auch eine länderübergreifende Harmonisierung ermöglicht und die Vergleichbarkeit von Ergebnissen gefördert. Ein weiterer finanzieller und materieller Vorteil ist, dass Laboratorien für routinemäßig notwendige Prüfungen keine unübersichtliche Fülle an Analyseverfahren vorhalten müssen. Die Europäische Kommission (Generaldirektion Unternehmen und Industrie) hat kürzlich die Auswirkungen einer harmonisierten europäischen Düngemittelverordnung, einschließlich der technischen Durchführbarkeit und den umweltbezogenen, wirtschaftlichen und sozialen Auswirkungen einer solchen Gesetzgebung untersuchen lassen. Basierend auf den Ergebnissen dieser Untersuchung soll nun die EU-Düngemittelverordnung (EG) 2003/2003 revidiert werden. Neben der Vielzahl an bestehenden und neuen Düngemitteltypen wie z.B. Phosphor-Recyclingdüngern soll die neue Verordnung auch organische Düngemittel und somit Matrices wie Klärschlamm, Gärrückstände und Wirtschaftsdünger regeln. Dies bedeutet, dass Parameter und Grenzwerte, die bisher in verschiedenen Verordnungen für verschiedene Matrices geregelt wurden, künftig gemeinschaftlich geregelt werden (Klärschlamm, Düngemittel). Weitere Matrices sollen zusätzlich untersucht und in die neuen Regelwerke aufgenommen werden (Phosphor-Recycling-Produkte, Produkte aus Klärschlamm/-aschen). Resultierend aus den aktuellen nationalen Entwicklungen, insbesondere in Hinblick auf den Ausstieg aus der landwirtschaftlichen Klärschlammverwertung und die Bestrebungen zur Schonung natürlicher Ressourcen (z.B. ProgRes), ist zu erwarten, dass die Anzahl an Düngemitteln, die aus Recyclingmaterialien gewonnen werden, stark zunehmen wird. Die Neufassung der Klärschlammverordnung (AbfklärV) wurde am 18.01.2017 beschlossen und sieht vor, dass nach Ablauf angemessener Übergangsfristen bei größeren Kläranlagen Phosphor aus dem Klärschlamm oder aus Klärschlammverbrennungsaschen zurückgewonnen werden muss. Recyclingdünger aus dem Stoffstrom Klärschlamm- bzw. Klärschlammasche werden zukünftig also einen großen Anteil an diesen neuen Produkten ausmachen.

Vor den angeführten Hintergründen ist es notwendig, relevante und insbesondere bereits genormte Verfahren auf ihre Anwendbarkeit für z.B. Klärschlamm/-aschen und daraus gewonnene Recycling-Düngern sowie auf kommerzielle P-Düngemittel zu prüfen. Ziel dieses Forschungsvorhabens war es, analytische Verfahren zu untersuchen, welche für eine möglichst matrixübergreifende Anwendung und somit z.B. auch für neuartige Düngemittel aus Recyclingmaterialien geeignet sind. Sie können als Basis für rechtliche Regelungen und die sich zurzeit in Vorbereitung befindenden Verordnungen zur Verfügung stehen. Weiterhin sollten aus den Untersuchungen Vorschläge abgeleitet werden, wie bestehende Normen verbessert oder erweitert werden können, um für eine matrixübergreifende Analytik geeignet zu sein. Anhand von Robustheitsprüfungen sollten für Düngemittel relevante analytische Verfahren hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit für Klärschlamm/-aschen und daraus gewonnenen Recycling-Produkten sowie für kommerzielle Düngemittel (insbesondere Phosphordünger) untersucht werden. Neben der Robustheit der Analysemethoden an sich wurde auch

die Eignung der Methoden zur Probenaufbereitung untersucht. Auf diese Weise sollte ein Überblick über die Eignung der analytischen Verfahren für die verschiedenen Matrices geschaffen werden.

4 Material und Methoden

4.1 Probenbeschaffung

Auf der Basis vorausgegangener eigener und externer Forschungsprojekte und in der Diskussion mit Forschungseinrichtungen und Unternehmen, wurde ein Überblick über die relevanten zu untersuchenden Recyclingdünger generiert. Es wurde entschieden sowohl Klärschlämme, als auch phosphathaltige Recyclingprodukte aus Abwasser, Klärschlamm und Klärschlammaschen in das Untersuchungsprogramm aufzunehmen. Des Weiteren sollten tierische und pflanzliche Abfallstoffe und Nebenprodukte, Reststoffe aus der Stahlindustrie und verschiedene kommerzielle Düngemittel und Düngemittelausgangsstoffe Bestandteil des Untersuchungsprogramms sein. Im Rahmen des Projekts wurden 67 Materialien untersucht. Diese sind in Tabelle 3 in der Reihenfolge des Probeneingangs aufgeführt und der Einfachheit halber für den Bericht mit einer laufenden Probennummer (PN) 1-67 versehen.

Tabelle 3: Proben die im Rahmen des Projekts untersucht wurden

PN für Bericht	Interne PN	Art der Probe	Bemerkungen
1, entw. FS	02-04-1	entwässerter Faulschlamm	Charge 1/27.01.15
2, entw. FS	02-04-2	entwässerter Faulschlamm	Charge 2/25.01.16
3, entw. FS	02-04-3	entwässerter Faulschlamm	Charge 3/28.01.17
4, FS	02-04-4	Faulschlamm vor Belüftung, flüssig	30.01.15
5, FS	02-04-5	Faulschlamm nach Belüftung, flüssig	30.01.15
6, MAP	02-04-6	MAP	
7, entw. FS	02-04-7	entwässerter Faulschlamm	30.01.15
8, sek.P-Roc	02-09-1	Sekundärphosphat P-RoC	aus Schweinegülle; 6,8 % P
9, sek.P-Roc	02-09-2	Sekundärphosphat P-RoC	aus Kläranlagenzentrat (kommunal); 8,4 % P
10, sek.P-Roc	02-09-3	Sekundärphosphat P-RoC	aus Kläranlagenzentrat (kommunal); 6,4 % P
11, KK42	02-10-1	Konverterkalk 42	Pfannenschlacke
12, KK45	02-10-2	Konverterkalk 45	Konverterschlacke
13, KSA	02-11	KSA	Flugasche
14, DS	02-13-1	Dickschlamm	
15, DS	02-13-2	Dickschlamm	
16, KSA	02-17-1	KSA	Rost-/Kesselasche
17, KSA	02-17-2	KSA	Rost-/Kesselasche
18, MAP	02-18	MAP	Berlin
19, MAP	02-19	MAP	Berlin
20, MAP	02-20	MAP	Amsterdam

PN für Bericht	Interne PN	Art der Probe	Bemerkungen
21, MAP	02-23	MAP	Braunschweig
22, MAP	02-24	MAP	Echten / Hoogeveen
23, MAP	02-25	MAP	Mönchengladbach
24, KAS	02-26-1	KAS	Kalkammonsalpeter 27 % (76 % NH ₄ NO ₃ ; 24 % CaCO ₃)
25, SSA	02-26-2	SSA (schwefelsaures Ammoniak)	Ammoniumdünger (21 % N; 24 % S)
26, TSP	02-26-3	TSP	Triplesuperphosphat
27, MG-K	02-26-4	Kornkali	Kalium-Magnesiumdünger
28, NPK	02-26-5	NPK	Mehrnährstoffdünger
29, ReP	02-27-1	Tetraphos - RePacid-T	
30, MAP-Rec	02-27-2	REPHOS - Struvit	aus Molkereiabwasser
31, DM	03-20-1	Düngemittel	11.03.15 (6 h bei 60°C getrocknet)
32, DM+	03-20-2	Düngemittel mit Additiven	11.03.15 (6 h bei 60°C getrocknet)
33, MAP	04-08-1	MAP	Struvia BS I; 07.04.15
34, MAP	04-08-2	MAP	Struvia BS II; 07.04.16
35, MAP	04-08-3	MAP	Struvia BS 2; 07.04.17
36, MAP	04-08-4	MAP	Struvia BS Z2; 07.04.18
37, MAP	04-08-5	MAP	Struvia BS 3; 07.04.19
38, P-Roc	04-27-1	Phosphatgestein	Silinjärvi, 20.01.2015, ID 130201
39, P-Roc	04-27-2	Phosphatgestein	Jordanien EL SHIDIYAI, 20.01.2015, ID: 080601 lot A2
40, P-Roc	04-27-3	Phosphatgestein	Marokko K 09, 20.01.2015, ID: 090101
41, P-Roc	04-27-4	Phosphatgestein	Phalaborwa, 20.01.2015, ID: 140801
42, P-Roc	04-27-5	Phosphatgestein	Kola, 20.01.2015, ID: 140801
43, MAP	10-1	MAP	Ostara
44, KSA-AD	2014-04-11-01	KSA AshDec	Demonstrationsversuch im Rahmen von P-REX (reduzierende thermochemische Behandlung im Drehrohrofen, Na ₂ SO ₄ als Additiv)
45, MAP	2016-02-08	MAP	Struvit
46, HTK	2016-05-13-1	Hühnertrockenkot	Humuskorn
47, FKM	2016-05-13-2	Fleischknochenmehl	
48, HTK	2016-06-10-1	Hühnertrockenkot	DCM Universaldünger+Bodenaktivator
49, FKM	2016-06-10-2	Fleischknochenmehl	CAT 2
50, FKM	2016-06-10-3	Fleischknochenmehl	

PN für Bericht	Interne PN	Art der Probe	Bemerkungen
51, FM	2016-06-10-4	Federmehl	
52, FM	2016-06-10-5	Federmehl	
53, FM	2016-06-10-6	Fleischmehl	
54, EKM	2016-06-10-7	Entleimtes Knochenmehl	
55, HM	2016-06-10-8	Haarmehl	
56, BM	2016-06-10-9	Blutmehl	
57, KM	2016-06-10-10	Knochenmehl	
58, HFM	2016-06-10-11	Hufmehl	
59, VNE	2016-06-10-12	Vinasse	vergorene Zuckerrübenmelasse
60, KSA+	Aus eigener Herstellung	Klärschlammasche thermisch mit Natriumcarbonat behandelt (analog Rhenania-Verfahren)	Behandlung bei 1000°C mit Na ₂ CO ₃ unter oxidierenden Bedingungen (Vogel et al. 2014)
61, MAP	03-10-1	MAP	Struvia BS Probe A
62, MAP	03-10-2	MAP	Struvia BS Probe B
63, MAP	03-10-3	MAP	Struvia BS Probe C
64	-	KSK LU 500°C	Biokohle
65	-	KSK LU 600°C	Biokohle
66	-	KSK LU 700°C	Biokohle
67	-	Biokohle FU	Biokohle

4.2 Probenvorbereitung

Von jeder eingegangenen Probe wurde eine Teilprobe von 500 g auf 1 mg genau abgewogen und an der Luft getrocknet. Die luftgetrockneten Teilproben wurden repräsentativ durch ein Teilungskreuz geteilt und mithilfe einer Scheibenschwingmühle aus Wolframcarbid gemahlen, was neben der Partikelzerkleinerung auch zu einer gleichmäßigen Partikelgrößenverteilung führte.

Bei sehr feuchten Proben, wie zum Beispiel den Dick- oder Faulschlämmen, wurden die Proben vor dem Teilen und Mahlen in einem Trockenschrank getrocknet.

4.3 Bestimmung Wassergehalt und Glühverlust

Die Bestimmung der Restfeuchte und des Glühverlusts erfolgte nach der DIN 18128, 2002-12.

Die vorgetrocknete Probe (Kapitel 4.2) wurde für die Bestimmung der Restfeuchte in einem Trockenschrank bei 105°C bis zur Massenkonstanz getrocknet. Im stündlichen Intervall wurde auf Massenkonstanz kontrolliert. Wurde nach der dritten Überprüfung keine Konstanz festgestellt, so wurde über Nacht getrocknet und abschließend nach erneuter Überprüfung auf Massenkonstanz endgültig verwogen. Vor dem Wiegen mussten die Tiegel jeweils im Exsikkator abgekühlt werden, um Messfehler durch Thermik zu vermeiden.

Für die Bestimmung des Glühverlusts wurde die Probe nach der Bestimmung des Restwassergehalts für 4h in einem Muffelofen bei 550°C geglüht.

Die Gewichtsverluste der Restfeuchtebestimmung und des Glühverlustes sind im Ergebnisteil als Massenverluste angegeben und als prozentualer Anteil an der Gesamtmasse des vorgetrockneten Ausgangsstoffes.

Da Struvit/MAP (Proben 6, 17-23, 33-37, 43, 45, 61-63) bei Temperaturen >80°C nicht mehr stabil ist, wurde für diese Proben stattdessen eine Trocknung bei 40°C bis zur Massenkonstanz durchgeführt. Dies ist bei Untersuchungen an dieser Stoffklasse unbedingt zu beachten, da Folgeuntersuchungen (z.B. die Bestimmung der Elementgehalte oder die Bestimmung verschiedener Phosphat-Löslichkeiten) an konventionell bei 105°C getrockneten Proben z.B. aufgrund der Abspaltung von NH₃ fehlerhaft sind.

4.4 Bestimmung des organischen Kohlenstoffanteils (TOC)

Die Bestimmung des TOC erfolgte im Labor des Umweltbundesamtes und wurde mit dem „vario TOC cube“ von Elementar nach DIN EN 13137 durchgeführt.

Für die Bestimmung werden die Proben in ein Silberfolienschiffchen eingewogen und zur Eliminierung des anorganischen Kohlenstoffs (IC) mit Salzsäure (10 %) benetzt. Je nach Kohlenstoffgehalt und Korngröße der Probe, werden zwischen 10 und 250 mg Probe eingewogen. Da die Proben bereits getrocknet angeliefert wurden, erfolgte die IC-Eliminierung abweichend von der Norm aus der getrockneten Probe. Die durch die Säurezugabe befeuchtete Probe wird über Nacht bei 40°C im Trockenschrank getrocknet und dann in der Silberfolie dicht verpackt. Anschließend wird diese Packung zusätzlich in Zinnfolie verpackt und bei 950°C verbrannt.

4.5 Bestimmung der Elementgehalte

Die Untersuchungen zur Bestimmung der Elementgehalte der in Tabelle 3 aufgeführten Recyclingdünger zielten neben der Ermittlung der Nähr- und Spurenstoffgehalte hauptsächlich auf die Untersuchung der Anwendbarkeit und Robustheit der Aufschlüsse und Analysemethoden ab. Die sichere Bestimmung der Elementgehalte in den äußerst unterschiedlichen Matrices ist eine Grundvoraussetzung zur Charakterisierung der Recyclingdünger und war damit von besonderer Wichtigkeit im Rahmen des Projekts. Insbesondere die nasschemischen Aufschlussmethoden lagen im

Fokus der Untersuchungen, da die Effizienz der Aufschlüsse stark von der Matrix der Probe abhängen kann. Es war zu erwarten, dass nicht nur für jede Probenmatrix ein bestimmtes Aufschlussverfahren am besten geeignet ist, sondern auch dass die Effizienz der Aufschlüsse auf jede Matrix-Element-Kombination bezogen bewertet werden muss. Natürlich kann eine Differenzierung auf dieser Ebene (Matrix/Element) nicht von der im Vollzug angewandten Analytik erwartet werden. Hierfür müssen Kompromisse in Kauf genommen werden, welche Präzision, Arbeitsschutz, Durchführbarkeit und Ökonomie berücksichtigen.

4.5.1 Aufschlüsse

Die für die Untersuchungen verwendeten Aufschlussverfahren sind in Tabelle 4 aufgeführt. Alle Aufschlüsse wurden mithilfe einer Labormikrowelle (MW) durchgeführt. Der Königswasserauszug („Aqua regia“) wird in den meisten Laboren als Standardaufschluss verwendet. Mit diesem Aufschluss werden aber u.a. Silikate und Chromverbindungen nicht vollständig gelöst. Aus diesem Grund wurde auch ein Aufschluss mit Flusssäure (HF) in das Programm aufgenommen. Als Aufschluss mit HF wurde eine Kombination mit Perchlorsäure und Salpetersäure gewählt (Bezeichnung „Per“), welche sich in vorangegangenen Untersuchungen an Klärschlammaschen als „Totalaufschluss“ bewährt hatte (Krüger et al. 2014a/b). In einer zweiten Stufe dieses Aufschlusses wird die nicht abreagierte HF mit Borsäure komplexiert (Arbeitsschutz und Schutz der Geräte). Der als „Inv“ bezeichnete Aufschluss steht für den inversen Königswasserauszug, bei dem bedeutend mehr Salpetersäure im Verhältnis zur Salzsäure verwendet wird. Vorteil dieses Aufschlusses gegenüber dem Königswasserauszug ist die geringere Druckbildung in der Mikrowelle (Arbeitsschutz und Schutz der Materialien). Zwei oxidierende Aufschlüsse mit Wasserstoffperoxid wurden gewählt, um deren vorteilhafte Wirkung bei Matrices mit hohen Gehalten organischen Materials zu untersuchen. Der alkalische Aufschluss mit Natronlauge wurde untersucht, weil er für die Bestimmung von Phosphaten empfohlen wird (DIN ISO 15192). Alle Aufschlüsse sind im Folgenden genau beschrieben. Die Proben wurden mit den sechs unterschiedlichen Aufschlüssen je dreimal aufgeschlossen und danach mittels ICP-MS und ICP-OES analysiert.

Tabelle 4: Aufschlussverfahren für die Elementgehaltsbestimmung

Aufschluss Bezeichnung	Reagenzien (Konz. / Vol)	Einwaage [g]
Per ¹⁾	HNO ₃ (65%/4mL), HClO ₄ (60%/1,5mL), HF (48%/0,5mL); 2. Stufe: H ₃ BO ₃ (kalt gesättigt/5mL)	0,1
Aqua regia ¹⁾	HNO ₃ (65%/1,2mL), HCl (32%/3,6mL), H ₂ O (-/0,5mL)	0,5
Inv ¹⁾	HNO ₃ (65%/4mL), HCl (32%/1mL), H ₂ O (-/0,5mL)	0,1
H ₂ O ₂ /HNO ₃ ¹⁾	H ₂ O ₂ (30%/1mL), HNO ₃ (65%/5mL)	0,3
H ₂ O ₂ /HNO ₃ /H ₂ SO ₄ ¹⁾	H ₂ O ₂ (30%/1mL), HNO ₃ (65%/5mL), H ₂ SO ₄ (85%/0,5mL)	0,1
NaOH ¹⁾	NaOH _{aq} (10%/10mL); nach Aufschluss: HCl (32%/5mL)	0,1

1) auf Basis der DIN ISO 11466

4.5.1.1 Perchlorsäure Aufschluss „Per“

Es wurden 0,1 g Probe auf 0,0001 g genau in einen PTFE Behälter eingewogen. Danach wurden 4 mL einer 65 % HNO₃, 1,5 mL einer 60 % HClO₄, 2 mL Reinstwasser und 0,5 mL einer 48% HF hinzugegeben. Nachdem die Lösung abreagiert war (nach ca. 1 h), wurden die Gefäße verschlossen und das entsprechende Mikrowellen(MW)-Programm gestartet:

Tabelle 5: Programm des Mikrowellengestützten Perchlorsäureaufschluss

	Zeit [min]	Temperatur [°C]
Schritt 1	3:00	140
Schritt 2	4:00	205
Schritt 3	3:00	240
Schritt 4	15:00	240
Ventilator	25:00	

Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 2,5 mL kalt gesättigte Borsäure und 8 ml Reinstwasser in die Gefäße gegeben und ein weiteres MW-Programm gestartet:

Tabelle 6: Programm des Mikrowellengestützten Perchlorsäureaufschluss nach Abreagieren mit Flusssäure

	Zeit [min]	Temperatur [°C]
Schritt 1	8:00	160
Schritt 2	7:00	160
Ventilator	25:00	

Nach dem Aufschluss wurde die Probelösung über einen Schwarzbandfilter filtriert und in einen 50 mL Messkolben überführt. Der PTFE-Behälter wurde jeweils dreimal mit Reinstwasser ausgespült und der Messkolben bis zur Eichmarke aufgefüllt.

4.5.1.2 Königswasseraufschluss „Aqua regia“

Es wurden 0,5 g Probe auf 0,0001 g genau in einen PTFE Behälter eingewogen. Danach wurden 2,4 mL einer 65 % HNO₃, 7,2 mL einer 32 % HCl und 1 mL Reinstwasser in das Gefäß hinzugegeben. Nachdem die Lösung abreagiert war (nach ca. 1 h), wurden die Gefäße verschlossen und das entsprechende MW-Programm gestartet:

Tabelle 7: Programm des Mikrowellengestützten Königswasseraufschluss

	Zeit [min]	Temperatur [°C]
Schritt 1	6:00	160
Schritt 2	4:00	220
Schritt 3	20:00	220
Ventilator	20:00	

Nach dem Aufschluss wurde die Probelösung über einen Schwarzbandfilter filtriert und in einen 50 mL Maßkolben überführt. Der PTFE-Behälter wurde jeweils dreimal mit Reinstwasser ausgespült und der Messkolben bis zur Eichmarke aufgefüllt.

4.5.1.3 Inverser Königswasseraufschluss „Inv“

Es wurden 0,1 g Probe auf 0,0001 g genau in einen PTFE Behälter eingewogen. Anschließend wurden 4 mL einer 65 % HNO₃, 1 mL einer 32 % HCl und 0,5 mL Reinstwasser in das Gefäß hinzugegeben. Nachdem die Lösung abreagiert war (ca. nach 1 h), wurden die Gefäße verschlossen und das gleiche MW-Programm gestartet wie beim Königswasseraufschluss (siehe oben).

Nach dem Aufschluss wurde die Probelösung über einen Schwarzbandfilter filtriert und in einen 50 mL Messkolben überführt. Der PTFE Behälter wurde jeweils dreimal mit Reinstwasser ausgespült und der Messkolben bis zur Eichmarke aufgefüllt.

4.5.1.4 „H₂O₂/HNO₃“- Aufschluss

Es wurden 0,3 g Probe auf 0,0001 g genau in einen PTFE Behälter eingewogen. Danach wurden 5 mL einer 65 % HNO₃ und 1 mL einer 30 % H₂O₂ in das Gefäß hinzugegeben. Nachdem die Lösung abreagiert war (ca. nach 1 h), wurden die Gefäße verschlossen und das entsprechende MW-Programm gestartet:

Tabelle 8: Programm des Mikrowellengestützten H₂O₂/HNO₃-Aufschluss

	Zeit [min]	Temperatur [°C]
Schritt 1	3:30	140
Schritt 3	3:00	190
Schritt 3	3:30	230
Schritt 4	15:00	230
Ventilator	25:00	

Nach dem Aufschluss wurde die Probelösung über einen Schwarzbandfilter filtriert und in einen 50 ml Messkolben überführt. Der PTFE Behälter wurde jeweils dreimal mit Reinstwasser ausgespült und der Maßkolben bis zur Eichmarke aufgefüllt.

4.5.1.5 „H₂O₂/HNO₃ /H₂SO₄“- Aufschluss

Es wurden 0,1 g Probe auf 0,0001 g genau in einen PTFE Behälter eingewogen. Danach wurden 5 mL einer 65 % HNO₃, 1 mL einer 30 % H₂O₂ und 0,5 mL einer 85 % H₂SO₄ in das Gefäß hinzugegeben. Nachdem die Lösung abreagiert war (ca. nach 1 h), wurden die Gefäße verschlossen und das gleiche Programm wie für den Königswasser-Aufschluss genutzt (siehe oben).

Nach dem Aufschluss wurde die Probelösung über einen Schwarzbandfilter filtriert und in einen 50 mL Messkolben überführt. Der PTFE wurde jeweils dreimal mit Reinstwasser ausgespült und der Messkolben bis zur Eichmarke aufgefüllt.

4.5.1.6 „NaOH“- Aufschluss

Es wurden 0,1 g Probe auf 0,0001 g genau in einen PTFE Behälter eingewogen. Danach wurden 10 mL einer 10 % NaOH in das Gefäß hinzugegeben. Nachdem die Lösung abreagiert war (ca. nach 1 h), wurden die Gefäße verschlossen und das entsprechende MW-Programm gestartet:

Tabelle 9: Programm des Mikrowellengestützten NaOH-Aufschluss

	Zeit [min]	Temperatur [°C]
Schritt 1	7:00	180
Schritt 2	3:00	220
Schritt 3	10:00	220
Ventilator	25:00	

Nach dem Aufschluss wurde der Probelösung 5 mL einer 32 % HCl hinzugegeben, anschließend über einen Schwarzbandfilter filtriert und in einen 50 mL Maßkolben überführt. Der PTFE Behälter wurde jeweils dreimal mit Reinstwasser ausgespült und der Maßkolben bis zur Eichmarke aufgefüllt.

4.5.2 Messung der Elementgehalte mit ICP-OES

Für die ICP-OES Messungen wurden Kalibrierungen für die Elemente Ag, Al, As, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Se, Si, Sn, Sr, Ti, Tl, V, W, Zn und Zr durchgeführt. Für die Herstellung der ICP-OES Standards musste eine Vielzahl an einzelnen Standards hergestellt werden, da sonst die Gefahr bestand das diese miteinander reagieren. Diese Standards wurden aus Stammlösungen mit unterschiedlichsten Startkonzentrationen hergestellt. Es wurde eine Stammlösung mit 50 mL mit dem Großteil der Elemente, wie in der folgenden Tabelle 10 aufgelistet, hergestellt. Die Stammlösung wurde dann mit HCl aufgefüllt. Die anderen Standards wurden jeweils mit 5 % HNO₃, 2 % HCl und 10 g/L LiNO₃ aufgefüllt. Der Zusatz von LiNO₃ dient dazu, mögliche Matrixeffekte auszugleichen bzw. zu unterdrücken.

Die Messungen wurden an einer ICP-OES (induktiv gekoppeltes Plasma – optische Emissionsspektrometrie) durchgeführt. Die Proben wurden entsprechend DIN EN ISO 11885;2009-09 mittels einem Thermo Scientific iCAP 7400 vermessen.

Auch die Konzentrationsbereiche der Elemente in den Kalibrierlösungen wurden auf die unterschiedlichen Gehalte in den Proben grob angepasst. Es wurde eine 5-Punkt-Kalibrierung durchgeführt.

Tabelle 10: Übersicht über die Elementkonzentrationen in den Kalibrierlösungen

Gehalt [mg/L]	0,5	1	1,5	2	4	5	10	100
Elemente	Ag	As, Cd, Cr, Hg, Mo, Ni, Pb, Se, Tl, W, Zr	Na	Al, Ca, Fe, K, P, Sn, Sr, Ti, V	Si	Cu	Mn, Zn	Mg, S

4.5.3 Messung der Elementgehalte mit ICP-MS

Zur Herstellung der Kalibrierlösungen wurden zunächst Stammlösungen mit den gewünschten Elementen hergestellt. Die Stammlösungen enthielten die Elemente Hg, REE (engl. rare earth elements), Co, Ni, As, Ag, Cd, Ga, Ge, Hf, Mo, Nb, Pb, Se, Sb, Ta, Th, Tl und U. Als interne Standards wurden ⁹⁹Ru, ¹¹⁵In und ¹⁸⁷Re gewählt.

Für die Messungen wurde ein Thermo Scientific iCAP Qc quadrupole ICP-MS (induktiv gekoppeltes Plasma – Massenspektrometer) verwendet. Das Gerät wurde dabei im kinetischen Energiediskriminierungsmodus (KED) mit Helium betrieben.

Ebenso wurden aus den Standards für die einzelnen zu untersuchenden Elemente Stamm- bzw. Kalibrierlösungen hergestellt. Durch Verdünnung wurde die Stammlösung für alle Elemente außer Ni und Co auf eine Konzentration von 1 mg/L eingestellt. Die Stammlösungen für Ni und Co wurden auf eine Konzentration von 2 mg/L eingestellt. Die Verdünnung erfolgte mit einer Säuremischung aus jeweils 1,5 % HNO₃ und HCl.

Aus den so hergestellten Stammlösungen konnten dann die Kalibrierlösungen hergestellt werden. Es wurde eine 5-Punktkalibrierung in einem Bereich von 0,2-10 µg/L durchgeführt. Für Co und Ni wurde eine Kalibrierung im Bereich von 0,4-20 µg/L durchgeführt.

Tabelle 11: Gehalte der Kalibrierlösungen der Elementgehaltanalysen

	Elemente [µg/L]	Ni/Co [µg/L]	Zugabe Stammlsg. [µL]
Std 5	10	20	500
Std 4	5	10	250
Std 3	2	4	100
Std 2	0,5	1	50
Std 1	0,2	0,4	50

4.6 Bestimmung der Phosphatlöslichkeit

Zur Abschätzung der Eignung von Phosphaten für den Einsatz in Düngemitteln, wurden Löslichkeiten der Phosphate in verschiedenen Extraktionslösungen bestimmt. Zu den gängigen Extraktionsmitteln, die zum Teil in der aktuellen und den vorausgegangenen Fassungen der Düngemittelverordnung Anwendung finden/fanden, zählen Wasser, Ammoniumcitratlösungen (alkalisch/neutral), Ameisensäure, Citronensäure und Mineralsäuren. Im Rahmen dieser Untersuchung wurde entschieden die drei, in der aktuellen Diskussion als relevanteste Extraktionsmittel identifizierten, zu verwenden: Wasser (im Folgenden als P_{wfk} benannt), neutrale Ammoniumcitratlösung (im Folgenden als P_{NAC} benannt) und Mineralsäure (hier Ermittlung des Gesamtgehalts $P_{\text{ges.}}$ mit dem effektivsten Aufschluss). Die Bestimmung des Gesamtgehalts an Phosphor wurde, wie oben im Kapitel 0 „Die Bestimmung des TOC erfolgte im Labor des Umweltbundesamtes und wurde mit dem „vario TOC cube“ von Elementar nach DIN EN 13137 durchgeführt.

Für die Bestimmung werden die Proben in ein Silberfolienschiffchen eingewogen und zur Eliminierung des anorganischen Kohlenstoffs (IC) mit Salzsäure (10 %) benetzt. Je nach Kohlenstoffgehalt und Korngröße der Probe, werden zwischen 10 und 250 mg Probe eingewogen. Da die Proben bereits getrocknet angeliefert wurden, erfolgte die IC-Eliminierung abweichend von der Norm aus der getrockneten Probe. Die durch die Säurezugabe befeuchtete Probe wird über Nacht bei 40°C im Trockenschrank getrocknet und dann in der Silberfolie dicht verpackt. Anschließend wird diese Packung zusätzlich in Zinnfolie verpackt und bei 950°C verbrannt.

Bestimmung der Elementgehalte“ beschrieben, durchgeführt.

Untersucht wurden neben den eigentlichen Gehalten an $P_{\text{ges.}}$, P_{NAC} und P_{wfk} auch mögliche Einflüsse auf das Analyseergebnis, wie zum Beispiel die Temperatur bei der Extraktion, die Extraktionszeit, die Wahl der Filtrationsmethode (Faltenfilter bei Normaldruck gegenüber Druckfiltration), Einflüsse durch das Mahlen der Probe, Trocknungstemperatur und die Lagerstabilität der Extraktionslösungen.

4.6.1 Bestimmung der P-Wasserlöslichkeit (P_{wfk})

Die Bestimmung des P_{wfk} erfolgte an den luftgetrockneten Proben und wurde nach dem VDLUFA Methodenbuch Band II.1 Kapitel 4.1.7, 1995 durchgeführt.

Für die Analyse wurden 10 g der Probe (0,001 g genau) eingewogen und in einen 500 mL Maßkolben überführt. Im Anschluss wurden 200 mL Reinstwasser hinzugegeben und gut geschüttelt, um eine Klumpenbildung zu vermeiden. Danach wurden weitere 250 mL hinzugegeben und der Maßkolben fest verschlossen. Die Suspension wurde dann für 30 min maschinell geschüttelt. Nach Ende der Schüttelzeit wurden weitere 50 mL Reinstwasser hinzugegeben und die Feststoffe über eine Druckfiltration abgetrennt. Die so entstandene klare Lösung wurde direkt in die ICP-OES (213,618 nm; axial) eingespritzt. Die Verwendung der Druckfiltration, statt einer Faltenfiltration diente dabei lediglich dem Schutz der ICP-OES vor Kleinstpartikeln, da sich diese sonst ablagern könnten. Sämtliche

Messungen erfolgten als Dreifachbestimmungen, um mögliche Ausreißer zu identifizieren und die Ergebnisse statistisch auswerten und absichern zu können.

Im Rahmen einer Lagerstabilitätsprüfung wurden die Extrakte einzelner Proben am Tag der Extraktion vermessen, wobei das restliche Extrakt aufbewahrt und nach 10 bzw. 320 Tagen erneut vermessen wurde. Aus den daraus erhaltenen Daten können Aussagen über die Lagerstabilität von bereits extrahierten Proben (Probenextrakte) gemacht werden.

4.6.2 Bestimmung der P-Löslichkeit in neutraler Ammoniumcitrat-Lösung (P_{NAC})

Wie schon im Kapitel 4.2 beschrieben, wurden die Proben im Vorfeld an der Luft getrocknet und repräsentativ über ein Teilungskreuz geteilt. Auch hier wurden die Proben über eine Scheibenschwingmühle aus Wolframcarbid auf eine gleichmäßige Korngrößenverteilung $<63 \mu\text{m}$ gemahlen. Der Anteil an löslichem Phosphor in neutralem Ammoniumcitrat wurde nach (DIN EN 15957, 2011-12) bestimmt. Hierfür musste eine neutrale Ammoniumcitrat-Lösung hergestellt werden.

Herstellung einer Ammoniumcitrat-Lösung

370 g kristalline Citronensäure ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) sind in 1,5 L Wasser zu lösen. Durch Hinzufügen von 345 mL Ammoniumhydroxidlösung (28 % bis 29 % NH_3) ist eine annähernd neutrale Lösung herzustellen. Liegt die NH_3 -Konzentration unter 28 %, ist eine entsprechend größere Menge an Ammoniumhydroxidlösung hinzuzugeben und die Citronensäure in entsprechend weniger Wasser aufzulösen.

Die Lösung ist abzukühlen und genau zu neutralisieren, indem die Elektroden eines pH-Messgerätes in die Lösung eingetaucht werden. Ammoniak, mit 28 % bis 29 % NH_3 , ist tropfenweise unter ständigem Rühren (mit einem mechanischen Rührwerk) hinzuzufügen, bis ein pH-Wert von genau 7 bei einer Temperatur von 20°C erreicht wird. An diesem Punkt ist das Volumen auf 2 L aufzufüllen und der pH-Wert erneut zu überprüfen. Das Reagenz ist in einem geschlossenen Behälter aufzubewahren und der pH-Wert in regelmäßigen Zeitabständen zu überprüfen.

1 g der zu analysierenden Probe wurde in einen 250-mL-Erlenmeyerkolben überführt, der 100 mL der zuvor auf 65°C erwärmten Ammoniumcitratlösung enthielt. Der Erlenmeyerkolben wurde mit einem Stopfen verschlossen und geschüttelt, um die Probe ohne Klumpenbildung zu suspendieren. Der Stopfen wurde für kurze Zeit entfernt, um einen Druckausgleich zu ermöglichen, und der Kolben anschließend erneut verschlossen. Der Kolben wurde in ein Wasserbad gestellt, welches so eingestellt war, dass der Kolbeninhalt genau auf 65°C gehalten wurde. Während des Schüttelns muss die Füllhöhe der Suspension im Kolben ständig unter dem Wasserstand des Wasserbades liegen um eine gleichmäßige Temperierung zu gewährleisten. Nach genau 1 h Schütteln wurde der Erlenmeyerkolben aus dem Wasserbad entnommen.

Unter fließendem Wasser wurde schnellstmöglich auf Umgebungstemperatur abgekühlt und der Inhalt des Erlenmeyerkolbens unverzüglich quantitativ in einen 500-mL-Maßkolben überführt. Das Volumen wurde mit Reinstwasser bis zur Marke aufgefüllt. Der Kolben wurde anschließend gründlich durchmischt. Anschließend wurde die Lösung mit Hilfe einer Druckfiltration filtriert, wobei in etwa die ersten 50 mL verworfen wurden. Etwa 100 mL des klaren Filtrats wurden für die Messungen aufbewahrt.

Die Druckfiltration erfolgte unter anderem auch, um das Analysengerät vor Kleinstpartikeln zu schützen. Um einen möglichen Einfluss der Filtration auf das Ergebnis zu untersuchen, wurden Messreihen erstellt, welche mit Faltenfiltern (185 mm; Porengröße 5-8 μm , Zellulose) filtriert wurden. Dabei erfolgten sämtliche Untersuchungen als Dreifachbestimmungen um Messunsicherheiten auszuschließen und mögliche Ausreißer identifizieren zu können. Vermessen wurden die Filtrate mithilfe einer ICP-OES (213,618 nm; axial).

Wie auch schon in Kapitel 4.6.1 beschrieben, wurde auch bei den P_{NAC} Analysen die Lagerstabilität der Probenextrakte untersucht (Lagerung der Extrakte bei 8°C). Dafür wurden die Probenextrakte am Tag der Extraktion, sowie 10, 20 und 330 Tage nach der Extraktion analysiert. Neben der Lagerstabilität wurden auch die Einflüsse der Extraktionszeit und -temperatur untersucht. Ebenso wurde der Einfluss des Mahlens der Proben auf das Endergebnis überprüft. Eine weitere mögliche Einflussquelle stellt die Art der Trocknung der Proben dar. Um den Einfluss der Trocknung zu untersuchen, wurden vergleichende Messreihen mit luftgetrockneten Proben (Raumtemperatur), sowie mit bei 105°C getrockneten Proben durchgeführt.

Im Falle der Extraktionszeiten und -temperaturen wurden die Parameter einzeln verlängert oder verkürzt. Dafür wurden erst die Extraktionszeiten bei einer festen Extraktionstemperatur variiert, und anschließend wurde die Temperatur des Wasserbads bei festen Extraktionszeiten variiert.

Bei der Untersuchung des Mahlens und der Filtration wurden die Proben einmal auf die oben beschriebene Weise analysiert und jeweils ein weiteres Mal ohne Mahlen bzw. nach Filtration über Faltenfilter anstelle der Druckfiltration analysiert.

4.7 Bestimmung von Chrom(VI)

Als Beispiel für einen potentiellen Schadstoff in Düngemitteln wurde Chrom(VI) gewählt. Er wird in der Düngemittelverordnung reguliert und nach DIN-Norm 15192, 2006 analysiert. Da die Analyse von Cr(VI) fehleranfällig ist, wurden im Rahmen dieser Studie Robustheitstests durchgeführt.

Für die Untersuchungen zur Robustheit und Anwendbarkeit der Chrom(VI)-Bestimmung wurden aufgrund des hohen Zeitaufwandes der Bestimmungsmethode nicht alle Proben herangezogen. Es wurden die Proben 7, 2, 14, 6, 18, 8, 9, 11, 13, 16, 60, 42, 40, 26 und 27 für diese Untersuchungen ausgewählt. Diese Probenauswahl stellte eine angemessene Untergruppe dar, welche die sehr unterschiedlichen Matrices aller vorliegenden 67 Proben berücksichtigt.

4.7.1 Probenvorbereitung und Cr(VI) Extraktionsmethode

Die Extraktion von Chrom(VI) erfolgte nach DIN EN 15192, 2006 an den (wie unter 4.2 beschrieben) repräsentativ geteilten, luftgetrockneten und gemahlten Proben. Folgende Stammlösungen wurden für die Durchführung angesetzt:

Stammlösungen für die Cr(VI)-Bestimmung

Alkalische Aufschlusslösung

Die Lösung soll eine Konzentration von 0,5 mol/L Natriumhydroxid (NaOH) und 0,28 mol/L Natriumcarbonat (Na_2CO_3) enthalten. Der pH-Wert der entstehenden Lösung soll mindestens 11,5 betragen.

Dafür werden 20,0 g Natriumhydroxid in 500 mL Reinstwasser gelöst. Im Anschluss werden 30,0g Natriumcarbonat hinzugegeben und gemischt. Die Lösung wird dann quantitativ in einen 1 L-Messkolben überführt und mit Reinstwasser bis zur Marke aufgefüllt. Die Lösung ist in einer Polyethylenflasche bei Raumtemperatur aufzubewahren. Sie muss jeden Monat frisch hergestellt werden.

Phosphatpufferlösung

Die Lösung soll eine Konzentration von 0,5 mol/L Dikaliumhydrogenphosphat (K_2HPO_4), 0,5 mol/L Kaliumdihydrogenphosphat (KH_2PO_4) mit einem pH-Wert von 7 enthalten.

Dafür werden 87,1 g K_2HPO_4 und 68,0 g KH_2PO_4 in etwa 700 mL Reinstwasser gelöst. Die Lösung wird quantitativ in einen 1 L-Maßkolben überführt und mit Reinstwasser bis zur Marke befüllt.

Magnesiumchloridlösung

Es werden 85,4 g $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$ in einem 100-mL-Maßkolben gelöst und mit Reinstwasser bis zur Marke aufgefüllt.

Es werden 2,5 g Probe auf 0,1 mg genau in ein 250 mL Becherglas eingewogen. Anschließend wurden 50 mL der alkalischen Aufschlusslösung sowie 1 mL Magnesiumchloridlösung und 0,5 mL der Phosphatpufferlösung hinzugegeben. Alle Aufschlussgefäße werden bedeckt. Die Proben werden unter stetigem Rühren auf $(92,5 \pm 2,5)^\circ C$ erwärmt und anschließend mindestens für 60 min unter fortgesetztem stetigen Rühren bei dieser Temperatur gehalten. Die Lösung darf nicht sieden oder bis zur Trocknung eindampfen. Jede Lösung wurde anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt, die Inhalte quantitativ gefiltert und dabei das Aufschlussgefäß dreimal mit kleinen Mengen von Reinstwasser ausgespült. Der Filter wird ebenfalls gespült und das Filtrat quantitativ in einen 100-mL-Maßkolben überführt und mit Reinstwasser bis zur Marke aufgefüllt.

Um den Einfluss der Temperatur näher zu untersuchen, wird mit den Proben 18, unter sonst gleichen Bedingungen vergleichende Untersuchungen bei den Temperaturen $60^\circ C$, $70^\circ C$ und $78^\circ C$ durchgeführt.

4.7.2 Aufstockungsexperimente

Vor dem Hintergrund einer Qualitätskontrolle wurden Aufstockungsexperimente mit Chrom(III)- und Chrom(VI)- Spezies durchgeführt. In separaten Experimenten wurde den Ansätzen entweder lösliches Cr(III) (1 mL einer 1000mg/L $CrCl_3$ -Lösung), lösliches Cr(VI) (1 mL einer 1000mg/L $K_2Cr_2O_7$ -Lösung) oder eine schwerlösliche Cr(VI)-Verbindung (etwa 0,625 mg $PbCrO_4$) zugeführt. Diese Aufstockungsexperimente wurden unternommen, um zu überprüfen, ob die Matrix einer Probe entweder zur Oxidation von Cr(III)-Spezies oder zur Reduktion von Cr(VI)-Spezies führt und damit die Messung verfälscht. Darüber hinaus sollten die Aufstockungsversuche mit $PbCrO_4$ zeigen, ob auch schwerlösliche Cr(VI) Verbindungen mit der hier untersuchten Cr(VI) Analytik erfasst werden. $K_2Cr_2O_7$, $CrCl_3 \cdot 6H_2O$, und $PbCrO_4$ wurden bei Sigma Aldrich, St. Louis, USA bezogen. Die Proben wurden je dreimal ohne Aufstockung, mit Cr(III)-Aufstockung, Cr(VI)-Aufstockung und mit $PbCrO_4$ -Aufstockung aufgeschlossen und analysiert.

4.7.3 Chromanalyse

Der Gesamtgehalt an Chrom wird nach Totalaufschluss (Perchlorsäureaufschluss "Per", siehe 4.5.1.1) mit der ICP-OES gemessen (267.716 nm; axial). Die Aufschlusslösungen werden zuvor mit 10 g/l $LiNO_3$ aufgestockt, um Matrixeffekte zu unterdrücken.

Die Extrakte zur Cr(VI) Bestimmung werden hingegen aufgrund der zumeist geringen Gehalte mittels ICP-MS gemessen (Abschnitt 4.5.3). Dabei wurde ^{52}Cr gemessen und ^{45}Sc als interner Standard verwendet.

Die Messungen werden im kinetischen Energiediskriminierungsmodus betrieben mit He als Kollisionsgas um di- und/oder polyatomische Störungen wie zum Beispiel ArC Cluster zu vermeiden. Darüber hinaus wird eine 5/6-Punkt Kalibrierung im Bereich von 0,2 bis 30 $\mu g/L$ durchgeführt. Vor Beginn der Messreihe wurden drei Leerproben untersucht, die einen Cr(VI) Gehalt von 1,9 bis 2,7 $\mu g/L$ enthielten. Die Zugabe der Qualitätskontrolllösungen zu den Leerproben lieferte nach der Analyse akzeptable Wiederfindungen der einzelnen Bestandteile (Cr(III)=0,3-0,5%; Cr(VI)=83-89 %; $PbCrO_4$ =109-153 %). Eine Diskussion über die Einschätzung der Qualität dieser Ergebnisse wird im Ergebnisteil unter 5.5 geführt.

4.8 PAK Analytik

Es wurden ausgewählte Proben 1, 8, 9, 12, 13, 17, 28, 46, 47, 60, 64, 65, 66 und 67 auf die Gehalte der 16 EPA-PAK nach Methode DIN ISO 13877: 2000-01 (mitgeltend DIN CEN/TS 16181: 2013-12) untersucht. Die Proben wurden so ausgewählt, dass sehr unterschiedliche Matrices miteinander verglichen werden können. Von besonderem Interesse waren Proben mit hohem organischen Anteil aus der Gruppe der sogenannten Biokohlen. Es wurden jeweils Doppelbestimmungen durchgeführt.

Für die Probenvorbereitung werden ca. 10 g der Teilproben in einem 100 mL Erlenmeyerkolben auf 0,01 g genau eingewogen. Anschließend werden mindestens 25 mL des Extraktionsmittels Methanol hinzugegeben. Das verschlossene Gefäß wird kräftig geschüttelt, so dass der Bodensatz komplett aufgeschlämmt wird. Bei höher belasteten Böden muss die Einwaage verringert oder der Lösemittelanteil erhöht werden. Die Extraktion erfolgt 1 Stunde bei 40°C im Ultraschallbad. Nach ca. 15 min und nach Ende der Ultraschallbehandlung wird die Probe nochmals geschüttelt (der Bodensatz ist dabei vollständig aufzuschlämmen). Die Proben bleiben über Nacht stehen.

Bei klaren, nicht gefärbten Extrakten ist eine Aufreinigung nicht weiter erforderlich. Bei gefärbten oder trüben Extrakten muss die Probe verdünnt und über eine C18-modifizierte Benzolsulfonsäure-Kartusche oder über einen 0,20 µm Spritzenfilter aufgereinigt werden. Es wird 1 mL Extrakt in ein kleines Samplevial überführt, verschlossen und beschriftet.

5 Ergebnisse und Diskussion

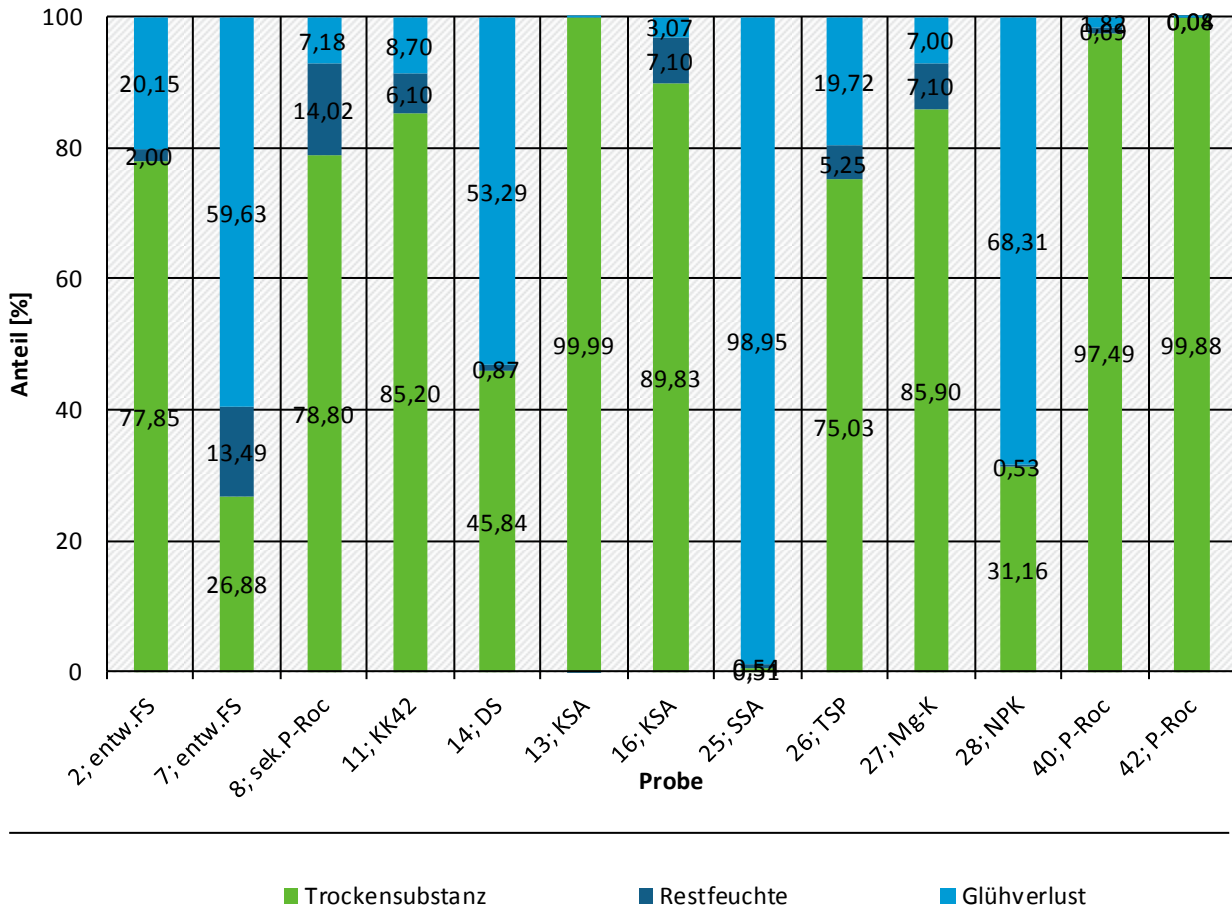
5.1 Restfeuchte und Glühverlust

Die Anteile an Glührückstand, Trocknungsverlust (105°C) und Glühverlust sind in Abbildung 2 für ausgewählte Proben dargestellt. Der Trocknungsverlust bei 105°C entspricht im Wesentlichen dem Wassergehalt der Probe, wobei bei 105°C auch flüchtige organische Moleküle verdampfen können und somit in diese Massenfraktion mit eingehen. Des Weiteren gehen bei Stoffen, die sich bereits unterhalb von 105°C zersetzen (wie etwa Struvite), auch deren Zersetzungsprodukte in diese Bilanz mit ein. Der Glühverlust bei 550°C entspricht im Wesentlichen dem Anteil an organischen Verbindungen in der Probe. Auch hier kann es allerdings auch zur Zersetzung von thermolabilen anorganischen Verbindungen kommen, deren Zersetzungsprodukte entsprechend in dieser Fraktion zu finden sind. Der Glührückstand bei 550°C entspricht dem Aschegehalt der Probe, welcher aus anorganischen Verbindungen besteht.

Abbildung 2: Massenanteile für Glührückstand (rot), Masseverlust beim Trocknungsvorgang bei 105°C (blau) und Glühverlust (gelb) für ausgewählte Proben

Restfeuchte und Glühverlust

bei verschiedenen Matrices



Quelle: BAM

Auf Abbildung 2 ist zu erkennen, dass die verschiedenen untersuchten Proben sehr unterschiedliche Anteile bezüglich Wassergehalt, Glühverlust und Glührückstand aufweisen. Hohe Anteile an Glührückständen nahe 100%, und damit vernachlässigbare Wasser- und Organikgehalte, wurden erwartungsgemäß bei gut ausgebrannten Klärschlammaschen aus der Wirbelschichtfeuerung gefunden wie hier für Probe 13. Für Probe 16, eine Klärschlammasche aus der Rostfeuerung, wurden etwas höhere Anteile an Restfeuchte, sowie an organischem Material bestimmt. Auch die weitgehend anorganischen Materialien aus dem P-Roc Verfahren weisen überwiegend sehr hohe Glührückstände auf (Proben 40, 42), wobei Probe 8 auf Basis von Schweinegülle neben einem hohen Restwassergehalt von 14% auch relevante Anteile (7%) an organischem Material aufweist. Erwartungsgemäß enthalten die Faulschlämme vergleichsweise hohe Gehalte an organischem Material die sich in den Glühverlusten von etwa 60% (Probe 7), 53% (Probe 14) und 20% (Probe 2) widerspiegeln. Die rund 20% Glühverlust der Probe 2 bewegen sich allerdings auf einem für Faulschlämme äußerst niedrigen Niveau. Die ebenfalls hohen Glühverluste der Proben 25 (schwefelsaures Ammoniak) und 28 (NPK Dünger) sind sicherlich nicht auf einen hohen Anteil an organischen Bestandteilen zurückzuführen. Vielmehr wird beim Glühen der Probe die Stickstoffkomponente ausgetrieben, was zu dem beobachteten Masseverlust führt. Im Falle des TSP (Probe 26) kann der mit knapp 20% relativ hohe Glühverlust vermutlich zu einem großen Anteil auch auf organische Bestandteile zurückgeführt

werden. In Tabelle 12 sind die zusammengefassten Daten aus den Bestimmungen der Restfeuchten und Glühverluste aufgeführt. Für eine Klärschlammasche (Probe 13) wurde ein negativer Wassergehalt bestimmt, was bedeutet, dass bei der Trocknung (105°C) eine Massenzunahme beobachtet wurde. Diese war mit 0,08% allerdings sehr niedrig und kann nur durch Gewichtszunahme durch Oxidation von Bestandteilen der Asche erklärt werden.

Tabelle 12: Zusammengefasste Daten aus der Bestimmung von Restfeuchte und Glühverlust für ausgewählte Proben

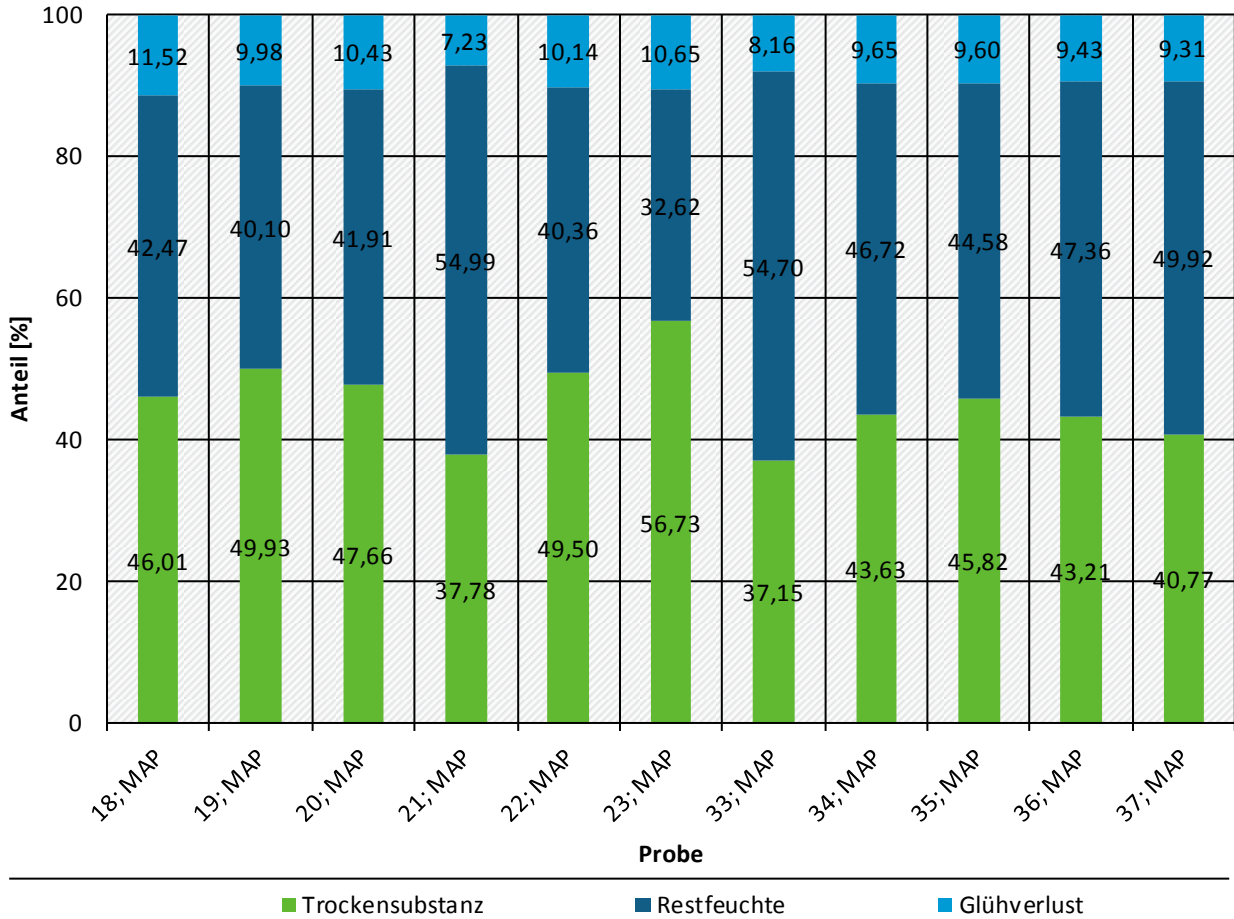
PN	Art der Probe	Einwaage [g]	Wassergehalt (105°C) [g]	Glühverlust bei 550°C [g]	Glührückstand [%]	Wasseranteil (105°C) [%]	Glühverlust bei 550°C [%]
2	entw. FS	6,6541	0,1331	1,3406	77,85	2,00	20,15
7	entw. FS	9,5694	1,2913	5,7062	26,88	13,49	59,63
8	Sek.P-Roc	2,2746	0,3190	0,1633	78,80	14,02	7,18
11	KK42	6,5870	0,4018	0,5729	85,20	6,10	8,70
14	DS	10,0241	0,0873	5,3420	45,84	0,87	53,29
13	KSA	4,8826	-0,0038	0,0042	99,99	-0,08	0,09
16	KSA	6,0528	0,4298	0,1856	89,83	7,10	3,07
25	SSA	8,3693	0,0454	8,2814	0,51	0,54	98,95
26	TSP	8,5287	0,4481	1,6818	75,03	5,25	19,72
27	Mg-K	5,9992	0,4257	0,4200	85,90	7,10	7,00
28	NPK	9,1296	0,0484	6,2362	31,16	0,53	68,31
40	P-Roc	17,9841	0,1238	0,3269	97,49	0,69	1,82
42	P-Roc	19,8022	0,0080	0,0156	99,88	0,04	0,08

Wie bereits oben erwähnt sind Struvite/MAP bei der Trocknungstemperatur von 105°C nicht mehr stabil und spalten sowohl Kristallwasser als auch Ammoniak ab. Aus diesem Grund liegen die bestimmten Massenverluste bei der Trocknung mit 32,6 % - 55 % sehr hoch und können nicht als Restfeuchte interpretiert werden. Wassergehalte die bei einer Temperatur von 40°C bestimmt wurden lagen im Vergleich sehr viel niedriger bei etwa 0 bis 2 % Restfeuchte. Für die bei 105°C getrockneten MAP Proben wurden als Folge der Probenzersetzung, und damit der durch Veränderung der Mineralogie verringerte P_{NAC} - und P_{wfk} -Werte bestimmt.

Abbildung 3: Massenanteile für Glührückstand (rot), Masseverlust beim Trocknungsvorgang bei 105°C (blau) und Glühverlust (gelb) für MAP-Proben

Restfeuchte und Glühverlust

bei MAP-Matrices



Quelle: BAM

Der Glühverlust der 11 untersuchten MAP-Proben lag relativ konstant in einem Bereich von 7,23 % (Probe 21) und 11,52 % (Probe 18). Der größte Anteil am Glühverlust dürfte auf weitere Probenzersetzung zwischen 105°C und 550°C zurückzuführen sein. Allerdings enthielten auch einige der MAP Proben geringe Mengen an organischem Material. Dies ist insbesondere bei den aus dem Schlamm gefällten Produkten der Fall. In Tabelle 13 sind die zusammengefassten Daten aus den Bestimmungen der Restfeuchten und Glühverluste für die MAP-Produkte aufgeführt.

Tabelle 13: Zusammengefasste Daten aus der Bestimmung von Restfeuchte und Glühverlust für MAP-Proben

PN	Einwaage [g]	Wassergehalt (105°C) [g]	Glühverlust bei 550°C [g]	Glührückstand [%]	Wasseranteil (105°C) [%]	Glühverlust bei 550°C [%]
18	7,0219	2,9821	0,8090	46,01	42,47	11,52
19	7,8984	3,1671	0,7879	49,93	40,10	9,98
20	11,6931	4,9007	1,2191	47,66	41,91	10,43
21	3,1238	1,7177	0,2260	37,78	54,99	7,23
22	8,5627	3,4557	0,8686	49,50	40,36	10,14
23	10,3173	3,3657	1,0987	56,73	32,62	10,65
33	5,2626	2,8785	0,4293	37,15	54,70	8,16
34	4,4038	2,0576	0,4249	43,63	46,72	9,65
35	6,5886	2,9372	0,6328	45,82	44,58	9,60
36	5,3599	2,5386	0,5054	43,21	47,36	9,43
37	4,4640	2,2285	0,4154	40,77	49,92	9,31

5.2 Untersuchung des PAK-Gehalts

Die PAK-Gehalte der 15 untersuchten Proben sind im Anhang in Tabelle 51 und Tabelle 52 aufgeführt. Insgesamt lagen die PAK-Konzentrationen bei allen Proben sehr niedrig. Benzo[a]pyren konnte nur bei der Probe 1 in einer der beiden Proben der Doppelbestimmung mit 0,145 mg/kg bestimmt werden. Alle anderen Proben lagen unterhalb der Bestimmungsgrenze. Die höchsten Gehalte an PAK (Summe 16 EPA PAK) wurden bei Probe 46 (Hühnertrockenkot) mit 15,3 mg/kg, der Probe 1 (entwässerter Faulschlamm) mit 10,1 mg/kg und Probe 47 (Fleischknochenmehl) mit 3,1 mg/kg gemessen. Sämtliche untersuchte Biokohlen wiesen keine messbare Konzentration an PAK auf.

5.3 Elementgehalte – Effizienz der Aufschlüsse

Die Effizienz der Aufschlüsse soll in diesem Kapitel am Beispiel sowohl von Nähr- als auch von Schadstoffen aufgezeigt werden. Dafür wurden die Ergebnisse der sechs Nähr- und acht Schadstoffelemente in Tabellen und Diagrammen zusammengefasst und anschließend anhand von Grafiken weiter beschrieben.

Anschließend werden die Aufschlüsse der einzelnen Proben und Elemente miteinander verglichen, um eine Übersicht der Effizienz der einzelnen Aufschlüsse für verschiedene Matrices zu erhalten. Dies wird jedoch nur für die in der Tabelle 14 und Tabelle 29 aufgeführten Elemente durchgeführt. Alle weiteren Daten, einschließlich der (relativen) Standardabweichungen, befinden sich in den Tabelle 53 bis Tabelle 118 im Anhang. In Abbildung 4 ist die Effektivität der Aufschlussvarianten für Phosphor (P) in den verschiedenen Matrices dargestellt.

5.3.1 Nährstoffgehalt der Proben

Phosphor ist einer der limitierenden Nährstoffe für das Pflanzenwachstum und steht im Fokus dieser Untersuchung. In den Proben liegen jedoch auch noch weitere Nährstoffe vor, die ebenfalls untersucht wurden. Die in diesem Kapitel hauptsächlich betrachteten Nährstoffe sind, Phosphor (P), Calcium (Ca), Kalium (K), Magnesium (Mg), Natrium (Na) und Schwefel (S).

In Tabelle 14 sind die Maximalgehalte der Nährstoffkonzentrationen dargestellt, die in den Proben gefunden wurden. Die Minimalgehalte aller Nährstoffe lagen deutlich unter 1%, da unter den 63 untersuchten Proben auch Dünger vertreten waren, die jeweils nur einen der Nährstoffe enthielten.

Tabelle 14: Maximale Nährstoffgehalte für die verschiedenen untersuchten Matrices unter Angabe der Probe, des Aufschluss- und Messverfahrens

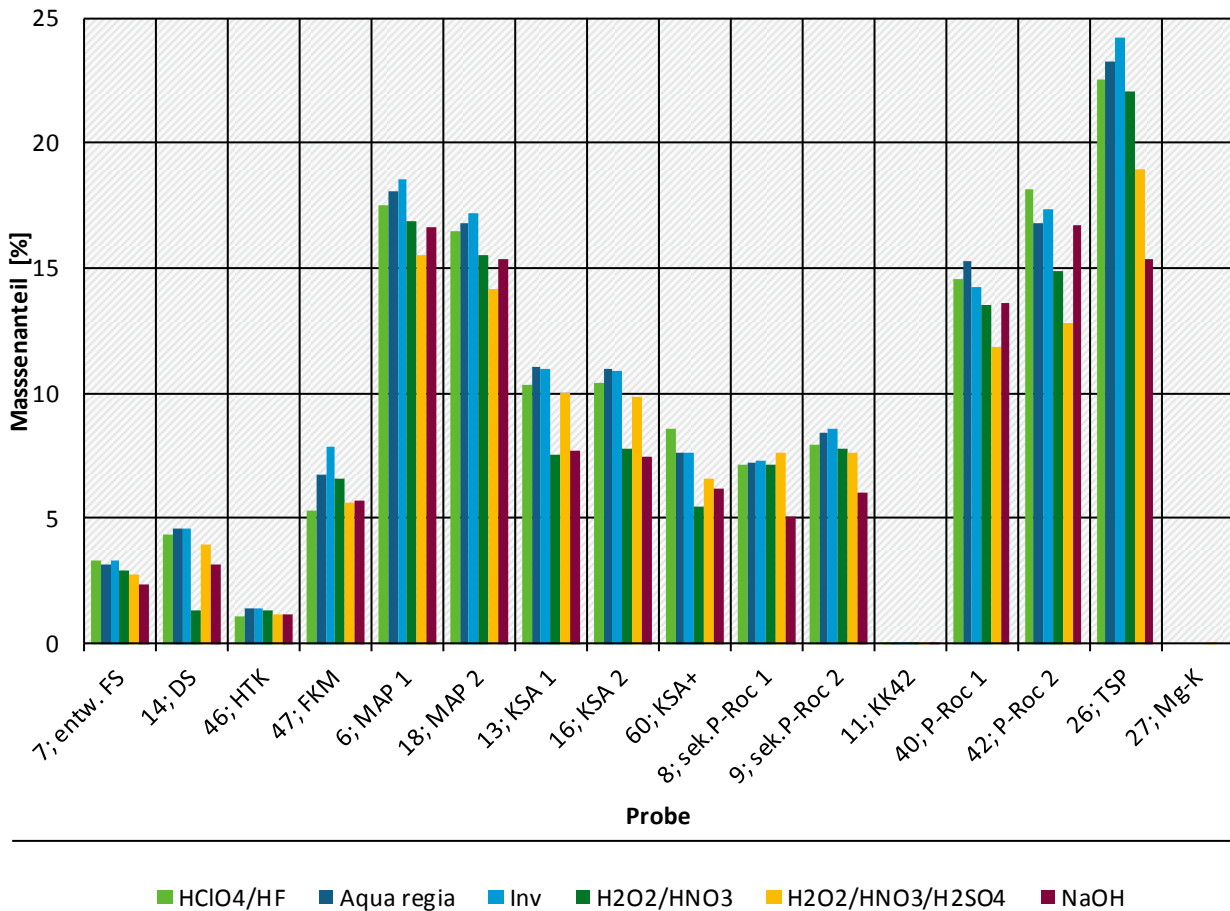
Nährwert	Maximalwert [%]	Aufschluss	PN	Art der Probe	Analysenmethode
P	24,21	Inv	26	TSP	ICP-OES
Ca	37,78	Inv	40	P-Roc	ICP-OES
K	29,52	Inv	27	MG-K	ICP-OES
Mg	13,6	Per	6	MAP	ICP-OES
Na	13,00	Per	60	KSA+	ICP-OES
S	5,94	Inv	27	Mg-K	ICP-OES

Den höchsten P-Gehalt unter den untersuchten Düngemitteln wies erwartungsgemäß das TSP auf. Hohe Calciumgehalte wurden in den Produkten aus dem P-Roc Verfahren gefunden, welches auf der Fällung bzw. Kristallisation von Calciumphosphaten basiert. Der Kaliumgehalt des „Kornkali“ (Kalium-Magnesiumdünger) lag wie deklariert in einer Höhe von etwa 30% und stellte damit den höchsten Wert im Vergleich dar. Dieser Dünger enthielt gleichzeitig auch die höchste Menge an Schwefel, da es sich bei der Magnesiumkomponente des Düngers um Sulfate handelt. Die höchsten Magnesiumgehalte wiesen allerdings mit >13% die Struvite auf. Der höchste Natriumgehalt wurde in einer Klärschlammasche detektiert, die analog zum Rhenania-Phosphat Verfahren thermisch mit Natriumcarbonat aufgeschlossen wurde. Es handelt sich hierbei also um kein derzeit kommerziell erhältliches Düngemittel.

Abbildung 4: Vergleich der Aufschlusseffektivitäten für das Element Phosphor

Aufschlusseffizienz für Phosphor

Bei verschiedenen Matrices



Quelle: BAM

Der Großteil aller abgebildeten Proben (6, 18, 13, 16, 40, 42) weisen Gehalte zwischen etwa 10 und 20 % Phosphor auf. In den meisten Fällen führte der „inverse Königswasserauszug“ (Inv) zu den höchsten Ergebnissen, jedoch zeigten auch der „Aqua regia“ Aufschluss (Königswasserauszug) und der „Per“-Aufschluss (HClO₄/HNO₃/HF) vergleichbare Ergebnisse. Im Vergleich dieser Aufschlüsse ist der „inverse Königswasserauszug“ allerdings der am leichtesten handhabbare Aufschluss, da kein HF benutzt werden muss und die Druckentwicklung in der Mikrowelle bei den geringeren HCl-Anteilen moderater ist. Die Proben 8, 9, 47, und 60 wiesen einen Phosphorgehalt zwischen 5 und 10 % auf. Fünf Proben (7, 14, 46 sowie 11 und 27) lagen bei einem Phosphorgehalt <5 % wobei die Proben 11 und 27 erwartungsgemäß keine relevanten Mengen Phosphat enthielten (Konverterkalk und Korn Kali). Für die meisten Matrices erzielte der NaOH-Aufschluss die niedrigsten Ergebnisse (mit Ausnahme der Phosphatgestein- und MAP-Proben). Auch die wasserstoffperoxidhaltigen Aufschlüsse zeigten für die verschiedenen Matrices vergleichsweise geringe P-Gehalte.

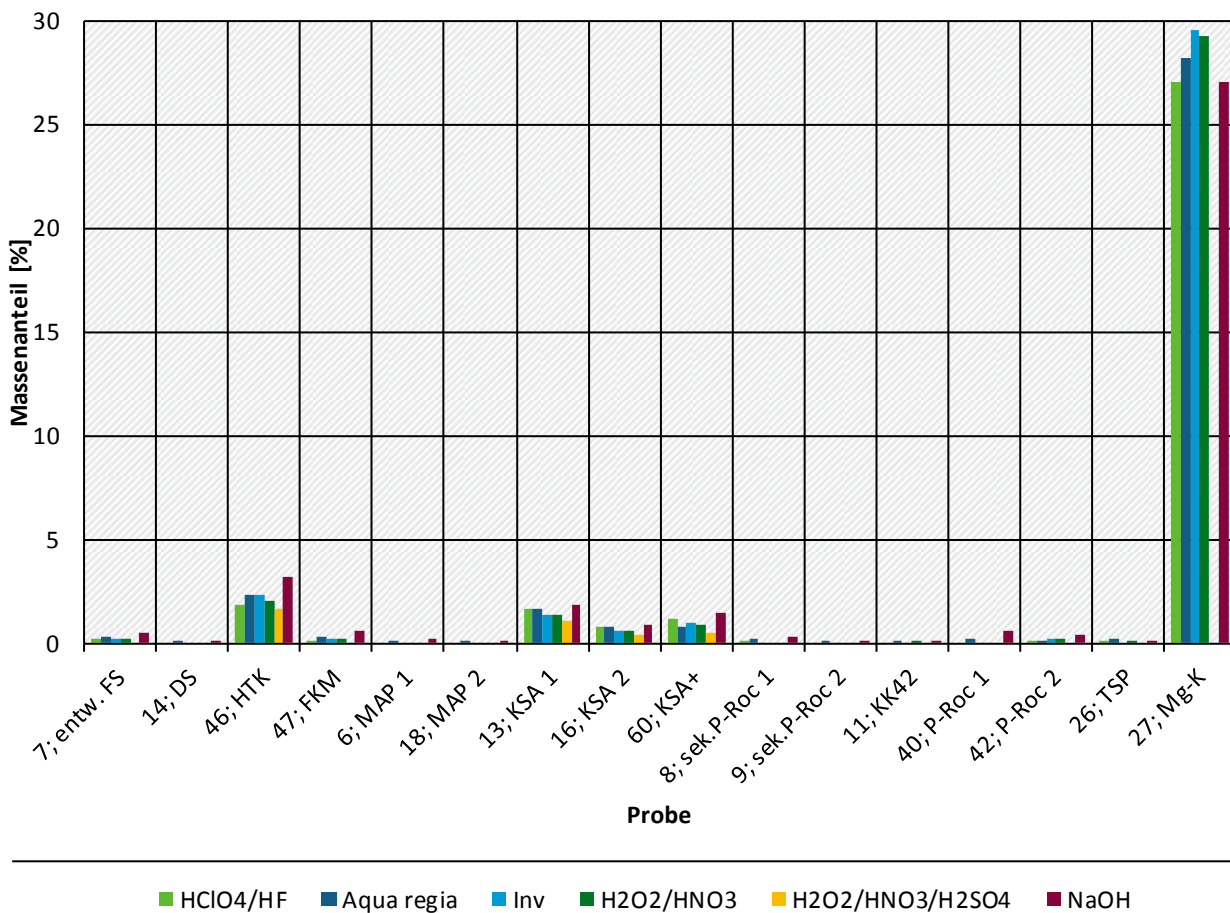
Tabelle 15: Phosphorgehalte der untersuchten Proben

PN	P-Gehalt [%]	PN	P-Gehalt [%]	PN	P-Gehalt [%]	PN	P-Gehalt [%]
7	3,35	6	18,51	60	8,59	40	15,27
14	4,65	18	17,18	8	7,33	42	18,13
46	1,44	13	11,08	9	8,60	26	24,21
47	7,87	16	10,99	11	0,03	27	0,001

Abbildung 5: Vergleich der Aufschlusseffektivitäten für das Element Kalium

Aufschlusseffizienz für Kalium

Bei verschiedenen Matrices



Quelle: BAM

Für das Element Kalium ist auffällig, dass die höchsten Gehalte bei fast allen Matrices nach NaOH-Aufschluss gemessen wurden. Abweichend davon wurden für die Proben 26 und 27 die höchsten Werte mit dem „Aqua regia“ bzw. dem inversen Königswasserauszug ermittelt. Die Aufschlüsse „Per“, „Inv“, und die Wasserstoffperoxid-haltigen Aufschlüsse zeigen in einigen Fällen überraschend geringe Gehalte gegenüber dem NaOH Aufschluss. Dies betraf allerdings Matrices mit sehr geringen Kaliumgehalten <1%. Da es Hinweise darauf gibt, dass Matrixeffekte bei der ICP-OES Messung zu den hohen Kaliumgehalten nach NaOH Aufschluss beigetragen haben könnten, wurden die Ergebnisse des NaOH Aufschlusses für Kalium für die weitere Betrachtung nicht berücksichtigt.

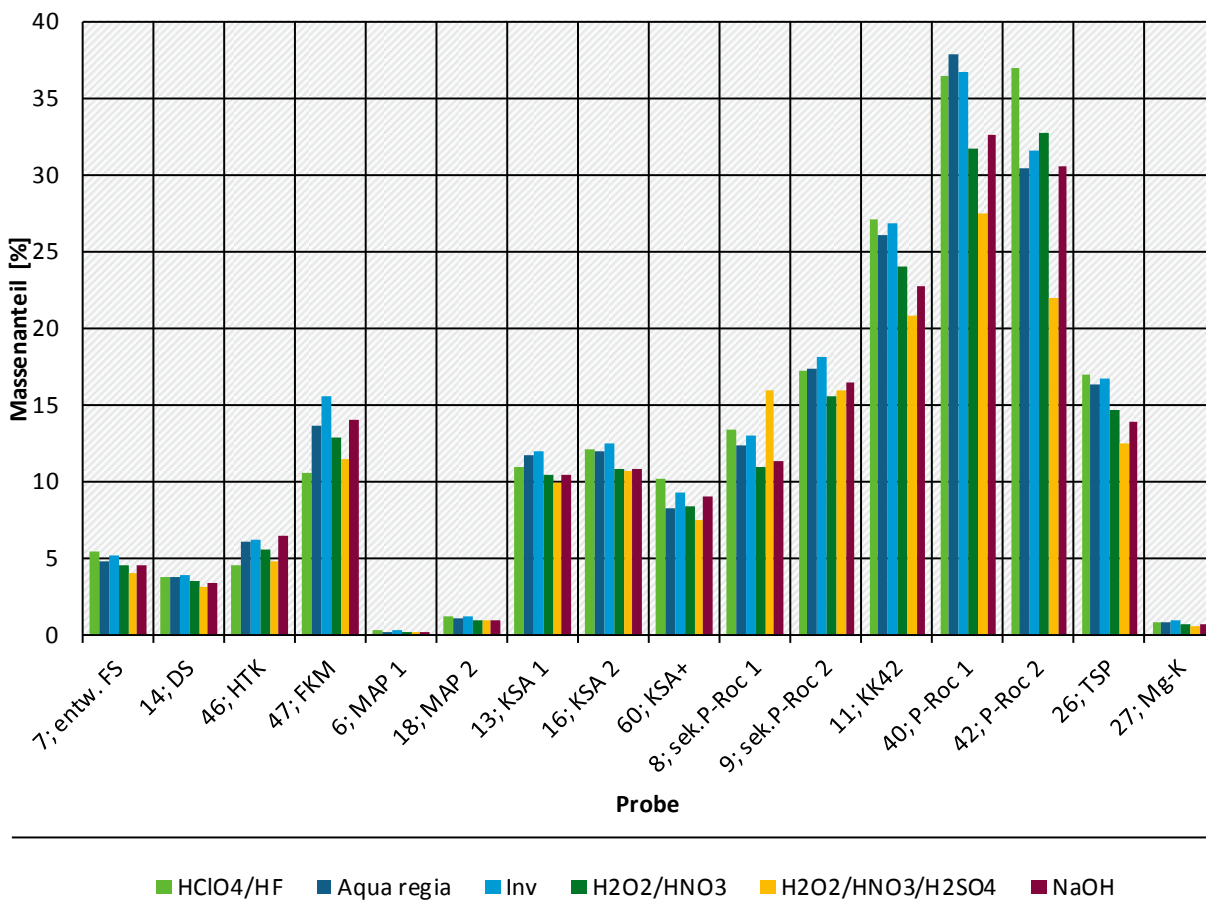
Tabelle 16: Kaliumgehalte der untersuchten Proben

PN	K-Gehalt [%]	PN	K-Gehalt [%]	PN	K-Gehalt [%]	PN	K-Gehalt [%]
7	0,50	6	0,23	60	1,5	40	0,61
14	0,09	18	0,05	8	0,32	42	0,41
46	3,18	13	1,85	9	0,14	26	0,19
47	0,64	16	0,85	11	0,15	27	29,52

Abbildung 6: Vergleich der Aufschlusseffektivitäten für das Element Calcium

Aufschlusseffizienz für Calcium

Bei verschiedenen Matrices



Quelle: BAM

Im Falle von Calcium zeigen die Aufschlüsse „Per“, „Inv“ und „Aqua regia“ für die meisten Matrices recht vergleichbare Ergebnisse. Bei den Proben 42 (P-Roc) und 47 (FKM) sind allerdings deutliche Unterschiede zu erkennen. Bei Probe 42 liegt der „Per“ Aufschluss recht deutlich über allen anderen Aufschlüssen bei Probe 47 ist dies für den „Inv“ Aufschluss der Fall. Bei der Probe 8 (sek.P-Roc) war als einzige Matrix der Aufschluss HNO₃/H₂O₂/H₂SO₄ am effizientesten. Die Wasserstoffperoxidhaltigen Aufschlüsse sowie der NaOH Aufschluss zeigen eher geringere Aufschlusseffizienzen für alle Matrices und zeigten nur in einigen Fällen vergleichbare Ergebnisse zu den besten Aufschlüssen.

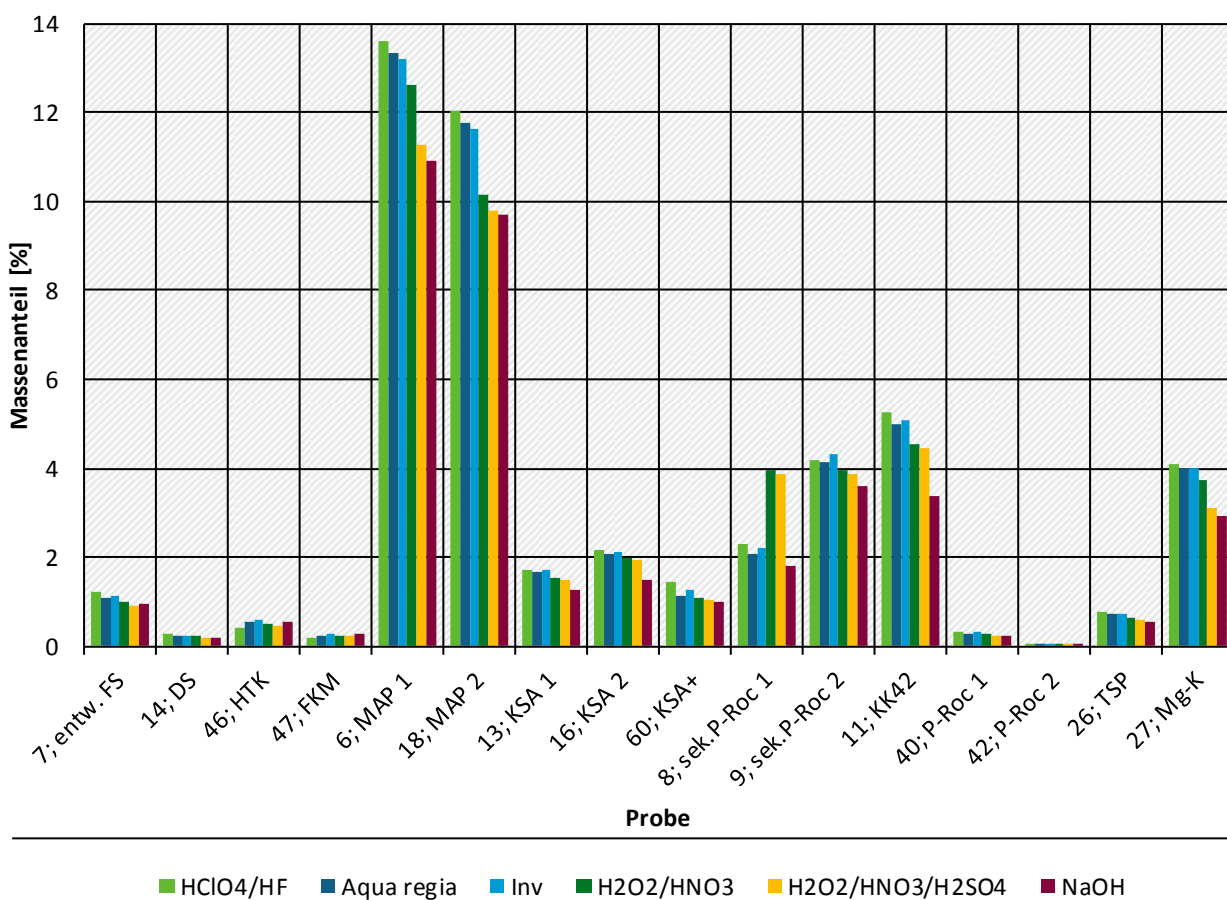
Tabelle 17: Calciumgehalte der untersuchten Proben

PN	Ca-Gehalt [%]	PN	Ca-Gehalt [%]	PN	Ca-Gehalt [%]	PN	Ca-Gehalt [%]
7	5,42	6	0,29	60	10,21	40	37,78
14	3,88	18	1,23	8	13,34	42	36,96
46	6,21	13	11,98	9	18,09	26	16,97
47	15,50	16	12,453	11	27,07	27	0,88

Abbildung 7: Vergleich der Aufschlusseffektivitäten für das Element Magnesium

Aufschlusseffizienz für Magnesium

Bei verschiedenen Matrices



Quelle: BAM

Auch für das Element Magnesium, ist eindeutig zu erkennen, dass die ersten drei Aufschlüsse (Per, Aqua regia, Inv) die höchste Effizienz aufwiesen. Diese drei Aufschlüsse erreichen, wie auch schon beim Calcium, sehr ähnliche Ergebnisse, die meist gut in guter Übereinstimmung sind. In den meisten Fällen schließt der „Per“ Aufschluss das Element am vollständigsten auf, dicht gefolgt von den anderen beiden genannten Aufschlüssen. Für einige Matrices zeigt der „Inv“ Aufschluss geringfügig höhere Werte (Probe 9, 13, 46, 47). In nahezu allen Fällen erzielte der NaOH-Aufschluss den geringsten Messwert. Auch die Wasserstoffperoxid-haltigen Aufschlüsse weisen in den meisten Fällen geringere Messwerte als die restlichen sauren Aufschlüsse auf.

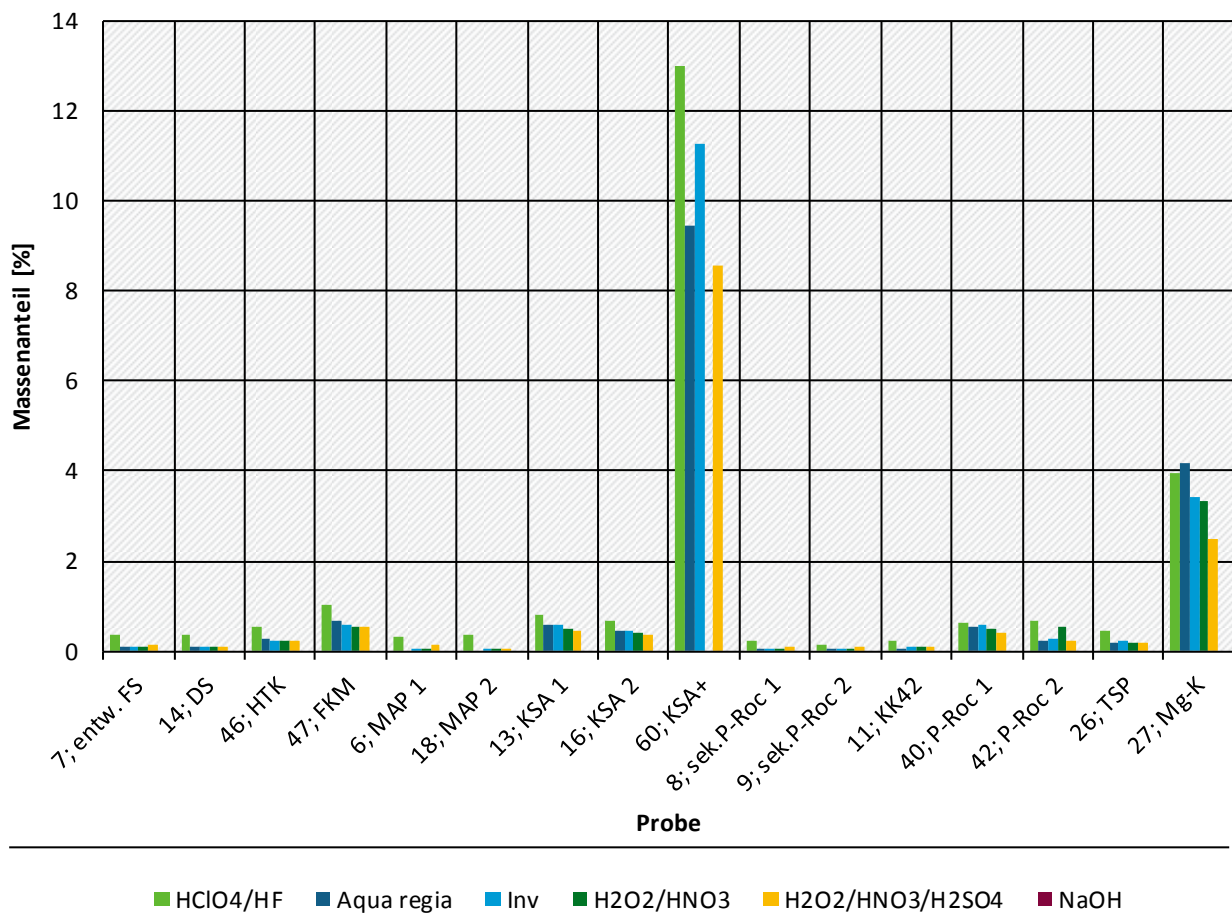
Tabelle 18: Magnesiumgehalte der untersuchten Proben

PN	Mg-Gehalt [%]	PN	Mg-Gehalt [%]	PN	Mg-Gehalt [%]	PN	Mg-Gehalt [%]
7	1,23	6	13,59	60	1,46	40	0,31
14	0,28	18	12,02	8	3,97	42	0,08
46	0,60	13	1,72	9	4,31	26	0,75
47	0,29	16	2,18	11	5,26	27	4,09

Abbildung 8: Vergleich der Aufschlusseffektivitäten für das Element Natrium

Aufschlusseffizienz für Natrium

Bei verschiedenen Matrices



Quelle: BAM

In den meisten Fällen weist der Totalaufschluss (Per) den höchsten Wert für das Element Natrium auf. Lediglich bei der Probe 27 (Mg-K) erreicht der „Aqua regia“ Aufschluss den höchsten Wert. Es ist zu vermuten, dass Natrium in einigen der untersuchten Matrices in silikatischen Phasen gebunden ist, welche nur mit HF vollständig aufgeschlossen werden können und dies erklärt auch die besten Ergebnisse des „Per“-Aufschlusses. Den niedrigsten Wert erzielte bei jeder Probenmatrix der HNO₃/H₂O₂/H₂SO₄-Aufschluss. Bei der Probe 60 wurde der HNO₃/H₂O₂-Aufschluss irrtümlich nicht ausgewertet und kann aus diesem Grund hier nicht dargestellt werden. Die NaOH-Aufschlüsse konnten selbstverständlich nicht ausgewertet werden und fehlen somit in der Grafik.

Tabelle 19: Natriumgehalte der untersuchten Proben

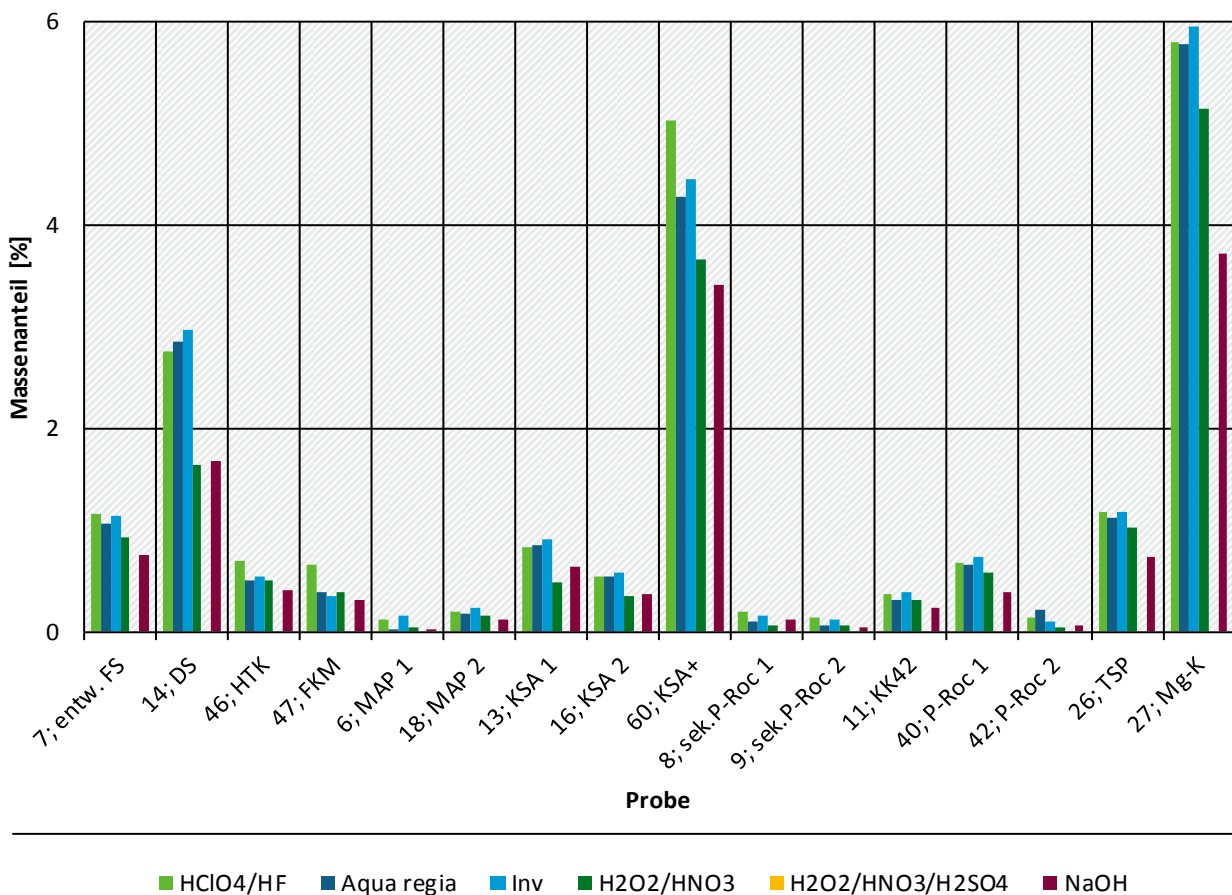
PN	Na-Gehalt [%]	PN	Na-Gehalt [%]	PN	Na-Gehalt [%]	PN	Na-Gehalt [%]
7	0,38	6	0,34	60	13,01	40	0,63
14	0,36	18	0,37	8	0,25	42	0,70
46	0,56	13	0,81	9	0,16	26	0,45
47	1,03	16	0,69	11	0,25	27	4,19

Schwefel ist das letzte Element, das hier in der Kategorie Nährwerte vorgestellt wird. Die Ergebnisse der verschiedenen Aufschlüsse sind in Abbildung 9 dargestellt. Der HNO₃/H₂O₂/H₂SO₄-Aufschluss konnte für die Bestimmung dieses Elements natürlich nicht herangezogen werden und fehlt entsprechend in der Darstellung.

Abbildung 9: Schwefelgehalte der untersuchten Proben

Aufschlusseffizienz für Schwefel

Bei verschiedenen Matrices



Quelle: BAM

Auch hier scheinen die Aufschlüsse „Per“, „Aqua regia“ und „Inv“ die Proben am vollständigsten aufgeschlossen zu haben. Darüber hinaus weisen diese drei Aufschlüsse meist ein vergleichbares Ergebnis zueinander auf. In den meisten Matrices ergibt der NaOH-Aufschluss das niedrigste Ergebnis. Lediglich bei den KSA-Proben (13, 16) erzeugt der HNO₃/H₂O₂-Aufschluss geringere Werte für Schwefel.

Tabelle 20: Prozentualer Gehalt der Proben bei der Elementanalyse von S

PN	S-Gehalt [%]	PN	S-Gehalt [%]	PN	S-Gehalt [%]	PN	S-Gehalt [%]
7	1,16	6	0,15	60	5,02	40	0,73
14	2,96	18	0,24	8	0,20	42	0,22
46	0,70	13	0,90	9	0,15	26	1,18
47	0,65	16	0,58	11	0,38	27	5,94

5.3.2 Schadstoffgehalte der Proben

Bei den in dieser Untersuchung betrachteten Schadstoffen handelt es sich meist um Schwermetalle. Diese sind aus verschiedenen Gründen als Schadstoffe zu betrachten. In allen Fällen werden biologische Vorgänge beeinträchtigt. Durch den Verzehr von Pflanzen oder Pflanzenteilen können solche bedenklichen Stoffe direkt an den Menschen oder an Tiere weitergegeben werden. Auch ein Auswaschen der Schadstoffe in das Grundwasser ist möglich. Auf diesen Wegen ist es Schadstoffen möglich, abhängig von Ihrer Mobilität, in viele Bereiche des biologischen Lebens einzudringen und Beeinträchtigungen hervorzurufen. Um solche Beeinträchtigungen zu vermeiden, müssen Kenntnisse über deren Gehalt in Düngern und Böden gesammelt werden. Mit diesen Kenntnissen ist es dann wiederum möglich, sinnvolle und notwendige Grenzwerte und Kennzeichnungsgrenzen festzulegen.

Bei der hier angestellten Betrachtung von Schadstoffen wurden Schwermetalle nach Düngemittelverordnung (DüMV) untersucht. Es noch zu erwähnen, dass hier keine Betrachtung von Chrom stattfindet, da Chrom im Kapitel 5.5 ausführlich separat behandelt wird. Ebenfalls wird dort auf die verschiedenen Chromspezies eingegangen, welche für Untersuchungen relevant sind.

Tabelle 21: Zusammenfassung der Schadstoffgehalte verschiedener Matrices

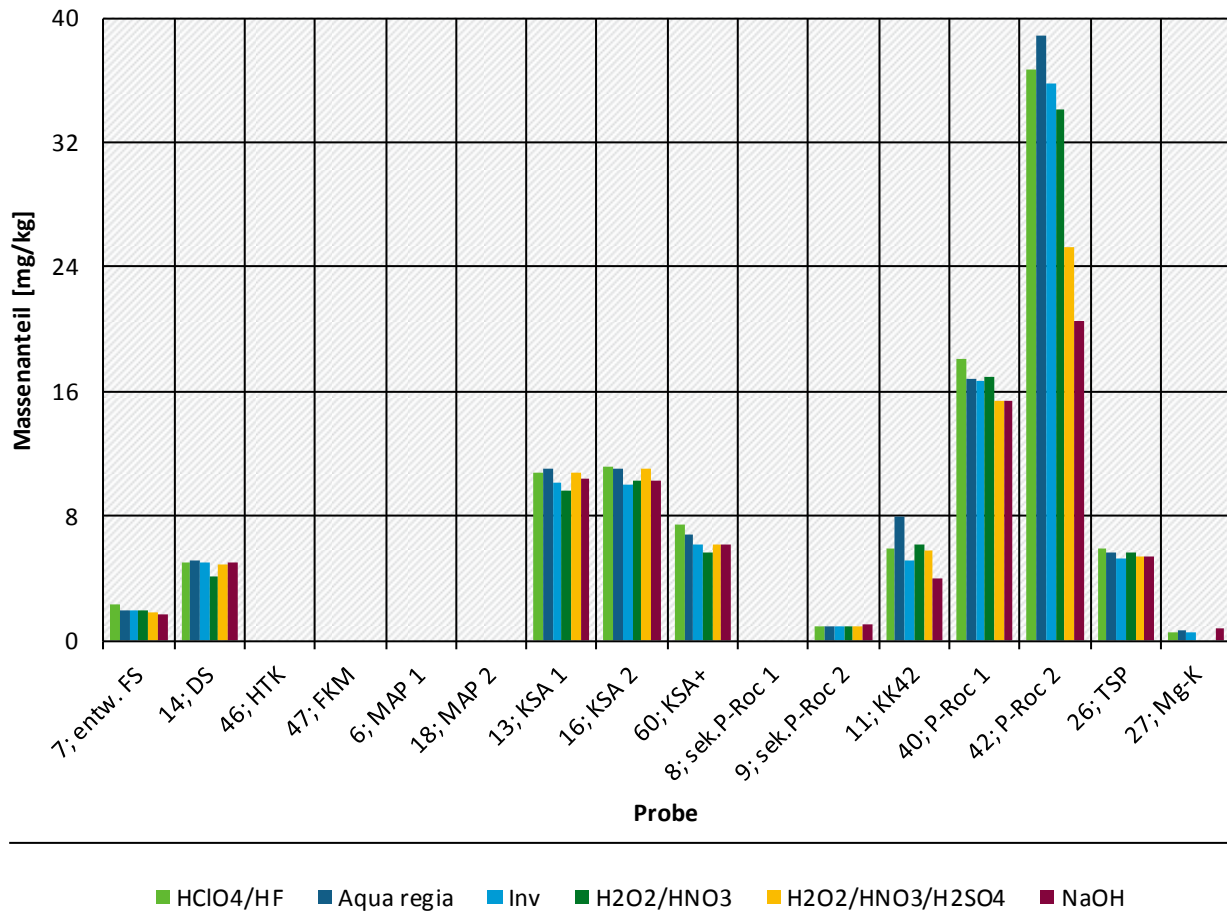
Schadstoffe	Minimalwert [mg/kg]	Maximalwerte				
		Maximalwert [mg/kg]	Aufschluss	PN	Art der Probe	Analysemethode
As	0,60	38,90	Aqua regia	42	P-Roc	ICP-MS
Cd	0,12	17,70	H ₂ O ₂ /HNO ₃	40	P-Roc	ICP-MS
Hg	0,01	2,95	Aqua regia	13	KSA	ICP-MS
Ni	5,93	67,93	Per	13	KSA	ICP-MS
Pb	3,66	91,71	Per	16	KSA	ICP-OES
Tl	0,22	0,42	Per	13	KSA	ICP-MS
U	0,16	223,95	H ₂ O ₂ /HNO ₃ /H ₂ SO ₄	40	P-Roc	ICP-MS
Zn	74,29	2359,64	Inv	13	KSA	ICP-OES

In den Nachfolgenden Abbildungen (Abbildung 10 bis Abbildung 17) werden die Ergebnisse der einzelnen Elemente einer Probe bezogen auf den verwendeten Aufschluss verglichen. Dabei wird auf möglicherweise vorhandene Auffälligkeiten hingewiesen.

Abbildung 10: Vergleich der Aufschlusseffektivitäten für das Element Arsen

Aufschlusseffizienz für Arsen

Bei verschiedenen Matrices



Quelle: BAM

In Abbildung 10 wird das Element Arsen betrachtet. Bei Arsen ist besonders auffällig, dass die Probe 42 (P-Roc 2) relativ knapp unterhalb des Grenzwertes nach DüMV von 40 mg/kg liegt. Über sämtliche Proben hinweg kann gesagt werden, dass die ersten drei Aufschlüsse „Per“, „Aqua regia“ und „Inv“ gut übereinstimmende Ergebnisse lieferten. Mit den anderen Aufschlüssen wurden zum Teil geringere Massenanteile für Cadmium bestimmt. Das oben abgebildete Diagramm wurde durch eine Analyse mit der ICP-MS erstellt, jedoch ist auch eine Messung mit der ICP-OES möglich. Diese stellte sich aber als wesentlich fehleranfälliger heraus, sodass hier ausschließlich die Auswertung der ICP-MS Ergebnisse vorgenommen wurde.

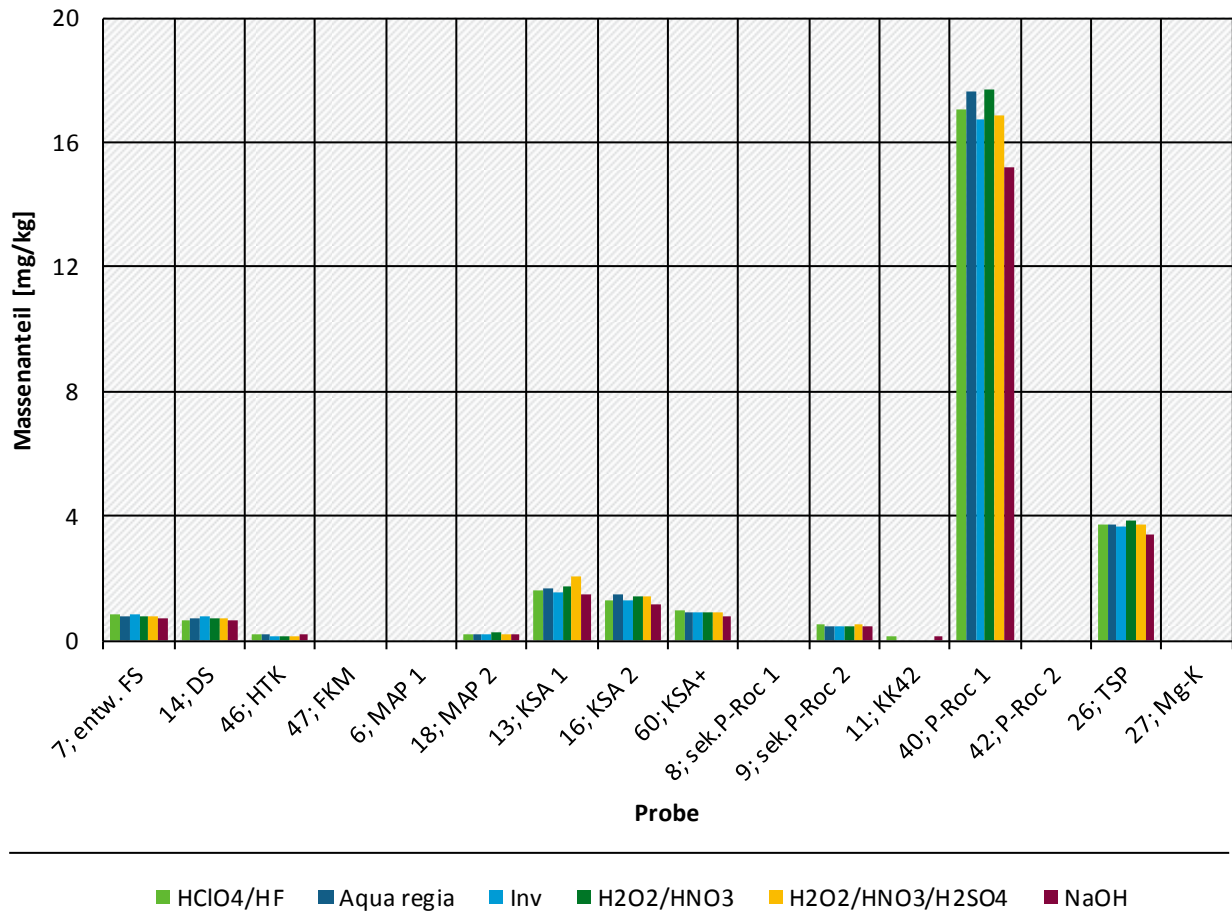
Tabelle 22: Arsengehalte der untersuchten Proben

PN	As-Gehalt [mg/kg]	PN	As-Gehalt [mg/kg]	PN	As-Gehalt [mg/kg]	PN	As-Gehalt [mg/kg]
7	2,34	6	LoQ	60	7,49	40	18,08
14	5,14	18	LoQ	8	LoQ	42	38,90
46	LoQ	13	11,04	9	1,10	26	5,91
47	LoQ	16	11,16	11	8,03	27	0,77

Abbildung 11: Vergleich der Aufschlusseffektivitäten für das Element Cadmium

Aufschlusseffizienz für Cadmium

Bei verschiedenen Matrices



Quelle: BAM

Die Untersuchung des Elements Cadmium ergab für alle Aufschlüsse in etwa gleichwertige Ergebnisse, lediglich der NaOH-Auflschluss bildet vereinzelt das deutlich untere Ende der Messwerte.

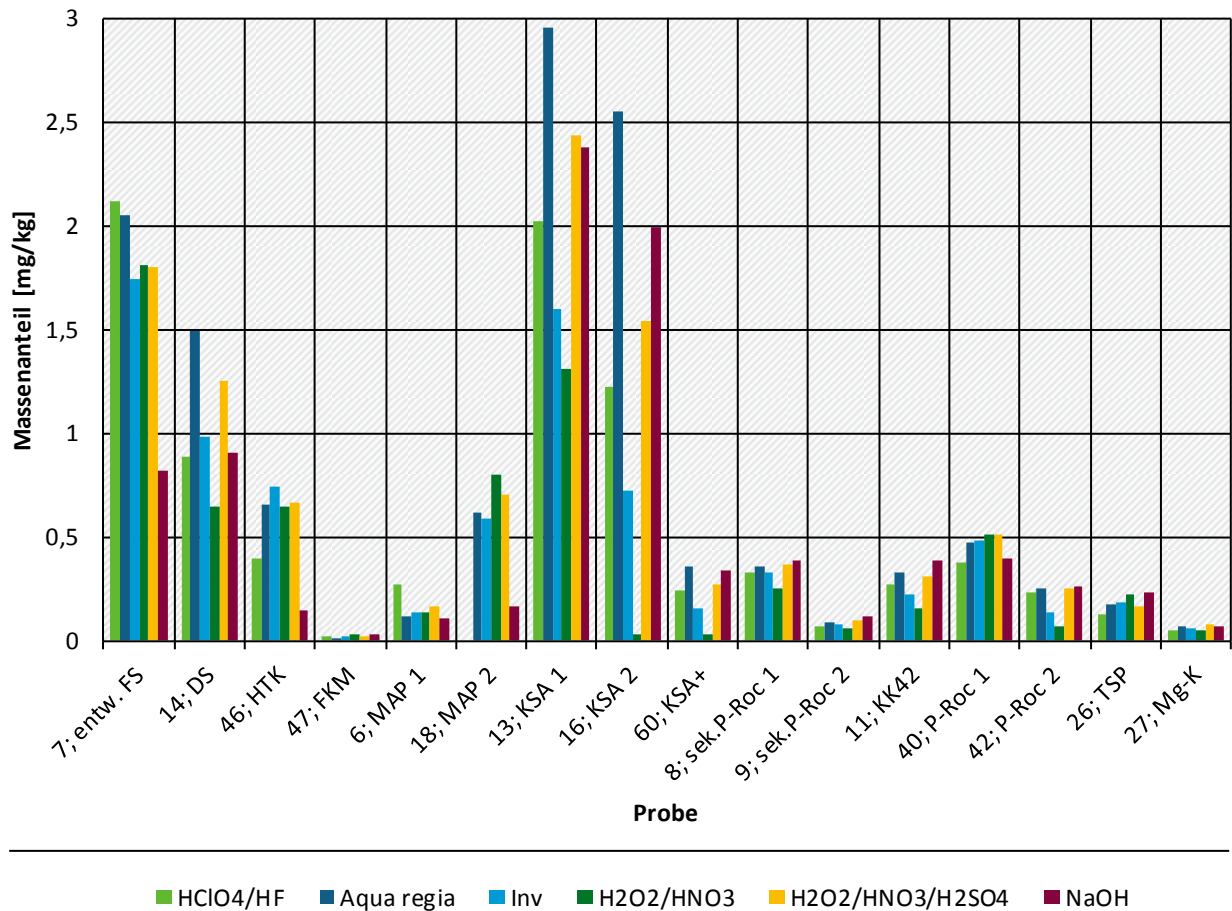
Tabelle 23: Cadmiumgehalte der untersuchten Proben

PN	Cd-Gehalt [mg/kg]	PN	Cd-Gehalt [mg/kg]	PN	Cd-Gehalt [mg/kg]	PN	Cd-Gehalt [mg/kg]
7	0,83	6	LoQ	60	0,96	40	17,70
14	0,77	18	0,27	8	LoQ	42	LoQ
46	0,20	13	2,06	9	0,50	26	3,88
47	LoQ	16	1,47	11	0,14	27	LoQ

Abbildung 12: Vergleich der Aufschlusseffektivitäten für das Element Quecksilber

Aufschlusseffizienz für Quecksilber

Bei verschiedenen Matrices



Quelle: BAM

Bei der Analyse von Quecksilber erreichen vier Proben (7, 13, 14 und 16) Gehalte die über dem Grenzwert von 1 mg/kg liegen. Diese vier Proben sind Klärschlämme und Klärschlammaschen und stammen demnach alle aus dem Bereich der Abwasserreinigung. Insbesondere für die Proben mit höheren Hg-Gehalten sind größere Differenzen zwischen den verschiedenen Aufschlüssen zu erkennen. Nach Aufschluss mit Königswasser wurde in den meisten Fällen der höchste Wert gemessen.

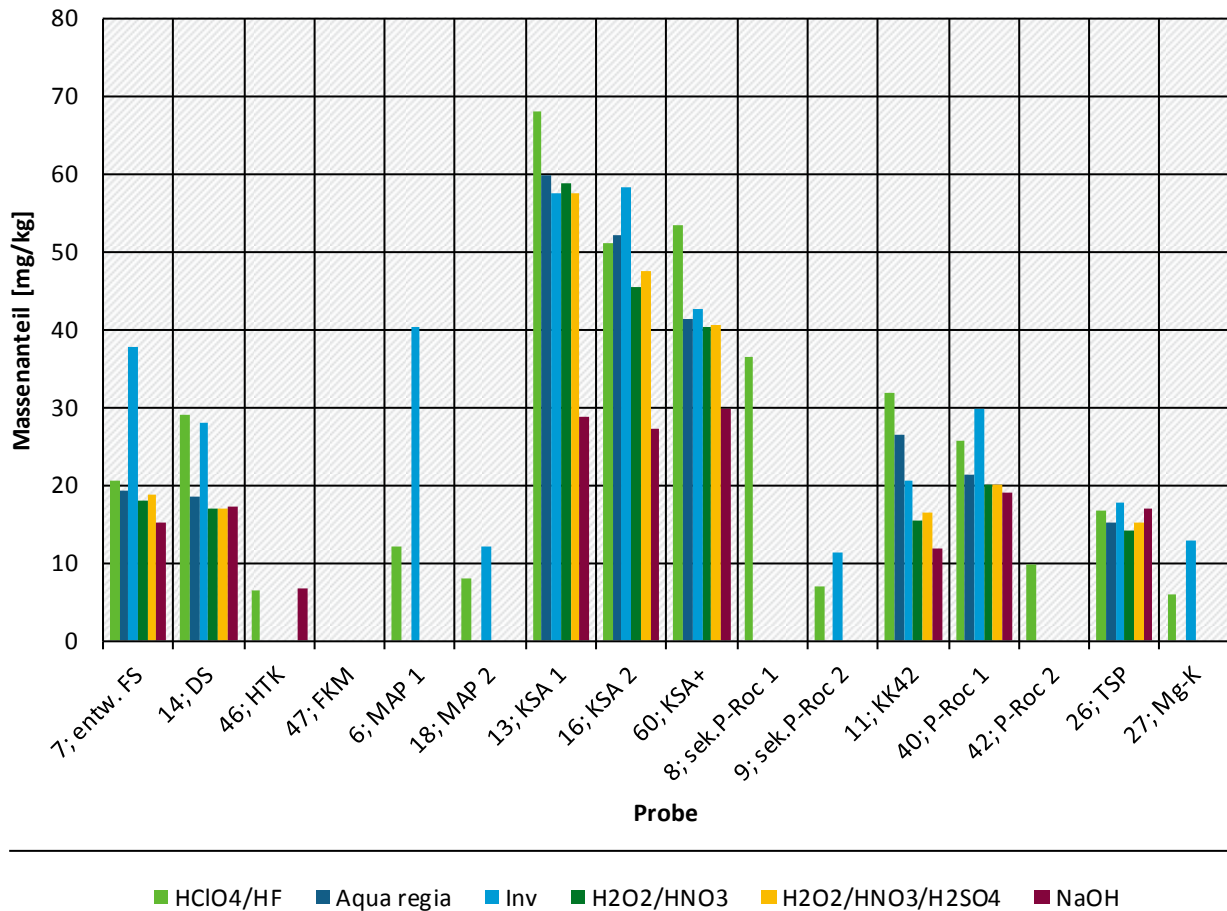
Tabelle 24: Quecksilbergehalte der untersuchten Proben

PN	Hg-Gehalt [mg/kg]	PN	Hg-Gehalt [mg/kg]	PN	Hg-Gehalt [mg/kg]	PN	Hg-Gehalt [mg/kg]
7	2,12	6	0,27	60	0,36	40	0,51
14	1,49	18	0,80	8	0,39	42	0,26
46	0,74	13	2,95	9	0,12	26	0,23
47	0,03	16	2,55	11	0,39	27	0,08

Abbildung 13: Vergleich der Aufschlusseffektivitäten für das Element Nickel

Aufschlusseffizienz für Nickel

Bei verschiedenen Matrices



Quelle: BAM

In Abbildung 13 ist zu erkennen, dass in einigen Fällen die gemessenen Nickel-Konzentrationen nach Aufschluss mit dem inversen Königswasserauszug „Inv“ stark erhöht im Vergleich zu den anderen Aufschlüssen lagen. Dies traf insbesondere bei den Proben 7 und 6 zu, für die die Ergebnisse des „Inv“ für die weitere Betrachtung bezüglich Aufschlusseffizienz und Maximalwert nicht berücksichtigt wurden. In den überwiegenden Fällen wurden die höchsten Gehalte mit dem Aufschluss „Per“ erzielt. Die in vielen Fällen fehlenden Wertangaben in Form von Balken im Diagramm sind auf Messwerte unterhalb der Bestimmungsgrenze von 5,60 mg/kg zurückzuführen.

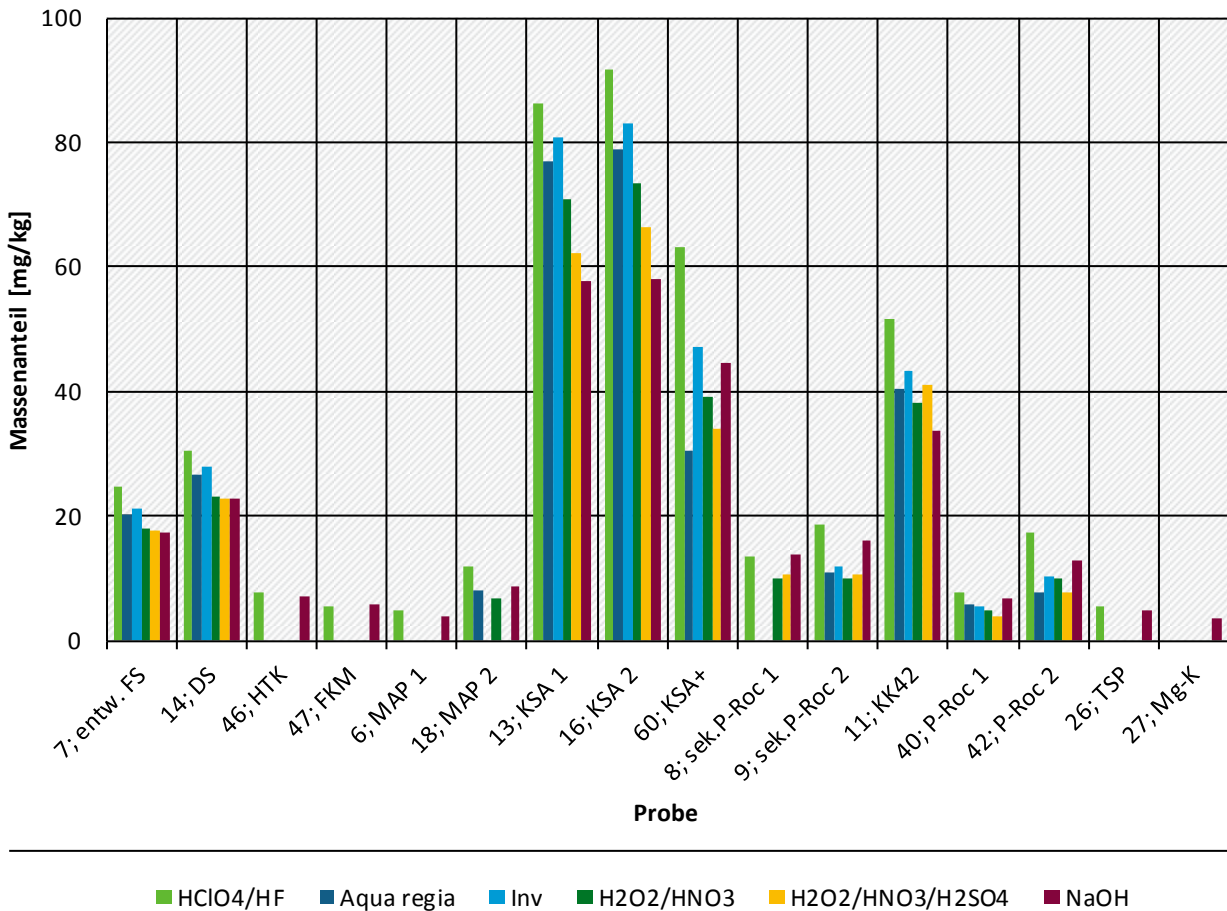
Tabelle 25: Nickelgehalte der untersuchten Proben

PN	Ni-Gehalt [mg/kg]	PN	Ni-Gehalt [mg/kg]	PN	Ni-Gehalt [mg/kg]	PN	Ni-Gehalt [mg/kg]
7	20,57	6	12,02	60	53,27	40	29,80
14	28,92	18	8,06	8	36,56	42	9,74
46	6,72	13	67,93	9	11,25	26	17,88
47	LoQ	16	58,21	11	31,73	27	12,90

Abbildung 14: Vergleich der Aufschlusseffektivitäten für das Element Blei

Aufschlusseffizienz für Blei

Bei verschiedenen Matrices



Quelle: BAM

Die Bleigehalte der untersuchten Proben lagen alle unterhalb des Grenzwerts nach DüMV. In Abbildung 14 ist deutlich zu erkennen, dass der „Per“-Aufschluss für Blei in nahezu allen Matrices die höchste Aufschlusseffizienz zeigte. Fehlende Werte im Diagramm sind auf Unterschreitungen der Bestimmungsgrenze von 3,5 mg/kg zurückzuführen.

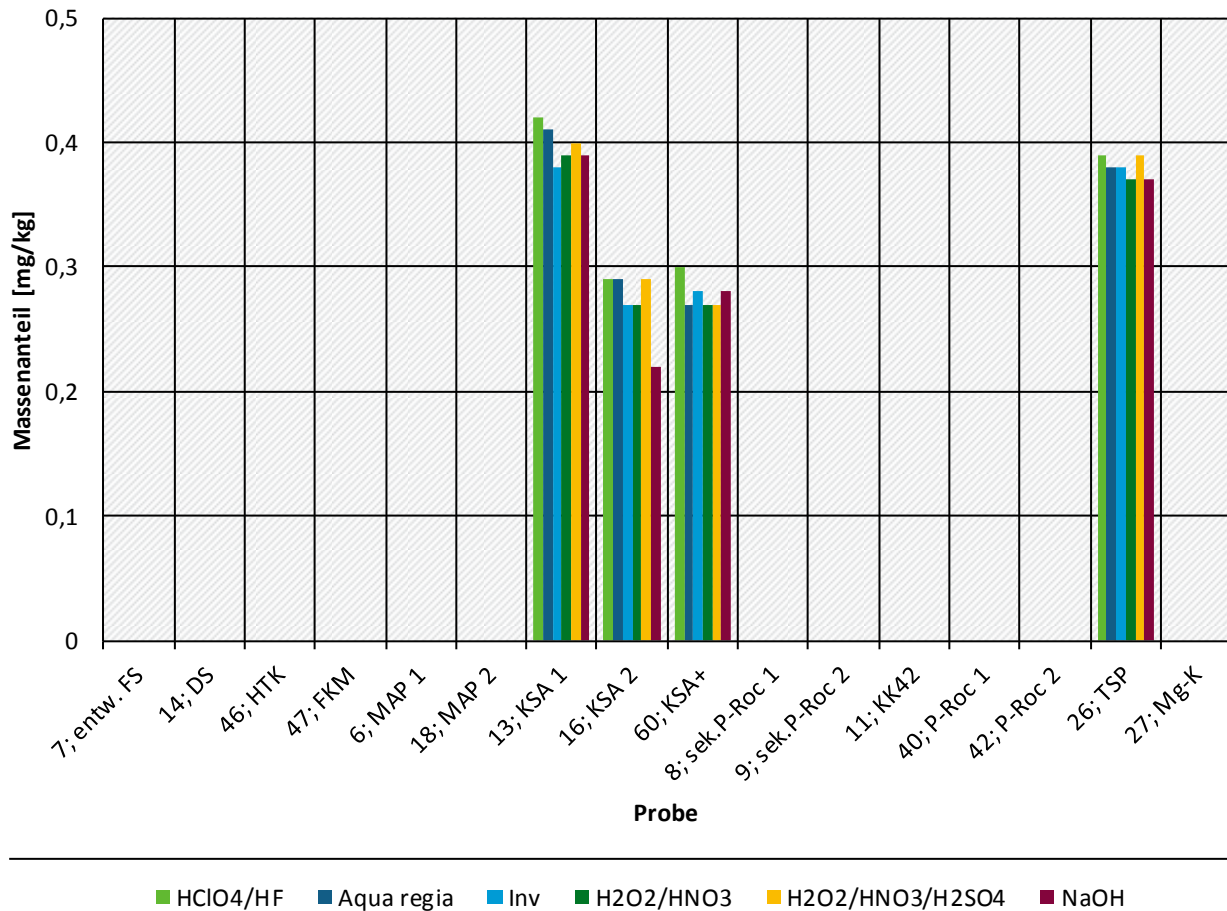
Tabelle 26: Bleigehalte der untersuchten Proben

PN	Pb-Gehalt [mg/kg]	PN	Pb-Gehalt [mg/kg]	PN	Pb-Gehalt [mg/kg]	PN	Pb-Gehalt [mg/kg]
7	24,82	6	4,83	60	63,10	40	7,84
14	30,45	18	11,80	8	13,94	42	17,51
46	7,63	13	86,32	9	18,65	26	5,66
47	5,84	16	91,71	11	51,67	27	3,66

Abbildung 15: Vergleich der Aufschlusseffektivitäten für das Element Thallium

Aufschlusseffizienz für Thallium

Bei verschiedenen Matrices



Quelle: BAM

Der Gehalt an Thallium liegt mit einem Höchstwert von 0,42 mg/kg in Probe 13 unter der Hälfte des Grenzwertes nach DüMV. Der „Per“-Aufschluss zeigte bei allen Proben, welche ein Analyseergebnis lieferten, die höchsten Ergebnisse. Jedoch sind die Ergebnisse mit den Aufschlüssen des „Aqua regia“-Aufschluss und des H₃NO₃/H₂O₂/H₂SO₄-Aufschlusses vergleichbar.

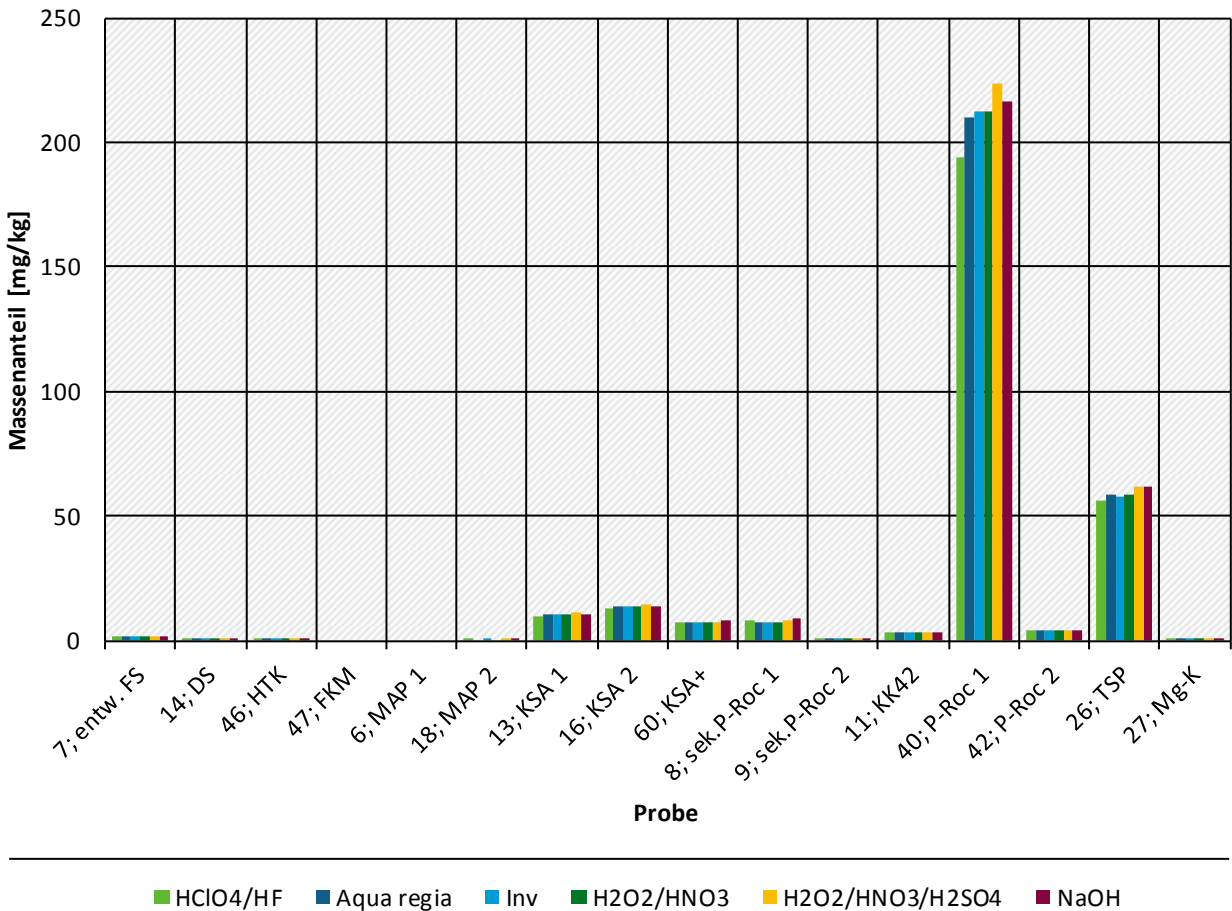
Tabelle 27: Thalliumgehalte der untersuchten Proben

PN	Tl-Gehalt [mg/kg]	PN	Tl-Gehalt [mg/kg]	PN	Tl-Gehalt [mg/kg]	PN	Tl-Gehalt [mg/kg]
7	LoQ	6	LoQ	60	0,30	40	LoQ
14	LoQ	18	LoQ	8	LoQ	42	LoQ
46	LoQ	13	0,42	9	LoQ	26	0,39
47	LoQ	16	0,29	11	LoQ	27	LoQ

Abbildung 16: Vergleich der Aufschlusseffektivitäten für das Element Uran

Aufschlusseffizienz für Uran

Bei verschiedenen Matrices



Quelle: BAM

Die Urananalysen zeigen ein sehr homogenes Bild bei den Aufschlüssen. Erst bei sehr hohen Gehalten (siehe Probe 40) sieht man Unterschiede der Aufschlusseffektivitäten. Auch die Aufschlüsse mit sonst eher geringerer Effektivität im Vergleich, zeigen im Fall von Uran vergleichbare Ergebnisse. Bei Probe 40 lieferte der HNO₃/H₂O₂/H₂SO₄-Aufschluss das höchste Ergebnis und der „Per“-Aufschluss wies erstaunlicherweise den geringsten Wert auf. Die Bestimmungsgrenze für Uran lag bei 0,16 mg/kg und wurde von einigen der untersuchten Proben unterschritten.

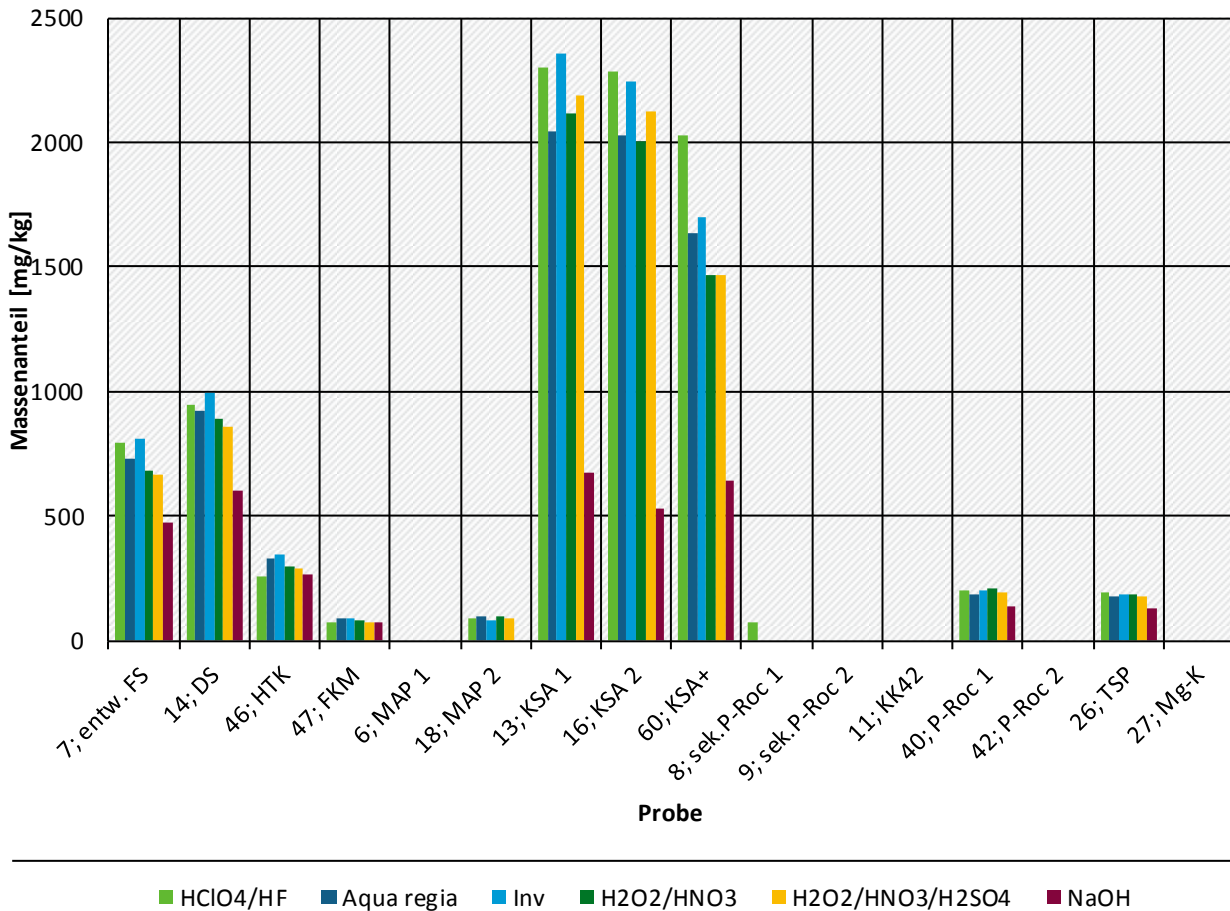
Tabelle 28: Urangelhalte der untersuchten Proben

PN	U-Gehalt [mg/kg]	PN	U-Gehalt [mg/kg]	PN	U-Gehalt [mg/kg]	PN	U-Gehalt [mg/kg]
7	1,94	6	LoQ	60	7,84	40	223,95
14	1,23	18	0,30	8	8,70	42	4,62
46	1,28	13	11,39	9	1,34	26	61,99
47	LoQ	16	14,58	11	3,82	27	0,30

Abbildung 17: Vergleich der Aufschlusseffektivitäten für das Element Zink

Aufschlusseffizienz für Zink

Bei verschiedenen Matrices



Quelle: BAM

Für Zink fällt der Messwert nach Aufschluss mit NaOH deutlich gegenüber den anderen Aufschlüssen ab. Der „Inv“-Aufschluss erwies sich in vielen Fällen als der vollständigste Aufschluss für die verschiedenen Matrices. Auch der „Per“-Aufschluss zeigte häufig ein vergleichbar hohes oder vereinzelt das höchste Ergebnis.

Tabelle 29: Zinkgehalte der untersuchten Proben

PN	Zn-Gehalt [mg/kg]	PN	Zn-Gehalt [mg/kg]	PN	Zn-Gehalt [mg/kg]	PN	Zn-Gehalt [mg/kg]
7	814,79	6	LoQ	60	2024,69	40	206,65
14	992,74	18	101,50	8	75,68	42	LoQ
46	346,76	13	2359,64	9	LoQ	26	192,06
47	92,99	16	2286,18	11	LoQ	27	LoQ

5.3.3 Auswertung der Aufschlusseffizienz der Nähr- bzw. Schadstoffen

Auf der Basis der Vergleiche der Aufschlusseffektivitäten pro Element und Probenmatrix, wurde eine zusammenfassende Tabelle erstellt (Abbildung 18). Dabei wurde anstelle des maximalen Messwerts lediglich der Aufschluss eingetragen, auf dem die Bestimmung des Maximalwerts beruhte. Die farbige

Darstellung soll einen optischen Überblick ermöglichen. Am rechten und am unteren Rand der Tabelle sind jeweils für die verschiedenen Aufschlüsse die Anzahlen an erzielten Maximalwerten aufgeführt. Im rechten Teil der Tabelle sind diesbezüglich die Summen der als maximal bestimmten Werte für jeden Aufschluss auf das jeweilige Element bezogen zu interpretieren. Im unteren Teil der Tabelle sind die Ergebnisse der Auswertung entsprechend auf die Probenmatrix bezogen. Nach dieser Logik ergibt sich beispielsweise aus dem rechten Teil der Tabelle, dass für das Element Phosphor in den unterschiedlichen Matrices 2x „Per“, 4x „Aqr“, 7x „Inv“, 0x „ox“, 2x „s“ und 0x „a“ die maximalen Werte lieferten. Analog ergibt sich für die Probe 7, dass für die verschiedenen aufgeführten Elemente 8x „Per“, 0x „Apr“, 3x „Inv“, 0x „ox“, 0x „s“ und 2x „a“ die maximalen Konzentrationen im Vergleich gemessen wurden.

Abbildung 18: Übersicht der effektivsten Aufschlüsse (Auswertung der Maximalwerte) für Probenmatrices und Elemente. Auswertung der Anzahlen an erzielten Maximalwerten für die verschiedenen Aufschlüsse nach Element (rechte Seite der Tabelle) und Probenmatrix (unterer Teil der Tabelle)

	7; entw. FS	14; DS	46; HTK	47; FKM	6; MAP 1	18; MAP 2	13; KSA 1	16; KSA 2	60; KSA+	8; sek. P-Roc	9; sek. P-Roc	11; KK42	40; P-Roc	42; P-Roc	26; TSP	27; Mg-K	Per	Aqr	Inv	ox	s	a	-
P	Inv	Aqr	Inv	Inv	Inv	Inv	Aqr	Aqr	Per	s	Inv	s	Aqr	Per	Inv	-	2	4	7	0	2	0	1
Ca	Per	Inv	A	Inv	Per	Inv	Inv	Inv	Per	s	Inv	Per	Aqr	Per	Per	Inv	6	1	7	0	1	1	0
K	Aqr	-	Inv	Aqr	Aqr	Aqr	Per	Per	Per	Aqr	Aqr	Aqr	Aqr	Inv	Aqr	Inv	3	9	2	0	0	0	1
Mg	Per	Per	ox	Inv	Per	Inv	Per	Per	Per	Per	Per	Inv	Per	Per	Inv	Inv	10	0	5	1	0	0	0
Na	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Aqr	15	1	0	0	0	0	0
S	Per	Inv	Per	Per	Inv	Inv	Inv	Inv	Per	Per	Per	Inv	Inv	Aqr	Inv	Inv	6	1	9	0	0	0	0
As	Per	Aqr	-	-	-	-	Aqr	Per	Per	-	a	Aqr	Per	Aqr	Per	a	5	4	0	0	0	2	5
Cd	Inv	Inv	Aqr	-	-	ox	s	Aqr	Per	-	s	Per	ox	-	ox	-	2	2	2	3	2	0	5
Hg	Per	Aqr	Inv	a	Per	ox	Aqr	Aqr	Aqr	a	a	a	s	a	a	s	2	4	1	1	2	6	0
Ni	Per	Per	a	-	Per	Per	Per	Inv	Per	Per	Inv	Per	Inv	Per	Inv	Inv	9	0	5	0	0	1	1
Pb	Per	Per	Per	a	Per	Per	Per	Per	Per	a	Per	Per	Per	Per	Per	a	13	0	0	0	0	3	0
Tl	-	-	-	-	-	-	Per	s	Per	-	-	-	-	-	s	-	2	0	0	0	2	0	12
U	a	a	a	-	-	a	s	s	a	a	a	s	s	a	a	a	0	0	0	0	4	10	2
Zn	Inv	Inv	Inv	Inv	-	Aqr	Inv	Per	Per	Per	-	-	ox	-	Per	-	4	1	5	1	0	0	5
Per	8	4	3	2	6	3	6	6	12	5	4	5	4	6	5	0	Per	Totalaufschluss					
Aqr	1	3	1	1	1	2	3	3	1	1	1	2	3	2	1	1	Aqr	Aqua regia-Aufschluss					
Inv	3	4	4	4	2	4	3	3	0	0	3	2	2	4	4	5	Inv	Inverser Aqr-Aufschluss					
ox	0	0	1	0	0	2	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	ox	H ₂ O ₂ /HNO ₃ -Aufschluss					
s	0	0	0	0	0	0	2	2	0	2	1	2	2	0	1	1	s	H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ /HNO ₃ -Aufschluss					
a	2	3	4	2	0	1	0	0	1	3	3	1	0	2	2	3	a	NaOH-Aufschluss					
-	1	2	2	5	5	2	0	0	0	3	2	2	1	3	0	4	-	Gehalt unter LoQ					

Zunächst einmal ist in Abbildung 18 deutlich zu erkennen, dass nicht ein Aufschluss für alle Matrix-Element-Kombinationen optimal geeignet ist. Jeder der untersuchten Aufschlüsse erbrachte in mindestens 6 Fällen den maximalen Wert. In 41% der Fälle war der „Per“-Aufschluss am effektivsten gefolgt vom „Inv“-Aufschluss in 23% der Fälle und dem alkalischen Aufschluss „a“ mit NaOH, der in 12% der Fälle am effektivsten war. Da der „Per“-Aufschluss die gesamte Matrix inklusive der Silikate aufschließt, wurde der Anteil an maximalen Ergebnissen für diesen Aufschluss im Vergleich höher erwartet. Auch die höhere Effektivität des inversen Königswasseraufschlusses „Inv“ (23%) im Vergleich zum Königswasseraufschluss „Aqr“ (14 %) wurde nicht erwartet. Es muss allerdings angemerkt werden, dass die Daten tatsächlich nur auf der Basis des maximalen Wertes (welcher natürlich jeweils aus dem Mittelwert einer Dreifachbestimmung entstanden ist) ausgewertet wurden. In vielen Fällen ist ein bestimmter Aufschluss als effektivster Aufschluss angegeben, obwohl die bestimmten Gehalte der anderen Aufschlüsse sich entweder nicht signifikant unterscheiden, oder

zumindest in einem Bereich <10% darunter liegen. Diese Art der Darstellung führt zu einem Bild der optimal zu verwendenden Aufschlüsse, welches stark vereinfacht werden kann, wenn man geringfügige Unterschiede der Aufschlusseffektivitäten zugunsten einer geringeren Anzahl an durchzuführenden Aufschlüssen toleriert.

Eine solche Auswertung mit dem Ziel der Minimierung der erforderlichen Aufschlüsse ist in Abbildung 19 dargestellt. In Bezug auf den Maximalwert wurde hier eine Toleranz von 10% angesetzt, um einen Aufschluss als geeignet vorzuschlagen. Neben der Minimierung der Anzahl erforderlicher Aufschlüsse war es auch ein Ziel einige Aufschlüsse komplett aus der Tabelle entfernen zu können. Es ist zu erkennen, dass dies nicht ganz gelungen ist. Alle Aufschlüsse sind mindestens 2 Mal vertreten. Allerdings ist der Anteil des „Per“-Aufschlusses sehr deutlich auf 67% gestiegen.

Abbildung 19: Optimierte Übersicht der Elementenanalyse bei den besprochenen Nähr- und Schadstoffwerten mit dem Ziel so wenig Aufschlüsse wie möglich zu verwenden

	7; entw. FS	14; DS	46; HTK	47; FKM	6; MAP 1	18; MAP 2	13; KSA 1	16; KSA 2	60; KSA+	8; sek.P-Roc	9; sek.P-Roc	11; KK42	40; P-Roc	42; P-Roc	26; TSP	27; Mg-K	Per	Aqr	Inv	ox	s	a	-
P	Per	Per	Inv	Inv	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	s	Per	Per	Per	-	12	0	2	0	1	0	1
Ca	Per	Per	Inv	Inv	Per	Per	Per	Per	Per	s	Per	Per	Per	Per	Per	Per	13	0	2	0	1	0	0
K	Aqr	-	Aqr	Aqr	Aqr	Aqr	Aqr	Aqr	Per	Aqr	Aqr	Aqr	Aqr	Inv	Aqr	Aqr	1	13	1	0	0	0	1
Mg	Per	Per	Inv	Inv	Per	Per	Per	Per	Per	s	Per	Per	Per	Per	Per	Per	13	0	2	0	1	0	0
Na	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	16	0	0	0	0	0	0
S	Per	Per	Per	Per	Inv	Inv	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Aqr	Per	Per	13	1	2	0	0	0	0
As	Per	Per	-	-	-	-	Per	Per	Per	-	a	Aqr	Per	Per	Per	a	8	1	0	0	0	2	5
Cd	Per	s	Per	-	-	ox	s	s	Per	-	Per	Per	Per	-	Per	-	7	0	0	1	3	0	5
Hg	Aqr	Aqr	Inv	a	Per	ox	Aqr	Aqr	Aqr	Aqr	a	a	Aqr	Aqr	a	s	1	8	1	1	1	4	0
Ni	Per	Per	Per	-	Per	Per	Per	Inv	Per	Per	Inv	Per	Inv	Per	Per	Inv	11	0	4	0	0	0	1
Pb	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	Per	15	0	0	0	0	1	0
Tl	-	-	-	-	-	-	Per	Per	Per	-	-	-	-	-	Per	-	4	0	0	0	0	0	12
U	a	a	Per	-	-	a	a	a	Per	Per	Per	Per	a	a	Per	Per	7	0	0	0	0	7	2
Zn	Per	Per	Inv	Inv	-	Per	Per	Per	Per	Per	-	-	Per	-	Per	-	9	0	2	0	0	0	5
Per	10	9	6	3	7	7	10	9	13	7	8	8	9	7	12	5	Per	Totalaufschluss					
Aqr	2	1	1	1	1	1	2	2	1	2	1	2	2	2	1	1	Aqr	Aqua regia-Aufschluss					
Inv	0	0	5	4	1	1	0	1	0	0	1	0	1	1	0	1	Inv	Inverser Aqr-Aufschluss					
ox	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	ox	H ₂ O ₂ /HNO ₃ -Aufschluss					
s	0	1	0	0	0	0	1	1	0	2	0	1	0	0	0	1	s	H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ /HNO ₃ -Aufschluss					
a	1	1	0	1	0	1	1	1	0	0	2	1	1	1	1	2	a	NaOH-Aufschluss					
-	1	2	2	5	5	2	0	0	0	3	2	2	1	3	0	4	-	Gehalt unter LoQ					

Der Anteil der sonstigen verwendeten Aufschlüsse ist gleichmäßig gesunken (Aqr: 5,7 %; Inv: 7,8 %; ox: 1,0 %; s: 3,6 %; a: 15 %). Bei der Analyse von Kalium scheint der Königswasseraufschluss unumgänglich. In 13 Fällen erreichte dieser Aufschluss hier das höchste Ergebnis. Da allerdings die Säureaufschlüsse in den meisten Fällen recht vergleichbare Ergebnisse lieferten, und lediglich der NaOH-Aufschluss einen höheren Wert erbrachte, ist hier ein Fehler (z.B. unerkannte Matrixeffekte) nicht auszuschließen. Wäre die Kaliumbestimmung auf Basis des NaOH-Aufschlusses fehlerbehaftet, so könnte dieses Element auch mit dem „Per“-Aufschluss bestimmt werden, was dessen Anteil weiter erhöhen würde.

Bei der Analyse von Arsen bilden die Aufschlüsse „Per“ und „Aqua regia“ weitgehend vergleichbare Ergebnisse. Auch der NaOH-Aufschluss weist in einigen Fällen (Probe 9 und 27) hohe Ergebnisse auf, die nicht mit anderen Aufschlüssen erreicht werden können. Zusätzlich ergibt dieser Aufschluss in vielen Fällen vergleichbare Ergebnisse. Bei der Analyse von Cadmium sind nach den hier erbrachten Ergebnissen die Aufschlüsse „Per“, „ox“ und „s“ am sinnvollsten. Die höchsten Ergebnisse und deren

10% Bereich sind bei diesen drei Aufschlüssen sehr gleichmäßig verteilt. Dadurch ist kein zu favorisierender Aufschluss wählbar. Bei Quecksilber verteilen sich die Aufschlüsse nahezu gleichmäßig, jeder Aufschluss erzielt bei mindestens einer Probe das Höchstergebnis. Ähnlich verhält es sich bei den Aufschlüssen und deren Vergleich untereinander. Im Falle des Quecksilbers ist demzufolge keine klare Empfehlung auszusprechen, da diese stark von der Matrix des Probenmaterials abzuhängen scheint. Im Falle des Elements Ni lassen sich die Proben am vollständigsten mit den Aufschlüssen „Per“ und „Inv“ aufschließen. Auf diese beiden Aufschlüsse verteilen sich die höchsten Ergebnisse der Analysen. Für das Element Blei kann bei nahezu allen Proben der „Per“-Aufschluss verwendet werden. Die Analyse und der anschließende Vergleich der Ergebnisse bei der Thalliumanalyse zeigen, dass nahezu jeder Aufschluss bei jeder Probe verwendbar ist. Lediglich bei einer Probe liegen die Aufschlüsse „Aqr“, „ox“ und „s“ exakt auf der Grenze des festgelegten 10 % Bereichs. Jedoch sei noch einmal angemerkt das Thallium bei vielen Proben kein Messergebnis zeigte. Bei der Analyse von Uran ist neben dem angezeigten NaOH-Aufschluss auch der „s“-Aufschluss bei fast allen Proben verwendbar, nur bei drei Proben ist der Messwert außerhalb des 10 % Bereichs, bei zweien davon jedoch deutlich. Bei der Untersuchung von Zink ist neben dem genannten „Per“-Aufschluss auch der „Inv“-Aufschluss sehr erfolgreich.

5.4 Bestimmung der Löslichkeit von Phosphat

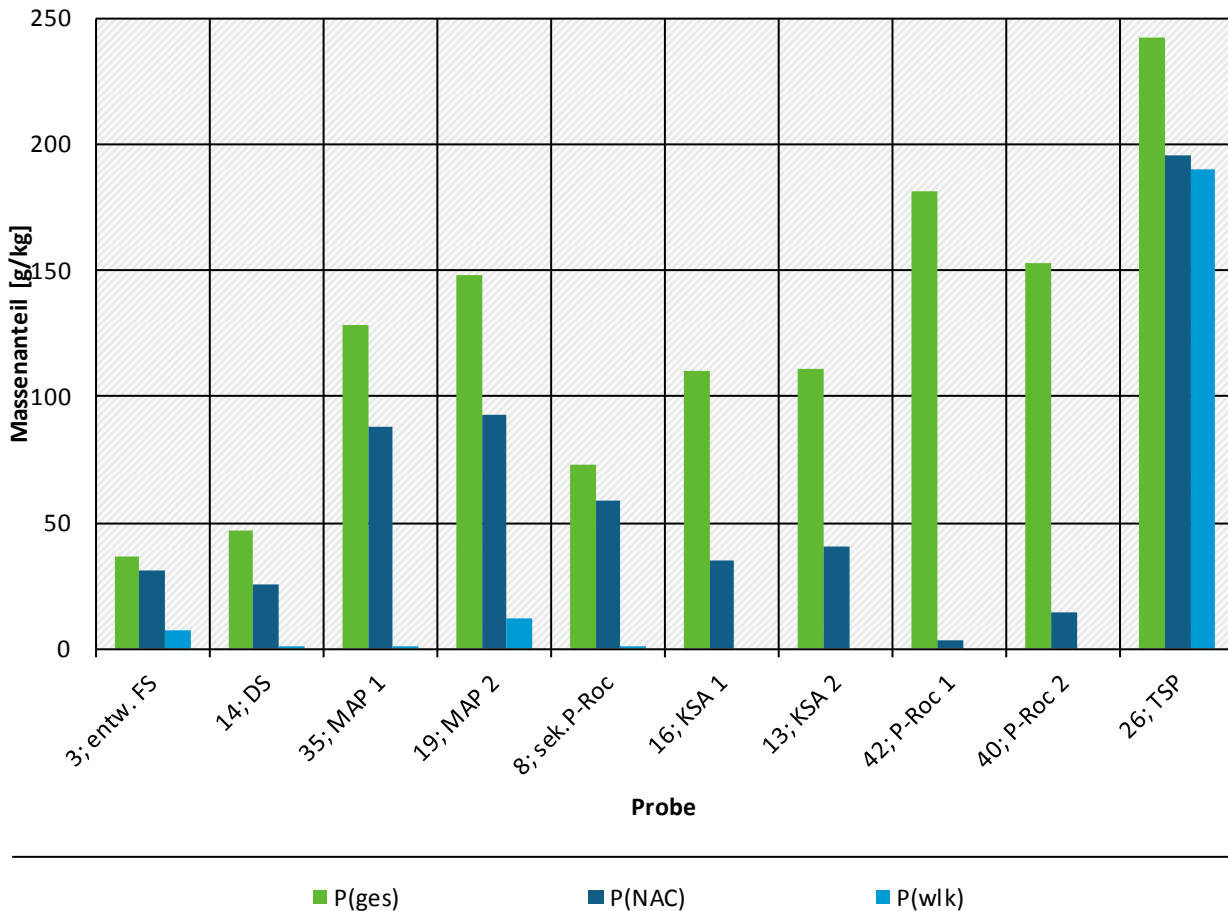
In Kapitel 5.3.1 wurden u.a. die Ergebnisse der Phosphorgehalte für die verschiedenen Matrices vorgestellt. Neben den totalen Gehalten an Phosphor ist jedoch auch dessen Verfügbarkeit für Pflanzen von besonderer Wichtigkeit. Es werden verschiedene einfache Extraktionsmethoden angewandt, um eine grobe Einschätzung hierzu vornehmen zu können. Im Rahmen dieser Studie wurden die Wasserlöslichkeit (P_{wik}) und die Löslichkeit in neutraler Ammoniumcitratlösung (P_{NAC}) für ausgewählte Probenmatrices weitergehend untersucht. Bei dieser Untersuchung kam es auf die generelle Anwendbarkeit der Methoden für die verschiedenen Matrices und die matrixabhängige Robustheit der Methoden an.

In Abbildung 20 sind die Gesamt-Phosphorgehalte (P_{ges}) der für die Untersuchung ausgewählten Matrices, sowie die P-Gehalte nach Extraktionsverfahren mit Wasser und neutraler Ammoniumcitratlösung dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die „Recyclingdünger“ geringe Wasserlöslichkeiten aufweisen und diese in einigen Fällen unter der Bestimmungsgrenze lagen. Im Gegensatz dazu wies TSP als einzige hier untersuchte Matrix eine sehr hohe Wasserlöslichkeit von knapp 200 g/kg auf. Die P_{NAC} -Löslichkeit lag jedoch für alle „Recyclingdünger“ deutlich im messbaren Bereich, teilweise sogar in der Größenordnung der Gesamtgehalte.

Abbildung 20: Übersicht P_{ges} , P_{NAC} und P_{wilk} für verschiedene Matrices

Löslichkeit von P_{ges} , P_{NAC} und P_{wilk}

Bei verschiedenen Matrices



Quelle: BAM

In den nachfolgenden Kapiteln werden häufig die prozentualen Gehalte für P_{NAC} bzw. P_{wilk} angegeben, die sich auf den Gesamtgehalt an Phosphor in den betreffenden Proben beziehen. Hierbei wird auf die in Tabelle 30 aufgeführten Gesamt-Phosphorgehalte Bezug genommen.

5.4.1 Bestimmung der Wasserlöslichkeit von Phosphat

Die Wasserlöslichkeiten P_{wilk} und die Gesamt-Phosphorgehalte P_{ges} der untersuchten Proben sind in Tabelle 30 aufgeführt. Wie bereits aus Abbildung 20 ersichtlich, macht der wasserlösliche Anteil des Phosphors in den Recyclingdüngern einen vergleichsweise geringen Anteil aus. Die Probe 26 (TSP) weist mit mehr als 78 % einen sehr hohen Anteil an wasserlöslichem Phosphor auf. Ebenfalls erreicht die Probe 3 einen vergleichsweise hohen Gehalt mit 20,41 %. Abgesehen von der Probe 19 (MAP), mit einem Gehalt von 8,25 %, liegen alle anderen Proben (8: 1,31 %; 35: 0,58 % und 14: 0,22 %) unter einem Gehalt von 1,5 %. Vier Proben (13, 16, 40 und 42) weisen sogar keinen messbaren wasserlöslichen Phosphoranteil auf.

Tabelle 30: P_{ges} - und P_{wilk} -Werte einiger ausgewählter Proben

Probe	Art der Probe	P_{wilk} [g/kg]	P_{ges} [g/kg]	P_{wilk}/P_{ges} [%]
3	entw. FS	7,5	36,750	20,41
14	DS	0,101	46,542	0,22
35	MAP	0,749	128,398	0,58
19	MAP	12,225	148,232	8,25
8	sek.P-Roc	0,959	73,337	1,31
16	KSA	0	109,866	0,00
13	KSA	0	110,831	0,00
42	P-Roc	0	181,311	0,00
40	P-Roc	0	152,646	0,00
26	TSP	189,713	242,059	78,37

5.4.1.1 Lagerstabilität der Extraktionslösung

Für die Bestimmung der Lagerstabilität sollte geprüft werden, ob mit den extrahierten Probenlösungen selbst nach mehreren Monaten noch immer sinnvolle und stimmige Ergebnisse erhalten werden können. Dafür wurden die Extraktionslösungen an mehreren Tagen nach bestimmten Zeitabständen untersucht. Aus den erhaltenen Daten wurde dann zur Übersicht eine Tabelle erstellt. Die Extraktionslösungen wurden dabei bei einer Temperatur von 8°C gelagert.

Tabelle 31: Lagerstabilität von Extraktionslösungen

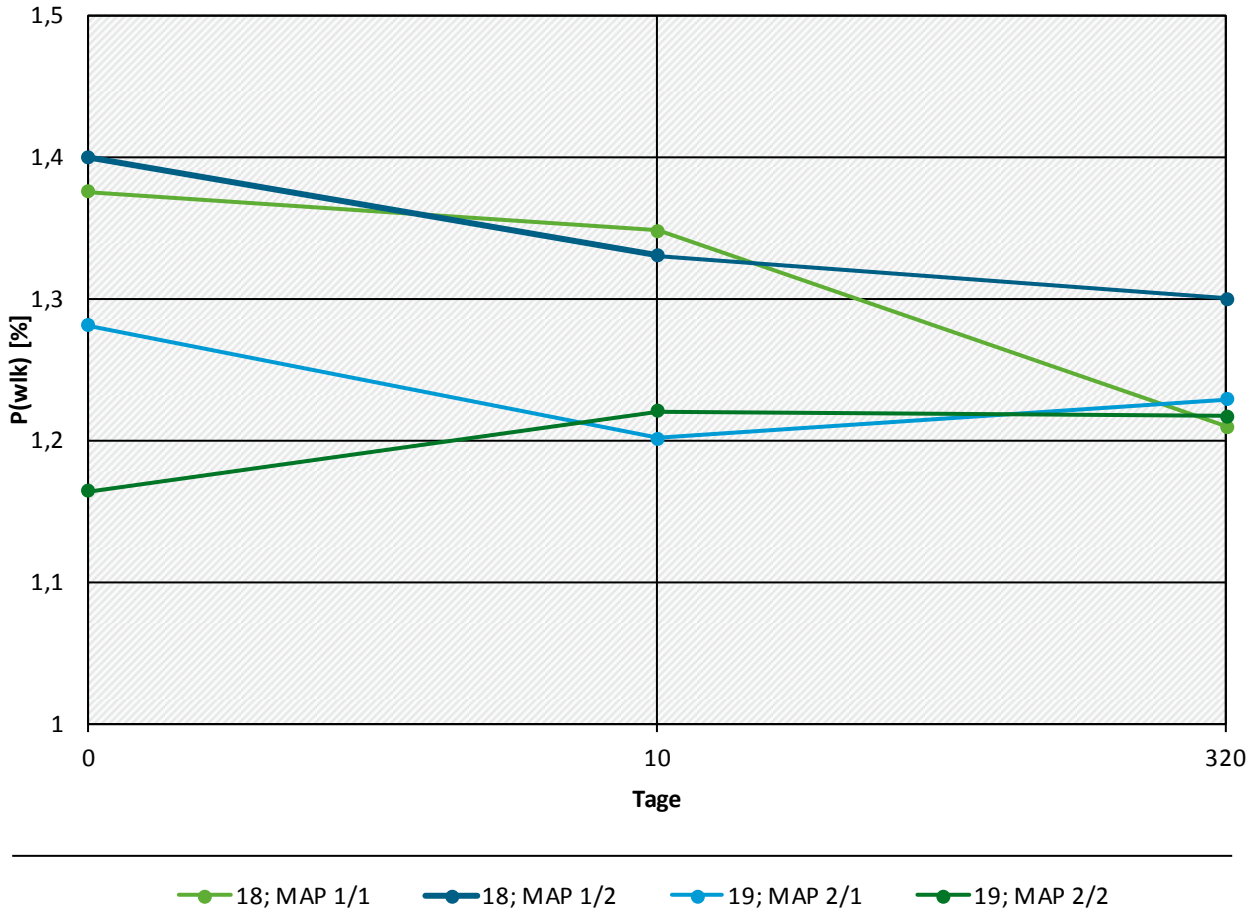
Probe	Art der Probe	P_{wilk} (d=0) [%]	P_{wilk} (d=10) [%]	P_{wilk} (d=320) [%]
18-1	MAP	1,38	1,35	1,21
18-2	MAP	1,40	1,33	1,30
19-1	MAP	1,28	1,20	1,23
19-2	MAP	1,16	1,22	1,22

Aus den Daten der Tabelle 31 wurde ebenfalls eine grafische Darstellung erstellt, um eine optische Übersicht zu erhalten. Die grafische Darstellung ist nachfolgend in Abbildung 21 zu sehen.

Abbildung 21: Lagerstabilität der P_{wlk}-Extrakte mit drei Messpunkten nach 0, 10 und 320 Tagen

Lagerstabilität der P(wlk)-Extrakte

mit Messpunkten nach 0, 10 und 320 Tagen



Quelle: BAM

In dem oben dargestellten Diagramm sind vier Verläufe zu erkennen. Jeder dieser Verläufe stellt eine Probe (18, 19) bzw. Teilprobe (Bsp. 18; MAP 1/1, 18; MAP 1/2, 19; MAP 2/1, 19; MAP 2/2) dar. Die Verläufe der Proben stellen die Stabilität der Extrakte nach einem bestimmten Zeitintervall dar. Dabei besitzen die Verläufe drei Messpunkte, am Tag der Extraktion (Tag 0), zehn Tage nach der Extraktion (Tag 10) und nach 320 Tagen nach der Extraktion. Um die Ergebnisse abzusichern wurden alle Lagerversuche als Doppelbestimmung durchgeführt.

Die Ergebnisse deuten an, dass die Extraktionslösungen durchaus über lange Zeit lagerfähig sind. Insbesondere für den Probensatz 19 ist auch nach 320 Tagen kein Abfall der Messwerte zu erkennen. Im Falle des Probensatzes 18 fällt zwar die Konzentration über die Zeit ab, dies geschieht aber auf sehr niedrigem Niveau im Bereich der Messunsicherheit.

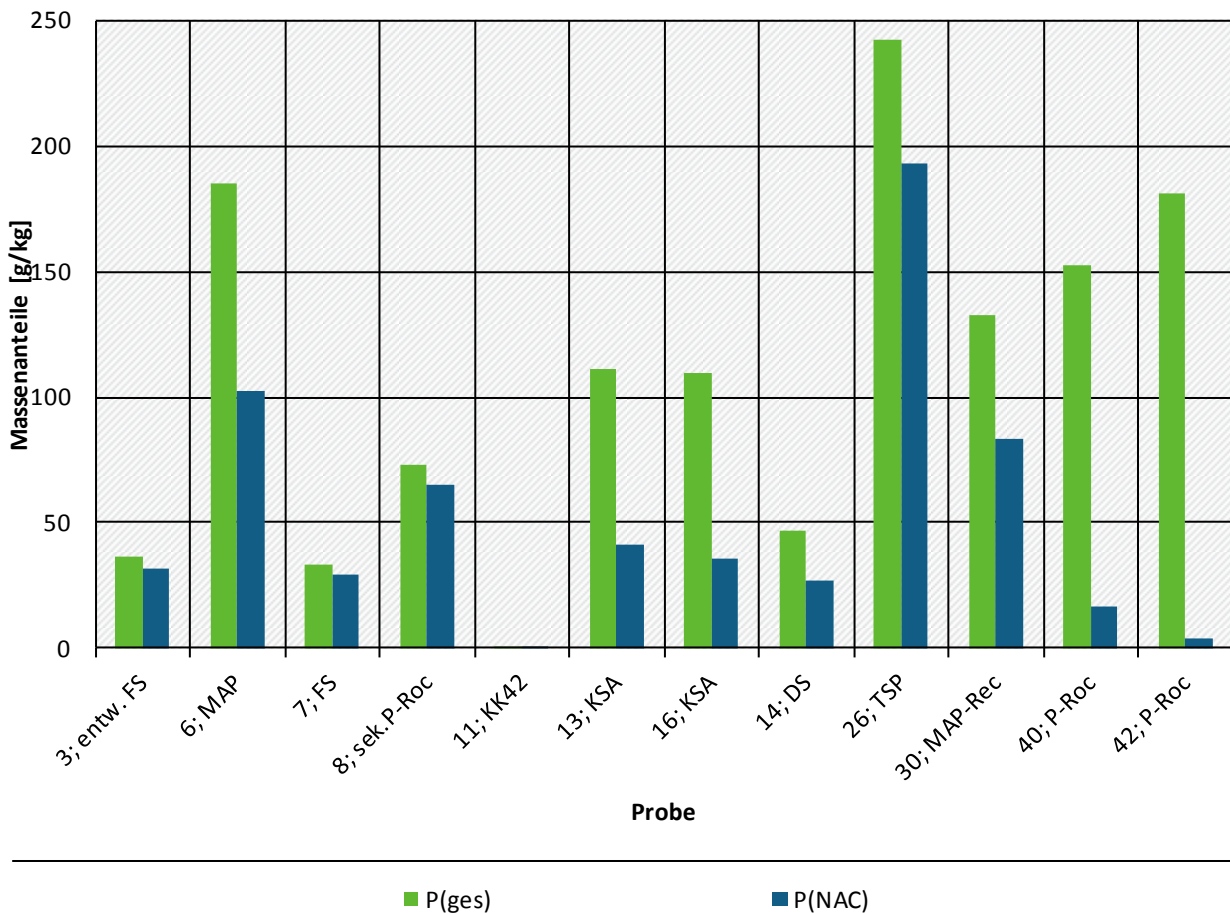
5.4.2 Bestimmung der P-Löslichkeit in neutraler Ammoniumcitrat-Lösung (P_{NAC})

Für die Untersuchungen zur P-Löslichkeit in neutraler Ammoniumcitrat Lösung wurde eine große Anzahl an Proben verwendet. In Abbildung 22 sind für einen Teil der Proben die P-Gesamtgehalte und die P_{NAC}-Gehalte dargestellt.

Abbildung 22: Darstellung von P_{ges} und P_{NAC} von ausgewählten Proben verschiedener Matrices

Löslichkeit von Phosphor

in neutraler Ammoniumcitrat-Lösung, von verschiedenen Matrices



Quelle: BAM

In Abbildung 22 ist zu erkennen, dass TSP (Probe 26), wie auch schon bei der Wasserlöslichkeit, den höchsten Wert für P_{NAC} liefert. Die zweithöchsten P_{NAC}-Gehalte wurden bei den Struviten (MAP) festgestellt. In Tabelle 32 sind die Zahlenwerte aus der obenstehenden Abbildung aufgeführt. Zusätzlich ist auch das Verhältnis von P_{NAC} zu P_{ges} eingetragen, also der Anteil an in Ammoniumcitrat löslichem Phosphat im Verhältnis zum Gesamtphosphatgehalt der Probe. Dieser Anteil am Gesamtphosphat wird als besser für Pflanzen verfügbar angesehen.

Tabelle 32: Übersicht der P_{NAC} und P_{ges} -Werte für die abgebildeten Proben

Probe	Art der Probe	P_{NAC} [mg/kg]	P_{ges} [mg/kg]	P_{NAC}/P_{ges} [%]
3	entw. FS	31929	36750	86,88
6	MAP	102219	174892	58,45
7	FS	29085	33316	87,30
8	sek.P-Roc	65293	73337	89,03
11	KK42	225	274	82,18
13	KSA	41144	110831	37,12
16	KSA	35788	109866	32,57
14	DS	27087	46542	58,20
26	TSP	193269	242059	79,84
30	MAP-Rec	83469	132215	63,13
40	P-Roc	16330	152646	10,70
42	P-Roc	3808	181311	2,10

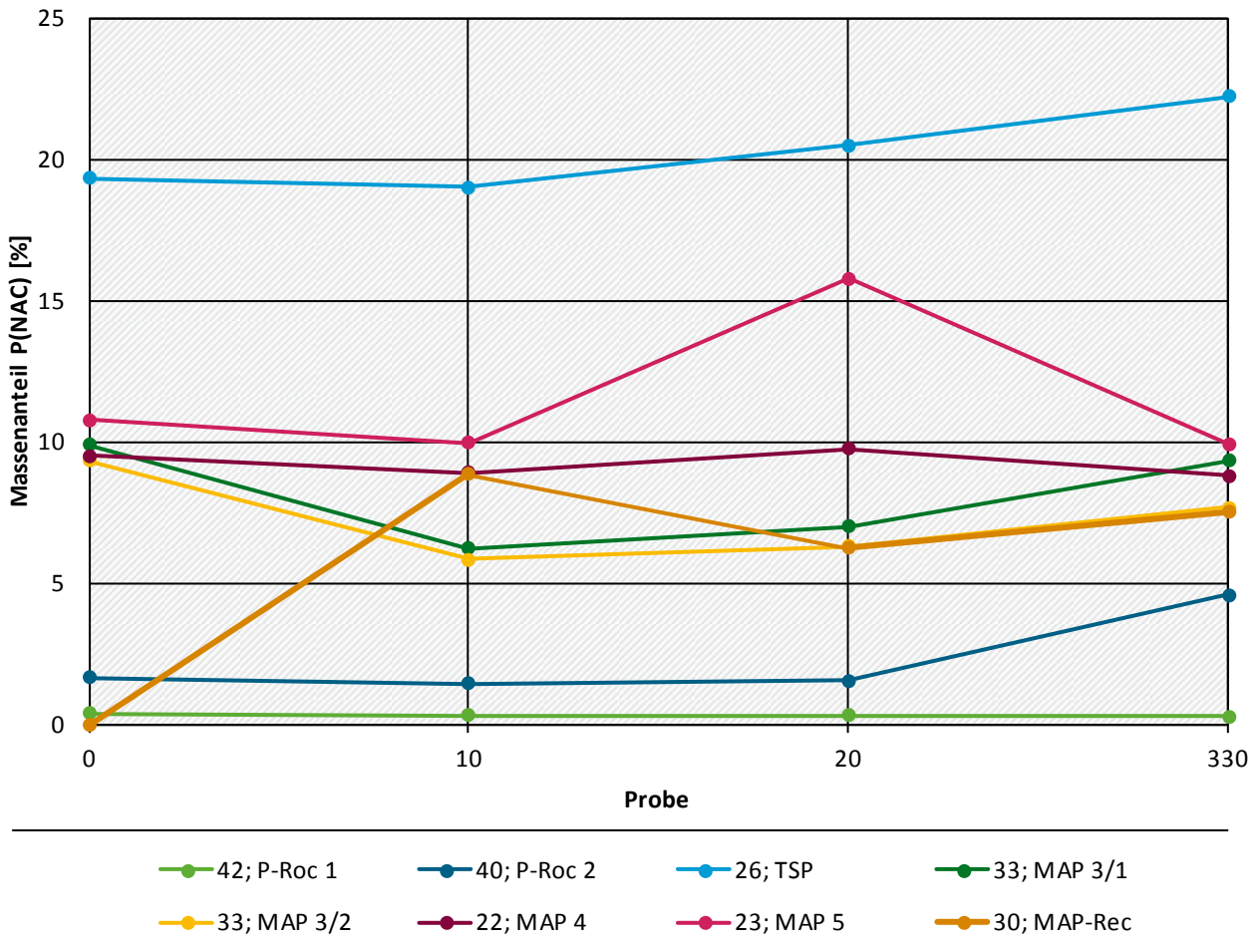
5.4.2.1 Lagerstabilität der Extraktionslösung

Wie schon bei den Untersuchungen zur Lagerstabilität der Wasserextrakte, sollte auch für die Extrakte der Ammoniumcitrat-Lösungen geprüft werden, ob diese auch nach einer längeren Lagerung noch verwertbare Ergebnisse liefern. Um dies zu prüfen, wurden acht Proben hinsichtlich ihrer Lagerfähigkeiten untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 23 dargestellt.

Abbildung 23: Lagerstabilität der P_{NAC}-Extraktionslösungen verschiedener Matrices

Lagerstabilität von P(NAC)-Extraten

nach 0, 10, 20 und 330 Tage; bei verschiedenen Matrices



Quelle: BAM

In Abbildung 23 ist zu erkennen, dass die Extrakte auch nach über 330 Tagen nach der Extraktion und zwischenzeitlicher Lagerung im Kühlschrank bei 8°C, keine signifikante Verringerung der Phosphorgehalte aufzeigen. Gleichzeitig sind jedoch auch Schwankungen zu erkennen, so steigt sowohl bei der Probe 26 (TSP) als auch bei der Probe 40 (P-Roc) der Gehalt an Phosphor zum Ende der Lagerungszeit (330 Tage) deutlich an. Da dieser Anstieg bei der letzten Messung aufgetreten ist, kann nicht überprüft werden, ob es sich dabei nur um eine etwaige Schwankung handelt oder einen Trend darstellt. Eine ähnlich hohe Abweichung von den anderen bestimmten Werten wurde bei Probe 23 (MAP) am Tag 20 festgestellt. In diesem Fall liegt der darauffolgende Wert jedoch wieder auf dem Niveau der zuvor an den Tagen 0 und 10 bestimmten Werte, was nahelegt, dass es sich bei dem Wert von Tag 20 um einen Ausreißer handelt. Bei der Probe 40 (P-Roc) wirkt es durch den Verlauf so als ob ein Trend entsteht. Aber auch dort ist von Messschwankungen auszugehen, vor allem durch den Messpunkt am Tag 330. Bei der Probe 30 (MAP-Rec) wurde erst verspätet zum Tag 10 mit dem vermessen begonnen. Auch dort zeigen sich leichte Schwankungen. Der Verlauf der Probe 22 (MAP) ist sehr stabil und weist nur geringe Schwankungen auf. Ebenso die Probe 42 (P-Roc), welche kaum Schwankungen aufweist. Jedoch ist der Gehalt dort auch sehr gering, sodass Schwankungen eventuell nur geringe Ausprägungen besitzen. Die Doppelproben der Probe 33 (MAP), weisen einen identischen Verlauf auf. In beiden Fällen kommt es zunächst zu einem deutlichen Abfall der Werte, welche nach längerer Lagerungszeit allerdings wieder auf das ursprünglich an Tag 0 bestimmte Niveau

zurückkommen. Lediglich am Ende der Messreihe ist die Steigung der ersten Teilprobe etwas stärker ausgeprägt als bei der zweiten, was zu etwas unterschiedlichen Endpunkten führt. Der identische Kurvenverlauf der Doppelbestimmung wirft natürlich die Frage auf, ob das, nur in diesem Fall beobachtete Absinken und Wiederansteigen der P_{NAC} -Bestimmung bei längerer Lagerung real ist, oder ob es sich um Schwankungen im Bereich der Messunsicherheit handelt. Werden die Ergebnisse genauer betrachtet, so fällt auf, dass bei fast allen Proben (22, 26, 30, 40) die Schwankungen in einem Bereich von etwa 3 % liegen ($\pm 1,5$ %). Die beiden MAP Teilproben (33/1, 33/2) schwanken zwar in einem etwas größeren Bereich (etwa 3,5 %), dennoch bewegen sie sich in der gleichen Größenordnung. Zieht man die Ergebnisse zur Reproduzierbarkeit der P_{NAC} -Messung aus Kapitel 5.4.2.8 mit in die Betrachtungen ein, so liegt der Schluss nahe, dass es sich um Abweichungen im Bereich der Messunsicherheit handelt.

Nachfolgend sind die Ergebnisse der Lagerstabilitäts-Messung in tabellarischer Form zusammengefasst.

Tabelle 33: Übersicht der Lagerstabilitäts-Messreihe; Ergebnisse im Verhältnis zu P_{ges} gesetzt

Probe Tage	42 P-Roc	40 P-Roc	26 TSP	33/1 MAP	33/2 MAP	22 MAP	23 MAP	30 MAP-Rec
0	0,38 %	1,63 %	19,33 %	9,90 %	9,32 %	9,50 %	10,76 %	-
10	0,30 %	1,42 %	19,02 %	6,22 %	5,83 %	8,92 %	9,94 %	8,84 %
20	0,33 %	1,56 %	20,48 %	7,01 %	6,28 %	9,73 %	15,77 %	6,21 %
330	0,28 %	4,59 %	22,22 %	9,32 %	7,67 %	8,80 %	9,93 %	7,49 %

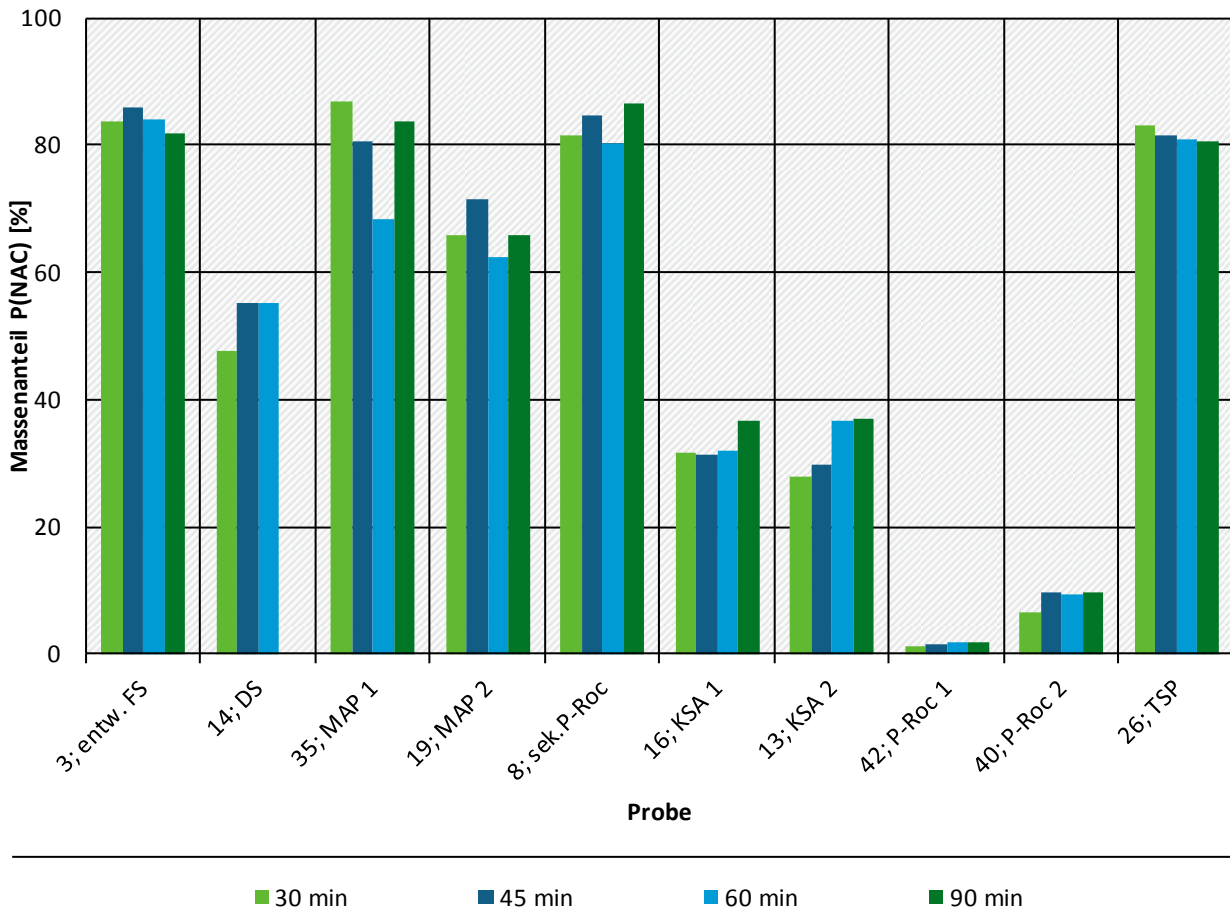
5.4.2.2 Einfluss der Extraktionszeit

Für die Überprüfung einer möglichen Extraktionszeitabhängigkeit der Phosphatextraktion wurden zehn Proben untersucht. Dafür wurden diese zehn Proben bei vier verschiedenen Zeiten extrahiert. Aufgrund von Materialmangel musste jedoch bei einer Probe (14) auf eine vollständige Untersuchung verzichtet werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 24 dargestellt.

Abbildung 24: Grafische Darstellung der Untersuchung eines möglichen Einflusses der Extraktionszeit

Einfluss der Extraktionszeit auf das Analysenergebnis

Bei P(NAC)-Bestimmungen



Quelle: BAM

Die Ergebnisse dieser Untersuchung lassen sich nicht auf allgemeingültige Aussagen zum Einfluss der Extraktionszeit zusammenfassen. Vielmehr ergaben sich für die unterschiedlichen Matrices unterschiedliche Einflüsse der Extraktionszeiten auf die Menge an extrahiertem Phosphat und damit auf die bestimmten P_{NAC} -Löslichkeiten. Zunächst einmal ist festzustellen, dass bei, gegenüber der Standardvorschrift verkürzter Extraktionszeit (30; 45 Minuten), in den meisten Fällen kein Unterbefund feststellbar ist. Abweichungen von der Extraktionszeit zu kürzeren Zeiten hin sind demnach als wenig kritisch zu betrachten. Zu signifikanten Minderbefunden kam es in dieser Hinsicht lediglich bei Probe 14 (30 Minuten), Probe 13 (30; 45 Minuten) und bei Probe 40 (30 Minuten). Auch eine längere Extraktionszeit von 90 Minuten verändert das Ergebnis in den meisten Fällen nicht. Lediglich für die Klärschlammasche KSA1 (Probe 16) lag die ermittelte P_{NAC} -Löslichkeit bei 90 Minuten Extraktionszeit signifikant oberhalb aller anderen, kürzeren Extraktionszeiten. Für die Proben 16; 13; 42 und 40 mit geringeren P_{NAC} -Löslichkeiten (<40%), also Klärschlammaschen und P-Roc-Produkte, kann jedoch ein Trend zu steigender P-Extraktion mit steigender Extraktionszeit ausgemacht werden.

Die Standardabweichungen lagen teilweise recht hoch, was eventuell auch durch Inhomogenitäten der Proben erklärt werden kann (siehe hierzu auch Kapitel 5.4.2.6 Einfluss der Probenaufbereitung durch Mahlen und 5.4.2.8 Reproduzierbarkeit). Vor diesem Hintergrund müssen auch diese Ergebnisse bewertet werden. Bei der Probe 35 (MAP 1) lag die bei 60 Minuten Extraktionszeit bestimmte P_{NAC} -Löslichkeit signifikant unterhalb der Ergebnisse der anderen Extraktionszeiten. Da diese (30; 45 und

90 Minuten) jedoch alle im gleichen Signifikanzbereich liegen, ist es durchaus fraglich, ob die Beobachtung tatsächlich auf den Einfluss der Extraktionszeit zu beziehen ist. In Tabelle 34 sind alle Zahlenwerte zusammengefasst.

Tabelle 34: Übersicht der Untersuchung auf einen möglichen Einfluss der Extraktionszeit

Probe	Art der Probe	30 min P _{NAC} [%]	45 min P _{NAC} [%]	60 min P _{NAC} [%]	120 min P _{NAC} [%]
3	entw. FS	83,87	85,91	83,95	81,80
14	DS	47,75	55,28	55,27	-
35	MAP	86,85	80,70	68,45	83,74
19	MAP	65,97	71,53	62,50	65,76
8	sek.P-Roc	81,66	84,72	80,43	86,46
16	KSA	31,55	31,27	31,91	36,80
13	KSA	28,00	29,93	36,65	37,03
42	P-Roc	1,36	1,61	1,82	1,81
40	P-Roc	6,67	9,58	9,51	9,75

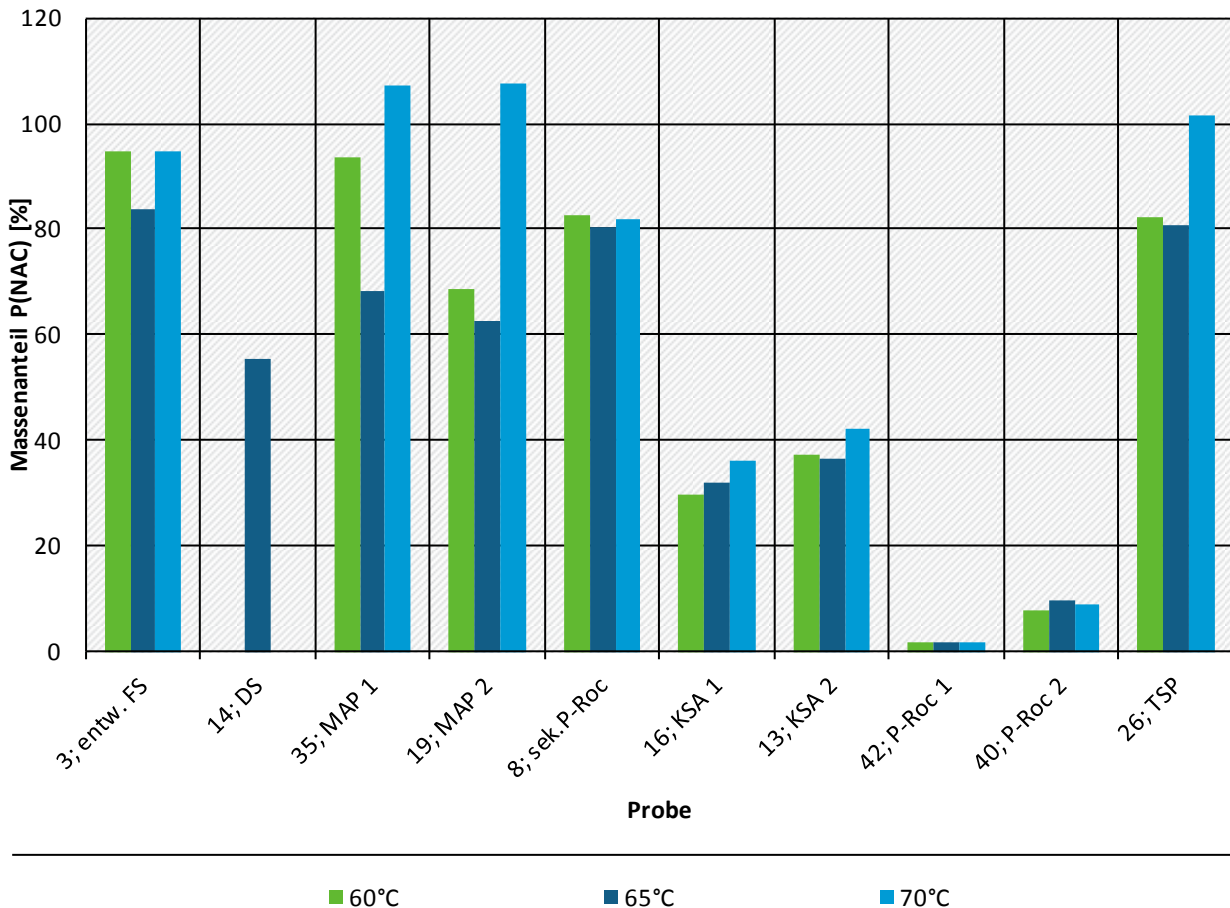
5.4.2.3 Einfluss der Temperatur

Neben dem möglichen Einfluss der Extraktionszeit auf das Ergebnis, wurde auch ein eventueller Einfluss durch die Temperatur auf das Extraktionsergebnis untersucht. Um mögliche Einflüsse zu verifizieren wurde auch hier eine Messreihe aus den gleichen zehn Proben hergestellt, die bereits in Kapitel 5.4.2.2 (Einfluss der Extraktionszeit) verwendet wurden. Jedoch ist zu berücksichtigen, dass bei der Probe 14 aufgrund des bereits erwähnten Mangels an Probenmaterial keine vollständige Untersuchung durchgeführt werden konnte. Die Ergebnisse der Messreihe sind in Abbildung 25 dargestellt.

Abbildung 25: Untersuchung auf einen möglichen Einfluss der Extraktionstemperatur auf das Ergebnis

Einfluss der Extraktionstemperatur auf das Analysenergebnis

Für P(NAC)-Bestimmungen



Quelle: BAM

Auch die Ergebnisse der Untersuchungen zum Einfluss der Temperatur auf die Extraktion des Phosphats sind teilweise mit hohen Standardabweichungen versehen, und sie sind nicht matrixübergreifend mit Trends zu interpretieren. Für die beiden MAP-Proben (19; 35), sowie für das TSP (26) kann in jedem Fall festgestellt werden, dass die Extraktion bei der höchsten Temperatur von 70°C signifikant höhere P_{NAC} -Löslichkeiten im Vergleich zur lediglich um 5°C tieferen Standardtemperatur von 65°C erbrachte. Dies bedeutet, dass diese Matrices sensitiv auf Abweichungen von der Extraktionstemperatur in einem relativ kleinen Bereich reagieren. Nicht zu erklären ist in diesem Zusammenhang allerdings, dass z.B. im Falle der Probe 35 (MAP 1) auch die um 5°C geringere Extraktionstemperatur (60°C) zu deutlich höheren P_{NAC} -Werten im Vergleich zur Standardtemperatur führte. Der Befund des geringsten ermittelten Wertes bei der Standardtemperatur von 65°C tritt allerdings auch bei den Proben 3 (Faulschlamm) und 19 (ebenfalls MAP) auf. Möglicherweise ist tatsächlich die Temperatur von 65°C ungünstig für diese Matrices und führt zu Minderbefunden. Diesem Phänomen sollte man weiter nachgehen, um Fehlinterpretationen zur Bioverfügbarkeit solcher Recyclingdünger vorzubeugen.

Im Nachfolgenden sind die Ergebnisse der Messreihe in tabellarischer Form zusammengefasst.

Tabelle 35: Übersicht der Ergebnisse der Temperaturabhängigkeitsuntersuchung

Probe	Art der Probe	60°C P [%]	65°C P [%]	70°C P [%]
3	entw. FS	94,85	83,95	94,84
14	DS	-	55,27	-
35	MAP	93,60	68,45	107,18
19	MAP	68,71	62,50	107,53
8	sek.P-Roc	82,48	80,43	81,80
16	KSA	29,85	31,91	35,99
13	KSA	37,14	36,65	42,09
42	P-Roc	1,72	1,82	1,85
40	P-Roc	7,84	9,51	9,01
26	TSP	82,31	80,84	101,45

5.4.2.4 Auswertung der Temperatur-Zeit-Kombinationen

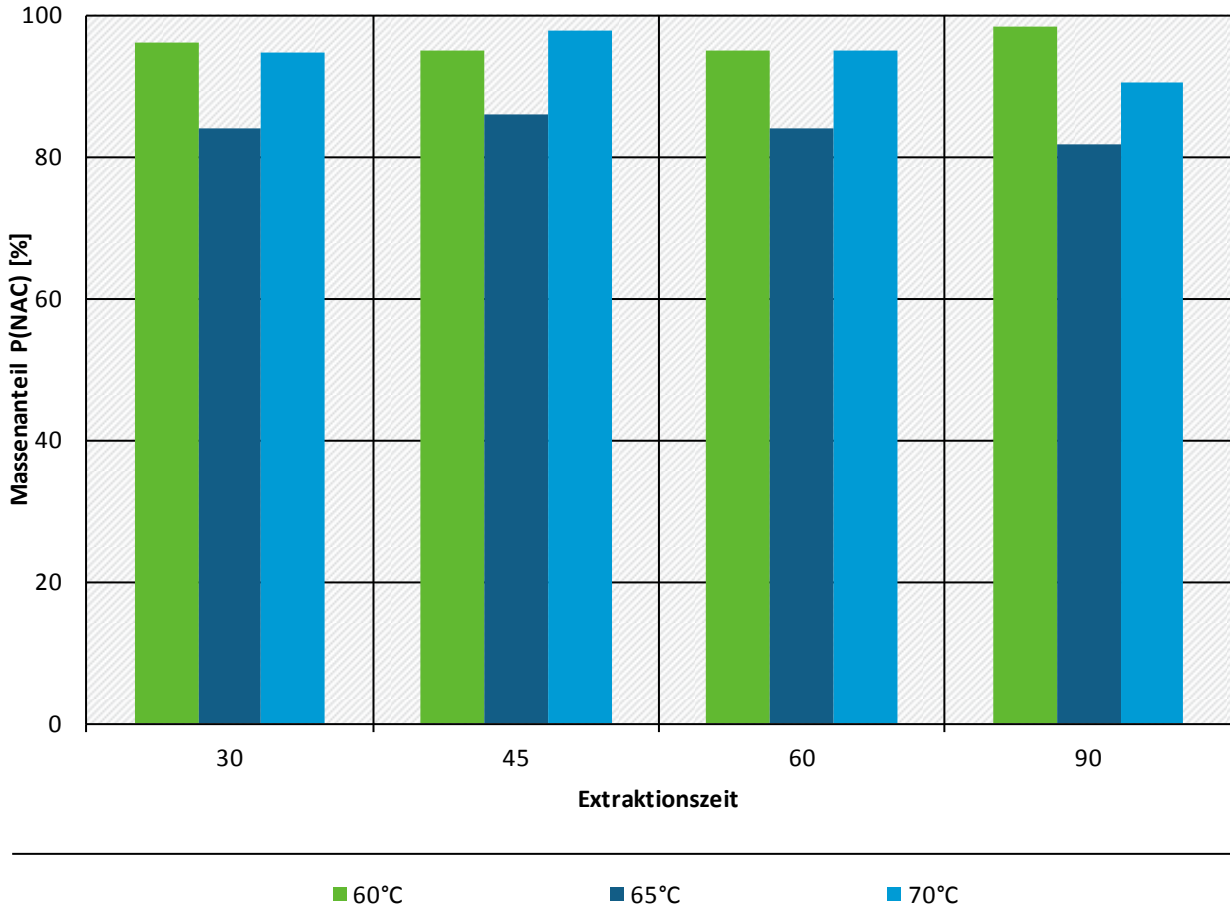
Für die Untersuchung der Temperatur-Zeit-Abhängigkeit wurden die fünf Proben bei jeweils drei Temperaturen zu je vier Extraktionszeiten vermessen. Die fünf verwendeten Proben sind die Proben 3, 8, 16, 40 und 42.

Für die Probe 3 (entw. FS) konnte anschließend das folgende Diagramm erstellt werden.

Abbildung 26: Temperatur-Zeit-Abhängigkeitsuntersuchung bei der Probe 3

Einfluss einer Temperatur-Zeit-Kombination auf das Analysenergebnis

Bei P(NAC)-Bestimmungen am Beispiel der Probe 3; entw. FS



Quelle: BAM

Aus dem Diagramm kann eindeutig erkannt werden, dass die vorgeschriebene Extraktionstemperatur das schwächste Ergebnis liefert. Im Gegensatz dazu hatte die Extraktionszeit einen untergeordneten Effekt auf das Extraktionsergebnis. Die Ergebnisse sind in Tabelle 36 zusammengefasst.

Tabelle 36: Übersicht einer Temperatur-Zeit-Abhängigkeitsuntersuchung bei der Probe 3

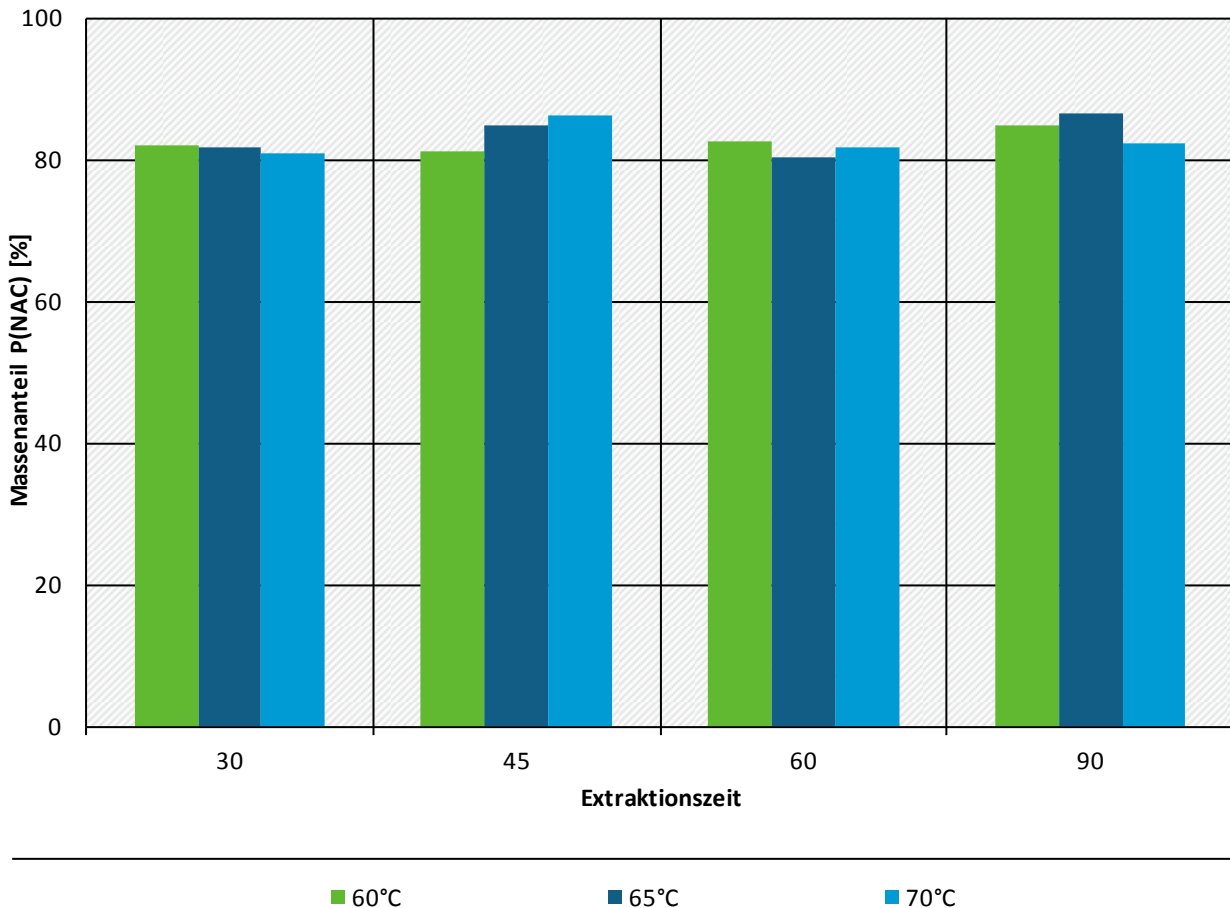
P _{NAC} [%]	60°C	65°C	70°C
30 min	95,96	83,87	94,62
45 min	95,03	85,91	97,71
60 min	94,85	83,95	94,84
90 min	98,34	81,80	90,37

Wie in Abbildung 27 und Tabelle 37 zu erkennen ist, kann für die Probe 8 (sek. P-Roc) kein Trend ausgemacht werden. Die Ergebnisse der Kombinationen aus Temperaturen und Extraktionszeiten zeigen kaum signifikante Unterschiede. Die P_{NAC}-Löslichkeit schwankte bei allen Kombinationen lediglich zwischen 80,43% (65°C; 60 min.) und 86,46% (65°C; 90 min.). Alle anderen Werte verteilen sich in diesem Bereich ohne einen eindeutigen Trend abzubilden.

Abbildung 27: Temperatur-Zeit-Abhängigkeitsuntersuchung bei der Probe 8

Einfluss einer Temperatur-Zeit-Kombination auf das Analysenergebnis

Bei P(NAC)-Bestimmungen am Beispiel der Probe 8; sek P-Roc



Quelle: BAM

Tabelle 37: Übersicht einer Temperatur-Zeit-Abhängigkeitsuntersuchung bei der Probe 8

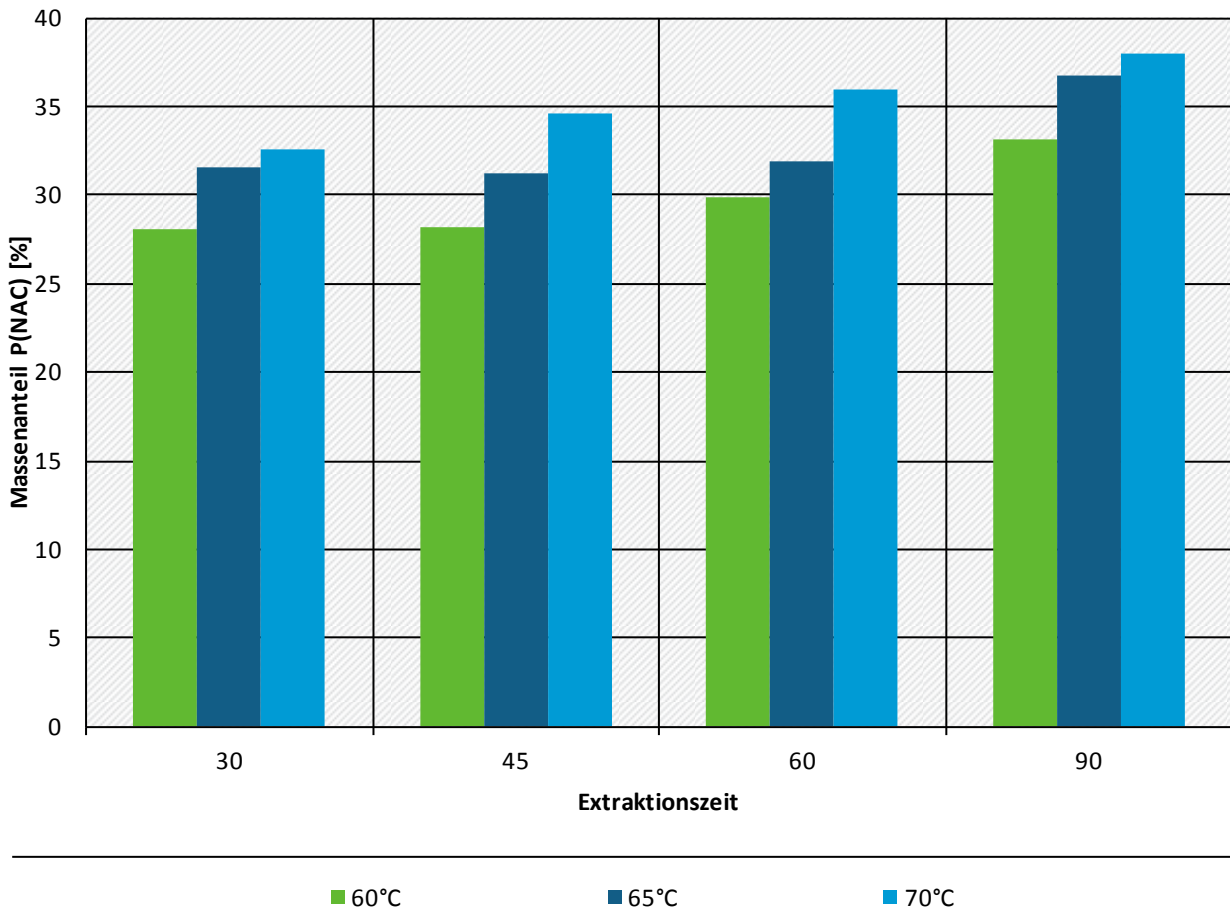
P _{NAC} [%]	60°C	65°C	70°C
30 min	82,13	81,65	81,01
45 min	81,20	84,72	86,26
60 min	82,48	80,43	81,80
90 min	84,95	86,46	82,36

Die Ergebnisse für Probe 16 (KSA 1) sind in Abbildung 28 bzw. Tabelle 38 dargestellt. Für diese Probe ist ein deutlicher Trend ablesbar. Sowohl mit steigender Extraktionszeit, als auch mit steigender Extraktionsdauer nimmt die Menge an extrahiertem Phosphat zu. Die Unterschiede sind zwar nicht für jedes Wertepaar signifikant aber für den gesamten Datensatz lässt sich der oben beschriebene Trend sicher behaupten. Demnach besteht für die etwas schwerer in Ammoniumcitratlösung löslichen Phosphatspezies der Klärschlammasche eine Sensitivität gegenüber abweichenden Temperaturen und Extraktionszeiten bei der P_{NAC}-Bestimmung. Somit werden die oben in den Kapiteln 5.4.2.2 und 5.4.2.3 beschriebenen Hinweise auf eine Abhängigkeit von Extraktionszeit und -temperatur hier durch die Ergebnisse der kombinierten Untersuchung bestätigt.

Abbildung 28: Temperatur-Zeit-Abhängigkeitsuntersuchung bei der Probe 16

Einfluss einer Temperatur-Zeit-Kombination auf das Analysenergebnis

Bei P(NAC)-Bestimmungen am Beispiel der Probe 16; KSA 1



Quelle: BAM

Tabelle 38: Übersicht einer Temperatur-Zeit-Abhängigkeitsuntersuchung bei der Probe 16

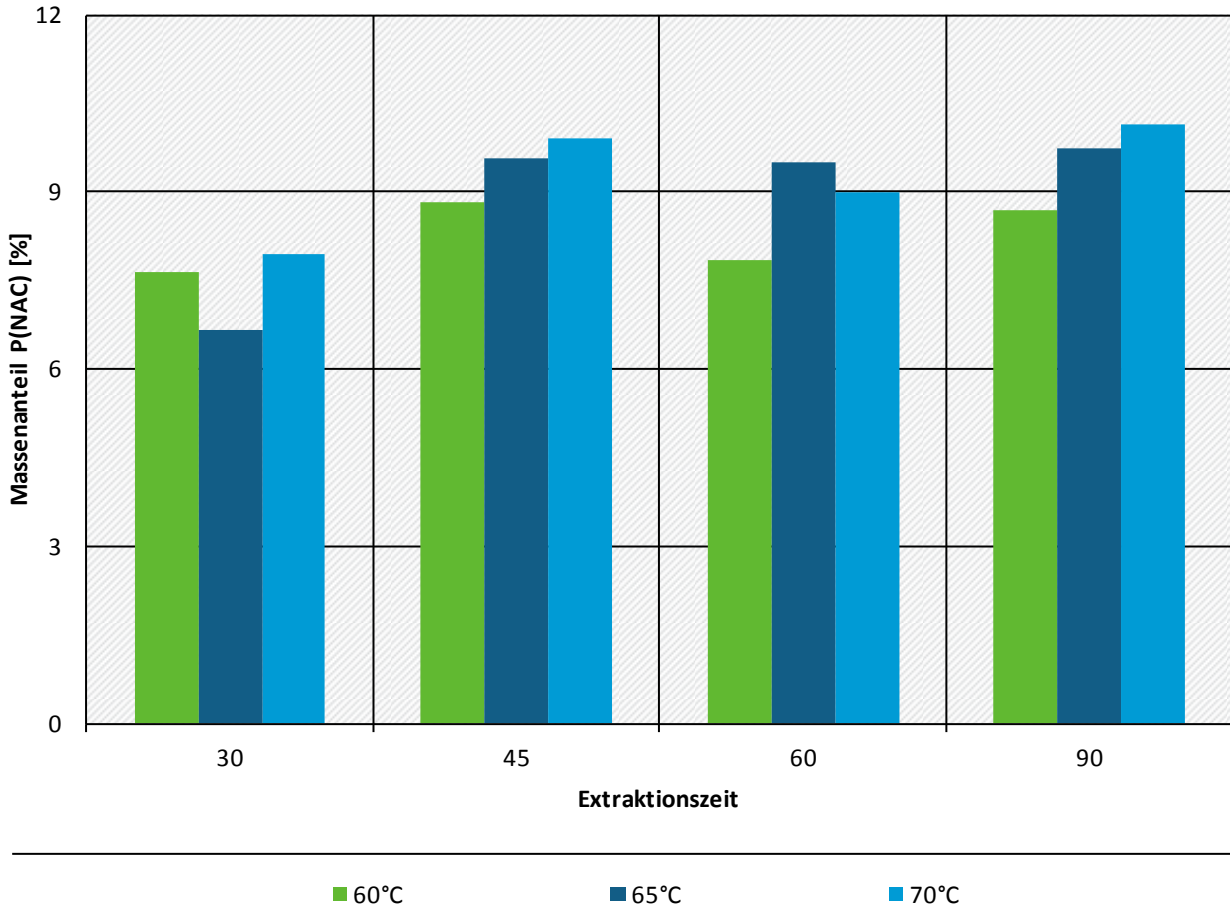
P _{NAC} [%]	60°C	65°C	70°C
30 min	28,07	31,54	32,56
45 min	28,14	31,27	34,59
60 min	29,85	31,91	35,99
90 min	33,12	36,08	38,00

Die Ergebnisse für die Probe 40 (P-Roc 2) sind in Abbildung 29 und Tabelle 39 aufgeführt. Ein eindeutiger Trend wie für Probe 16 (KSA 1) ist für diese Probe nicht auszumachen. Die kürzeste Extraktionszeit von 30 Minuten führte im Vergleich der Temperaturwertepaare jedoch auch zu den geringsten P_{NAC}-Löslichkeiten. In den meisten Fällen lag das Ergebnis der niedrigsten Extraktionstemperatur von 60°C unterhalb der entsprechenden Wertepaare gleicher Extraktionszeiten ebenfalls bei den geringsten Werten. Die Standardabweichungen liegen allerdings teilweise so hoch, dass sich keine weiteren signifikanten Unterschiede herausarbeiten lassen.

Abbildung 29: Temperatur-Zeit-Abhängigkeitsuntersuchung bei der Probe 40

Einfluss einer Temperatur-Zeit-Kombination auf das Analysenergebnis

Bei P(NAC)-Bestimmungen am Beispiel der Probe 40; P-Roc 2



Quelle: BAM

Tabelle 39: Übersicht einer Temperatur-Zeit-Abhängigkeitsuntersuchung bei der Probe 40

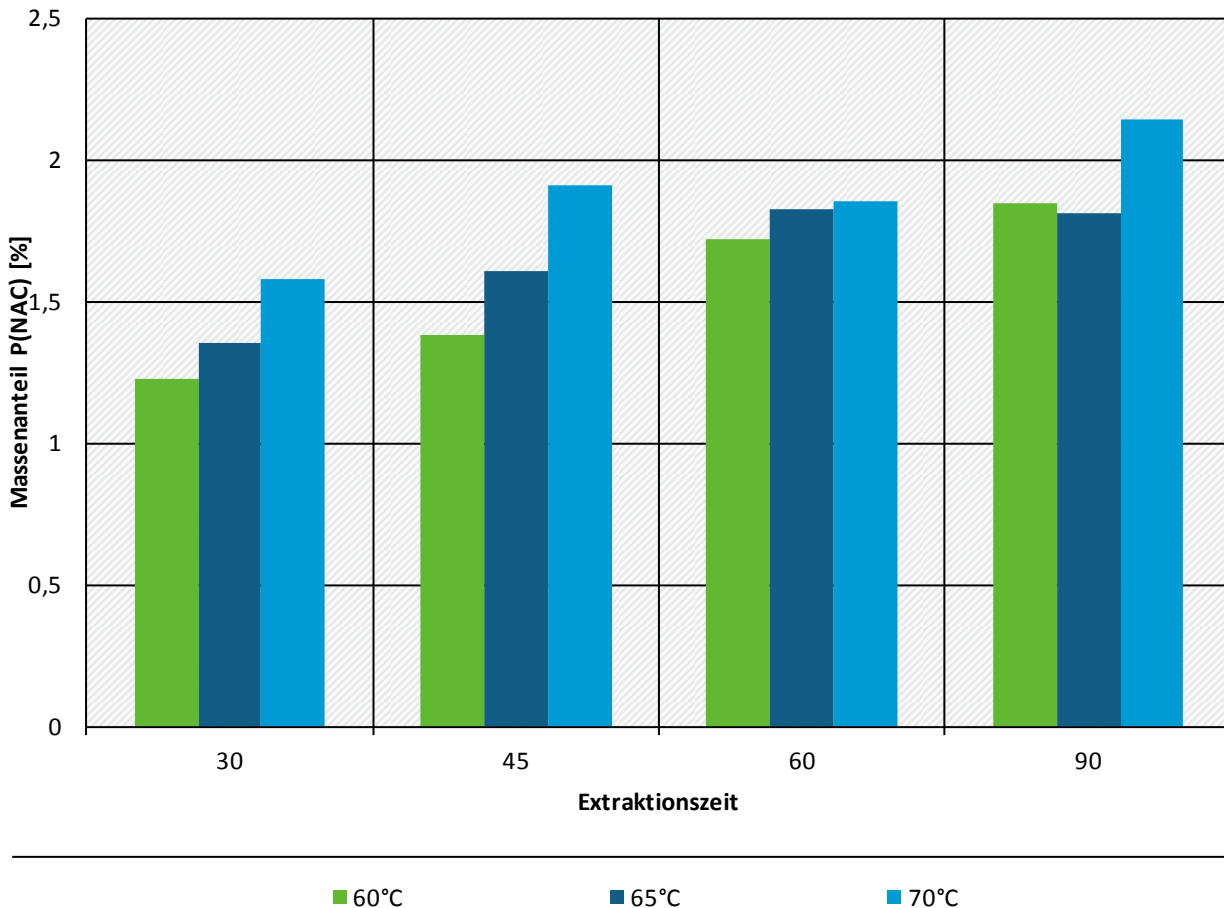
P _{NAC} [%]	60°C	65°C	70°C
30 min	7,63	6,67	7,95
45 min	8,83	9,58	9,91
60 min	7,84	9,51	9,01
90 min	8,69	9,75	10,16

Die Ergebnisse für Probe 42 (P-Roc 1) sind in Abbildung 30 und Tabelle 40 dargestellt. Auch für diese Probe sind vergleichbare Aussagen wie für Probe 40 (P-Roc 2) zu treffen. Es sind Zunahmen der P_{NAC}-Werte sowohl mit steigender Temperatur, als auch mit steigender Extraktionszeit festzustellen, wengleich nicht alle entsprechenden Wertepaare signifikante Unterschiede aufweisen.

Abbildung 30: Temperatur-Zeit-Abhängigkeitsuntersuchung bei der Probe 42

Einfluss einer Temperatur-Zeit-Kombination auf das Analysenergebnis

Bei P(NAC)-Bestimmungen am Beispiel der Probe 42 P-Roc 1



Quelle: BAM

Tabelle 40: Übersicht einer Temperatur-Zeit-Abhängigkeitsuntersuchung bei der Probe 42

P _{NAC} [%]	60°C	65°C	70°C
30 min	1,23	1,36	1,56
45 min	1,38	1,61	1,91
60 min	1,72	1,82	1,85
90 min	1,85	1,81	2,14

5.4.2.5 Einfluss der Trocknungstemperatur

Der Einfluss der Trocknungstemperatur auf das Endergebnis wurde speziell für Struvit-haltige Proben untersucht, da diese bekanntermaßen bei der konventionellen Trocknungstemperatur von 105°C bereits erste Zerfallerscheinungen zeigen. Mit dem Zerfall unter Abspaltung von NH₃ verändert sich die chemische Verbindung hin zu einem Magnesiumphosphat mit eventuellen Auswirkungen auf die P_{NAC}-Löslichkeit der zu untersuchenden Probe.

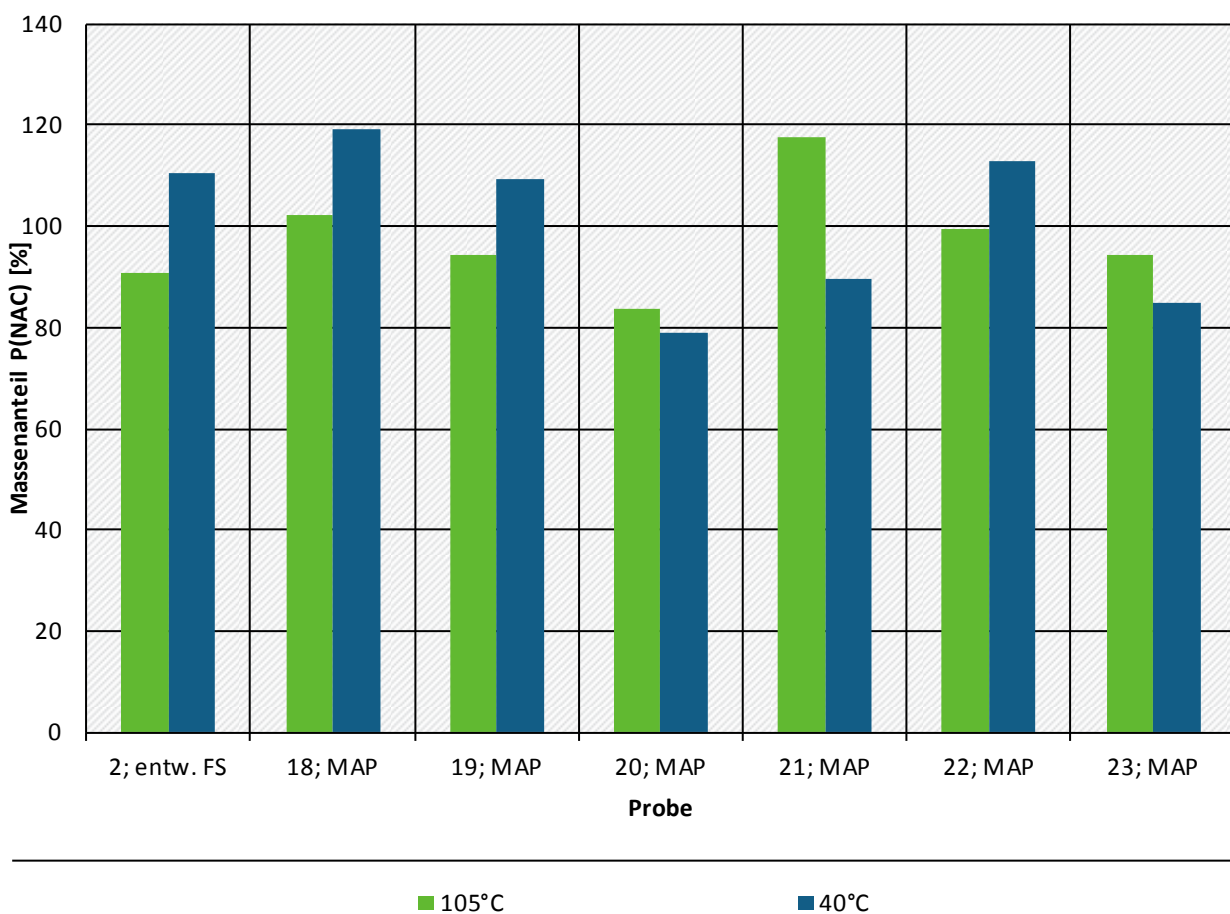
Die Ergebnisse von P_{NAC}-Bestimmungen der Proben nach Trocknung bei 105°C im Vergleich zu Proben die bei 40°C getrocknet wurden, sind in Abbildung 31 und Tabelle 41 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass für die meisten Proben (18; 19; 20; 22; 23) kein statistisch signifikanter Unterschied zwischen

der P_{NAC} -Löslichkeit nach Trocknung bei 40°C bzw. 105°C festzustellen ist. Die P_{NAC} -Gehalte der bei 105°C getrockneten Probe 2 (Faulschlamm) liegen signifikant tiefer als die der entsprechend bei 40°C getrockneten Proben. Bei der Probe **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** (MAP) ist es umgekehrt. Die Unterschiede sind aufgrund der großen Standardabweichung nicht deutlich herauszuarbeiten. Es ist anzunehmen, dass sich das in den Proben enthaltene Struvit bei einer Trocknung bei 105°C zum Teil zersetzt. Die Zersetzungsprodukte (Magnesiumphosphate) weisen aber eine ähnlich hohe Löslichkeit in neutraler Ammoniumcitrat-Lösung auf, sodass sich letztendlich, wie hier zu erkennen, kein großer Unterschied ergibt.

Abbildung 31: Einfluss der Temperatur bei der Trocknung des Probenmaterials

Einfluss der Trocknungstemperatur auf das Analyseergebnis

Untersuchung von Termolabilen Struviten (MAP)



Quelle: BAM

Tabelle 41: Übersicht der Untersuchung auf einen möglichen Einfluss der Trocknungstemperatur

Probe	Getrocknet bei 105°C			Getrocknet bei 40°C		
	P _{NAC} [mg/kg]	SD [mg/kg]	RSD [%]	P _{NAC} [mg/kg]	SD [mg/kg]	RSD [%]
2	102247	14077	13,8	119274	9785	8,2
18	94355	12900	13,7	109114	10102	9,3
19	83635	18991	22,7	78823	10176	12,9
20	117432	9792	8,3	89552	3550	4,0
Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.	99281	10683	10,8	112990	11392	10,1
22	94305	1676	1,8	84925	25905	30,5
23	90899	14966	16,5	110370	3376	3,1

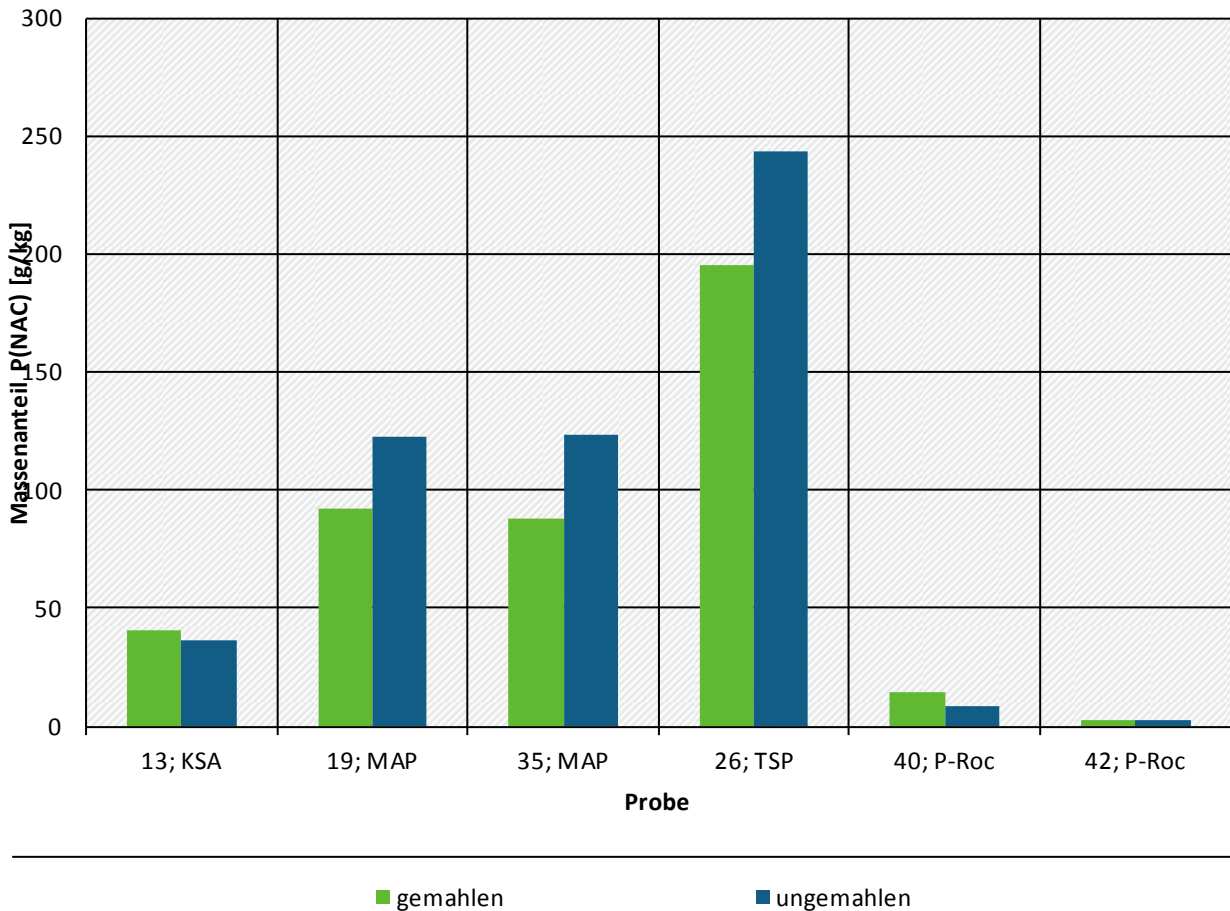
5.4.2.6 Einfluss der Probenaufbereitung durch Mahlen

Für die Untersuchung eines möglichen Einflusses der Korngröße und der Korngrößenverteilung der Proben, wurden sechs Proben in gemahlener und nicht gemahlener Form hinsichtlich der P_{NAC}-Löslichkeiten untersucht. Dafür wurden diese sechs Proben jeweils einmal unter Zuhilfenahme einer Scheibenschwingmühle behandelt und einmal unbehandelt extrahiert. Die vergleichenden Ergebnisse sind Abbildung 32 und Tabelle 42 aufgeführt. Es wird deutlich, dass das Mahlen der Proben, wie zu erwarten, zu einer deutlichen Absenkung der Standardabweichung führt (kleinere Partikel, Homogenisierung der Probe). Entgegen der Erwartung höherer Löslichkeiten bei kleineren Partikelgrößen, ist für die Struvite (Proben 19 und 35) und für das TSP (Probe 26) allerdings eine signifikante Absenkung des P_{NAC}-Gehaltes nach Mahlen der Proben zu erkennen. Bei der Interpretation dieses Ergebnisses muss eine Temperaturerhöhung beim Mahlvorgang berücksichtigt werden, der die chemische Zusammensetzung der Probe verändern kann. In Kapitel 5.4.2.5 wurde ein nur geringer Einfluss der Temperaturbehandlung bei 105°C auf die P_{NAC}-Löslichkeit festgestellt. Es ist aber möglich, dass beim Mahlvorgang wesentlich höhere Temperaturen erzeugt werden, die zu anderen Verbindungen führen. Bildet sich beim Trocknungsvorgang von Struvit bei 105°C z.B. gut citratlösliches Mg(H₂PO₄)₂ oder MgHPO₄ aus, so bleibt die P_{NAC}-Löslichkeit trotz der chemisch-mineralogischen Änderung der Probe auf gleichem Niveau. Liegen beim Mahlen allerdings zumindest lokal weit höhere Temperaturen vor, so kann es auch zur Bildung der in Citratlösung schwer löslichen Form Mg₃(PO₄)₂ kommen, was die Ammoniumcitratlöslichkeit der Probe absenkt. Bei der untersuchten Klärschlammasche (Probe 13) und dem Rohphosphat P-Roc (Probe 40) erhöhte sich die P_{NAC}-Löslichkeit durch das Mahlen geringfügig. Bei Probe 42 (ebenfalls ein Rohphosphat) blieb die P_{NAC}-Löslichkeit nach Aufmahlen nahezu unverändert.

Abbildung 32: Einfluss des Mahlens auf die P_{NAC}-Extraktion

Einfluss des Mahlens der Probe auf das Analyseergebnis

bei der P(NAC)-Bestimmung; bei verschiedenen Matrices



Quelle: BAM

Tabelle 42: Übersicht der Ergebnisse der Mahlversuche

Probe	Art der Probe	gemahlen			ungemahlen		
		P _{NCA} [mg/kg]	SD [mg/kg]	RSD [%]	P _{NAC} [mg/kg]	SD [mg/kg]	RSD [%]
13	KSA	40616	1999	6,4	36382	1532	18,8
19	MAP	92641	956	1,0	122379	13495	11,0
35	MAP	87888	5600	4,9	123192	23171	4,2
26	TSP	195682	8818	5,9	243604	38775	7,0
40	P-Roc	14407	131	0,9	8891	275	3,1
42	P-Roc	2744	163	4,5	2586	182	15,9

5.4.2.7 Einfluss der Filtration (Faltenfilter / Druckfiltration)

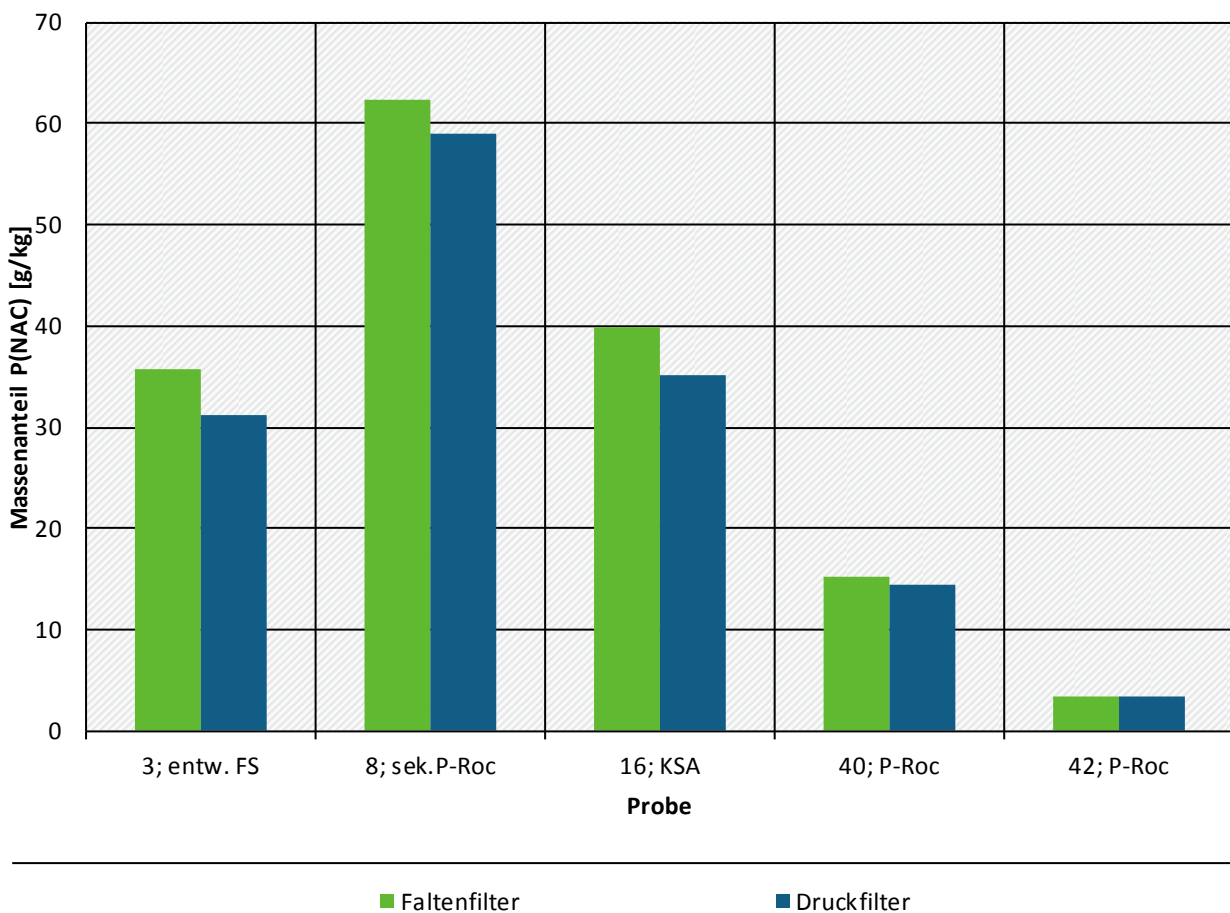
Der mögliche Einfluss der verwendeten Filtrationstechnik soll hier untersucht und beschrieben werden. Für diese Untersuchung wurden fünf Proben herangezogen. Bei den untersuchten Proben handelt es sich um drei recycelte, potenzielle Düngemittelproben (entw. FS, sek.P-Roc, KSA) und zwei

Rohphosphate. Für diese Analyse wurde jede Probe einmal so analysiert wie es in der DIN EN 15957, 2011-12 beschrieben ist (Filtration mit Faltenfiltern). Anschließend wurde jede Probe ein zweites Mal analysiert, wobei jedoch die Feststoffe durch eine Druckfiltration (Cellulose-Nitrat-Membranfilter, Porengröße 0,2 µm), anstelle der Faltenfiltration abgetrennt wurden. In Abbildung 33 (und in Tabelle 43) ist zu erkennen, dass die Methode der Filtration der Extraktionssuspension einen eindeutigen Effekt auf das Analysenergebnis hat. In allen fünf Proben lagen die Ergebnisse der Druckfiltration niedriger als die der Faltenfiltration. Diese Unterschiede sind teilweise signifikant. Die Ergebnisse sind durch einen höheren Rückhalt P-haltiger Feinstpartikel bei der Druckfiltration (Membranfilter) zu erklären. Dieser Anteil an feinen P-haltigen Partikeln im Filtrat des Faltenfilters machen den Unterschied aus und sind entsprechend zu berücksichtigen. Die Art der Filtration sollte also bei der P_{NAC} -Bestimmung zwingend beachtet werden. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Standardabweichungen der P_{NAC} -Gehalte nach Filtration mittels Faltenfilter (185 mm; Porengröße 5-8 µm, Zellulose) höher liegen als die Werte, die nach Druckfiltration bestimmt wurden. Dies ist auf Schwankungen beim Rückhalt feiner Partikel im Faltenfilter zurückzuführen, der einen weniger scharfen Trennschnitt aufweist als ein entsprechender Membranfilter. Zur Verringerung des Gesamtfehlers bei der P_{NAC} -Bestimmung sollte diesen Ergebnissen zufolge die Druckfiltration anstelle der Filtration mit Faltenfilter in die Vorschrift aufgenommen werden.

Abbildung 33: Einfluss der verschiedenen Filtrationsmethoden auf das Ergebnis der P_{NAC} -Analyse

Einfluss der Filtrationsmethode auf das Analysenergebnis

Für die $P(NAC)$ -Bestimmung; bei verschiedenen Matrices



Quelle: BAM

Tabelle 43: Ergebnisübersicht der P_{NAC}-Analyse auf Einflussnahme der verschiedenen Filtrationsmethoden

P _{NAC}	Art der Probe	Faltenfilter		Druckfiltration		Faltenfilter-Druckfilter	
		P _{NAC} [g/kg]	RSD [%]	P _{NAC} [g/kg]	RSD [%]	P _{NAC} [mg/kg]	Differenz [%]
3	entw- FS	35,7	6,6	31,2	1,5	4584	12,82
8	sek.P-Roc	62,3	3,4	59,0	0,7	3294	5,29
16	KSA	39,8	5,1	35,1	0,4	4710	11,84
40	P-Roc	15,3	5,3	14,5	1,2	785	5,13
42	P-Roc	3,44	9,9	3,31	4,3	130	3,79

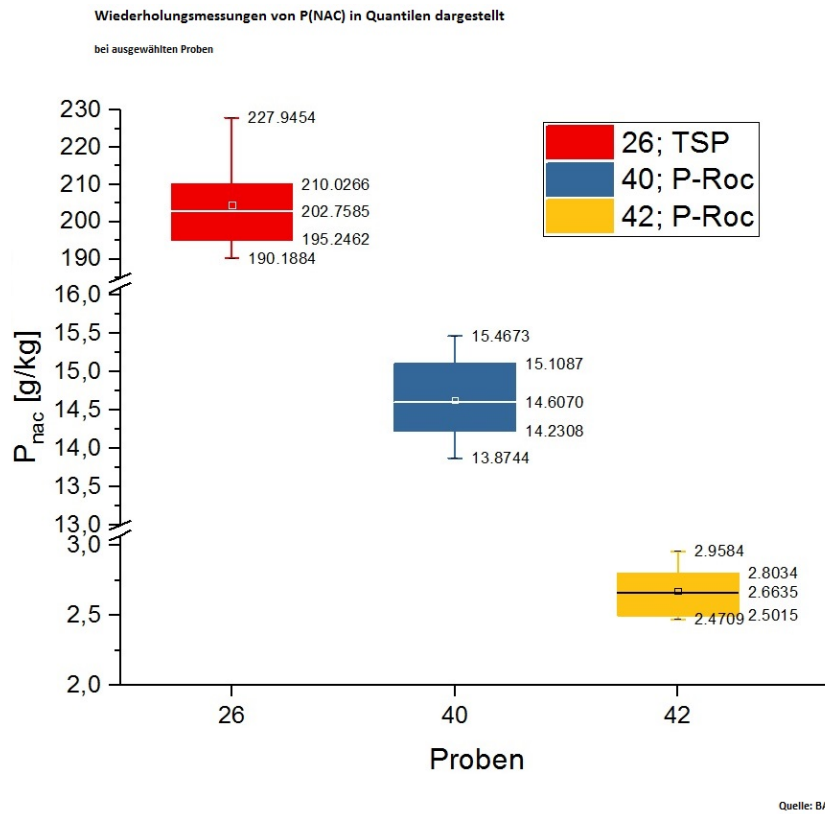
5.4.2.8 Reproduzierbarkeit

Im Rahmen der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wurden zwei Aspekte untersucht. Der erste Aspekt ist die Messwertstreuung, welche durch die Analysenmethode verursacht wird. Der zweite untersuchte Aspekt ist die Probenaufarbeitung. Beide Fehler sind so gering wie möglich zu halten. Für diese Untersuchung wurden drei bzw. sechs Proben herangezogen.

An drei Proben wurden Wiederholungsmessungen durchgeführt, wobei eine extrahierte Probe zehnfach vermessen wurde. Im Falle der Reproduzierbarkeit des Vorgangs der Extraktion wurden sechs Proben vermessen, wobei jede Probe drei Mal extrahiert wurde.

In Abbildung 34 sind die verschiedenen Quantile der drei untersuchten Proben zu sehen. Ein Quantil ist wie folgt aufgebaut: vom unteren Strich bis zum unteren Ende der Box sind die ersten 25% der Messwerte enthalten. Vom unteren Ende der Box bis zum Strich in der Mitte (Median) sind die zweiten 25% der Werte enthalten. Vom Median bis zum oberen Ende und von dort bis zum oberen Strich sind ebenfalls jeweils 25% der Werte eingeschlossen. Somit können aus der Grafik das Minimum, das Maximum und der Median direkt abgelesen werden. Darüber hinaus ist in den einzelnen farbigen Boxen ein Viereck eingezeichnet. Dieses Viereck markiert den Ort des Mittelwerts. Der Median und der Mittelwert unterscheiden sich voneinander, da der Median weniger empfindlich auf Werte reagiert, die ungewöhnlich weit von den restlichen Werten entfernt sind (siehe 26; TSP).

Abbildung 34: Darstellung der Wiederholungsmessungen von P_{NAC}-Messungen in Quantilen



In Tabelle 44 sind die Ergebnisse der drei untersuchten Proben zusammengefasst. Zusätzlich wurde auch der prozentuale Anteil des in der Extraktionslösung gelösten Phosphors, bezogen auf den Gesamthosphorgehalt, der einzelnen Werte eingetragen. Die Ergebnisse der Probe 26 (TSP) schwanken in einem Bereich zwischen 96,05 % und 115,12 %. Die zehn Wiederholungsmessungen der Probe 40 schwanken dagegen lediglich in einem Bereich von 7,14 bis 7,96 %. Die Ergebnisse der Probe 42 liegen in einem Bereich von 1,04 bis 1,23 %.

Tabelle 44: Übersicht der Ergebnisse die in Abbildung 30 grafisch zusammengefasst sind

Messung	26; TSP		40; P-Roc		42; P-Roc	
	P _{NAC} [mg/kg]	P _{NAC} /P _{ges} [%]	P _{NAC} [mg/kg]	P _{NAC} /P _{ges} [%]	P _{NAC} [mg/kg]	P _{NAC} /P _{ges} [%]
1	190188	96,05	14231	7,33	2958	1,23
2	202287	102,16	14482	7,46	2902	1,20
3	193691	97,82	15467	7,96	2697	1,12
4	210027	106,07	14406	7,42	2688	1,12
5	196873	99,43	14874	7,66	2639	1,10
6	203230	102,64	15164	7,81	2609	1,08
7	195246	98,61	13874	7,14	2803	1,16
8	217706	109,95	15109	7,78	2471	1,03
9	227945	115,12	13959	7,19	2502	1,04
10	207318	104,71	14732	7,58	2499	1,04

Die zehn Einzelmessungen der drei Proben werden nun zu Mittelwerten zusammengefasst und die relative Standardabweichung der Messreihen berechnet. Ebenso wird der Gesamtanteil an Phosphor aufgezeigt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 45 zusammengefasst.

Tabelle 45: Mittelwert, Gesamtphosphor, prozentualer Anteil von P_{NAC} bezogen auf P_{ges} und relative Standardabweichung der analysierten Proben

Probe	Art der Probe	P _{NAC} [mg/kg]	P _{ges} [mg/kg]	P _{NAC} /P _{ges} [%]	RSD [%]
26	TSP	204451	198001	103,26	5,73
40	P-Roc	14630	194240	7,53	3,63
42	P-Roc	2677	240918	1,11	6,32

Probe 42 weist mit 6,32% die höchste relative Standardabweichung im Vergleich auf. Dies ist damit zu begründen das die Zahlenwerte der Probe vergleichsweise gering sind. Die Probe 40 weist die geringste relative Standardabweichung auf. Vergleicht man die in Tabelle 45 aufgezeigten Mittelwerte der Messreihen, mit den in der Abbildung 34 aufgezeigten Medianwerten, so fällt auf, dass der Mittelwert bei allen Proben erhöht ist. Dies ist damit erklärbar, dass viele Werte zwar in einem vergleichsweise geringen Bereich streuen, jedoch zumindest teilweise vereinzelt auch sehr hohe Werte vorkommen. Der Mittelwert reagiert auf solche Werte empfindlicher als der Median, weswegen der Mittelwert in allen Proben etwas erhöht ist. Ebenfalls auffällig ist die relative Standardabweichung der Probe 26. Die absoluten Werte schwankten in einem Bereich von fast 20%, dennoch liegt die relative Standardabweichung lediglich bei 5,73 %.

Für den zweiten Aspekt der Untersuchung wurden sechs Proben verwendet, davon wurde jede jeweils drei Mal eingewogen. Zusätzlich wurde auch hier eine Unterscheidung zwischen gemahlten und nicht gemahlten Proben durchgeführt, um gleichzeitig eine Aussage über die Probenhomogenität vornehmen zu können.

Tabelle 46: P_{NAC} -Löslichkeiten der gemahlene und ungemahlene Proben mit Angabe der Standardabweichungen

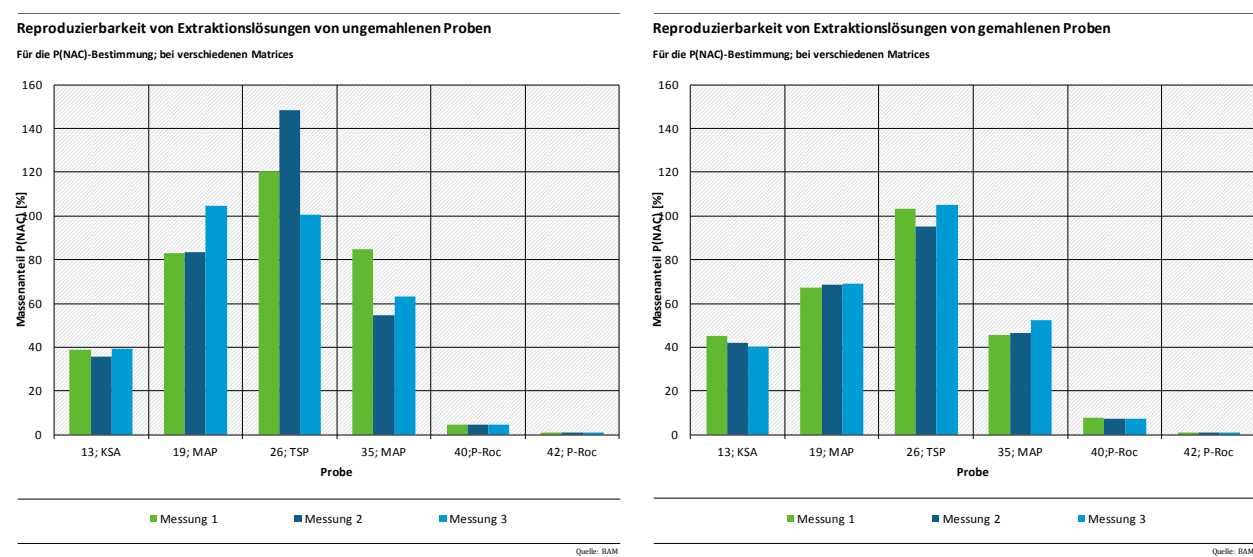
Probe	Art der Probe	nicht gemahlen				gemahlen			
		P_{NAC} [mg/kg]	P_{NAC}/P_{ges} [%]	SD [mg/kg]	RSD [%]	P_{NAC} [mg/kg]	P_{NAC}/P_{ges} [%]	SD [mg/kg]	RSD [%]
13	KSA	37153	38,89	1876	5,16	43281	45,30	2448	6,03
		34242	35,84			40099	41,97		
		37749	39,51			38467	40,26		
19	MAP	112521	83,05	16527	13,51	91304	67,39	1171	1,26
		113156	83,52			93126	68,74		
		141459	104,41			93491	69,01		
26	TSP	238094	120,25	47489	19,49	204451	103,26	10300	5,14
		293608	148,29			188734	95,32		
		199110	100,56			208124	105,11		
35	MAP	154655	84,88	28378	23,04	82902	45,50	6858	7,80
		99533	54,63			85052	46,68		
		115387	63,33			95709	52,53		
40	P-Roc	9222	4,75	337	3,79	14630	7,53	92	0,63
		8549	4,40			14544	7,49		
		8904	4,58			14445	7,44		
42	P-Roc	2495	1,04	223	8,63	2677	1,11	77	2,91
		2840	1,18			2563	1,06		
		2422	1,01			2710	1,12		

Wie schon in Kapitel 5.4.2.6 ausgeführt, lässt sich auch an den in Tabelle 46 aufgeführten Ergebnissen erkennen, dass die Proben durch das Mahlen effektiv homogenisiert werden. Mit Ausnahme der Probe 13, einer bereits relativ feinpartikulären Klärschlammasche, liegen die relativen Standardabweichungen der ungemahlene Proben zum Teil weit über denen der gemahlene Proben. Insbesondere die MAP-Proben (19; 35) und das TSP (26) sind im ungemahlene Zustand deutlich inhomogen und zeigen im Vergleich die höchsten relativen Standardabweichungen von bis zu 23% auf. Der Effekt der Absenkung des P_{NAC} -Wertes durch das Mahlen wurde bereits in Kapitel 5.4.2.6 diskutiert. Es besteht hier ein Konflikt. Ein Mahlen der MAP Proben kann zu einer chemisch-mineralogischen Veränderung der Probe führen, was sich auf die Ergebnisse der Bestimmung der P_{NAC} -Löslichkeit in Form der Absenkung der Werte auswirken kann. Wird nicht gemahlen, so liegt die Messungengenauigkeit höher. Es wäre zu überprüfen, ob ein schonender Mahlvorgang, z.B. mit Hilfe eines Mörsers, zu besseren Ergebnissen führt. Hierbei ist allerdings zu bedenken, dass die Probenvorbereitung für die Bestimmung des P-Gesamtgehaltes ebenfalls auf diese Weise durchgeführt werden sollte, da es auch zu Veränderungen des P-Gehaltes durch Probenzersetzung kommt. Wird beim Zerfall von Struvit NH_3 und Kristallwasser ausgetrieben, so steigt der P-Gehalt im Produkt entsprechend an. Diese Aspekte konnten leider im Rahmen der hier vorliegenden Studie nicht untersucht werden.

In den Grafiken in Abbildung 35 sind die Ergebnisse der Tabelle 46 noch einmal veranschaulicht. Die Wirkung der Homogenisierung ist besonders bei der Probe 26 ersichtlich. Vor der Homogenisierung erreichte die Probe bei einer Messung einen Wert von 148,29 %. Danach jedoch lediglich Werte in einem Bereich von 95,32 bis 105,11 %.

Vor allem die Proben 19, 40 und 42 weisen sehr gleichmäßige Ergebnisse bei den verschiedenen Extraktionen der gemahlene Proben auf. Für die Probe 19 ist das Kapitel 5.4.2.6 zu beachten. Die beiden P-Roc Proben (40, 42) scheinen sich ohne Veränderungen der Mineralogie durch Mahlung zerkleinern und homogenisieren zu lassen.

Abbildung 35: Gegenüberstellung von gemahlene und ungemahlene Proben mit jeweils drei separaten Probenextraktionen



5.4.3 Ergebnisse aus einem VDLUFA-Ringversuch mit Kompost (P_{wik}- / P_{NAC}-Löslichkeit)

Während der Bearbeitung der hier vorliegenden Studie, wurde an einem Ringversuch teilgenommen, der die P_{wik}- und P_{NAC}-Messmethoden überprüft (VDLUFA M2/2015). Im Rahmen des Ringversuchs wurden zwei Kompostproben (NPK-Düngemittel) geliefert, die bei 105°C getrocknet und auf eine Partikelgröße von 0,5 mm gesiebt wurde. Die Proben wurden nach VDLUFA MB II.2; 3.2.2.2 analysiert (P_{NAC} und P_{wik}). Zusätzlich wurde die P_{wik}-Extraktion ein weiteres Mal nach DIN EN 15958 untersucht.

In der nachfolgenden Tabelle 47 sind die Ergebnisse der Analysen des Ringversuchs zusammengefasst. Es ist zu beachten, dass die Ergebnisse in dieser Tabelle als P₂O₅-Gehalte angeführt sind, da dies im Ringversuch so vorgegeben wurde.

Tabelle 47: Übersicht der Ergebnisse des Ringversuchs (in mg P₂O₅/kg)

Probe	P _{NAC}			P _{wik} DIN			P _{wik} VDLUFA		
	ist [mg/kg]	soll [mg/kg]	Toleranz [mg/kg]	ist [mg/kg]	soll [mg/kg]	Toleranz [mg/kg]	ist [mg/kg]	soll [mg/kg]	Toleranz [mg/kg]
RV 1	2966	3370	2580-4260	341	345,4	246-461	305	288,7	217-370
RV 2	2392	2655	2056-3329	310	314,5	218-428	261	260,8	178-359

Wie aus Tabelle 47 zu erkennen ist, lagen alle von uns ermittelte Ergebnisse innerhalb der vorgegeben Toleranzbereiche. Im Falle der P_{wik} Bestimmungen liegen die Ergebnisse sogar sehr dicht am Sollwert der Probe. Bei den in unserem Labor bestimmten P_{NAC}-Werten fällt auf, dass sie eher im unteren Bereich des Toleranzbereiches lagen und 12 bzw. 9,9 % unterhalb des Sollwerts liegen. Dies liegt vermutlich daran, dass für die Proben des Ringversuchs abweichend von der Norm eine

Druckfiltration vorgenommen wurde, anstelle der vorgeschriebenen Filtration über Faltenfilter (vergleiche Kapitel 5.4.2.7). Die Druckfiltration wird in unserem Labor u.a. zum Schutz der Analysengeräte vor Feinstpartikeln routinemäßig eingesetzt und kam so auch hier zum Einsatz. Erneut zeigt dieses Ergebnis, dass dies im Vergleich zu geringeren Werten führt, die in diesem Fall aber im Toleranzbereich lagen. Abschließend ist aber festzustellen, dass eine einheitliche Vorgehensweise bezüglich der Probenaufbereitung inklusive der Filtration absolut erforderlich ist.

5.5 Bestimmung von Chrom (VI)

Das Element Chrom kommt weltweit in verschiedenen Mineralen vor. Es ist für viele Organismen lebensnotwendig. Es kann als ein redox-aktives Element in verschiedenen Oxidationsstufen von -II bis +VI auftreten, liegt jedoch in der Umwelt hauptsächlich als dreiwertiges oder sechswertiges Chrom vor. Das dreiwertige Chrom kommt als natürlicher Bestandteil in Gesteinen, Böden, Gewässern und der Luft vor. Das sechswertige Chrom hingegen ist größtenteils anthropogenen Ursprungs und wird nur selten unter natürlichen Bedingungen gefunden (Stollenwerk 1985) (Bartlett 1988). Durch Oxidation von geogenem Chrom(III) mittels Mangan(III, IV)-Oxiden kann jedoch auch natürliches Chrom(VI) entstehen (Bartlett 1997). Chrom wird hauptsächlich in der Metallindustrie (ca. 93,7 %) verwendet. Es wird außerdem in der chemischen Industrie als Katalysator, Oxidationsmittel, Farbstoff, Holzschutzmittel und Gerbstoff (ca. 2,4 %) sowie in der Gießereiindustrie als hitzebeständiges Material (ca. 3,9 %) genutzt.

Umwelt- und Gesundheitsrisiken des Elements Chrom hängen sehr stark von dessen Oxidationsstufe ab. Während Chrom(III) als Mikronährstoff von Organismen aufgenommen wird, weist Chrom(VI) eine hohe akute Toxizität auf und ist als Carcinogen eingestuft (Zhitkovich 2011). Aufgrund der oftmals hohen Wasserlöslichkeit von Chrom(VI)-Verbindungen sind diese zudem in der Umwelt recht mobil.

5.5.1 Chrom(gesamt) und Chrom(VI)-Gehalte

Die Chrom(gesamt)- und Chrom(VI)-Gehalte der hier untersuchten Sekundär- und Primärrohstoffdüngemittel, bestimmt nach DIN EN 15192, sind in Tabelle 48 (Seite 96) aufgeführt.

Der Gesamtgehalt an Chrom variiert über die verschiedenen Proben in einem großen Bereich von 3,5 mg/kg (MAP, 6) bis 279 mg/kg (KK42, 11), und der Gehalt an Chrom(VI) von 0,02 mg/kg (KSA 2, 16; Anteil bezogen auf Cr gesamt: 0,02 %) bis 12,3 mg/kg (KSA+, 60; Anteil an Cr gesamt: 13,0 %). Zwei Materialien liegen oberhalb der Kennzeichnungspflicht für Cr(VI) nach deutscher Düngemittelverordnung (Düngemittelverordnung 2012) von 1,2 mg/kg: KK42 (11) mit 1,74 mg/kg und KSA+ (60) mit 12,3 mg/kg. Die unter oxidativen Bedingungen mit Natriumcarbonat nachbehandelte Klärschlammmasche liegt damit sogar weit über dem Grenzwert nach DüMV von 2 mg/kg.

Die drei untersuchten Klärschlammproben (13, 16, 60) liegen beim Chromgehalt (gesamt) in einem für Klärschlämme typischen Bereich. Die Cr(VI) Gehalte liegen unterhalb des Grenzwertes und der Kennzeichnungspflicht nach DüMV (2 mg/kg). Bei den untersuchten Struviten kann am Chromgehalt (gesamt) klar nach Kristallisationsprodukten (6) (3,5 mg/kg) und gefällten Produkten (18) (21,7 mg/kg) unterschieden werden. Die gefällten Produkte enthalten verfahrensbedingt generell höhere Anteile an organischen Bestandteilen und höhere Schwermetallgehalte als die Kristallisationsprodukte, wobei sich beide Materialien diesbezüglich auf niedrigem Niveau bewegen (Krüger 2016). Die Chrom(VI)-Gehalte beider Materialien liegen sehr niedrig bei 0,06 mg/kg. Die gefällten Calciumphosphate (8, 9) aus Recyclingprozessen weisen geringe Chromgehalte (Cr gesamt: 8,0-12,2 mg/kg; Cr(VI): 0,14-0,49 mg/kg) auf. Somit findet bei diesen Recyclingprozessen gegenüber Klärschlamm eine Abreicherung an Chrom bezogen auf den Nährstoff Phosphor statt. Die höchsten Chromgehalte (gesamt) von 279 mg/kg finden sich erwartungsgemäß in der Probe 11 (KK42) welches eine Stahlwerksschlacke ist. Wenngleich der Anteil an Chrom(VI) mit 0,62% gering ist, ergibt sich mit 1,74 mg/kg ein Wert oberhalb der Kennzeichnungspflicht nach DüMV. Die hier untersuchten

Klärschlammaschen 6 und 16 liegen mit etwa 100 mg/kg Cr(gesamt) im typischen Bereich von Klärschlammaschen (Krüger 2014a/b). Auch die Cr(VI) Gehalte liegen vergleichsweise niedrig bei 0,02-0,10 mg/kg. Im Rahmen der Untersuchung wurde eine Klärschlammasche bei 1000°C mit Natriumcarbonat unter oxidierenden Bedingungen analog dem Rhenaniaphosphat-Verfahren nachbehandelt (KSA+, 60). Es konnte gezeigt werden, dass bei dieser Behandlung Cr(VI) entsteht (12,3 mg/kg, entspricht 13% von Cr gesamt). Die Untersuchungsergebnisse stützen vorausgegangene XANES-Untersuchungen am gleichen Material bei denen ein Anteil von 10-15% Cr(VI) am Gesamtchromgehalt abgeschätzt wurde (Vogel 2014). Vogel et al. stellten im Rahmen weiterer Untersuchungen fest, dass sich die Cr(VI)-Bildung bei der Kalzinierung von Klärschlammasche mit Karbonaten effektiv verhindern lässt wenn der Prozess unter reduzierenden Bedingungen durchgeführt wird, oder das Natriumcarbonat durch Natriumhydroxid oder Natriumsulfat substituiert wird (Vogel et al. 2014 und 2015). Die Aufnahme dieses Materials mit hohen Cr(VI)-Gehalten in dieses Versuchsprogramm wurde ausschließlich wegen der Möglichkeit der Überprüfung der Methode bei hohen Cr(VI)-Gehalten herangezogen. Es kommt natürlich in dieser Form als Düngemittel nicht in Betracht.

Beide Rohphosphatproben (40, 42) enthielten signifikante Mengen an Chrom (höchstwahrscheinlich) geogenen Ursprungs, wobei die magmatischen Rohphosphate erwartungsgemäß weniger Chrom enthalten als die sedimentären Phosphate (57 mg/kg im Vergleich zu 177 mg/kg). Die TSP-Probe (26), welche aus sedimentärem Rohphosphat hergestellt wurde, enthielt mit 77,6 mg/kg weniger Chrom. Die Chrom(VI)-Gehalte der Rohphosphate und des TSP liegen unterhalb der Kennzeichnungspflicht nach DüMV. Der K-Mg-Dünger (27) enthält sehr wenig Chrom (4,2 mg/kg) und eine ebenfalls sehr geringe Cr(VI)-Konzentration von 0,07 mg/kg.

Auf der Basis der Dreifachbestimmungen wurden relative Standardabweichungen (RSD) bestimmt. Diese liegen auf alle Messungen bezogen in einem breiten Bereich von 2,1 % bis 166 % mit einem Mittelwert von 52 % und einem Median von 40 %. Solche Werte erscheinen auf den ersten Blick sehr hoch, sie sind aber durch die sehr geringen Gehalte an Cr(VI) zu erklären, welche teilweise sehr nahe an der Bestimmungsgrenze lagen. Für hohe Cr(VI)-Werte wie bei der mit Natriumcarbonat behandelten Klärschlammasche (60) lag die relative Standardabweichung bei lediglich 2,1 %. Trotz der hohen relativen Standardabweichungen bei den Proben mit geringen Cr(VI)-Gehalten sind jedoch die Aussagen zur Unterschreitung der Kennzeichnungspflicht oder des Grenzwerts nach DüMV eindeutig.

Tabelle 48: Chrom(gesamt) und Chrom(VI) Gehalte der untersuchten Proben

PN für Bericht	PN interne	Art der Probe	Cr(gesamt) [mg/kg]	Cr(VI) [mg/kg]	RSD [%]	Anteil Cr(VI) [%]
2	02-04-2	entw. FS 1	32,2	0,30	20,6	0,94
6	02-04-6	MAP 1	3,5	0,07	51,7	2,09
7	02-04-7	entw. FS 2	22,7	0,44	75,4	1,93
8	02-09-1	Sek.P-RoC 1	8,0	0,14	43,1	1,77
9	02-09-2	Sek.P-RoC 2	12,2	0,49	39,8	4,05
11	02-10-1	KK 42	279	1,74	15,7	0,62
13	02-11	KSA 1	134	0,10	77,1	0,07
13	02-11	KSA 1 geblüht	134	0,10	16,4	0,08
14	02-13-1	DS	24,4	0,06	166	0,24
16	02-17-1	KSA 2	95,3	0,02	148	0,02
16	02-17-1	KSA 2 geblüht	95,3	0,08	20,9	0,08
18	02-18	MAP 2	21,7	0,06	13,2	0,29
26	02-26-3	TSP	77,6	0,55	15,0	0,70
27	02-26-4	Mg-K	4,2	0,07	68,5	1,67
40	04-27-3	P-Roc, sedimentär	177	0,72	22,1	0,41
42	04-27-5	P-Roc, magmatisch	57,0	0,05	23,5	0,08
60	04-11-1	KSA+	95,1	12,3	2,1	13,0

5.5.2 Aufstockungsexperimente mit Cr(III), Cr(VI) und schwerlöslichem PbCrO₄

Ziel der Aufstockungsexperimente war die Ermittlung der jeweiligen Wiederfindungen der zugegebenen Cr-Spezies bei der Cr(VI)-Bestimmung. Es sollte damit untersucht werden, ob zugegebenes Cr(III) während der Extraktion durch eine oxidierende Wirkung der Probenmatrix in Cr(VI) umgewandelt wird und damit das Ergebnis verfälscht. Des Weiteren sollte untersucht werden, ob zugegebene Cr(VI)-Verbindungen z.B. durch Bestandteile der Probenmatrix reduziert werden, was die Wiederfindung absenken würde. Somit liegt bei Aufstockung mit Cr(III) idealer Weise die Wiederfindung bei 0 %, während die Aufstockung mit Cr(VI)-Verbindungen idealer Weise bei 100 % liegen sollte, um einen Einfluss der Probenmatrix auf das Ergebnis ausschließen zu können. Eine 100 % Wiederfindung sollte idealer Weise auch nach Aufstockung mit der schwerlöslichen Cr(VI)-Verbindung PbCrO₄ resultieren. Die Wiederfindungen der verschiedenen Cr-Aufstockungen sind für die untersuchten Proben in Abbildung 37 (Seite 98) dargestellt. Es ist zu erkennen, dass alle Cr(III) Wiederfindungen sehr gering waren. Sie lagen zwischen 0,03-1,26 % bei einem Mittelwert von 0,38 % und einem Median von 0,23 %. Damit kann davon ausgegangen werden, dass keine der untersuchten Probenmatrixes zu einer Oxidation des zugegebenen Cr(III) geführt hat und somit dahingehend auch keine Verfälschung der Messergebnisse zu erwarten ist.

Für die Wiederfindung von aufgestocktem Cr(VI) geben sowohl die DIN EN 15192, 2006 als auch die US EPA Methode 3060 A (1996) einen Bereich von 75-125 % als akzeptabel an. Für die Proben MAP 1 (6), sek.P-Roc 1 (8) und 2 (9), beide P-Roc-Proben (40, 42) und beide Mineraldünger Mg-K (27) und NPK (28) konnten mit 80-88 % Wiederfindungsraten Ergebnisse in dem von den Normen definierten akzeptablen Bereich erzielt werden. Für diese Matrixes kann davon ausgegangen werden, dass die

Methode der durchgeführten Cr(VI)-Bestimmung anwendbar ist und die Probenmatrices weder zur Oxidation von Cr(III) führen, noch zur Reduktion von Cr(VI).

Alle Schlammproben (2, 7, 13, 14 und 16) und das MAP 2 (18) aus der Fällung (mit erhöhtem Gehalt an Organik im Vergleich zu MAP 1 (6) aus der Kristallisation) zeigten jedoch generell sehr niedrige Wiederfindungen für Cr(VI). Diese geringen Wiederfindungen, weit unterhalb des angegebenen Toleranzbereichs der Methode, beruhen vermutlich auf der reduzierenden Wirkung des Organikanteils der betreffenden Proben. Weitere absenkende Einflüsse auf die Cr(VI)-Wiederfindung können darüber hinaus auch auf enthaltenen Schwefelverbindungen (Barrera-Díaz et al. 2012) oder lignozellulosehaltigem Material (Miretzky und Cirelli 2010) beruhen. In jedem Fall können aufgrund der reduzierenden Wirkung dieser Probenmatrices keine gesicherten Werte für Cr(VI) nach der durchgeführten Methode bestimmt werden. Dies bedeutet im Umkehrschluss jedoch nicht, dass diese Proben Cr(VI) enthalten, welches mit der angewandten Methode nicht nachgewiesen werden konnte. Vielmehr sind mit der Methode lediglich keine gesicherten Werte für Cr(VI) bestimmbar.

Auch die Klärschlammaschen KSA 1 (13) und 2 (16) zeigten geringe Wiederfindungen für Cr(VI) von 10 % und 0,3 %. Da diese Materialien keine organischen Verbindungen enthalten ist die Ursache auf reduzierende anorganische Verbindungen zurückzuführen. Es kann vermutet werden, dass Eisen(II)-Verbindungen, welche sich während der Verbrennung von Klärschlamm bei ca. 800°C bilden können, für die Reduktion des Cr(VI) verantwortlich sind. Eisen(II)-Verbindungen sind bekannt dafür, dass sie Cr(VI) reduzieren können (Barrera-Díaz et al., 2012) (Huggins et al., 2016). Um dieser Störung der Cr(VI)-Bestimmung durch Eisen(II)-Verbindungen in Klärschlammaschen nachzugehen, wurden die Klärschlammaschen bei 1000°C unter Luftzufuhr nachbehandelt. Das Resultat der thermischen Nachbehandlung ist schon rein optisch in Form einer Rotfärbung (Hematit) der vorher bräunlich dunklen Aschen (13; 16) zu erkennen (siehe Abbildung 36). Diese thermisch nachbehandelten Klärschlammaschen wiesen anschließend eine Wiederfindung von 75 % auf und lagen damit noch im Toleranzbereich der Methode. Auch konnte durch die oxidierende Nachbehandlung der Klärschlammasche keine Bildung von Cr(VI) festgestellt werden. Es ist also, wie im Falle der Organik haltigen Matrices, davon auszugehen, dass zwar die Methode zur Cr(VI)-Bestimmung nicht störungsfrei anwendbar ist, die Proben aber vermutlich kein Cr(VI) enthalten. Vielmehr neigen die Probenmatrices mit Organikanteil, sowie die Proben mit reduzierenden anorganischen Verbindungen dazu, Cr(VI)- zu Cr(III)-Verbindungen zu reduzieren. Zumindest kann diese Aussage gesichert für die Bedingungen der durchgeführten Extraktionsprozesse getroffen werden.

Abbildung 36: Probe 13 (2015-02-11) und Probe 16 (2015-02-17-1) jeweils vor (links) und nach dem Glühen (rechts)



Quelle BAM

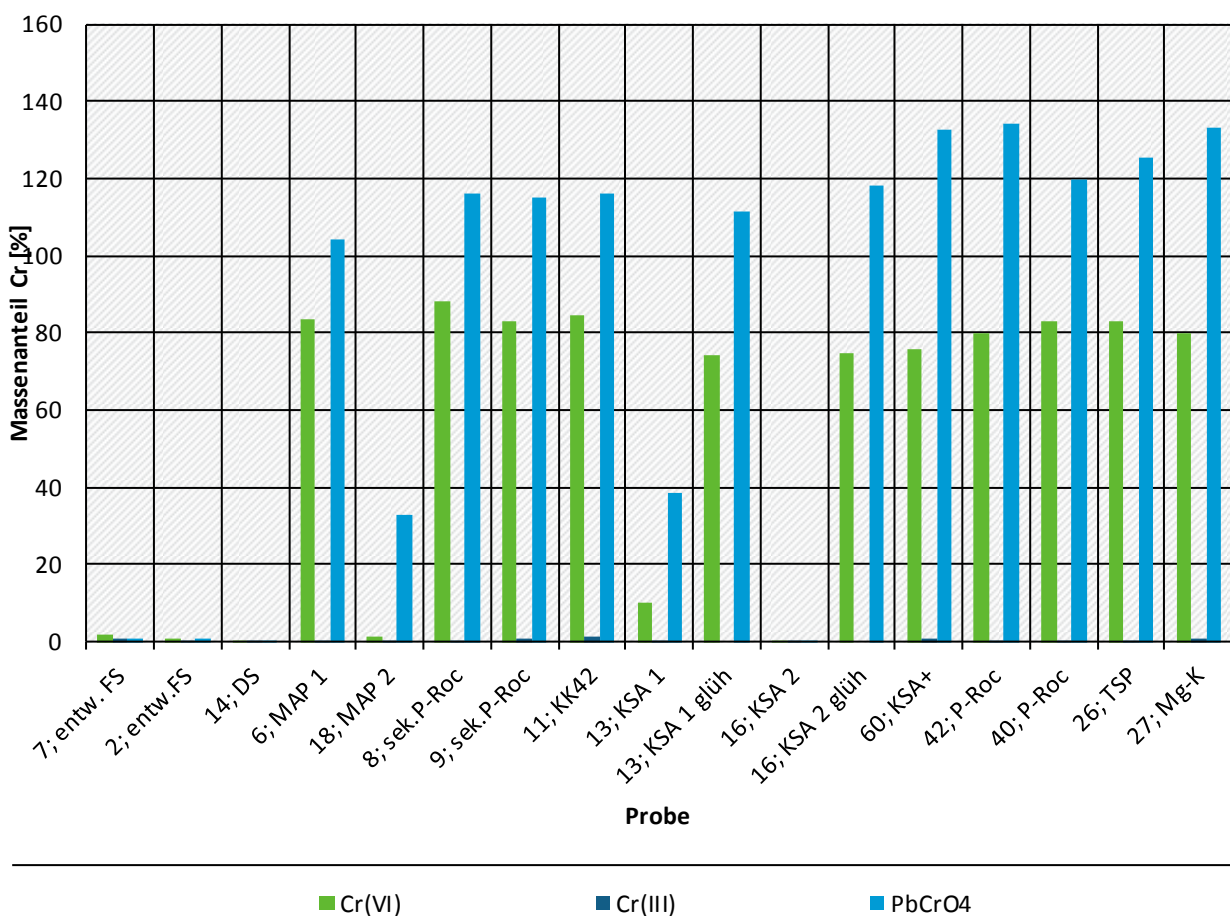
Die Ergebnisse der Cr(VI)-Aufstockung mit schwerlöslichem PbCrO_4 waren vergleichbar mit den Ergebnissen nach Aufstockung mit Cr(VI) in löslicher Form. Es konnte damit gezeigt werden, dass die Art der Extraktion bei allen Matrices ebenfalls geeignet ist, schwerlösliche Cr(VI)-Verbindungen mit zu

erfassen. Ebenso wie lösliches Cr(VI) wurde auch die schwerlösliche Cr(VI)-Verbindung durch die Matrices mit organischen Anteilen oder reduzierenden anorganischen Bestandteilen (wie Fe(II)-Verbindungen) reduziert, was auch hier zu geringen Wiederfindungen führte. Im Unterschied zu den Ergebnissen mit den löslichen Cr(VI)-Verbindungen lagen die Standardabweichungen der Bestimmungen mit PbCrO₄ weit höher. Ein Grund dafür war die äußerst geringe und damit fehlerbehaftete Einwaage von nur 0,625 mg PbCrO₄ pro Ansatz. Selbst für Ansätze mit hohen Wiederfindungen lag die relative Standardabweichung der Dreifachbestimmungen bei etwa 20 %.

Abbildung 37: Wiederfindungen nach Aufstockung der Extraktionsansätze zur Cr(VI)-Bestimmung mit Cr(III) [CrCl₃ Lösung], Cr(VI) [K₂Cr₂O₇ Lösung] oder schwerlöslichem Cr(VI) [PbCrO₄]

Wiederfindung nach Aufstockung der einzelnen Chrom-spezies

Addition zum Aufschluss der verschiedenen Probenmatrices



Quelle: BAM

5.5.3 Temperaturabhängigkeit der Cr(VI)-Bestimmung

Im Allgemeinen zeigte sich die untersuchte Methode der Cr(VI)-Bestimmung als robust gegenüber Abweichungen von der Standardtemperatur von 92,5°C (nach DIN EN 15192, 2006). Die bestimmten Cr(VI)-Gehalte der Proben bzw. die Ergebnisse der Wiederfindungen von Cr(III) und Cr(VI) lagen für die untersuchten Temperaturen zwischen 60°C und 92,5°C für die meisten Proben auf gleichem Niveau. Eine Ausnahme stellen die Proben mit Organikanteil wie etwa die Probe Nr.18 MAP 2 (Struvit gefällt, mit einem Gehalt an organischem Kohlenstoff von etwa 10%) dar, welche im Folgenden exemplarisch näher betrachtet wird.

In Abbildung 38 ist die Temperaturabhängigkeit der Wiederfindung von Cr(VI) nach Aufstockung der Probe 18 (Struvit 2 [gefällt] mit hohem Anteil an organischem Kohlenstoff von 10%) mit löslichem Cr(VI) dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass bei den Temperaturen 60, 70 und 80°C relativ hohe Wiederfindungen von 50-70 % ermittelt wurden, während bei der eigentlich nach DIN EN 15192 vorgeschriebenen Extraktionstemperatur von 92,5°C keine Wiederfindung festgestellt wurde. Es bleibt hierbei natürlich anzumerken, dass die Wiederfindungen bei den tieferen Temperaturen dennoch unter dem nach DIN EN 15192 vorgeschriebenen unteren Grenze von 75 % liegen. Für die Temperaturabhängigkeit der Cr(VI) Bestimmung nach Aufstockung mit einer schwerlöslichen Cr(VI)-Verbindung ergab sich das gleiche Ergebnis. In diesem Fall lag die Wiederfindung bei einer Temperatur von 80°C sogar im Bereich von 100 % während sie bei einer Extraktionstemperatur von 92,5°C bei nur etwa 30 % lag (siehe Abbildung 39).

Abbildung 38: Temperaturabhängigkeit der Wiederfindung von Cr(VI) nach Aufstockung (lösliches Cr(VI)) von Probe 18 (MAP 2 (gefällt) mit hohem Anteil an organischem Kohlenstoff von 10 %)

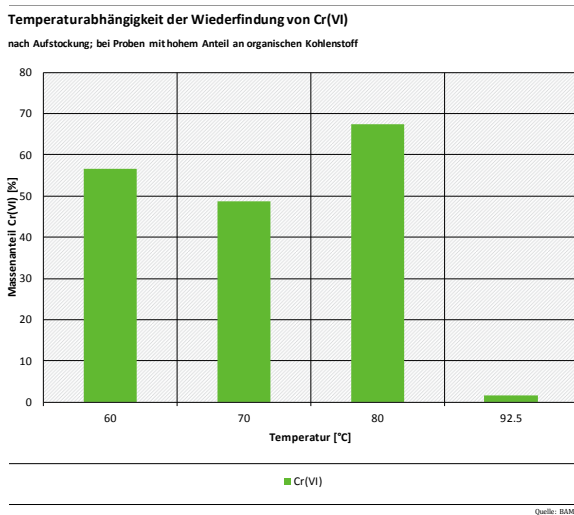
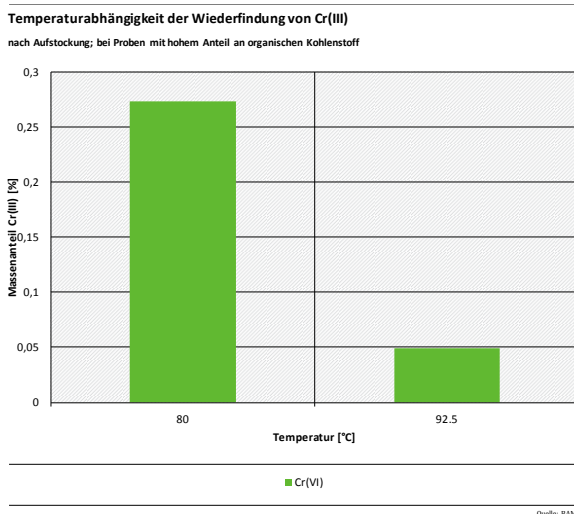


Abbildung 39: Temperaturabhängigkeit der Wiederfindung von Cr(VI) nach Cr(VI)-Aufstockung (schwerlösliches Cr(VI), PbCrO₄) von Probe 18 (MAP 2 (gefällt) mit hohem Anteil an organischem Kohlenstoff von 10 %)



Diese Ergebnisse zeigen, dass die Reduktion von Cr(VI)-Verbindungen durch organische Bestandteile der Probenmatrix bei geringeren Temperaturen verhindert werden kann. Hier sollten weitere Untersuchungen zur Optimierung der Methode erfolgen.

6 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Studie wurden verschiedene Analysemethoden auf ihre prinzipielle Anwendbarkeit auf ein breites Spektrum an Sekundärrohstoffen für die Düngemittelherstellung untersucht. Es galt herauszufinden, ob die sehr unterschiedlichen Matrices sich generell der gesamten Analyseprozedur inklusive Probenvorbehandlung unterziehen lassen und welchen Einfluss sie auf die Analyseergebnisse haben.

Zur Probenvorbereitung gehört u.a. die Trocknung und repräsentative Teilung der Proben und für einige Analysemethoden das Mahlen. Bei der Bestimmung der Restfeuchte und des Glühverlusts ist die Zersetzungstemperaturen verschiedener Stoffe zu berücksichtigen. Hierbei ist vor allem auf die thermische Zersetzung von Struvit (bzw. Magnesium-Ammonium-Phosphat, MAP) bereits bei Temperaturen $<100^{\circ}\text{C}$ hinzuweisen. Es wird bei konventioneller Probentrocknung bei 105°C nicht nur ein fehlerhafter Wert für den Wassergehalt ermittelt (zu hohe Werte), sondern auch die Probe chemisch-mineralogisch verändert, was sich auf die Folgeuntersuchungen mit getrocknetem Material auswirkt. So würde beispielsweise aufgrund des Masseverlusts durch Entfernung der Stickstoffkomponente ein zu hoher Phosphor-Gesamtgehalt bestimmt werden. Des Weiteren sind die Stoffeigenschaften, z.B. Löslichkeiten in verschiedenen Extraktionsmitteln, verändert. Thermolabile Stoffe wie Struvite müssen entsprechend bei geringeren Temperaturen, z.B. bei 40°C , bis zur Massenkonstanz getrocknet werden. Die Thermolabilität ist außerdem beim Mahlprozess zu berücksichtigen. In der vorliegenden Studie wurde für Struvite, aber auch für TSP (Triple-Superphosphat), eine deutliche Änderung der Löslichkeiten in Ammoniumcitratlösung festgestellt. Grund sind lokal hohe Temperaturen beim Mahlprozess, welche die Proben chemisch-mineralogisch verändern können. Ein Lösungsansatz sind schonende Mahlverfahren, z.B. mit dem Handmörser.

Für alle untersuchten Matrices (67 Proben) konnten, nach mikrowellengestützten nasschemischen Aufschlüssen, die für Düngemittel relevanten Elementgehalte (Nährstoffe und Schwermetalle) mittels ICP-OES und ICP-MS ermittelt werden. Damit wurde die Effizienz von 6 verschiedenen Aufschlussverfahren untersucht und nach Matrix-Element-Kombinationen ausgewertet. Zum Teil konnten sehr große Unterschiede zwischen den Ergebnissen der Aufschlüsse festgestellt werden. Es wurde versucht eine geeignete Auswahl an Aufschlüssen für die Bestimmung von Elementgesamtgehalten vorzuschlagen. In einigen Fällen sind HF-haltige Aufschlüsse notwendig, um Gesamtgehalte bestimmen zu können (z.B. bei silikathaltigen Materialien). Hier muss in Abhängigkeit von Ziel und weiterer Verwendung einer Elementbestimmung abgewogen werden, welcher Aufwand zu betreiben und welches Arbeitssicherheitsrisiko im Labor (Umgang mit HF) akzeptabel ist.

Bei der Bestimmung der Löslichkeit von Phosphor in Wasser (P_{wfk}) und in neutraler Ammoniumcitratlösung (P_{NAC}) wurden verschiedene mögliche Einflussparameter überprüft. Die Lagerung von Extraktionslösungen wurde bis zu 320 (P_{wfk}) bzw. 330 (P_{NAC}) Tage getestet und als unkritisch eingestuft. Demgegenüber konnte festgestellt werden, dass einige Matrices auf Extraktionszeit und Extraktionstemperatur sensitiv reagieren. Diese Parameter sollten also möglichst konstant gehalten werden. Auch die Art der Probenfiltration führte zu unterschiedlichen Ergebnissen. Der Einfluss der Filtrationsmethode auf das Analyseergebnis wurde untersucht, da zum Schutz der ICP-Geräte von der vorgeschlagenen Filtration über Faltenfilter abgewichen wurde. Als alternatives Verfahren wurde eine Druckfiltration durchgeführt. Die Filtration über Faltenfilter führt zu einer geringeren Messgenauigkeit und zu höheren Werten im Vergleich zur Druckfiltration über Membranfilter. Das Mahlen der Proben führt, wie oben beschrieben, zu einer Verbesserung der Messgenauigkeit. Jedoch sollte der Mahlvorgang durch lokale Temperaturerhöhung nicht die Probe verändern. Es wird daher für sensitive Proben das schonende Mahlen im Handmörser vorgeschlagen.

Die Bestimmung des Chrom(VI)-Gehalts konnte für die verschiedenen Matrices durchgeführt werden und lieferte plausible Ergebnisse. Zur Qualitätskontrolle wurden Aufstockungsexperimente mit

Chrom(III)- und Chrom(VI)-Verbindungen vorgenommen. Das Probenmaterial wurde hierfür vier Mal aufgeschlossen; neben der reinen Probe wurden in den anderen drei Gefäßen je einzeln eine Chrom(III)-, eine wasserlösliche Chrom(VI)- und eine schwerlösliche Chrom(VI)-Spezies hinzugegeben. Die Qualitätskontrolle durch Aufstockung des Extraktionsansatzes mit Chrom(III)-Verbindungen zeigte, dass keine der untersuchten Matrices eine unerwünschte Oxidation des zugegebenen Cr(III) verursachte. Somit wurde in den Proben enthaltenes Cr(III) nicht fälschlich als Cr(VI) bestimmt. Die Aufstockung mit Cr(VI)-Verbindungen (gelöst und als Feststoff) führte für die meisten untersuchten Proben zu guten Wiederfindungen und damit zu zufriedenstellenden Ergebnissen. Für Proben mit organischem Anteil (Faulschlamm, gefälltes MAP) und für nicht vollständig durchoxidierte Klärschlammaschen wurden jedoch deutliche Minderbefunde festgestellt. Hier kam es nachweislich zur Reduktion des zudotierten Cr(VI) durch die Probenmatrix, wodurch dieser Nachweis der Qualitätssicherung für die Bestimmungsmethode nicht zu erbringen war. Auch das in den Proben potentiell enthaltene Cr(VI) würde unter den Bedingungen der Extraktion zu Cr(III) reduziert und damit nicht detektiert. Es ist somit nicht zweifelsfrei nachzuweisen, dass die entsprechende Probe kein Cr(VI) enthält, wenngleich dies aufgrund des vorhandenen Reduktionspotentials als unwahrscheinlich einzustufen ist. Durch oxidierende Nachbehandlung der betreffenden Klärschlammaschen konnte eine akzeptable Wiederfindung des zugegebenen Cr(VI) erreicht werden. Für Matrices mit organischem Anteil konnte interessanter Weise eine akzeptable Wiederfindung des Cr(VI) durch Absenkung der Extraktionstemperatur von den vorgeschriebenen 92,5°C auf 80°C erreicht werden. Hier wären weitergehende Untersuchungen notwendig, um festzustellen ob die Methode (DIN-Norm 15192) durch entsprechende Maßnahmen verbessert werden kann.

Abschließend wird ein Überblick über die untersuchten Methoden, die Befunde der Untersuchung und mögliche Lösungsansätze in tabellarischer Form angegeben:

Tabelle 49: Zusammenfassung der Verwendeten DIN-Normen und eventuell vorhandene Verbesserungsvorschläge

Methode	Befund	Lösungsansätze
Restfeuchte und Glühverlust DIN 18128, 2002-12	Überbestimmung der Wassergehalte bei thermolabilen Substanzen wie Struvit	Trocknung der Proben bei 40°C
Mahlen der Proben	Bei Anwendung intensiver Mahlverfahren (hier Scheibenschwingmühle) können lokal sehr hohe Temperaturen auftreten, die die Probe chemisch-mineralogisch verändern. Es wurden Auswirkungen auf die Löslichkeit der Phosphate in neutraler Ammoniumcitratlösung (P _{NAC}) festgestellt. Des Weiteren kann sich der Stoffverlust über gasförmige Zersetzungsprodukte auch auf die Ergebnisse der Elementgehaltsbestimmung auswirken.	Je nach Probe und Untersuchungsziel muss auf schonende Mahlverfahren wie Handmörser zurückgegriffen werden. Dies sollte z.B. in der jeweils betreffenden Methodenvorschrift (z.B. bei der P _{NAC} -Bestimmung) festgelegt werden.
Aufschlüsse zur Bestimmung der Elementgehalte auf Basis DIN ISO 11466	Aufschlusseffizienz stark abhängig von der Matrix-Element-Kombination. Pro Matrix müssen unter Umständen mehrere verschiedene Aufschlüsse durchgeführt werden, um für alle Elemente richtige Angaben über den Gesamtgehalt zu erlangen. Oftmals erzielen HF-haltige Aufschlüsse die höchsten Gehalte, da sie auch Silikate mit aufschließen. Der Umgang mit HF im Labor ist jedoch aus Gründen des Arbeitsschutzes nicht immer zu rechtfertigen.	Es muss eine Abschätzung erfolgen inwieweit Minderbefunde des Königswasseraufschlusses gegenüber effektiveren Aufschlüssen tolerabel sind. Eine Aufstellung geeigneter Aufschlüsse und Daten für alle Kombinationen aus Aufschluss, Matrix und Element sind im Bericht enthalten.
Wasserlöslichkeit von Phosphat VDLUFA Methodenbuch Band II.1 Kapitel 4.1.7, 1995	Die verschiedenen Matrices konnten mit der Methode ohne Auffälligkeiten bestimmt werden. Die Lagerstabilität der Extrakte ist über lange Zeiträume (>300 Tage) gegeben.	-
Löslichkeit von Phosphat in neutraler Ammoniumcitratlösung (P _{NAC}) DIN EN 15957, 2011-12	Wie oben erwähnt können Fehlbestimmungen durch falsche Behandlung thermolabiler Stoffe (Trocknung, Mahlen) auftreten.	Berücksichtigung der Probenvorbehandlung in der Vorschrift. Mahlen mit Handmörser empfohlen.

	<p>Abweichungen von Extraktionszeit und -temperatur können je nach Matrix Ergebnisse verfälschen. Für Struvit wurde die Standardtemperatur von 65°C als ungünstig ermittelt. Filtrationsmethode hat Einfluss auf das Ergebnis. Es wurden höhere Werte nach Filtration mit Faltenfilter im Vergleich zu Membranfilter bestimmt. Die Standardabweichung kann durch den Einsatz von Membranfiltern reduziert werden.</p>	<p>Eine weitergehende Untersuchung zur Standardtemperatur von 65°C wird in Hinblick auf die Befunde für Struvit empfohlen.</p> <p>Es wird empfohlen die definierte Membranfiltration als Filtrationsmethode einzuführen, um den Fehler der Methode zu senken.</p>
<p>Chrom(VI)-Bestimmung DIN EN 15192 (DIN EN 15192, 2006)</p>	<p>Matrices mit Organikanteil (z.B. Klärschlamm) oder reduzierend wirkenden anorganischen Verbindungen (wie Fe(II)) können zu Minderbefunden führen. Es wurde festgestellt, dass bei Extraktionstemperaturen unterhalb der vorgeschriebenen 92,5°C die Reduktion von Cr(VI) zum Teil verhindert werden kann.</p>	<p>Um Cr(VI) auch in organischen Matrices nachweisen zu können, bedarf es einer weiteren Optimierung der Analysenmethode. Es sollten weitere Untersuchungen zur Optimierung der Extraktionstemperatur durchgeführt werden.</p>
<p>PAK Analytik DIN ISO 13877: 2000-01</p>	<p>Keine Auffälligkeiten bei Anwendung der Methode festgestellt</p>	<p>-</p>

7 Quellenverzeichnis

- Barrera-Díaz, C.E., Lugo-Lugo, V., Bilyeu, B. (2012): A review of chemical, electrochemical and biological methods for aqueous Cr(VI) reduction. *J. Hazard. Mater.* 223–224, 1-12.
- Bartlett, R. und James, B. (1979): Behavior of chromium in soils. III. Oxidation. *Journal of Environmental Quality*, Nr. 8/1, pp. 31-35, 1979.
- Bartlett, R. und James B. (1988): Mobility and bioavailability of chromium in soils, Bd. Chromium in the natural and human environments, O. Jerome und N. E. Nieboer, Hrsg., New York: John Wiley & Sons Inc, 1988, pp. 267-304.
- DIN EN 15192 (2006): Characterisation of waste and soil - Determination of Cr (VI) in solid material by alkaline digestion and ion chromatography with spectrometric detection.
- Düngemittelverordnung (2012): Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln
- Fiedler, Francesca (2016): Risikobewertung von sekundären Rohstoffen für die Düngemittelproduktion
- Hanßen H., Lebek M., Rak A., Schurig H. (2016): Phosphorrecycling aus Klärschlammasche in Hamburg – Rohstoffgewinnung von Hamburg Wasser nach dem TetraPhos®-Verfahren. *Korrespondenz Abwasser* 63, 886-893
- Havukainen J., Nguyen, M. T., Hermann L., Horttanainen M., Mikkilä M., Deviatkin I., Linnanen L. (2016): Potential of phosphorus recovery from sewage sludge and manure ash by thermochemical treatment. *Waste Management* 49, 221-229
- Huggins, F.E., Rezaee, M., Honaker, R.Q., Hower, J.C. (2016): On the removal of hexavalent chromium from a Class F fly ash. *Waste Manage.* 51, 105-110.
- Krüger, O. und Adam, C. (2014a): Monitoring von Klärschlammverbrennungaschen hinsichtlich ihrer Zusammensetzung zur Ermittlung ihrer Rohstoffrückgewinnungspotentiale und zur Erstellung von Referenzmaterial für die Überwachungsanalytik. Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau, UBA Texte 49/2014
- Krüger, O und Adam, C (2017): Phosphorus in recyclingfertilizers – analytical challenges. *Environmental Research* 155, 353-358
- Krüger, O., Grabner, A., Adam, C. (2014b): Complete Survey of German Sewage Sludge Ash. *Environ. Sci. Technol.*, 48, 11811-11818
- Krüger, O., Fattah, K.P., Adam, C. (2016): Phosphorus recovery from the wastewater stream—necessity and possibilities. *Desalin. Water Treat.* 57, 15619-15627.
- Miretzky, P., Cirelli, A.F. (2010): Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: A review. *J. Hazard. Mater.* 180, 1-19.
- Stollenwerk, K. und Grove, D. (1985): Adsorption and Desorption of Hexavalent Chromium in an Alluvial Aquifer Near Telluride. *Journal of Environmental Quality*, Nr. 14/1, pp. 150-155, Januar 1985.
- US EPA (1996): Method 3060A, in Test Methods for Evaluating Solid wastes, Physical/Chemical Methods, SW-846, Update. United States Environmental Protection Agency.
- Vogel, C., Adam, C., Kappen, P., Schiller, T., Lipiec, E., McNaughton, D. (2014): Chemical state of chromium in sewage sludge ash based phosphorus-fertilisers. *Chemosphere* 103, 250-255.
- Vogel, C., Stemann, J., Holldack, K., Sekine, R., Lipiec, E., Adam, C. (2015): Thermal Treatment of Chromium(III) Oxide with Carbonates Analyzed by Far-Infrared Spectroscopy. *Applied Spectroscopy* 69, 1210-1214.
- Zhitkovich, A. (2011): Chromium in Drinking Water: Sources, Metabolism, and Cancer Risks. *Chemical Research in Toxicology* 24, 1617-1629.
- Klärschlammverordnung (2012): Klärschlammverordnung (AbfKlärV)
- Düngemittelverordnung (2012): Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstrate und Pflanzenhilfsmitteln (Düngemittelverordnung – DüMV)

8 Anhänge

8.1 Restfeuchte und Glühverlust

Tabelle 50: Datensätze der Bestimmung der Restfeuchte und des Glühverlusts

PN	Art der Probe	Einwaage [g]	nach Trocknen [g]	nach Glühen [g]	Wasser anteil [g]	org. Anteil [g]	TS [%]	Wasser anteil [%]	org. Anteil [%]
6	MAP	3,7682	1,7691	1,4898	1,9991	0,2793	39,54	53,05	7,41
6	MAP	3,5131	1,6412	1,3817	1,8719	0,2595	39,33	53,28	7,39
6	MAP	2,3357	1,1120	0,9325	1,2237	0,1795	39,92	52,39	7,69
8	sek.P-Roc	2,2746	1,9556	1,7923	0,3190	0,1633	78,80	14,02	7,18
9	sek.P-Roc	2,0030	1,7574	1,6280	0,2456	0,1294	81,28	12,26	6,46
10	sek.P-Roc	2,5273	2,3565	2,1939	0,1708	0,1626	86,81	6,76	6,43
24	KAS	6,4557	6,4138	1,3993	0,0419	5,0145	21,68	0,65	77,68
25	SSA	8,3693	8,3239	0,0425	0,0454	8,2814	0,51	0,54	98,95
26	TSP	8,5287	8,0806	6,3988	0,4481	1,6818	75,03	5,25	19,72
27	Mg-K	5,9992	5,5735	5,1535	0,4257	0,4200	85,90	7,10	7,00
28	NPK	9,1296	9,0812	2,8450	0,0484	6,2362	31,16	0,53	68,31
30	MAP-Rec	9,0713	6,0594	4,8600	3,0119	1,1994	53,58	33,20	13,22
11	KK42	6,5870	6,1852	5,6123	0,4018	0,5729	85,20	6,10	8,70
12	KK45	8,0020	7,2190	7,0101	0,7830	0,2089	87,60	9,79	2,61
13	KSA	4,8826	4,8864	4,8822	-0,0038	0,0042	99,99	-0,08	0,09
16	KSA	6,0528	5,6230	5,4374	0,4298	0,1856	89,83	7,10	3,07
17	KSA	5,8622	4,5536	4,4025	1,3086	0,1511	75,10	22,32	2,58
18	MAP	7,0219	4,0398	3,2308	2,9821	0,8090	46,01	42,47	11,52
19	MAP	7,8984	4,7313	3,9434	3,1671	0,7879	49,93	40,10	9,98
20;	MAP	11,6931	6,7924	5,5733	4,9007	1,2191	47,66	41,91	10,43
21	MAP	3,1238	1,4061	1,1801	1,7177	0,2260	37,78	54,99	7,23
22	MAP	8,5627	5,1070	4,2384	3,4557	0,8686	49,50	40,36	10,14
23	MAP	10,3173	6,9516	5,8529	3,3657	1,0987	56,73	32,62	10,65
61	MAP	3,3570	1,8457	1,5282	1,5113	0,3175	45,52	45,02	9,46
61	MAP	3,2642	1,7931	1,4808	1,4711	0,3123	45,36	45,07	9,57
61	MAP	4,5859	-	2,0923	-	2,4936	45,62	-	54,38
61	MAP	7,0280	-	3,2119	-	3,8161	45,70	-	54,30
33	MAP	5,2626	2,3841	1,9548	2,8785	0,4293	37,15	54,70	8,16
33	MAP	4,9735	-!	1,8427	-	3,1308	37,05	-	62,95
34	MAP	4,4038	2,3462	1,9213	2,0576	0,4249	43,63	46,72	9,65

PN	Art der Probe	Einwaage [g]	nach Trocknen [g]	nach Glühen [g]	Wasseranteil [g]	org. Anteil [g]	TS [%]	Wasseranteil [%]	org. Anteil [%]
34	MAP	4,3921	-	1,9022	-	2,4899	43,31	-	56,69
35	MAP	6,5886	3,6514	3,0186	2,9372	0,6328	45,82	44,58	9,60
35	MAP	8,0347	-	3,6538	-	4,3809	45,48	-	54,52
36	MAP	5,3599	2,8213	2,3159	2,5386	0,5054	43,21	47,36	9,43
36	MAP	5,2114	-	2,2530	-	2,9584	43,23	-	56,77
37	MAP	4,4640	2,2355	1,8201	2,2285	0,4154	40,77	49,92	9,31
37	MAP	4,7650	-	1,9422	-	2,8228	40,76	-	59,24
38	P-Roc	16,1137	16,1072	16,0740	0,0065	0,0332	99,75	0,04	0,21
39	P-Roc	11,2407	11,1697	11,0142	0,0710	0,1555	97,99	0,63	1,38
40	P-Roc	17,9841	17,8603	17,5334	0,1238	0,3269	97,49	0,69	1,82
41	P-Roc	19,9201	19,9094	19,8473	0,0107	0,0621	99,63	0,05	0,31
42	P-Roc	19,8022	19,7942	19,7786	0,0080	0,0156	99,88	0,04	0,08
14	DS	4,4530	4,4300	1,8940	0,0230	2,5360	42,53	0,52	56,95
14	DS	10,0241	9,9368	4,5948	0,0873	5,3420	45,84	0,87	53,29
31	DM	4,5890	4,6899	2,6508	-0,1009	2,0391	57,76	-2,20	44,43
31	DM	9,1507	9,2773	5,2751	-0,1266	4,0022	57,65	-1,38	43,74
2	entw.FS	6,6541	6,5210	5,1804	0,1331	1,3406	77,85	2,00	20,15
2	entw.FS	7,6474	7,5429	6,4587	0,1045	1,0842	84,46	1,37	14,18
7	entw.FS	9,5694	8,2781	2,5719	1,2913	5,7062	26,88	13,49	59,63
7	entw.FS	7,9808	6,9086	2,1221	1,0722	4,7865	26,59	13,43	59,98
32	DM+	7,5082	7,6728	4,9120	-0,1646	2,7608	65,42	-2,19	36,77
32	DM+	8,1298	8,2645	5,2639	-0,1347	3,0006	64,75	-1,66	36,91
-	RV 1	14,6694	12,8365	6,8080	1,8329	6,0285	46,41	12,49	41,10
-	RV 1	12,2621	10,6499	5,6949	1,6122	4,9550	46,44	13,15	40,41

8.2 Untersuchung des PAK-Gehalts

Tabelle 51: Gesammelte Daten der PAK-Bestimmung (mg/kg)

mg/kg	60		8		1		8 (getr. u. gem.)		9 (getr. u. gem.)		12 (getr. u. gem.)		13 (getr. u. gem.)		17	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
Naphthalin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Acenaphthylen	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,308	0,851	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Acenaphten	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Fluoren	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,340	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Phenantren	n.n.	n.n.	0,062	0,000	0,219	0,518	0,064	n.n.	0,098	0,063	0,101	n.n.	0,068	n.n.	n.n.	n.n.
Anthracen	n.n.	n.n.	n.n.	0,020	0,014	0,041	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,017	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Fluoranthen	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,217	0,216	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Pyren	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,232	0,294	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Benz[a]anthracen	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,131	0,143	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Chrysen	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,169	0,195	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Benzo[b]fluoranthen	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,106	n.n.	n.n.
Benzo[k]fluoranthen	n.n.	n.n.	0,370	0,406	0,533	0,576	0,342	0,443	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Benzo[a]pyren	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,145	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Dibenz[a,h]anthracen	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,451	0,489	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Benzo[ghi]perylen	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	5,591	8,535	3,339	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Indeno[1,2,3-cd]pyren	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Summe	0,000	0,000	0,432	0,426	8,350	11,859	3,745	0,443	0,098	0,063	0,118	0,000	0,068	0,106	0,000	0,000

Tabelle 52: Fortsetzung der gesammelten Daten der PAK-Bestimmung (mg/kg)

mg/kg	28		46 (getr. u. gem.)		47		KSK LU 500°C		KSK LU 600°C		KSK LU 700°C		Biokohle FU a		
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	c
Naphthalin	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Acenaphthylen	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,711	0,687	0,288	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Acenaphten	n.n.	n.n.	0,291	0,291	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Fluoren	n.n.	n.n.	8,686	9,541	1,198	1,203	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Phenantren	n.n.	n.n.	2,820	2,694	0,313	0,364	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Anthracen	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,023	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Fluoranthen	n.n.	n.n.	3,046	n.n.	0,188	0,294	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Pyren	n.n.	n.n.	2,706	n.n.	0,313	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Benz[a]anthracen	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,202	0,132	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Chrysen	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Benzo[b]fluoranthen	n.n.	n.n.	0,095	0,097	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Benzo[k]fluoranthen	n.n.	n.n.	0,160	0,192	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Benzo[a]pyren	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Dibenz[a,h]anthracen	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,158	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Benzo[ghi]perylen	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,481	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Indeno[1,2,3-cd]pyren	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Summe	0,000	0,000	17,804	12,814	2,925	3,185	0,445	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

8.3 Elementgehalte

8.3.1 ICP-MS

Tabelle 53: Silbergehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg)

PN	Art der Probe	Per [mg/kg]	Aqua regia [mg/kg]	Inv [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ /H ₂ SO ₄ [mg/kg]	NaOH [mg/kg]
7	entw. FS	1,65 (0,1)	1,56 (-)	1,63 (-)	1,64 (0,1)	1,63 (-)	1,4 (0,2)
14	DS	1,89 (0,2)	1,85 (0,1)	1,73 (0,1)	1,98 (0,1)	2,01 (0,2)	1,26 (0,1)
46	HTK	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
47	FKM	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
6	MAP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
18	MAP	2,19 (1,3)	<LOQ	0,2 (-)	0,24 (-)	0,25 (0,1)	<LOQ
13	KSA	4,98 (0,3)	4,81 (0,2)	4,37 (-)	4,66 (0,2)	4,74 (0,1)	4,28 (0,1)
16	KSA	8,11 (0,2)	7,76 (0,1)	7,08 (0,1)	5,35 (0,3)	7,69 (0,2)	6,96 (0,1)
60	KSA+	3,63 (0,3)	3,6 (-)	3,4 (0,1)	3,42 (0,1)	3,43 (0,1)	2,98 (0,2)
8	sek.P-Roc	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,8 (0,1)
9	sek.P-Roc	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
11	KK42	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,24 (-)	<LOQ	<LOQ
40	P-Roc	2,06 (-)	1,81 (-)	1,75 (-)	1,85 (0,1)	1,7 (-)	1,73 (-)
42	P-Roc	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
26	TSP	0,48 (0,1)	0,32 (0,1)	0,35 (0,1)	0,25 (-)	0,21 (0,1)	0,34 (0,1)
27	Mg-K	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ

Tabelle 54: Arsengehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg)

PN	Art der Probe	Per [mg/kg]	Aqua regia [mg/kg]	Inv [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ /H ₂ SO ₄ [mg/kg]	NaOH [mg/kg]
7	entw. FS	2,34 (0,1)	1,98 (-)	1,97 (0,1)	1,91 (0,1)	1,85 (-)	1,66 (0,1)
14	DS	5,03 (0,4)	5,14 (0,1)	5,03 (0,1)	4,17 (0,1)	4,93 (0,1)	5,05 (0,2)
46	HTK	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
47	FKM	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
6	MAP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
18	MAP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
13	KSA	10,82(0,1)	11,04 (0,1)	10,12(0,2)	9,69 (0,1)	10,74 (0,2)	10,47 (0,3)
16	KSA	11,16(0,1)	11,12 (0,2)	10,09(0,1)	10,26 (0,3)	11,01 (0,4)	10,31 (0,2)
60	KSA+	7,49 (0,6)	6,83 (0,1)	6,16 (0,1)	5,67 (0,2)	6,22 (0,1)	6,22 (0,2)
8	sek.P-Roc	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
9	sek.P-Roc	0,9 (-)	0,9 (-)	0,89 (-)	0,94 (-)	0,91 (0,1)	1,1 (0,2)
11	KK42	5,88 (0,4)	8,03 (2,0)	5,2 (0,7)	6,14 (0,3)	5,81 (0,8)	4,05 (0,4)
40	P-Roc	18,08(0,7)	16,78 (0,1)	16,66(0,5)	16,93 (0,1)	15,36 (0,4)	15,39 (0,1)
42	P-Roc	36,71(0,8)	38,9 (0,9)	35,82(0,8)	34,13 (0,9)	25,25 (1,0)	20,55 (0,1)
26	TSP	5,91 (0,1)	5,69 (0,9)	5,27 (0,2)	5,69 (0,1)	5,38 (0,2)	5,39 (0,1)
27	Mg-K	0,6 (0,1)	0,62 (-)	0,6 (0,2)	<LOQ	<LOQ	0,77 (0,2)

Tabelle 55: Goldgehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg)

PN	Art der Probe	Per [mg/kg]	Aqua regia [mg/kg]	Inv [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ /H ₂ SO ₄ [mg/kg]	NaOH [mg/kg]
7	entw. FS	0,37 (0,1)	0,29 (-)	0,31 (0,1)	0,35 (0,1)	0,27 (-)	<LOQ
14	DS	0,34 (0,1)	0,33 (-)	0,31 (-)	0,37 (-)	0,29 (0,1)	<LOQ
46	HTK	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
47	FKM	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
6	MAP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
18	MAP	<LOQ	0,74 (0,3)	<LOQ	0,91 (1,4)	<LOQ	<LOQ
13	KSA	0,38 (0,2)	1,04 (0,2)	0,66 (-)	0,98 (0,1)	0,76 (-)	0,58 (0,1)
16	KSA	1,61 (1,0)	0,96 (0,1)	1,27 (0,1)	1,03 (-)	1,01 (0,2)	0,19 (-)
60	KSA+	0,72 (0,2)	0,79 (-)	0,68 (-)	1 (0,1)	0,69 (0)	0,58 (-)
8	sek.P-Roc	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
9	sek.P-Roc	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
11	KK42	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
40	P-Roc	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
42	P-Roc	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
26	TSP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
27	Mg-K	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ

Tabelle 56: Berylliumgehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg)

PN	Art der Probe	Per [mg/kg]	Aqua regia [mg/kg]	Inv [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ /H ₂ SO ₄ [mg/kg]	NaOH [mg/kg]
7	entw. FS	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
14	DS	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
46	HTK	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
47	FKM	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
6	MAP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
18	MAP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
13	KSA	1,05 (0,3)	0,9 (-)	0,74 (0,2)	0,81 (0,1)	0,84 (0,1)	0,87 (0,2)
16	KSA	2,2 (0,3)	2,16 (0,2)	2,29 (0,1)	2,25 (0,3)	2,6 (0,2)	2,49 (0,2)
60	KSA+	1,02 (0,2)	1,06 (0,1)	0,75 (-)	0,71 (0,2)	0,72 (-)	0,97 (0,2)
8	sek.P-Roc	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
9	sek.P-Roc	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
11	KK42	1,53 (0,3)	0,69 (0,1)	1,09 (-)	1,06 (-)	0,89 (0,1)	1,51 (0,4)
40	P-Roc	2,07 (0,3)	1,54 (-)	1,47 (0,3)	1,61 (-)	1,51 (0,1)	1,62 (0,1)
42	P-Roc	0,45 (0,1)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
26	TSP	1,03 (0,3)	0,58 (0,1)	0,63 (0,1)	0,69 (-)	0,67 (0,1)	0,84 (0,1)
27	Mg-K	0,51 (-)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ

Tabelle 57: Cadmiumgehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg)

PN	Art der Probe	Per [mg/kg]	Aqua regia [mg/kg]	Inv [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ /H ₂ SO ₄ [mg/kg]	NaOH [mg/kg]
7	entw. FS	0,82 (-)	0,78 (-)	0,83 (-)	0,79 (-)	0,79 (-)	0,71 (-)
14	DS	0,69 (-)	0,7 (-)	0,77 (0,1)	0,72 (-)	0,71 (-)	0,63 (-)
46	HTK	0,2 (-)	0,2 (-)	0,17 (-)	0,17 (-)	0,17 (-)	0,18 (-)
47	FKM	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
6	MAP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
18	MAP	0,19 (-)	0,22 (-)	0,23 (-)	0,27 (0,1)	0,19 (-)	0,2 (-)
13	KSA	1,59 (0,1)	1,68 (0,1)	1,58 (-)	1,74 (-)	2,06 (0,6)	1,5 (0,1)
16	KSA	1,3 (-)	1,47 (0,2)	1,29 (-)	1,41 (-)	1,42 (-)	1,17 (-)
60	KSA+	0,96 (0,1)	0,91 (-)	0,89 (-)	0,93 (-)	0,9 (-)	0,81 (-)
8	sek.P-Roc	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
9	sek.P-Roc	0,5 (-)	0,47 (-)	0,45 (-)	0,49 (-)	0,5 (-)	0,44 (-)
11	KK42	0,14 (-)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,12 (-)
40	P-Roc	17,06(0,7)	17,66 (0,4)	16,75(0,4)	17,7 (0,4)	16,84 (0,3)	15,22 (0,3)
42	P-Roc	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
26	TSP	3,76 (0,2)	3,76 (0,1)	3,66 (0,1)	3,88 (-)	3,71 (0,2)	3,41 (0,3)
27	Mg-K	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ

Tabelle 58: Cergehalt der untersuchten Proben (miz Standardabweichung in mg/kg)

PN	Per [mg/kg]	Aqua regia [mg/kg]	Inv [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ /H ₂ SO ₄ [mg/kg]	NaOH [mg/kg]
7	11,57 (0,4)	10,24 (0,2)	10,08 (0,3)	9,25 (0,5)	10,8 (0,7)	9,34(0,1)
14	11,51 (3,8)	4,12 (0,1)	3,65 (0,2)	3,3 (0,2)	4,44 (0,3)	3,62(0,2)
46	11,28 (0,3)	3,52 (0,3)	3,54 (0,4)	3,39 (0,2)	3,69 (0,5)	4,22(0,2)
47	6,8 (0,4)	<LOQ	0,29 (0,1)	<LOQ	<LOQ	0,55(0,1)
6	0,79 (0,6)	<LOQ	0,15 (0,1)	<LOQ	0,11 (-)	0,15 (-)
18	2,11 (0,6)	1,43 (0,2)	1,61 (0,6)	0,96 (0,1)	1,14 (-)	1,59 (0,4)
13	31,58 (5,6)	28,54 (0,3)	24,14 (0,3)	24,23 (0,3)	27,74 (0,7)	23,81(0,3)
16	75,32 (1,7)	90,62 (0,8)	66,27 (1,2)	68,74 (0,5)	91,25 (3,3)	81,99(1,1)
60	33,52 (3,4)	29,86 (0,4)	28,05 (1,3)	25,48 (0,9)	26,87 (1,1)	25,45(0,4)
8	7,15 (1,5)	4,29 (-)	3,96 (0,1)	4,08 (0,1)	4,42 (0,1)	3,81 (-)
9	8,11 (2,2)	4,28 (0,2)	4,24 (0,2)	3,94 (0,2)	4,28 (0,4)	3,63 (0,1)
11	27,29 (4,7)	20,95 (4,1)	23,75 (0,5)	25,29 (0,9)	21,89 (1,4)	24,1 (1,6)
40	64,7 (3,5)	73,4 (0,5)	70,33 (4,9)	64,93 (0,1)	69,32 (3,7)	78,71 (1)
42	1778,8(214,4)	2915,7(33,4)	2902,56	2898,7(13,3)	2081,31 (131,0)	2937,9(49)
26	49,1 (2,0)	46,47 (0,5)	44,99 (1,0)	47,6 (0,6)	45,89 (1,3)	49,08 (0,5)
27	11,65 (2,4)	2,18 (0,1)	2,09 (0,1)	0,82 (0,1)	1,52 (-)	2,75 (0,2)

Tabelle 59: Cobaltgehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg)

PN	Art der Probe	Per [mg/kg]	Aqua regia [mg/kg]	Inv [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ /H ₂ SO ₄ [mg/kg]	NaOH [mg/kg]
7	entw. FS	43,2 (1,9)	42,01 (0,9)	43,26(1,1)	42,43 (3,4)	41,79 (5,1)	43 (1,2)
14	DS	8,73 (0,2)	9,6 (0,1)	9,43 (0,9)	9,77 (0,3)	9,36 (0,4)	9 (0,3)
46	HTK	4,73 (0,1)	4,7 (0,1)	4,69 (0,1)	4,45 (-)	4,61 (0,3)	4,58 (0,4)
47	FKM	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
6	MAP	1,12 (0,1)	1,14 (-)	1,33 (0,1)	1,14 (0,1)	1,2 (0,2)	1,22 (0,1)
18	MAP	3,82 (0,2)	2,73 (0,4)	3 (0,3)	3,55 (0,4)	3,24 (0,3)	3,33 (0,2)
13	KSA	18,29(0,3)	18,21 (0,5)	17,72(0,2)	19,38 (0,4)	18,61 (0,2)	13,5 (0,3)
16	KSA	25,37(0,7)	23 (4,2)	24,42(1,4)	26,62 (0,6)	26,11 (0,5)	14,93 (0,6)
60	KSA+	11,28(0,8)	9,86 (0,1)	9,27 (0,1)	9,23 (0,1)	9,55 (0,3)	7,03 (0,5)
8	sek.P-Roc	2,74 (0,3)	2,41 (-)	2,45 (0,1)	2,38 (-)	2,23 (-)	2,42 (-)
9	sek.P-Roc	1,27 (-)	1,2 (0,1)	1,31 (0,2)	1,23 (-)	1,23 (-)	1,26 (-)
11	KK42	4,56 (0,6)	7,43 (2,9)	4,71 (1,1)	4,89 (0,3)	3,78 (0,2)	3,66 (0,2)
40	P-Roc	2,42 (-)	2 (0,1)	2,07 (0,2)	2,09 (-)	2 (0,1)	2,01 (-)
42	P-Roc	3,14 (0,4)	2,62 (0,1)	2,45 (0,3)	2,25 (-)	2,32 (0,1)	2,03 (0,1)
26	TSP	3,36 (0,2)	3,23 (0,1)	3,12 (-)	3,35 (0,1)	2,97 (0,1)	3,39 (0,1)
27	Mg-K	0,93 (0,2)	0,65 (-)	0,75 (0,1)	0,68 (-)	0,64 (-)	<LOQ

Tabelle 60: Dysprosiumgehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg)

PN	Art der Probe	Per [mg/kg]	Aqua regia [mg/kg]	Inv [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ /H ₂ SO ₄ [mg/kg]	NaOH [mg/kg]
7	entw. FS	0,42 (-)	0,35 (-)	0,35 (-)	0,34 (-)	0,38 (-)	0,39 (-)
14	DS	0,26 (-)	0,22 (-)	0,21 (-)	0,21 (-)	0,24 (-)	0,24 (-)
46	HTK	0,39 (-)	0,29 (-)	0,29 (-)	0,28 (-)	0,3 (-)	0,36 (-)
47	FKM	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
6	MAP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
18	MAP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
13	KSA	1,62 (-)	1,6 (-)	1,45 (-)	1,47 (-)	1,66 (-)	1,56 (-)
16	KSA	5,48 (0,1)	5,91 (0,1)	5,63 (0,1)	5,86 (0,1)	6,16 (0,2)	6,29 (0,1)
60	KSA+	1,98 (0,2)	1,87 (-)	1,82 (-)	1,77 (-)	1,8 (0,1)	1,91 (-)
8	sek.P-Roc	0,6 (-)	0,54 (-)	0,52 (-)	0,55 (-)	0,6 (-)	0,59 (-)
9	sek.P-Roc	0,44 (-)	0,4 (-)	0,4 (-)	0,39 (-)	0,44 (-)	0,44 (-)
11	KK42	1,74 (0,1)	1,45 (0,3)	1,6 (0,1)	1,69 (-)	1,5 (0,1)	1,75 (0,1)
40	P-Roc	23,49 (0,9)	24,43 (0,3)	24,83 (0,4)	25,35 (0,2)	23,62 (1,2)	26,85 (0,3)
42	P-Roc	55,43 (1)	72,23 (0,7)	73,59 (0,2)	73,44 (0,7)	54,39 (2,9)	77,38 (1,6)
26	TSP	7,95 (0,3)	8,16 (0,1)	8,07 (0,2)	8,38 (0,1)	8,23 (0,5)	8,83 (0,1)
27	Mg-K	0,18 (-)	0,14 (-)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ

Tabelle 61: Erbiumgehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg)

PN	Art der Probe	Per [mg/kg]	Aqua regia [mg/kg]	Inv [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ /H ₂ SO ₄ [mg/kg]	NaOH [mg/kg]
7	entw. FS	0,25 (-)	0,21 (-)	0,2 (-)	0,2 (-)	0,23 (-)	0,26 (-)
14	DS	0,17 (-)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,18 (-)
46	HTK	0,24 (-)	0,16 (-)	0,17 (-)	<LOQ	0,17 (-)	0,23 (-)
47	FKM	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
6	MAP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
18	MAP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
13	KSA	0,9 (-)	0,85 (-)	0,76 (-)	0,79 (-)	0,89 (-)	0,88 (-)
16	KSA	3,45 (-)	3,73 (-)	3,52 (0,1)	3,71 (-)	3,96 (0,1)	3,84 (0,1)
60	KSA+	1,13 (0,1)	1,04 (-)	1,04 (-)	1,01 (-)	1,03 (-)	1,1 (-)
8	sek.P-Roc	0,43 (-)	0,38 (-)	0,36 (-)	0,38 (-)	0,42 (-)	0,44 (-)
9	sek.P-Roc	0,26 (-)	0,23 (-)	0,22 (-)	0,23 (-)	0,26 (-)	0,27 (-)
11	KK42	1,01 (0,1)	0,84 (0,2)	0,93 (-)	0,99 (-)	0,89 (-)	1,07 (0,1)
40	P-Roc	17,19 (0,6)	17,86 (0,2)	18,2 (0,3)	18,7 (0,2)	17,55 (0,9)	19,96 (0,4)
42	P-Roc	19,28 (0,3)	25,14 (0,2)	25,72 (0,1)	25,57 (0,3)	19,22 (1)	27,33 (0,5)
26	TSP	4,51 (0,2)	4,65 (0,1)	4,58 (0,1)	4,77 (-)	4,73 (0,3)	5,08 (0,1)
27	Mg-K	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ

Tabelle 62: Europiumgehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg)

PN	Art der Probe	Per [mg/kg]	Aqua regia [mg/kg]	Inv [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ /H ₂ SO ₄ [mg/kg]	NaOH [mg/kg]
7	entw. FS	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
14	DS	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,15 (-)
46	HTK	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
47	FKM	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
6	MAP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
18	MAP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
13	KSA	0,57 (0,1)	0,49 (-)	0,44 (-)	0,48 (-)	0,45 (-)	0,48 (-)
16	KSA	2,16 (-)	2,28 (-)	2,15 (0,1)	2,27 (-)	2,35 (0,1)	2,04 (-)
60	KSA+	0,56 (0,1)	0,5 (-)	0,49 (-)	0,46 (-)	0,45 (-)	0,5 (-)
8	sek.P-Roc	0,15 (-)	<LOQ	<LOQ	0,14 (-)	0,14 (-)	0,15 (-)
9	sek.P-Roc	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
11	KK42	0,47 (0,1)	0,35 (0,1)	0,41 (-)	0,43 (-)	0,38 (-)	0,43 (-)
40	P-Roc	4,92 (0,3)	4,91 (-)	4,95 (0,1)	5,07 (-)	4,69 (0,2)	5,32 (-)
42	P-Roc	35,35 (0,8)	46,47 (0,4)	47,03 (0,4)	47,19 (0,4)	34,38 (2)	48,31 (1)
26	TSP	2,22 (0,1)	2,29 (-)	2,25 (-)	2,34 (-)	2,28 (0,1)	2,41 (-)
27	Mg-K	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ

Tabelle 63: Galliumgehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichungen in mg/kg)

PN	Art der Probe	Per [mg/kg]	Aqua regia [mg/kg]	Inv [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ /H ₂ SO ₄ [mg/kg]	NaOH [mg/kg]
7	entw. FS	1,94 (-)	1,67 (0,1)	1,64 (-)	1,54 (0,1)	1,58 (-)	1,54 (0,1)
14	DS	1,6 (0,2)	1,28 (-)	1,2 (-)	0,96 (0,1)	1,25 (-)	1,47 (-)
46	HTK	1,14 (0,1)	0,57 (-)	0,52 (-)	0,51 (-)	0,57 (-)	0,71 (-)
47	FKM	0,53 (-)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,24 (-)
6	MAP	0,35 (0,1)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
18	MAP	0,59 (-)	0,26 (-)	0,25 (-)	<LOQ	<LOQ	0,46 (-)
13	KSA	9,97 (0,2)	9,49 (0,3)	8,86 (0,1)	7,96 (0,2)	9,42 (0,1)	6,49 (0,2)
16	KSA	14,17 (0,2)	14,04 (0,3)	12,7 (0,3)	11,94 (0,2)	13,85 (0,3)	8,14 (0,2)
60	KSA+	9,59 (0,7)	8,04 (0,1)	7,41 (0,1)	6,18 (0,1)	7,46 (0,2)	5,54 (0,1)
8	sek.P-Roc	0,72 (-)	0,5 (-)	0,45 (-)	0,45 (-)	0,44 (-)	0,6 (-)
9	sek.P-Roc	0,93 (0,1)	0,72 (-)	0,71 (-)	0,71 (-)	0,7 (-)	0,83 (-)
11	KK42	3,64 (0,2)	3,72 (0,3)	3,01 (0,2)	3,25 (0,1)	2,93 (0,3)	2,65 (0,1)
40	P-Roc	7,35 (0,1)	6,08 (-)	5,82 (0,2)	5,93 (0,1)	4,97 (0,3)	3,61 (0,1)
42	P-Roc	112,6 (10,8)	138,12 (4,3)	125,26 (1,5)	121,48 (2,1)	88,59 (4,6)	56,55 (1,2)
26	TSP	3,43 (-)	3,11 (0,1)	2,85 (0,1)	3,06 (-)	2,56 (-)	2,04 (-)
27	Mg-K	1,02 (0,1)	0,65 (-)	0,67 (-)	0,45 (-)	0,56 (-)	0,52 (0,1)

Tabelle 64: Gadoliniumgehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg)

PN	Art der Probe	Per [mg/kg]	Aqua regia [mg/kg]	Inv [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ /H ₂ SO ₄ [mg/kg]	NaOH [mg/kg]
7	entw. FS	0,7 (-)	0,59 (-)	0,59 (-)	0,6 (-)	0,63 (-)	0,63 (-)
14	DS	0,4 (-)	0,34 (-)	0,33 (-)	0,33 (-)	0,37 (-)	0,37 (-)
46	HTK	0,47 (-)	0,35 (-)	0,36 (-)	0,35 (-)	0,37 (-)	0,43 (-)
47	FKM	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
6	MAP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
18	MAP	0,16 (-)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
13	KSA	2,38 (0,1)	2,38 (-)	2,07 (-)	2,22 (-)	2,36 (-)	2,26 (-)
16	KSA	6,62 (-)	6,89 (-)	6,37 (0,1)	6,96 (0,1)	7,2 (0,2)	7,3 (0,1)
60	KSA+	2,58 (0,2)	2,42 (-)	2,36 (0,1)	2,21 (-)	2,3 (0,1)	2,36 (-)
8	sek.P-Roc	0,69 (-)	0,61 (-)	0,58 (-)	0,63 (-)	0,66 (-)	0,64 (-)
9	sek.P-Roc	0,53 (-)	0,48 (-)	0,47 (-)	0,48 (-)	0,51 (-)	0,48 (-)
11	KK42	2,03 (0,1)	1,63 (0,3)	1,78 (0,1)	2 (0,1)	1,69 (0,1)	2 (0,1)
40	P-Roc	23,65 (0,9)	24,13 (0,2)	24,36 (0,4)	25,52 (0,1)	23,5 (1,2)	26,98 (0,4)
42	P-Roc	110,95 (3,4)	146,4 (1,6)	147,28 (0,9)	145,83 (1,2)	108,52 (6,2)	153,51 (2,8)
26	TSP	9,29 (0,4)	9,41 (0,1)	9,24 (0,1)	9,89 (0,1)	9,56 (0,5)	10,33 (0,1)
27	Mg-K	0,25 (-)	0,17 (-)	0,15 (-)	<LOQ	<LOQ	0,2 (-)

Tabelle 65: Germaniumgehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg)

PN	Art der Probe	Per [mg/kg]	Aqua regia [mg/kg]	Inv [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ /H ₂ SO ₄ [mg/kg]	NaOH [mg/kg]
7	entw. FS	1,35 (0,1)	0,91 (-)	0,84 (0,1)	0,89 (0,3)	0,89 (-)	0,7 (0,1)
14	DS	2,95 (0,1)	2,11 (-)	1,73 (0,1)	1 (0,1)	1,94 (0,1)	2,49 (0,1)
46	HTK	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
47	FKM	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
6	MAP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
18	MAP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
13	KSA	5,02 (0,2)	3,5 (0,2)	2,67 (0,2)	2,26 (0,1)	3,26 (0,2)	2,19 (0,1)
16	KSA	7,86 (0,2)	6,36 (0,3)	5,31 (0,2)	5,89 (0,1)	6,04 (0,1)	4,36 (0,1)
60	KSA+	4,5 (0,3)	2,81 (0,2)	2,44 (0,2)	1,61 (0,1)	2,44 (0,2)	1,91 (0,1)
8	sek.P-Roc	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
9	sek.P-Roc	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
11	KK42	2,87 (0,2)	2,59 (0,9)	1,83 (0,3)	2,31 (0,1)	1,92 (0,2)	1,66 (0,1)
40	P-Roc	14,77 (0,5)	12,38 (0,2)	11,95 (0,1)	12,51 (0,1)	10,11 (0,7)	7,67 (0,1)
42	P-Roc	147,22 (4)	153,29 (4,6)	139,03 (2)	134,61 (2)	100,52 (5)	78,29 (2,3)
26	TSP	4,49 (0,2)	4,04 (0,1)	3,65 (0,1)	4,09 (0,1)	3,38 (0,2)	2,45 (0,1)
27	Mg-K	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ

Tabelle 66: Hafniumgehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg)

PN	Art der Probe	Per [mg/kg]	Aqua regia [mg/kg]	Inv [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ /H ₂ SO ₄ [mg/kg]	NaOH [mg/kg]
7	entw. FS	1,01 (0,1)	0,24 (0,1)	0,32 (-)	0,31 (-)	0,39 (-)	1,19 (0,2)
14	DS	0,88 (0,1)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,37 (-)	1,59 (0,2)
46	HTK	0,89 (0,1)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1,31 (0,1)
47	FKM	1,64 (0,2)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,5 (-)
6	MAP	0,81 (-)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1,17 (0,5)
18	MAP	0,67 (0,1)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
13	KSA	1,49 (0,2)	0,44 (0,4)	0,31 (0,1)	<LOQ	0,9 (-)	<LOQ
16	KSA	1,65 (0,1)	0,43 (-)	0,36 (-)	<LOQ	1,08 (-)	<LOQ
60	KSA+	3,36 (0,4)	<LOQ	0,44 (0,4)	<LOQ	2,06 (0,1)	<LOQ
8	sek.P-Roc	0,58 (0,1)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1,18 (0,1)
9	sek.P-Roc	0,56 (-)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,22 (-)	0,62 (0,1)
11	KK42	3,22 (0,3)	2,13 (0,4)	2,46 (0,1)	2,36 (0,1)	2,65 (0,1)	3,67 (0,2)
40	P-Roc	0,64 (0,1)	0,34 (-)	0,33 (-)	0,33 (-)	0,35 (-)	2,56 (0,1)
42	P-Roc	1,17 (0,2)	0,62 (-)	0,22 (-)	<LOQ	0,64 (-)	2,6 (0,1)
26	TSP	0,7 (-)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1,25 (0,1)
27	Mg-K	0,29 (-)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1,99 (-)

Tabelle 67: Quecksilbergehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg)

PN	Art der Probe	Per [mg/kg]	Aqua regia [mg/kg]	Inv [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ /H ₂ SO ₄ [mg/kg]	NaOH [mg/kg]
7	entw. FS	2,12 (0,2)	2,05 (-)	1,74 (0,2)	1,81 (0,1)	1,8 (0,1)	0,82 (0,2)
14	DS	0,89 (0,1)	1,49 (0,1)	0,98 (0,1)	0,65 (0,1)	1,25 (-)	0,91 (0,1)
46	HTK	0,4 (0,1)	0,66 (-)	0,74 (-)	0,65 (-)	0,67 (-)	0,15 (-)
47	FKM	0,02 (-)	0,01 (-)	0,02 (-)	0,03 (-)	0,02 (-)	0,03 (-)
6	MAP	0,27 (0,1)	0,12 (-)	0,14 (-)	0,14 (-)	0,17 (-)	0,11 (-)
18	MAP	<LOQ	0,62 (0,1)	0,59 (0,1)	0,8 (0,2)	0,7 (0,1)	0,17 (-)
13	KSA	2,02 (0,1)	2,95 (-)	1,6 (0,2)	1,31 (-)	2,43 (-)	2,38 (-)
16	KSA	1,22 (-)	2,55 (0,3)	0,72 (-)	0,03 (-)	1,54 (0,2)	1,99 (-)
60	KSA+	0,24 (-)	0,36 (-)	0,16 (-)	0,03 (-)	0,27 (-)	0,34 (-)
8	sek.P-Roc	0,33 (-)	0,36 (-)	0,33 (-)	0,25 (-)	0,37 (0,1)	0,39 (-)
9	sek.P-Roc	0,07 (-)	0,09 (-)	0,08 (-)	0,06 (-)	0,1 (-)	0,12 (-)
11	KK42	0,27 (-)	0,33 (-)	0,22 (-)	0,16 (-)	0,31 (-)	0,39 (-)
40	P-Roc	0,38 (-)	0,47 (-)	0,48 (-)	0,51 (-)	0,51 (-)	0,4 (-)
42	P-Roc	0,23 (-)	0,25 (-)	0,14 (-)	0,07 (-)	0,25 (-)	0,26 (-)
26	TSP	0,13 (-)	0,18 (-)	0,19 (-)	0,22 (-)	0,17 (-)	0,23 (-)
27	Mg-K	0,05 (-)	0,07 (-)	0,06 (-)	0,05 (-)	0,08 (-)	0,07 (-)

Tabelle 68: Holmiumgehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg)

PN	Art der Probe	Per [mg/kg]	Aqua regia [mg/kg]	Inv [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ /H ₂ SO ₄ [mg/kg]	NaOH [mg/kg]
7	entw. FS	0,09 (-)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
14	DS	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
46	HTK	0,09 (-)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
47	FKM	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
6	MAP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
18	MAP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
13	KSA	0,36 (-)	0,35 (-)	0,31 (-)	0,32 (-)	0,36 (-)	0,34 (-)
16	KSA	1,41 (-)	1,53 (-)	1,45 (-)	1,5 (-)	1,59 (-)	1,43 (-)
60	KSA+	0,44 (-)	0,41 (-)	0,41 (-)	0,39 (-)	0,4 (-)	0,43 (-)
8	sek.P-Roc	0,15 (-)	0,14 (-)	0,13 (-)	0,14 (-)	0,15 (-)	0,15 (-)
9	sek.P-Roc	0,1 (-)	0,09 (-)	0,09 (-)	<LOQ	0,1 (-)	0,1 (-)
11	KK42	0,39 (-)	0,33 (0,1)	0,36 (-)	0,38 (-)	0,34 (-)	0,39 (-)
40	P-Roc	6,27 (0,2)	6,51 (0,1)	6,62 (0,1)	6,74 (0,1)	6,32 (0,3)	7,2 (0,1)
42	P-Roc	10,13 (0,2)	13,09 (0,2)	13,4 (-)	13,33 (0,1)	9,96 (0,5)	14,13 (0,3)
26	TSP	1,82 (0,1)	1,87 (-)	1,85 (-)	1,92 (-)	1,89 (0,1)	2,02 (-)
27	Mg-K	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ

Tabelle 69: Lanthangehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg)

PN	Per [mg/kg]	Aqua regia [mg/kg]	Inv [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ /H ₂ SO ₄ [mg/kg]	NaOH [mg/kg]
7	11,56 (0,4)	10,93 (0,3)	11,04 (0,1)	10,84 (0,3)	11,43 (0,3)	11,63 (0,5)
14	9,43 (0,1)	9,73 (0,1)	9,21 (0,2)	9,76 (0,2)	9,82 (0,4)	9,55 (0,3)
46	3,05 (0,4)	2,5 (0,1)	2,5 (0,3)	2,4 (0,1)	2,49 (0,3)	2,91 (0,1)
47	0,55 (0,1)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,29 (0,1)
6	0,51 (0,1)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
18	2,45 (1,1)	1,42 (0,4)	1,25 (0,4)	1,02 (0,1)	1,21 (0,3)	1,43 (0,6)
13	18,02 (0,1)	18,6 (0,2)	16,26 (-)	16,57 (0,1)	17,65 (0,5)	16,42 (0,1)
16	51,13 (0,8)	53,58 (0,6)	49,14 (1,2)	50,05 (0,4)	52,69 (1,9)	51,02 (0,4)
60	20,57 (1,7)	19,24 (0,2)	18,41 (0,7)	17,25 (0,2)	17,08 (0,5)	17,06 (0,3)
8	2,62 (0,1)	2,55 (-)	2,39 (-)	2,47 (-)	2,61 (0,1)	2,39 (-)
9	2,55 (0,1)	2,52 (0,1)	2,56 (0,1)	2,46 (0,1)	2,57 (0,2)	2,39 (-)
11	52,59 (5,3)	45,2 (8)	47,54 (9,5)	56,13 (5,6)	44,71 (1,6)	44,47 (3,7)
40	93,45 (3,4)	110,82 (0,9)	105,78 (9)	96,83 (0,4)	104,87 (4,3)	118,93 (1,1)
42	1243,39 (65,8)	1877,7 (16,1)	1865,05 (13,4)	1872,15 (9,7)	1329,1 (75,9)	1881,04 (34,2)
26	34,78 (1,4)	35,13 (0,4)	34,11 (-)	35,97 (0,3)	34,24 (1,3)	37,01 (0,3)
27	1,32 (0,1)	1,05 (0,1)	0,99 (-)	0,39 (-)	0,73 (-)	1,37 (0,1)

Tabelle 70: Lutetiumgehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg)

PN	Art der Probe	Per [mg/kg]	Aqua regia [mg/kg]	Inv [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ /H ₂ SO ₄ [mg/kg]	NaOH [mg/kg]
7	entw. FS	0,04 (-)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,03 (-)	0,04 (-)
14	DS	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
46	HTK	0,04 (-)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,04 (-)
47	FKM	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
6	MAP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
18	MAP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
13	KSA	0,12 (-)	0,11 (-)	0,1 (-)	0,1 (-)	0,11 (-)	0,12 (-)
16	KSA	0,42 (-)	0,45 (-)	0,43 (-)	0,45 (-)	0,49 (-)	0,5 (-)
60	KSA+	0,16 (-)	0,15 (-)	0,15 (-)	0,15 (-)	0,15 (-)	0,16 (-)
8	sek.P-Roc	0,08 (-)	0,07 (-)	0,06 (-)	0,07 (-)	0,08 (-)	0,09 (-)
9	sek.P-Roc	0,04 (-)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,03 (-)	0,04 (-)
11	KK42	0,14 (-)	0,12 (-)	0,13 (-)	0,14 (-)	0,13 (-)	0,16 (-)
40	P-Roc	2,58 (0,1)	2,76 (-)	2,81 (-)	2,94 (-)	2,8 (0,1)	3,18 (-)
42	P-Roc	0,93 (-)	1,3 (-)	1,34 (-)	1,34 (-)	1,02 (-)	1,42 (-)
26	TSP	0,56 (-)	0,58 (-)	0,58 (-)	0,61 (-)	0,61 (-)	0,66 (-)
27	Mg-K	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ

Tabelle 71: Molybdängehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg)

PN	Art der Probe	Per [mg/kg]	Aqua regia [mg/kg]	Inv [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ /H ₂ SO ₄ [mg/kg]	NaOH [mg/kg]
7	entw. FS	5,35 (0,2)	4,75 (0,1)	5,71 (0,5)	5,05 (0,4)	5,21 (0,3)	5,87 (0,2)
14	DS	6,55 (0,3)	6,65 (0,3)	6,5 (0,2)	5,24 (0,2)	6,74 (0,3)	7,82 (0,2)
46	HTK	5,15 (0,2)	4,16 (-)	4,28 (0,1)	4,07 (0,1)	4,2 (0,2)	5,18 (0,2)
47	FKM	0,87 (0,4)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1,11 (-)
6	MAP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,97 (0,1)
18	MAP	1,01 (0,2)	0,76 (0,2)	0,55 (-)	0,64 (-)	0,73 (0,2)	1,51 (0,1)
13	KSA	21,93(0,7)	21,7 (0,4)	20,63(0,8)	12,94 (0,1)	22,26 (0,3)	24,23 (0,1)
16	KSA	30,59(0,4)	31,43 (0,4)	30,12(0,9)	19,89 (0,7)	32,66 (0,9)	34,72 (0,5)
60	KSA+	17,51(1,3)	16,26 (0,2)	15,77(0,7)	11,81 (0,3)	15,55 (0,2)	17,26 (0,2)
8	sek.P-Roc	0,85 (0,1)	0,41 (-)	0,66 (0,1)	0,57 (0,1)	0,48 (-)	1,62 (0,1)
9	sek.P-Roc	0,65 (0,1)	0,35 (0,1)	0,62 (0,2)	0,51 (-)	0,47 (-)	1,5 (0,1)
11	KK42	3,55 (0,6)	8,56 (3,1)	2,79 (0,9)	3,39 (0,1)	2,92 (0,5)	3,7 (0,2)
40	P-Roc	2,74 (0,1)	2,24 (-)	2,5 (0,2)	2,46 (-)	2,28 (0,1)	2,81 (0,2)
42	P-Roc	3,03 (0,2)	1,96 (0,2)	1,92 (0,3)	1,89 (-)	2,41 (0,6)	2,88 (0,2)
26	TSP	3,83 (0,2)	3,31 (-)	3,32 (0,1)	3,53 (0,1)	3,31 (-)	4,82 (-)
27	Mg-K	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1,14 (0,1)

Tabelle 72: Niobgehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg)

PN	Art der Probe	Per [mg/kg]	Aqua regia [mg/kg]	Inv [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ /H ₂ SO ₄ [mg/kg]	NaOH [mg/kg]
7	entw. FS	1,76 (0,1)	1,13 (-)	0,64 (0,1)	0,36 (0,1)	1,19 (0,1)	1,38 (0,1)
14	DS	1,85 (0,1)	1,21 (-)	0,23 (0,1)	<LOQ	1,23 (0,1)	2,24 (0,2)
46	HTK	1,64 (0,1)	1,04 (-)	0,71 (0,1)	0,5 (0,1)	1 (0,1)	1,08 (0,1)
47	FKM	0,53 (0,2)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
6	MAP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,2 (0,1)
18	MAP	0,64 (0,1)	0,3 (0,1)	0,18 (-)	<LOQ	0,24 (-)	0,3 (-)
13	KSA	6,8 (-)	3,64 (0,2)	0,17 (-)	<LOQ	4,62 (0,4)	4,01 (0,2)
16	KSA	6,53 (0,1)	3,61 (0,1)	<LOQ	<LOQ	3,56 (0,1)	3,39 (0,2)
60	KSA+	12,17 (0,9)	7,54 (0,2)	0,17 (0,1)	<LOQ	7,41 (0,2)	6,73 (0,4)
8	sek.P-Roc	1,06 (-)	0,37 (-)	0,16 (-)	<LOQ	0,49 (-)	0,85 (-)
9	sek.P-Roc	1,02 (-)	0,45 (-)	0,22 (-)	<LOQ	0,52 (-)	0,56 (-)
11	KK42	215,35 (5,4)	112,79 (23,4)	20,71 (10,1)	10,28 (0,7)	192,79 (2,7)	117,7 (7,8)
40	P-Roc	0,7 (-)	0,47 (-)	0,37 (-)	0,21 (-)	0,42 (0,1)	0,52 (-)
42	P-Roc	31,77 (2,2)	25,86 (0,9)	0,59 (0,2)	0,56 (0,1)	19,21 (0,8)	12,51 (1,2)
26	TSP	4,26 (0,2)	4,11 (-)	3,88 (0,1)	4,5 (1)	4,01 (-)	4,51 (0,2)
27	Mg-K	0,57 (-)	0,19 (-)	<LOQ	<LOQ	0,15 (-)	<LOQ

Tabelle 73: Neodymgehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg)

PN	Per [mg/kg]	Aqua regia [mg/kg]	Inv [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ /H ₂ SO ₄ [mg/kg]	NaOH [mg/kg]
7	3,84 (0,1)	3,43 (0,1)	3,61 (0,1)	3,43 (0,2)	3,71 (0,2)	3,47 (-)
14	1,58 (-)	1,41 (-)	1,33 (-)	1,16 (0,1)	1,5 (0,1)	1,3 (-)
46	2,42 (0,2)	1,89 (0,1)	1,93 (0,1)	1,87 (0,1)	1,99 (0,2)	2,21 (-)
47	0,45 (0,1)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,23 (-)
6	0,36 (0,1)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
18	0,81 (0,1)	0,55 (0,1)	0,64 (0,2)	0,41 (-)	0,45 (-)	0,65 (0,2)
13	11,73 (0,2)	12,23 (0,1)	10,44 (0,1)	10,39 (0,1)	11,74 (0,1)	10,31 (0,1)
16	32,24 (0,2)	34,44 (0,2)	32,41 (0,6)	33,69 (0,3)	35,38 (0,9)	34,64 (0,4)
60	13,56 (1,2)	12,76 (0,1)	12,18 (0,3)	11,1 (0,2)	11,53 (0,3)	11,39 (0,1)
8	2,69 (0,1)	2,64 (-)	2,51 (0,1)	2,58 (0,1)	2,77 (0,1)	2,52 (-)
9	2,28 (0,1)	2,3 (0,1)	2,28 (0,1)	2,18 (0,1)	2,31 (0,1)	2,12 (-)
11	11,1 (0,6)	9,25 (1,9)	10,52 (0,3)	11,25 (0,4)	9,7 (0,6)	10,85 (0,4)
40	85,27 (3,4)	87,27 (0,7)	87,89 (1,6)	90,39 (0,7)	83,2 (4,1)	93,71 (1,1)
42	754,5 (20,6)	995,47 (13,1)	997,33 (8,9)	1003,82 (4,2)	723,42 (45,2)	998,73 (18,2)
26	25,09 (1,1)	25,66 (0,3)	24,99 (0,5)	26,4 (0,4)	25,66 (1,1)	26,91 (0,2)
27	1,2 (0,1)	0,99 (0,1)	0,94 (-)	0,39 (-)	0,7 (-)	1,22 (0,1)

Tabelle 74: Nickelgehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg)

PN	Per [mg/kg]	Aqua regia [mg/kg]	Inv [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ /H ₂ SO ₄ [mg/kg]	NaOH [mg/kg]
7	20,57 (0,3)	19,21 (0,1)	37,66 (0,5)	18,04 (1,9)	18,83 (0,1)	15,13 (0,5)
14	28,92 (10,1)	18,52 (1,3)	27,91 (10,8)	17,11 (0,4)	16,96 (0,6)	17,2 (0,5)
46	6,6 (0,1)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	6,72 (0,3)
47	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
6	12,02 (4,5)	<LOQ	40,37 (1,5)	<LOQ	<LOQ	<LOQ
18	8,06 (4)	<LOQ	12,09 (4)	<LOQ	<LOQ	<LOQ
13	67,93 (9,7)	59,81 (0,4)	57,55 (0,4)	58,66 (0,7)	57,36 (0,5)	28,77 (0,8)
16	51,06 (3,5)	52,2 (6,6)	58,21 (16,6)	45,35 (0,3)	47,49 (1,7)	27,18 (3,5)
60	53,27 (3,5)	41,34 (1,5)	42,72 (4,5)	40,26 (3,3)	40,59 (1,8)	29,83 (1,5)
8	36,56 (21,5)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
9	7,03 (2,6)	<LOQ	11,25 (-)	<LOQ	<LOQ	<LOQ
11	31,73 (0,8)	26,5 (4,7)	20,57 (3,7)	15,34 (0,4)	16,49 (0,1)	11,77 (1,3)
40	25,61 (0,3)	21,33 (0,3)	29,8 (9,3)	20,19 (0,1)	19,95 (0,6)	19,05 (1,7)
42	9,74 (0,8)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
26	16,67 (0,8)	15,09 (0,1)	17,88 (2,4)	14,11 (0,2)	15,2 (1,9)	17,04 (2,2)
27	5,93 (3,7)	<LOQ	12,9 (10,8)	<LOQ	<LOQ	<LOQ

Tabelle 75: Praseodymgehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg)

PN	Art der Probe	Per [mg/kg]	Aqua regia [mg/kg]	Inv [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ /H ₂ SO ₄ [mg/kg]	NaOH [mg/kg]
7	entw. FS	1,07 (-)	0,96 (-)	1 (-)	0,95 (-)	1,03 (0,1)	0,97 (-)
14	DS	0,42 (-)	0,37 (-)	0,36 (-)	0,31 (-)	0,39 (-)	0,34 (-)
46	HTK	0,64 (0,1)	0,5 (-)	0,5 (-)	0,49 (-)	0,52 (0,1)	0,58 (-)
47	FKM	0,12 (-)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
6	MAP	0,1 (-)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
18	MAP	0,22 (-)	0,15 (-)	0,17 (0,1)	0,11 (-)	0,12 (-)	0,18 (0,1)
13	KSA	3,07 (-)	3,2 (-)	2,74 (-)	2,73 (-)	3,08 (-)	2,68 (-)
16	KSA	8,56 (-)	9,16 (0,1)	8,63 (0,2)	8,93 (0,1)	9,34 (0,2)	9,14 (0,1)
60	KSA+	3,56 (0,3)	3,34 (-)	3,16 (0,1)	2,89 (-)	3,01 (0,1)	2,98 (0,1)
8	sek.P-Roc	0,63 (-)	0,61 (-)	0,58 (-)	0,61 (-)	0,65 (-)	0,57 (-)
9	sek.P-Roc	0,58 (-)	0,57 (-)	0,58 (-)	0,55 (-)	0,59 (-)	0,53 (-)
11	KK42	2,98 (0,1)	2,49 (0,5)	2,82 (0,1)	3 (0,1)	2,61 (0,2)	2,87 (0,2)
40	P-Roc	19,51(0,8)	19,91 (0,2)	20,12 (0,4)	20,71 (0,1)	18,96 (0,9)	21,33 (0,2)
42	P-Roc	211,6(7,5)	291,61 (3)	291,97(1,8)	293,37(0,9)	211,07 (12,4)	291,14 (6)
26	TSP	6,19 (0,3)	6,3 (0,1)	6,1 (0,1)	6,46 (0,1)	6,27 (0,2)	6,59 (0,1)
27	Mg-K	0,32 (-)	0,26 (-)	0,24 (-)	0,1 (-)	0,18 (-)	0,32 (-)

Tabelle 76: Rubidiumgehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg)

PN	Art der Probe	Per [mg/kg]	Aqua regia [mg/kg]	Inv [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ /H ₂ SO ₄ [mg/kg]	NaOH [mg/kg]
7	entw. FS	6,05 (-)	4,9 (-)	5,12 (0,2)	4,87 (0,2)	5,02 (0,2)	8,36 (0,2)
14	DS	3,74 (0,1)	2,61 (0,1)	2,54 (-)	2,4 (0,1)	2,58 (0,1)	6,42 (0,2)
46	HTK	16,02 (0,5)	15,51 (0,2)	15,39 (0,1)	14,93 (-)	15,5 (0,2)	19,15 (0,7)
47	FKM	3,18 (0,1)	2,78 (-)	2,42 (0,2)	2,66 (0,1)	2,9 (0,2)	5,52 (0,1)
6	MAP	3,77 (-)	3,6 (0,1)	3,63 (0,1)	3,66 (0,1)	3,59 (0,1)	5,9 (0,2)
18	MAP	5,24 (0,2)	3,43 (0,6)	3 (0,1)	2,81 (0,1)	2,73 (0,1)	7,18 (0,1)
13	KSA	39,66 (2,8)	33,69 (0,9)	32,48 (0,5)	34,43 (0,4)	33,76 (0,1)	40,77 (1,1)
16	KSA	23,93 (0,1)	20,55 (0,2)	19 (0,1)	19,97 (0,1)	20,56 (0,8)	27,08 (0,3)
60	KSA+	38,22 (3,2)	30,43 (0,4)	27,94 (0,5)	27,28 (0,1)	27,98 (0,3)	37,17 (0,8)
8	sek.P-Roc	3,08 (-)	2,88 (0,1)	2,88 (-)	2,89 (-)	2,79 (-)	5,57 (0,2)
9	sek.P-Roc	1,81 (0,8)	1,14 (0,1)	1,17 (0,1)	1,15 (-)	1,16 (-)	3,72 (0,2)
11	KK42	7,51 (2)	4,17 (1)	5,09 (0,5)	4,75 (-)	4,62 (0,2)	8,78 (0,3)
40	P-Roc	2,61 (0,1)	2,29 (0,1)	2,44 (-)	2,34 (-)	2,21 (-)	4,82 (0,1)
42	P-Roc	12,4 (0,2)	11,44 (0,1)	11,14 (0,2)	11,18 (-)	10,48 (0,3)	12,53 (0,3)
26	TSP	4,51 (0,1)	4,41 (0,3)	4,22 (0,1)	4,32 (0,1)	4,14 (0,1)	7,02 (0,3)
27	Mg-K	63,2 (1,1)	62,7 (0,9)	62,37 (0,5)	62,04 (0,4)	60,47 (0,2)	67,34 (1)

Tabelle 77: Antimongehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg)

PN	Art der Probe	Per [mg/kg]	Aqua regia [mg/kg]	Inv [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ /H ₂ SO ₄ [mg/kg]	NaOH [mg/kg]
7	entw. FS	3,19 (0,1)	2,91 (0,1)	3,16 (0,3)	1,52 (0,1)	2,13 (0,1)	2,73 (0,2)
14	DS	2,1 (-)	1,75 (1,75)	1,62 (0,1)	<LOQ	1,14 (0,3)	1,75 (0,1)
46	HTK	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
47	FKM	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
6	MAP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
18	MAP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
13	KSA	9,18 (0,1)	8,79 (0,2)	3,06 (0,1)	<LOQ	3,37 (0,1)	6,63 (0,2)
16	KSA	10,15 (0,4)	9,32 (0,4)	3,71 (0,4)	<LOQ	3,35 (0,3)	8,34 (0,4)
60	KSA+	7,91 (0,6)	6,89 (0,1)	2,67 (0,3)	<LOQ	2,32 (0,2)	6,71 (0,1)
8	sek.P-Roc	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
9	sek.P-Roc	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
11	KK42	1,88 (0,3)	1,99 (0,6)	0,93 (0,2)	<LOQ	<LOQ	1,33 (-)
40	P-Roc	2,39 (0,1)	1,75 (-)	1,69 (0,1)	1,77 (0,1)	1,64 (-)	1,18 (0,1)
42	P-Roc	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
26	TSP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
27	Mg-K	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ

Tabelle 78: Scandiumgehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg)

PN	Art der Probe	Per [mg/kg]	Aqua regia [mg/kg]	Inv [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ /H ₂ SO ₄ [mg/kg]	NaOH [mg/kg]
7	entw. FS	0,68 (0,1)	0,46 (-)	<LOQ	0,53 (0,1)	0,55 (-)	<LOQ
14	DS	0,59 (0,1)	<LOQ	0,46 (-)	<LOQ	0,49 (-)	0,66 (0,1)
46	HTK	0,69 (0,1)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
47	FKM	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
6	MAP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
18	MAP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
13	KSA	3,65 (0,2)	3,35 (0,1)	3,23 (-)	3,21 (-)	3,34 (0,1)	3,38 (-)
16	KSA	6 (0,1)	5,77 (0,1)	5,55 (0,1)	5,64 (-)	5,87 (0,2)	6,5 (0,2)
60	KSA+	5,61 (0,4)	4,12 (0,1)	3,73 (0,1)	3,55 (-)	3,97 (0,2)	4,02 (-)
8	sek.P-Roc	0,62 (-)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,74 (-)
9	sek.P-Roc	0,66 (0,1)	<LOQ	<LOQ	0,48 (-)	<LOQ	0,69 (-)
11	KK42	4,14 (0,1)	3 (0,6)	3,49 (0,1)	3,71 (0,1)	3,24 (0,2)	3,24 (0,3)
40	P-Roc	10,1 (0,2)	8,83 (-)	8,65 (0,1)	8,78 (0,1)	8,06 (0,5)	10,6 (0,4)
42	P-Roc	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
26	TSP	2,93 (0,2)	2,8 (0,1)	2,64 (-)	2,76 (-)	2,55 (-)	3,35 (0,1)
27	Mg-K	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,47 (-)

Tabelle 79: Selengehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg)

PN	Art der Probe	Per [mg/kg]	Aqua regia [mg/kg]	Inv [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ /H ₂ SO ₄ [mg/kg]	NaOH [mg/kg]
7	entw. FS	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
14	DS	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
46	HTK	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
47	FKM	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
6	MAP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
18	MAP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
13	KSA	2,17 (0,1)	2,19 (0,4)	1,76 (0,1)	1,54 (0,2)	2,23 (0,1)	1,74 (0,1)
16	KSA	3,19 (0,2)	2,57 (0,5)	2,7 (0,2)	3,07 (0,2)	2,54 (0,1)	2,07 (0,2)
60	KSA+	1,34 (0,3)	1,02 (-)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
8	sek.P-Roc	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
9	sek.P-Roc	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
11	KK42	2,96 (0,3)	2,63 (0,6)	2,74 (0,2)	2,97 (0,3)	2,67 (0,2)	1,74 (0,1)
40	P-Roc	13,49(0,2)	11,01 (0,4)	10,53(0,2)	11,42 (0,1)	9,31 (0,7)	7,99 (0,9)
42	P-Roc	29,91(2,1)	29,32 (0,7)	26,13(0,5)	25,94 (0,1)	18,96 (0,9)	18,45 (1,7)
26	TSP	4,27 (0,5)	3,81 (0,1)	3,25 (0,1)	3,65 (0,4)	3,1 (0,3)	2,86 (0,4)
27	Mg-K	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ

Tabelle 80: Samariumgehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg)

PN	Art der Probe	Per [mg/kg]	Aqua regia [mg/kg]	Inv [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ /H ₂ SO ₄ [mg/kg]	NaOH [mg/kg]
7	entw. FS	0,61 (-)	0,56 (-)	0,57 (-)	0,55 (-)	0,59 (-)	0,57 (-)
14	DS	0,29 (-)	0,25 (-)	0,25 (-)	0,22 (-)	0,27 (-)	0,26 (-)
46	HTK	0,44 (-)	0,34 (-)	0,37 (-)	0,35 (-)	0,37 (-)	0,41 (-)
47	FKM	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
6	MAP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
18	MAP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
13	KSA	2,17 (-)	2,28 (-)	1,94 (-)	1,94 (-)	2,19 (-)	1,96 (-)
16	KSA	6,68 (0,1)	7,22 (-)	6,81 (0,1)	7,14 (-)	7,49 (0,2)	7,47 (0,1)
60	KSA+	2,6 (0,2)	2,51 (-)	2,37 (-)	2,23 (0,1)	2,32 (0,1)	2,38 (0,1)
8	sek.P-Roc	0,56 (-)	0,54 (-)	0,53 (-)	0,54 (-)	0,57 (-)	0,53 (-)
9	sek.P-Roc	0,46 (-)	0,44 (-)	0,47 (-)	0,44 (-)	0,47 (-)	0,44 (-)
11	KK42	2,28 (0,1)	1,97 (0,1)	2,22 (0,1)	2,38 (0,1)	2,05 (0,1)	2,37 (0,2)
40	P-Roc	18,06 (0,7)	18,63 (0,4)	18,91 (0,4)	19,47 (0,1)	17,95 (1)	20,57 (0,2)
42	P-Roc	126,02 (2,9)	168,55 (1,9)	170,45 (1,3)	171,48 (1,3)	124,13 (7,1)	176,47 (3,3)
26	TSP	6,42 (0,1)	6,61 (0,1)	6,45 (0,1)	6,81 (0,1)	6,6 (0,3)	7,06 (0,1)
27	Mg-K	0,24 (-)	0,19 (-)	0,18 (-)	<LOQ	<LOQ	0,23 (-)

Tabelle 81: Tantalgehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg)

PN	Art der Probe	Per [mg/kg]	Aqua regia [mg/kg]	Inv [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ /H ₂ SO ₄ [mg/kg]	NaOH [mg/kg]
7	entw. FS	0,53 (-)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,27 (-)
14	DS	0,48 (-)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,33 (0,1)
46	HTK	0,27 (-)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
47	FKM	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
6	MAP	0,15 (0,1)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
18	MAP	0,18 (-)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
13	KSA	0,7 (-)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,53 (-)
16	KSA	0,92 (-)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,69 (-)
60	KSA+	0,82 (0,1)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,53 (-)
8	sek.P-Roc	0,16 (-)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
9	sek.P-Roc	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
11	KK42	4,32 (0,2)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	3,27 (0,1)
40	P-Roc	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
42	P-Roc	1,97 (0,2)	0,93 (0,1)	<LOQ	<LOQ	0,19 (-)	0,64 (0,1)
26	TSP	0,33 (-)	0,29 (-)	0,26 (-)	0,27 (-)	0,3 (-)	0,26 (-)
27	Mg-K	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ

Tabelle 82: Terbiumgehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg)

PN	Art der Probe	Per [mg/kg]	Aqua regia [mg/kg]	Inv [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ /H ₂ SO ₄ [mg/kg]	NaOH [mg/kg]
7	entw. FS	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
14	DS	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
46	HTK	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
47	FKM	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
6	MAP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
18	MAP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
13	KSA	0,34 (-)	0,33 (-)	0,29 (-)	0,3 (-)	0,33 (-)	0,32 (-)
16	KSA	2,11 (-)	2,1 (-)	1,63 (0,1)	1,25 (-)	2,09 (0,1)	1,33 (-)
60	KSA+	0,4 (-)	0,37 (-)	0,36 (-)	0,34 (-)	0,35 (-)	0,37 (-)
8	sek.P-Roc	0,11 (-)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,1 (-)	0,1 (-)
9	sek.P-Roc	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
11	KK42	0,32 (-)	0,26 (0,1)	0,3 (-)	0,31 (-)	0,28 (-)	0,32 (-)
40	P-Roc	3,96 (0,2)	4,08 (-)	4,16 (0,1)	4,24 (-)	3,95 (0,2)	4,52 (0,1)
42	P-Roc	13,45 (0,3)	17,63 (0,2)	17,88(0,1)	17,82 (0,2)	13,16 (0,7)	18,75 (0,4)
26	TSP	1,51 (0,1)	1,54 (-)	1,52 (-)	1,59 (-)	1,55 (0,1)	1,66 (-)
27	Mg-K	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ

Tabelle 83: Thoriumgehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg)

PN	Art der Probe	Per [mg/kg]	Aqua regia [mg/kg]	Inv [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ /H ₂ SO ₄ [mg/kg]	NaOH [mg/kg]
7	entw. FS	1,05 (-)	0,74 (-)	0,76 (-)	0,7 (0,1)	0,89 (0,2)	0,24 (0,1)
14	DS	0,72 (0,1)	0,6 (-)	0,55 (-)	0,47 (-)	0,61 (-)	0,32 (-)
46	HTK	0,9 (0,1)	0,55 (-)	0,52 (-)	0,53 (-)	0,61 (-)	<LOQ
47	FKM	0,25 (-)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
6	MAP	0,34 (0,1)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
18	MAP	0,45 (0,1)	0,23 (-)	0,33 (0,2)	<LOQ	0,17 (-)	<LOQ
13	KSA	4,77 (-)	4,75 (-)	3,95 (0,1)	3,76 (-)	4,3 (0,1)	3,69 (0,1)
16	KSA	14,26(0,1)	15,64 (0,1)	14,72 (0,2)	14,37 (0,1)	15,56 (0,5)	13,82 (0,1)
60	KSA+	5,9 (0,5)	5,52 (-)	5,29 (0,1)	4,91 (0,1)	5 (0,1)	4,86 (-)
8	sek.P-Roc	1,28 (-)	1,17 (-)	1,09 (-)	1,12 (-)	1,3 (-)	0,84 (0,1)
9	sek.P-Roc	0,8 (0,1)	0,76 (-)	0,74 (-)	0,65 (-)	0,75 (-)	0,5 (-)
11	KK42	5,98 (0,3)	5,44 (1,1)	6 (0,1)	6,11 (0,2)	5,56 (0,5)	5,29 (0,3)
40	P-Roc	8,13 (1,6)	10,09 (0,1)	10,34 (0,4)	10,11 (0,1)	10,28 (0,4)	10,92 (0,2)
42	P-Roc	0,5 (0,2)	30,92 (-)	32,08 (0,3)	31,43 (0,4)	24,06 (1,3)	34,28 (0,4)
26	TSP	3,71 (0,1)	3,8 (-)	3,75 (0,1)	3,77 (0,1)	3,88 (0,2)	4 (-)
27	Mg-K	0,64 (-)	0,48 (-)	0,44 (-)	0,23 (-)	0,37 (-)	0,53 (-)

Tabelle 84: Thalliumgehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg)

PN	Art der Probe	Per [mg/kg]	Aqua regia [mg/kg]	Inv [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ /H ₂ SO ₄ [mg/kg]	NaOH [mg/kg]
7	entw. FS	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
14	DS	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
46	HTK	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
47	FKM	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
6	MAP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
18	MAP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
13	KSA	0,42 (-)	0,41 (-)	0,38 (-)	0,39 (-)	0,4 (-)	0,39 (-)
16	KSA	0,29 (-)	0,29 (-)	0,27 (-)	0,27 (-)	0,29 (-)	0,22 (-)
60	KSA+	0,3 (-)	0,27 (-)	0,28 (-)	0,27 (-)	0,27 (-)	0,28 (-)
8	sek.P-Roc	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
9	sek.P-Roc	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
11	KK42	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
40	P-Roc	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
42	P-Roc	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
26	TSP	0,39 (-)	0,38 (-)	0,38 (-)	0,37 (-)	0,39 (-)	0,37 (-)
27	Mg-K	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ

Tabelle 85: Thuliumgehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg)

PN	Art der Probe	Per [mg/kg]	Aqua regia [mg/kg]	Inv [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ /H ₂ SO ₄ [mg/kg]	NaOH [mg/kg]
7	entw. FS	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
14	DS	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
46	HTK	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
47	FKM	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
6	MAP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
18	MAP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
13	KSA	0,14 (-)	0,13 (-)	0,11 (-)	0,12 (-)	0,13 (-)	0,13 (-)
16	KSA	0,88 (-)	0,95 (-)	0,91 (-)	0,93 (-)	0,99 (-)	0,62 (-)
60	KSA+	0,18 (-)	0,16 (-)	0,16 (-)	0,15 (-)	0,16 (-)	0,17 (-)
8	sek.P-Roc	0,07 (-)	0,06 (-)	0,06 (-)	0,06 (-)	0,07 (-)	0,07 (-)
9	sek.P-Roc	0,04 (-)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,04 (-)	0,04 (-)
11	KK42	0,16 (-)	0,14 (-)	0,15 (-)	0,16 (-)	0,14 (-)	0,17 (-)
40	P-Roc	2,68 (0,1)	2,79 (-)	2,83 (-)	2,88 (-)	2,72 (0,1)	3,07 (-)
42	P-Roc	2,08 (-)	2,74 (-)	2,81 (-)	2,79 (-)	2,11 (0,1)	2,95 (0,1)
26	TSP	0,67 (-)	0,69 (-)	0,67 (-)	0,7 (-)	0,69 (-)	0,74 (-)
27	Mg-K	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ

Tabelle 86: Urangehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg)

PN	Art der Probe	Per [mg/kg]	Aqua regia [mg/kg]	Inv [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ /H ₂ SO ₄ [mg/kg]	NaOH [mg/kg]
7	entw. FS	1,73 (-)	1,61 (-)	1,64 (-)	1,59 (0,2)	1,74 (-)	1,94 (-)
14	DS	1,1 (-)	1,07 (-)	1,07 (-)	1,04 (-)	1,17 (-)	1,23 (-)
46	HTK	1,27 (0,1)	1,09 (-)	1,15 (-)	1,11 (-)	1,18 (-)	1,28 (0,1)
47	FKM	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
6	MAP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
18	MAP	0,26 (-)	<LOQ	0,19 (-)	<LOQ	0,2 (-)	0,3 (-)
13	KSA	10,17 (0,2)	10,98 (0,1)	10,37 (0,1)	10,54 (0,1)	11,39 (0,8)	11,01 (0,1)
16	KSA	12,65 (0,1)	14,22 (0,1)	13,75 (0,2)	13,6 (0,2)	14,58 (0,4)	14,13 (0,1)
60	KSA+	7,67 (0,6)	7,63 (0,1)	7,42 (0,1)	7,13 (-)	7,39 (0,2)	7,84 (0,1)
8	sek.P-Roc	8,22 (-)	7,57 (0,1)	7,41 (0,1)	7,66 0,2	8,11 (0,1)	8,7 (0,2)
9	sek.P-Roc	1,27 (-)	1,11 (-)	1,13 (-)	1,04 (-)	1,23 (-)	1,34 (-)
11	KK42	3,59 (0,2)	3,26 (0,7)	3,65 (0,1)	3,69 (0,1)	3,82 (0,2)	3,24 (0,2)
40	P-Roc	193,77(6,5)	209,91 (2,4)	212,49 (3,4)	212,49 (0,2)	223,95 (1,9)	216,6 (3)
42	P-Roc	4,01 (-)	4,17 (-)	4,45 (-)	4,36 (0,1)	4,19 (0,2)	4,62 (0,1)
26	TSP	56,32 (2,2)	58,33 (0,8)	57,53 (0,9)	58,96 (0,6)	61,55 (1,8)	61,99 (2,2)
27	Mg-K	0,28 (-)	0,18 (-)	0,19 (-)	0,16 (-)	0,22 (-)	0,3 (-)

Tabelle 87: Vanadiumgehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg)

PN	Per [mg/kg]	Aqua regia [mg/kg]	Inv [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ /H ₂ SO ₄ [mg/kg]	NaOH [mg/kg]
7	<LOQ	<LOQ	<LOQ	5,94 (0,9)	5,82 (0,3)	6,17 (0,3)
14	9,07 (0,4)	9,33 (-)	11,62 (0,3)	12,27 (0,1)	12,02 (0,5)	16,25 (0,1)
46	2,45 (0,6)	1,41 (0,1)	0,6 (-)	1,52 (-)	1,4 (0,1)	2,26 (0,1)
47	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
6	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,01 (0,2)	<LOQ	<LOQ
18	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1,74 (0,2)	0,86 (-)	1,29 (0,2)
13	48,29 (1)	46,47 (1,3)	47,32 (0,3)	45,59 (0,7)	47,75 (0,1)	54,87 (0,9)
16	34,26 (0,7)	32,16 (0,3)	32,18 (0,5)	31,48 (0,2)	34,4 (0,9)	37,68 (0,5)
60	79,1 (7,2)	66,79 (0,3)	59,76 (0,2)	57,9 (0,2)	61,26 (1,1)	53,59 (1,2)
8	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,3 (0,1)	2,23 (0,4)
9	<LOQ	<LOQ	<LOQ	3,01 (0,2)	2,67 (0,1)	5,18 (0,2)
11	217,72 (5,3)	218,13 (73,6)	221,73 (21,2)	200,52 (78,8)	195,34 (41,3)	219,32 (16,7)
40	113,61 (1,2)	95,46 (1,6)	94,95 (2,1)	97,93 (0,7)	90,5 (2,8)	101,2 (2,5)
42	102,98 (1,1)	92,9 (3,6)	79,62 (1,4)	80,95 (1,5)	68,56 (2,3)	78,15 (2)
26	75,76 (3,5)	73,39 (0,7)	70,76 (0,1)	75,31 (0,9)	69,09 (0,8)	88,74 (1,6)
27	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,61 (-)	1,68 (0,1)	1,9 (-)

Tabelle 88: Wolframgehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg)

PN	Per [mg/kg]	Aqua regia [mg/kg]	Inv [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ /H ₂ SO ₄ [mg/kg]	NaOH [mg/kg]
7	86,21 (4,1)	79,89 (0,4)	70,91 (1,9)	63,77 (3,6)	81,65 (10,2)	36,21 (8,4)
14	42,63 (0,8)	42,25 (0,1)	21,95 (1)	0,37 (0,1)	41,93 (0,3)	39,99 (1,6)
46	40,68 (1,2)	39,28 (0,2)	40,04 (0,8)	34,63 (1)	40,49 (1,3)	8,31 (0,7)
47	0,27 (0,1)	<LOQ	0,24 (-)	1,02 (-)	<LOQ	0,86 (-)
6	5,99 (0,3)	5,8 (0,1)	6,55 (0,1)	5,6 (0,1)	6,46 (0,8)	5,42 (0,4)
18	39,54 (3,6)	23,82 (3,7)	25,87 (3)	28,78 (3,5)	31,2 (3,8)	6,27 (0,7)
13	86,44 (1,3)	84,83 (0,1)	22,64 (1)	1,93 (0,2)	75,19 (2,4)	74,15 (1,4)
16	124,31 (2,1)	122,9 (1,6)	34,81 (2,4)	1 (0,1)	97,33 (11,7)	111,57 (1,3)
60	19,79 (1,7)	19,2 (0,3)	7,87 (0,5)	0,76 (0,2)	15,45 (0,4)	19,34 (0,6)
8	21,84 (0,2)	19,6 (0,4)	16,68 (0,5)	11,68 (0,3)	19,31 (2,7)	21,2 (1,4)
9	4,57 (0,1)	4,54 (0,1)	3,57 (0,1)	2,01 (0,1)	3,96 (0,1)	5,37 (0,5)
11	19,8 (3,6)	16,68 (2,9)	11,8 (1)	7,49 (0,3)	18 (1,1)	20,1 (1,4)
40	23,75 (1)	24,09 (0,5)	23,86 (0,8)	24,95 (0,1)	25,66 (0,8)	19,05 (1,2)
42	13,86 (0,7)	13,96 (0,1)	7,62 (0,4)	3,71 (0,2)	13,01 (0,5)	14,78 (1,1)
26	9,4 (0,6)	9,14 (0,2)	8,88 (0,5)	10,33 (0,9)	9,21 (1,3)	9,34 (0,7)
27	3,53 (0,1)	3,26 (0,1)	3,04 (0,2)	2,49 (0,2)	3,38 (0,2)	2,88 (0,2)

Tabelle 89: Yttriumgehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg)

PN	Per [mg/kg]	Aqua regia [mg/kg]	Inv [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ /H ₂ SO ₄ [mg/kg]	NaOH [mg/kg]
7	2,63 (0,3)	2,09 (-)	2,14 (-)	2,02 (0,1)	2,23 (-)	2,37 (0,1)
14	1,53 (0,1)	1,32 (-)	1,23 (-)	1,19 (-)	1,31 (-)	1,57 (0,1)
46	2,31 (0,2)	1,82 (-)	1,75 (0,1)	1,7 (-)	1,73 (-)	2,3 (0,1)
47	0,37 (0,1)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,3 (-)
6	0,32 (-)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,21 (-)
18	0,65 (-)	0,38 (0,1)	0,43 (-)	0,28 (-)	0,32 (-)	0,52 (-)
13	8,99 (0,1)	8,44 (0,2)	7,87 (0,1)	8,07 (0,1)	8,64 (0,1)	8,85 (0,1)
16	43,45 (0,4)	45,05 (0,6)	42,84 (0,8)	44,78 (0,8)	46,11 (1,4)	41,31 (0,7)
60	11,15 (1,1)	9,56 (0,1)	9 (0,1)	8,78 (0,1)	8,97 (0,3)	9,95 (0,3)
8	4,87 (0,1)	4,59 (0,1)	4,54 (-)	4,57 (0,1)	4,64 (0,1)	5,23 (0,1)
9	2,76 (0,1)	2,5 (0,1)	2,5 (-)	2,53 (0,1)	2,64 (0,1)	2,91 (-)
11	9,47 (0,4)	7,54 (1,5)	8,59 (0,2)	8,87 (0,3)	7,64 (0,4)	9,42 (0,5)
40	255,58 (9,1)	247,46 (2)	249,68 (3,1)	251,15 (1,6)	223,38 (10,9)	279,22 (3,6)
42	151,26 (2,4)	270,56 (5,4)	263,89 (0,7)	266,5 (0,5)	190,78 (10)	282,63 (6,2)
26	61,31 (2,1)	62,7 (0,6)	60,68 (0,6)	62,51 (0,5)	58,24 (2,5)	69,74 (0,4)
27	0,86 (0,1)	0,63 (-)	0,63 (-)	0,47 (-)	0,55 (-)	0,56 (-)

Tabelle 90: Ytterbiumgehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg)

PN	Art der Probe	Per [mg/kg]	Aqua regia [mg/kg]	Inv [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ /H ₂ SO ₄ [mg/kg]	NaOH [mg/kg]
7	entw. FS	0,25 (-)	0,19 (-)	0,18 (-)	0,19 (-)	0,21 (-)	0,26 (-)
14	DS	0,17 (-)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,14 (-)	0,21 (-)
46	HTK	0,24 (-)	0,16 (-)	0,15 (-)	0,14 (-)	0,16 (-)	0,23 (-)
47	FKM	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
6	MAP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
18	MAP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
13	KSA	0,87 (-)	0,78 (-)	0,72 (-)	0,74 (-)	0,84 (-)	0,81 (-)
16	KSA	3,08 (-)	3,26 (-)	3,08 (-)	3,2 (-)	3,45 (0,1)	3,32 (-)
60	KSA+	1,12 (0,1)	1,06 (-)	1,01 (-)	0,97 (-)	1 (-)	1,07 (-)
8	sek.P-Roc	0,45 (-)	0,39 (-)	0,37 (-)	0,39 (-)	0,43 (-)	0,47 (-)
9	sek.P-Roc	0,24 (-)	0,2 (-)	0,19 (-)	0,19 (-)	0,23 (-)	0,26 (-)
11	KK42	0,94 (0,1)	0,8 (0,2)	0,88 (-)	0,94 (-)	0,84 (-)	0,98 (0,1)
40	P-Roc	15,59 (0,6)	16,27 (0,1)	16,5 (0,2)	16,96 (0,1)	16,02 (0,7)	17,75 (0,3)
42	P-Roc	8,1 (0,1)	11,17 (0,1)	11,47 (0,1)	11,37 (0,1)	8,7 (0,4)	11,86 (0,2)
26	TSP	3,67 (0,2)	3,78 (0,1)	3,7 (0,1)	3,89 (-)	3,89 (0,2)	4,01 (0,1)
27	Mg-K	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ

8.3.2 ICP-OES

Tabelle 91: Silbergehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg)

PN	Art der Probe	Per [mg/kg]	Aqua regia [mg/kg]	Inv [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ /H ₂ SO ₄ [mg/kg]	NaOH [mg/kg]
7	entw. FS	3,17 (0,1)	2,39 (0,5)	3,01 (0,1)	2,18 (-)	3,06 (0,4)	3,66 (0,4)
14	DS	3,28 (0,2)	2,56 (0,1)	2,88 (0,1)	2,25 (0,2)	3,68 (0,1)	3,45 (0,3)
46	HTK	1,38 (0,1)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1,68 (0,4)	1,39 (0,2)
47	FKM	1,37 (0,5)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
6	MAP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1,88 (0,2)
18	MAP	1,41 (0,6)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1,72 (0,1)	1,94 (0,3)
13	KSA	7,01 (0,3)	5,77 (0,1)	5,96 (-)	3,31 (0,1)	6,51 (0,3)	6,99 (0,4)
16	KSA	10,38(0,2)	8,5 (0,1)	8,61 (0,1)	3,23 (0,2)	8,82 (0,1)	8,94 (0,4)
60	KSA+	5,62 (0,3)	3,68 (0,1)	4,34 (0,2)	3,44 (0,1)	4,53 (0,3)	4,56 (0,2)
8	sek.P-Roc	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1,65 (0,4)	2,73 (0,2)
9	sek.P-Roc	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1,65 (0,4)	2,43 (0,6)
11	KK42	2,15 (0,2)	1,31 (0,2)	1,68 (0,2)	2,67 (0,2)	3,73 (0,1)	4,73 (0,7)
40	P-Roc	2,52 (0,3)	1,61 (-)	2,39 (0,1)	2,13 (0,2)	3,19 (0,1)	4,02 (0,3)
42	P-Roc	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
26	TSP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1,72 (-)	2,21 (0,2)
27	Mg-K	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1,85 (0,2)	2,27 (0,4)

Tabelle 92: Aluminiumgehalt der untersuchten Proben (mit relativer Standardabweichung in %)

PN	Art der Probe	Per [%]	Aqua regia [%]	Inv [%]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ [%]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ /H ₂ SO ₄ [%]	NaOH [%]
7	entw. FS	1,00 (-)	0,77 (-)	0,76 (-)	0,68 (-)	0,60 (-)	0,99 (-)
14	DS	0,83 (-)	0,70 (-)	0,70 (-)	0,55 (-)	0,57 (-)	0,93 (-)
46	HTK	0,31 (-)	0,19 (-)	0,19 (-)	0,19 (-)	0,15 (-)	0,45 (-)
47	FKM	0,26 (-)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,23 (-)
6	MAP	0,15 (-)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,19 (-)
18	MAP	0,32 (-)	0,09 (-)	0,09 (-)	0,07 (-)	0,06 (-)	0,31 (-)
13	KSA	6,93 (0,3)	6,90 (0,2)	6,79 (-)	5,88 (-)	5,79 (0,1)	6,31 (0,2)
16	KSA	7,52 (0,1)	7,04 (0,3)	7,19 (-)	6,86 (0,1)	6,11 (0,2)	5,58 (0,2)
60	KSA+	5,83 (0,4)	5,12 (-)	4,99 (0,1)	5,08 (-)	3,99 (0,1)	4,98 (-)
8	sek.P-Roc	0,23 (-)	0,10 (-)	0,10 (-)	0,22 (-)	0,22 (-)	0,33 (-)
9	sek.P-Roc	0,31 (-)	0,24 (-)	0,25 (-)	0,22 (-)	0,22 (-)	0,47 (-)
11	KK42	13,75 (0,2)	12,70 (0,1)	12,98(0,5)	11,79 (0,3)	11,32 (0,3)	12,55 (0,5)
40	P-Roc	0,30 (0,1)	0,22 (-)	0,22 (-)	0,21 (-)	0,18 (-)	0,38 (-)
42	P-Roc	0,51 (-)	0,34 (-)	0,34 (-)	0,34 (-)	0,27 (-)	0,57 (-)
26	TSP	0,26 (-)	0,17 (-)	0,16 (-)	0,14 (-)	0,13 (-)	0,33 (-)
27	Mg-K	0,36 (-)	0,27 (-)	0,26 (-)	0,19 (-)	0,20 (-)	0,28 (-)

Tabelle 93: Arsengehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg)

PN	Art der Probe	Per [mg/kg]	Aqua regia [mg/kg]	Inv [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ /H ₂ SO ₄ [mg/kg]	NaOH [mg/kg]
7	entw. FS	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
14	DS	<LOQ	5,75 (0,1)	4,76 (0,4)	4,67 (0,2)	<LOQ	<LOQ
46	HTK	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
47	FKM	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
6	MAP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
18	MAP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
13	KSA	7,06 (0,8)	12,31 (0,4)	11,15 (0,6)	9,44 (0,2)	9,69 (0,1)	6,36 (0,2)
16	KSA	8,72 (0,3)	13,05 (0,1)	11,51 (0,2)	10,51 (0,1)	10,21 (0,2)	6,56 (0,6)
60	KSA+	<LOQ	<LOQ	6,33 (0,7)	5,3 (0,2)	<LOQ	<LOQ
8	sek.P-Roc	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
9	sek.P-Roc	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
11	KK42	<LOQ	9,27 (0,9)	5,61 (0,4)	<LOQ	<LOQ	<LOQ
40	P-Roc	18,13 (0,9)	20,31 (0,1)	18,96 (0,6)	17,94 (0,2)	13,91 (0,4)	9,62 (0,2)
42	P-Roc	57,13 (2,4)	50,28 (0,7)	75,55 (1,3)	67,19 (6,7)	48,59 (3,3)	56,38 (0,5)
26	TSP	5,54 (0,3)	6,58 (0,1)	4,74 (0,6)	5,57 (0,1)	<LOQ	<LOQ
27	Mg-K	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ

Tabelle 94: Bariumgehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg)

PN	Per [mg/kg]	Aqua regia [mg/kg]	Inv [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ /H ₂ SO ₄ [mg/kg]	NaOH [mg/kg]
7	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
14	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
46	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
47	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
6	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
18	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
13	817,63(20,8)	769,9 (0,6)	799,93 (3,4)	725,72 (4,9)	<LOQ	630,72 (6,4)
16	951,57 (2,5)	840,56 (60,8)	903,82 (7,1)	830,25 (6,8)	<LOQ	698,45 (2,3)
60	723,91(48,6)	466,77 (28,7)	608,88 (6,9)	445,47 (1,2)	<LOQ	470,28 (19,2)
8	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
9	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
11	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
40	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
42	793,05 (9)	612,86 (2,2)	737,37 (11,4)	659,99(68,6)	<LOQ	469,65 (9,6)
26	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
27	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ

Tabelle 95: Calciumgehalt der untersuchten Proben (mit relativer Standardabweichung in %)

PN	Art der Probe	Per [%]	Aqua regia [%]	Inv [%]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ [%]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ /H ₂ SO ₄ [%]	NaOH [%]
7	entw. FS	5,42 (0,1)	4,81 (-)	5,11 (0,1)	4,51 (0,2)	4,00 (0,2)	4,50 (-)
14	DS	3,69 (0,1)	3,74 (-)	3,88 (-)	3,51 (-)	3,17 (0,1)	3,42 (-)
46	HTK	4,48 (0,3)	6,01 (0,3)	6,21 (0,4)	5,55 (0,1)	4,80 (0,1)	6,43 (0,2)
47	FKM	10,50 (0,8)	13,64 (0,2)	15,49 (0,8)	12,89 (0,3)	11,49 (1,1)	14,05 (0,5)
6	MAP	0,29 (-)	0,11 (-)	0,25 (-)	0,13 (-)	0,12 (-)	0,10 (-)
18	MAP	1,14 (0,1)	1,05 (-)	1,23 (0,1)	0,92 (-)	0,88 (-)	0,91 (-)
13	KSA	10,98 (0,5)	11,75 (0,2)	11,98 (0,3)	10,40 (0,1)	9,95 (0,2)	10,46 (0,1)
16	KSA	12,13 (0,1)	11,98 (0,6)	12,45 (0,1)	10,86 (0,2)	10,72 (0,3)	10,76 (0,2)
60	KSA+	10,21 (0,9)	8,22 (-)	9,25 (0,2)	8,38 (0,2)	7,48 (0,1)	9,01 (0,1)
8	sek.P-Roc	13,34 (0,4)	12,33 (0,1)	12,93 (0,1)	10,96 (0,1)	15,93 (0,1)	11,35 (0,1)
9	sek.P-Roc	17,16 (0,9)	17,39 (0,2)	18,09 (0,2)	15,48 (0,2)	15,93 (0,1)	16,43 (0,4)
11	KK42	27,07 (0,2)	26,03 (0,7)	26,83 (1)	24,05 (0,7)	20,79 (0,8)	22,70 (0,6)
40	P-Roc	36,45 (0,2)	37,78 (0,3)	36,64 (0,3)	31,75 (0,3)	27,50 (1,5)	32,64 (0,9)
42	P-Roc	36,96 (0,3)	30,36 (0,2)	31,55 (0,3)	32,75 (0,9)	21,95 (0,6)	30,56 (0,6)
26	TSP	16,97 (0,2)	16,34 (0,3)	16,70 (0,3)	14,63 (0,3)	12,53 (0,6)	13,91 (0,1)
27	Mg-K	0,83 (-)	0,75 (-)	0,88 (-)	0,71 (-)	0,50 (-)	0,64 (-)

Tabelle 96: Chromgehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg)

PN	Per [mg/kg]	Aqua regia [mg/kg]	Inv [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ /H ₂ SO ₄ [mg/kg]	NaOH [mg/kg]
7	30,48 (3,5)	23,39 (1,5)	24,13 (2,4)	20,04 (1,4)	20,16 (0,3)	15,78 (-)
14	27,58 (0,8)	25,76 (0,1)	26,58 (1,4)	19,68 (0,8)	21,36 (1,1)	16,92 (1,2)
46	6,08 (1,1)	4,33 (0,1)	4,03 (0,2)	3,47 (0,1)	3,47 (0,1)	7,3 (0,2)
47	5,38 (1,1)	3,51 (-)	4,04 (0,2)	3,2 (-)	3,03 (0,2)	7,47 (0,4)
6	7,75 (0,5)	5,43 (0,1)	6,12 (0,5)	4,61 (0,1)	3,61 (-)	6,16 (0,2)
18	11,91 (1,3)	13,03 (1,1)	10,04 (0,1)	10,59 (0,9)	6,6 (-)	7,77 (0,2)
13	159,84 (17,1)	137,16 (0,8)	138,84 (0,7)	118,97 (1,7)	135,99 (2)	42,25 (2)
16	117,55 (2,1)	102,09 (0,7)	102,56 (1,4)	85,63 (1,7)	100,37 (3)	26,25 (1,3)
60	132,12 (8,2)	70,91 (3,1)	106,86 (3,1)	82,44 (0,6)	89,87 (1,8)	28,87 (1,1)
8	10,9 (0,9)	6,13 (0,4)	6,52 (0,1)	9,89 (0,3)	10,66 (0,4)	6,27 (0,9)
9	17,61 (1,2)	10,71 (0,2)	12,14 (0,6)	9,89 (0,3)	10,66 (0,4)	9,27 (0,1)
11	328,86 (19,3)	310,77 (11)	293,32 (2,2)	305,71 (27,6)	268,99 (18,2)	165,93 (9,4)
40	129,67 (1)	120,78 (1,3)	130,29 (0,8)	116,62 (0,9)	105,5 (2,8)	82,64 (1,9)
42	9,15 (1)	3,78 (0,3)	5,89 (0,2)	5,72 (0,5)	3,93 (0,4)	9,01 (0,5)
26	82,99 (3)	79,25 (1,4)	80,78 (2,2)	73,7 (0,5)	66,1 (1,4)	56,43 (0,2)
27	7,73 (0,7)	3,54 (0,3)	4,05 (0,4)	4,34 (1)	2,51 (0,2)	4,08 (0,6)

Tabelle 97: Kupfergehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg)

PN	Per [mg/kg]	Aqua regia [mg/kg]	Inv [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ /H ₂ SO ₄ [mg/kg]	NaOH [mg/kg]
7	221,62 (1,9)	195,07 (1,8)	219,44 (4,6)	177,51 (5,2)	189,28 (6)	164,08 (2,5)
14	737,17 (24,5)	782,59 (14,1)	796,07 (8,8)	696,1 (13,5)	684,94 (13,6)	609,83 (16,1)
46	60,99 (1,7)	63,89 (1,8)	75,35 (0,6)	59,37 (1,8)	70,32 (1,7)	70,56 (-)
47	23,17 (1,8)	6,3 (0,2)	18,34 (1)	8,1 (0,2)	23,32 (1,2)	21,16 (1,5)
6	24,21 (4)	5,37 (0,4)	20,34 (1,6)	8,4 (0,3)	27,81 (4,4)	23,43 (0,8)
18	57,63 (2,8)	55,88 (12,2)	54,52 (4,5)	41,32 (3,3)	57,18 (0,9)	56,99 (5,1)
13	757,41 (25,4)	760,47 (1,7)	758,92 (2,3)	687,64 (11,7)	699,32 (9,6)	523,41 (10,2)
16	744,93 (13,6)	704,61 (1,8)	701,02 (5,1)	641,44 (11,9)	654,24 (10,6)	469,27 (8)
60	649,6 (38,7)	371,13 (2,3)	550,39 (3,7)	496,55 (2,5)	461,65 (8,6)	511,64 (11,2)
8	48,59 (3,3)	26,84 (0,6)	44,47 (1,9)	10,22 (1,3)	26,77 (0,2)	44,42 (2,4)
9	26,01 (3,6)	6,57 (0,6)	25,34 (1,5)	10,22 (1,3)	26,77 (0,2)	27,03 (1,4)
11	34,33 (4,2)	20,5 (7,4)	21,85 (1,5)	15,27 (0,1)	34,51 (2,1)	32,08 (0,1)
40	58,64 (3)	43,42 (1)	55,23 (3,5)	43,99 (0,8)	55,29 (1,8)	50,72 (0,7)
42	77,9 (0,7)	36,16 (1,9)	69,21 (4)	50,3 (2,1)	59,88 (3,5)	59,09 (2,7)
26	32,79 (2)	16,92 (1)	30,32 (2,1)	19,88 (0,8)	34,17 (0,1)	32,9 (1,3)
27	19,37 (1)	4,53 (0,3)	16,97 (0,3)	8,91 (0,4)	24,34 (1,8)	25,69 (0,8)

Tabelle 98: Eisengehalt der untersuchten Proben (mit relativer Standardabweichung in %)

PN	Art der Probe	Per [%]	Aqua regia [%]	Inv [%]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ [%]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ /H ₂ SO ₄ [%]	NaOH [%]
7	entw. FS	1,37 (-)	1,26 (-)	1,30 (-)	1,18 (-)	1,13 (-)	1,03 (-)
14	DS	10,41 (0,1)	10,48 (0,1)	10,75(0,1)	3,60 (0,5)	9,44 (0,1)	8,40 (0,1)
46	HTK	0,10 (-)	0,13 (-)	0,13 (-)	0,12 (-)	0,11 (-)	0,11 (-)
47	FKM	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
6	MAP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
18	MAP	0,62 (-)	0,58 (-)	0,61 (-)	0,54 (-)	0,52 (-)	0,45 (-)
13	KSA	8,63 (0,2)	8,55 (0,2)	8,53 (0,1)	2,25 (0,1)	8,26 (0,2)	3,09 (0,2)
16	KSA	8,75 (-)	8,85 (0,1)	8,48 (0,1)	3,32 (0,2)	7,77 (0,3)	3,77 (0,2)
60	KSA+	6,11 (0,4)	5,08 (0,1)	5,36 (0,1)	1,55 (0,1)	4,39 (-)	3,73 (0,1)
8	sek.P-Roc	0,15 (-)	0,12 (-)	0,12 (-)	0,17 (-)	0,18 (-)	0,13 (-)
9	sek.P-Roc	0,19 (-)	0,17 (-)	0,18 (-)	0,17 (-)	0,18 (-)	0,16 (-)
11	KK42	1,66 (0,1)	2,68 (-)	1,64 (-)	1,91 (0,1)	1,58 (0,1)	1,05 (0,1)
40	P-Roc	0,15 (-)	0,14 (-)	0,15 (-)	0,14 (-)	0,13 (-)	0,09 (-)
42	P-Roc	0,40 (-)	0,23 (-)	0,29 (-)	0,25 (-)	0,24 (-)	0,16 (-)
26	TSP	0,30 (-)	0,29 (-)	0,30 (-)	0,28 (-)	0,26 (-)	0,24 (-)
27	Mg-K	0,10 (-)	0,09 (-)	0,10 (-)	0,09 (-)	0,08 (-)	0,03 (-)

Tabelle 99: Kaliumgehalt der untersuchten Proben (mit relativer Standardabweichung in %)

PN	Art der Probe	Per [%]	Aqua regia [%]	Inv [%]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ [%]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ /H ₂ SO ₄ [%]	NaOH [%]
7	entw. FS	0,23 (-)	0,32 (-)	0,22 (0,1)	0,24 (-)	<LOQ	0,50 (-)
14	DS	<LOQ	0,05 (-)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,09 (-)
46	HTK	1,84 (0,1)	2,34 (0,1)	2,37 (-)	2,07 (0,1)	1,6613 (0,1)	3,18 (0,1)
47	FKM	0,09 (0,1)	0,33 (-)	0,23 (-)	0,24 (-)	<LOQ	0,64 (-)
6	MAP	<LOQ	0,06 (-)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,23 (-)
18	MAP	<LOQ	0,04 (-)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,05 (-)
13	KSA	1,64 (-)	1,63 (0,1)	1,40 (-)	1,39 (-)	1,06999 (-)	1,85 (0,1)
16	KSA	0,79 (-)	0,78 (-)	0,62 (-)	0,64 (-)	0,37798 (-)	0,85 (-)
60	KSA+	1,18 (0,1)	0,80 (-)	1,02 (-)	0,92 (-)	0,5069 (-)	1,50 (-)
8	sek.P-Roc	0,07 (-)	0,23 (-)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,32 (-)
9	sek.P-Roc	<LOQ	0,07 (-)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,14 (-)
11	KK42	<LOQ	0,08 (-)	<LOQ	0,01 (-)	<LOQ	0,15 (-)
40	P-Roc	<LOQ	0,24 (0,1)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,61 (0,2)
42	P-Roc	0,09 (-)	0,09 (-)	0,22 (-)	0,17 (-)	<LOQ	0,41 (-)
26	TSP	0,06 (-)	0,19 (-)	<LOQ	0,13 (-)	<LOQ	0,15 (-)
27	Mg-K	27,04 (-)	28,18 (0,4)	29,52(0,4)	29,21 (0,3)	<LOQ	27,04 (2,1)

Tabelle 100: Magnesiumgehalt der untersuchten Proben (mit relativer Standardabweichung in %)

PN	Art der Probe	Per [%]	Aqua regia [%]	Inv [%]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ [%]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ /H ₂ SO ₄ [%]	NaOH [%]
7	entw. FS	1,23 (-)	1,08 (-)	1,13 (-)	0,98 (-)	0,89 (0,1)	0,98 (-)
14	DS	0,28 (-)	0,24 (-)	0,26 (-)	0,23 (-)	0,21 (-)	0,21 (-)
46	HTK	0,43 (-)	0,56 (-)	0,60 (-)	0,51 (-)	0,48 (-)	0,55 (-)
47	FKM	0,20 (-)	0,25 (-)	0,29 (-)	0,24 (-)	0,22 (-)	0,26 (-)
6	MAP	13,59 (0,3)	13,33 (0,1)	13,20 (0,1)	12,61 (0,1)	11,27 (0,3)	10,93 (0,1)
18	MAP	12,02 (0,2)	11,77 (0,2)	11,61 (0,2)	10,13 (0,1)	9,78 (0,2)	9,72 (0,1)
13	KSA	1,71 (0,1)	1,66 (-)	1,72 (-)	1,54 (-)	1,50 (-)	1,28 (-)
16	KSA	2,18 (-)	2,06 (-)	2,14 (-)	1,99 (-)	1,92 (0,1)	1,51 (-)
60	KSA+	1,45 (0,1)	1,14 (-)	1,26 (-)	1,09 (-)	1,04 (-)	0,98 (-)
8	sek.P-Roc	2,28 (0,1)	2,07 (-)	2,22 (-)	1,994 (-)	1,78 (0,1)	1,79 (-)
9	sek.P-Roc	4,18 (0,2)	4,15 (0,1)	4,30 (-)	3,97 (-)	3,86 (-)	3,62 (0,1)
11	KK42	5,26 (0,1)	4,98 (0,2)	5,08 (0,1)	4,55 (0,2)	4,45 (0,1)	3,37 (0,3)
40	P-Roc	0,31 (-)	0,30 (-)	0,31 (-)	0,26 (-)	0,24 (-)	0,23 (-)
42	P-Roc	0,08 (-)	0,04 (-)	0,05 (-)	0,05 (-)	0,04 (-)	0,04 (-)
26	TSP	0,75 (-)	0,73 (-)	0,73 (-)	0,66 (-)	0,57 (-)	0,55 (-)
27	Mg-K	4,09 (0,1)	3,99 (-)	4,02 (0,1)	3,75 (-)	3,12 (-)	2,92 (-)

Tabelle 101: Mangangehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg)

PN	Per [mg/kg]	Aqua regia [mg/kg]	Inv [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ /H ₂ SO ₄ [mg/kg]	NaOH [mg/kg]
7	1563,01 (17)	1468,03 (3,3)	1545,1 (14,8)	1330,22 (44,6)	1292,96 (36,9)	1078,16 (5,2)
14	467,44 (10,9)	490,85 (7,4)	499,56 (2,8)	458,46 (10,9)	433,25 (7,1)	339,67 (1,6)
46	300,24 (2,9)	450,28 (4,5)	460,64 (11,3)	373,95 (5,3)	365,02 (3,8)	413,14 (34,5)
47	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
6	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
18	209,76 (3,8)	193,24 (4,1)	200,35 (5,6)	185,6 (12)	168,59 (3)	141,43 (9,9)
13	1503,79 (52,2)	1501,35 (5,6)	1544,22 (5,1)	1415,77 (11,3)	1436,93 (15,8)	885,67 (8,9)
16	1085,66 (14,5)	1046,38 (3,1)	1074,38 (7,1)	991,97 (10)	1001,52 (18,2)	645,05 (4,6)
60	970,72 (65,6)	733,5 (8,1)	839,34 (10,4)	687,45 (6,4)	683,51 (13,7)	663,13 (17,9)
8	1607,37 (44,3)	1494,21 (10,4)	1561,38 (9,4)	129,85 (1,4)	135,94 (4)	1109,51 (13,1)
9	141,08 (4,2)	135,74 (2,3)	147,3 (3,3)	129,85 (1,4)	135,94 (4)	105,86 (3,9)
11	4558,3 (180)	4655,88 (410)	3969,15 (12,9)	5298,19 (464)	3952,83 (383)	2705,5 (150)
40	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
42	325,44 (8,6)	184,55 (9,5)	286,94 (3,6)	258,06 (23,4)	216,09 (6,2)	179,52 (3,5)
26	277,93 (8,9)	279,82 (1,8)	285,94 (5,2)	250,75 (1,4)	227,46 (5,1)	189,77 (1,1)
27	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ

Tabelle 102: Molybdängehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg)

PN	Art der Probe	Per [mg/kg]	Aqua regia [mg/kg]	Inv [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ /H ₂ SO ₄ [mg/kg]	NaOH [mg/kg]
7	entw. FS	5,81 (0,1)	5,1 (-)	5,21 (0,1)	4,89 (0,2)	4,63 (0,3)	3,45 (0,3)
14	DS	6,27 (0,3)	6,61 (0,2)	6,42 (0,3)	4,56 (0,1)	4,71 (0,3)	3,48 (0,2)
46	HTK	3,74 (0,4)	4,1 (-)	4,16 (0,1)	3,46 (0,1)	3,46 (0,2)	4,12 (0,2)
47	FKM	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
6	MAP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
18	MAP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
13	KSA	21,65 (0,7)	21,45 (-)	21,12 (0,5)	11,49 (0,1)	19,59 (0,4)	15,12 (0,4)
16	KSA	32 (0,1)	30,83 (0,1)	31,57 (1,1)	17,51 (0,3)	28,48 (0,7)	21,51 (0,1)
60	KSA+	17,04 (1,1)	9,13 (0,2)	14,3 (0,2)	9,2 (0,4)	12,12 (0,3)	12,38 (0,1)
8	sek.P-Roc	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
9	sek.P-Roc	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
11	KK42	2,58 (1)	6,55 (2,3)	<LOQ	2,84 (-)	3,29 (0,3)	2,2 (-)
40	P-Roc	2,1 (0,2)	2,14 (-)	2,04 (0,2)	2,32 (0,1)	1,97 (-)	<LOQ
42	P-Roc	2,98 (0,2)	<LOQ	2,19 (0,3)	1,92 (0,2)	2 (0,3)	2,4 (0,4)
26	TSP	3,55 (0,1)	3,47 (-)	3,3 (0,1)	3,39 (0,1)	3,14 (0,2)	2,67 (-)
27	Mg-K	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ

Tabelle 103: Natriumgehalt der untersuchten Proben (mit relativer Standardabweichung in %)

PN	Art der Probe	Per [%]	Aqua regia [%]	Inv [%]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ [%]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ /H ₂ SO ₄ [%]	NaOH [%]
7	entw. FS	0,38 (-)	0,10 (-)	0,12 (-)	0,09 (-)	0,16 (-)	
14	DS	0,36 (-)	0,11 (-)	0,11 (-)	0,09 (-)	0,10 (-)	
46	HTK	0,56 (0,1)	0,28 (-)	0,24 (-)	0,26 (-)	0,24 (-)	
47	FKM	1,03 (0,1)	0,67 (-)	0,58 (-)	0,55 (-)	0,53 (-)	
6	MAP	0,34 (-)	<LOQ	0,07 (-)	0,02 (-)	0,15 (-)	
18	MAP	0,37 (-)	<LOQ	0,05 (-)	0,02 (-)	0,03 (-)	
13	KSA	0,81 (-)	0,58 (-)	0,58 (-)	0,51 (-)	0,47 (-)	
16	KSA	0,69 (0,1)	0,46 (-)	0,46 (-)	0,41 (-)	0,38 (-)	
60	KSA+	13,00 (1)	9,44 (0,1)	11,28 (-)	<LOQ	8,55 (0,1)	
8	sek.P-Roc	0,25 (-)	0,05 (-)	0,06 (-)	0,06 (-)	0,12 (-)	
9	sek.P-Roc	0,16 (-)	0,06 (-)	0,07 (-)	0,06 (-)	0,12 (-)	
11	KK42	0,25 (-)	0,07 (-)	0,08 (-)	0,08 (-)	0,12 (-)	
40	P-Roc	0,63 (-)	0,55 (-)	0,57 (-)	0,48 (-)	0,42 (-)	
42	P-Roc	0,70 (0,1)	0,22 (-)	0,27 (-)	0,54 (0,1)	0,22 (-)	
26	TSP	0,45 (-)	0,21 (-)	0,24 (-)	0,19 (-)	0,17 (-)	
27	Mg-K	3,96 (0,1)	4,19 (-)	3,42 (0,1)	3,32 (-)	2,51 (-)	

Tabelle 104: Nickelgehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg)

PN	Art der Probe	Per [mg/kg]	Aqua regia [mg/kg]	Inv [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ /H ₂ SO ₄ [mg/kg]	NaOH [mg/kg]
7	entw. FS	25,96 (0,4)	24,37 (0,5)	26,94 (0,5)	20,59 (0,2)	21,68 (0,9)	13,99 (0,5)
14	DS	22,25 (0,4)	22,42 (1,2)	22,75 (0,5)	19,13 (0,4)	17,9 (0,6)	13,66 (0,4)
46	HTK	6,64 (0,5)	5,23 (0,1)	5,32 (0,4)	4,88 (0,2)	5,24 (0,2)	5,6 (0,4)
47	FKM	4,26 (1,6)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
6	MAP	3,08 (1,1)	4,79 (3,3)	3,18 (1)	<LOQ	<LOQ	<LOQ
18	MAP	4,59 (0,4)	4,33 (1,3)	11,64 (3)	2,84 (0,1)	6,41 (1,3)	3,71 (0,1)
13	KSA	90,47 (7,9)	74,96 (0,7)	78,19 (0,5)	67,89 (1,4)	69,05 (1,5)	24,35 (0,4)
16	KSA	62,21 (1,2)	59,26 (0,5)	60,98 (0,5)	52,53 (0,6)	60,07 (3,4)	18,65 (0,7)
60	KSA+	60,13 (3,3)	32,57 (1,3)	51,35 (3,7)	44,25 (0,9)	81,45 (2)	29,89 (1,3)
8	sek.P-Roc	4,21 (0,9)	<LOQ	3,44 (0,3)	3,53 (0,3)	4,14 (0,3)	<LOQ
9	sek.P-Roc	6,36 (0,2)	3,46 (-)	4,96 (0,4)	3,53 (0,3)	4,14 (0,3)	2,83 (1,4)
11	KK42	12,91 (1,5)	29,49 (5,8)	20,7 (1,2)	15,81 (0,2)	17,87 (0,1)	10,35 (0,2)
40	P-Roc	27,46 (0,1)	24,68 (0,3)	28,11 (1)	23,59 (0,4)	24,91 (2,7)	15,69 (0,2)
42	P-Roc	3,99 (0,9)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	3,19 (1,4)
26	TSP	19,26 (0,5)	17,74 (0,4)	20,17 (1,9)	16,24 (0,1)	19,35 (4,4)	13,43 (0,2)
27	Mg-K	3,49 (0,3)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	3,38 (1,2)

Tabelle 105: Phosphorgehalt der untersuchten Proben (mit relativer Standardabweichung in %)

PN	Art der Probe	Per [mg/kg]	Aqua regia [mg/kg]	Inv [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ /H ₂ SO ₄ [mg/kg]	NaOH [mg/kg]
7	entw. FS	3,33 (0,1)	3,19 (-)	3,35 (-)	2,88 (0,1)	2,79 (0,1)	2,37 (-)
14	DS	4,37 (-)	4,59 (-)	4,56 (-)	1,34 (0,2)	3,99 (-)	3,18 (-)
46	HTK	1,09 (-)	1,41 (-)	1,44 (-)	1,34 (-)	1,19 (-)	1,18 (0,1)
47	FKM	5,35 (0,3)	6,72 (0,2)	7,87 (0,3)	6,61 (0,1)	5,62 (0,5)	5,69 (0,2)
6	MAP	17,49 (0,8)	18,04 (0,1)	18,51 (0,1)	16,90 (0,1)	15,54 (0,3)	16,63 (0,1)
18	MAP	16,48 (0,3)	16,79 (0,2)	17,18 (0,4)	15,51 (0,2)	14,13 (0,3)	15,40 (0,2)
13	KSA	10,30 (0,3)	11,08 (0,3)	10,97 (0,7)	7,53 (-)	10,01 (0,2)	7,67 (0,1)
16	KSA	10,42 (-)	10,99 (0,1)	10,91 (0,1)	7,79 (0,3)	9,85 (0,2)	7,50 (-)
60	KSA+	8,59 (0,6)	7,65 (0,1)	7,64 (0,1)	5,50 (0,1)	6,57 (-)	6,16 (-)
8	sek.P-Roc	7,16 (0,1)	7,22 (0,2)	7,33 (0,1)	7,14 (-)	7,65 (0,2)	5,04 (-)
9	sek.P-Roc	7,93 (0,2)	8,39 (0,1)	8,60 (-)	7,82 (0,1)	7,65 (0,2)	6,01 (0,2)
11	KK42	0,03 (-)	0,03 (-)	0,03 (-)	0,03 (-)	0,05 (-)	0,02 (-)
40	P-Roc	14,52 (0,1)	15,26 (0,2)	14,25 (0,3)	13,54 (0,1)	11,82 (0,2)	13,61 (0,4)
42	P-Roc	18,13 (0,4)	16,79 (0,1)	17,34 (0,2)	14,85 (0,3)	12,77 (0,7)	16,70 (0,3)
26	TSP	22,55 (0,7)	23,25 (0,3)	24,21 (0,4)	22,08 (0,4)	18,96 (0,2)	15,38 (0,1)
27	Mg-K	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,03 (-)	<LOQ

Tabelle 106: Bleigehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg)

PN	Art der Probe	Per [mg/kg]	Aqua regia [mg/kg]	Inv [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ /H ₂ SO ₄ [mg/kg]	NaOH [mg/kg]
7	entw. FS	24,82 (0,5)	20,15 (0,2)	21,32 (0,5)	18,15 (0,5)	17,86 (0,4)	17,32 (0,1)
14	DS	30,45 (0,7)	26,71 (0,6)	27,82 (0,7)	23 (0,5)	22,86 (0,7)	22,86 (1,3)
46	HTK	7,63 (0,2)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	7,08 (-)
47	FKM	5,53 (0,5)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	5,84 (0,1)
6	MAP	4,83 (1,1)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	3,9 (0,4)
18	MAP	11,8 (0,7)	8,18 (2,7)	<LOQ	6,75 (1,2)	<LOQ	8,6 (1,6)
13	KSA	86,32 (1,7)	77,01 (0,8)	80,97 (0,7)	70,83 (0,5)	62,32 (1,4)	57,63 (1,3)
16	KSA	91,71 (0,1)	78,81 (1,6)	83,13 (0,7)	73,59 (0,6)	66,28 (1,4)	58,18 (0,6)
60	KSA+	63,1 (2,4)	30,52 (0,9)	47,18 (1,1)	39,26 (0,6)	33,99 (0,5)	44,54 (0,5)
8	sek.P-Roc	13,45 (1,2)	<LOQ	<LOQ	9,99 (0,1)	10,66 (0,5)	13,94 (1)
9	sek.P-Roc	18,65 (0,3)	10,87 (0,1)	12,03 (0,5)	9,99 (0,1)	10,66 (0,5)	16,14 (0,5)
11	KK42	51,67 (0,3)	40,31 (0,4)	43,3 (0,4)	38,36 (0,5)	41,2 (1,1)	33,69 (2,7)
40	P-Roc	7,84 (1,6)	5,78 (0,5)	5,38 (0,5)	4,83 (0,5)	4,06 (0,3)	6,76 (0,4)
42	P-Roc	17,51 (1,6)	7,87 (0,8)	10,28 (0,1)	10,07 (0,1)	7,88 (0,3)	12,83 (0,4)
26	TSP	5,66 (0,6)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	4,98 (0,5)
27	Mg-K	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	3,66 (0,4)

Tabelle 107: Schwefelgehalt der untersuchten Proben (mit relativer Standardabweichung in %)

PN	Art der Probe	Per [mg/kg]	Aqua regia [mg/kg]	Inv [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ /H ₂ SO ₄ [mg/kg]	NaOH [mg/kg]
7	entw. FS	1,16 (-)	1,06 (-)	1,15 (-)	0,93 (-)		0,76 (-)
14	DS	2,76 (0,1)	2,85 (-)	2,96 (-)	1,64 (0,1)		1,67 (0,1)
46	HTK	0,70 (0,1)	0,51 (-)	0,54 (-)	0,51 (-)		0,41 (-)
47	FKM	0,65 (-)	0,39 (-)	0,35 (-)	0,38 (-)		0,31 (-)
6	MAP	0,13 (-)	0,03 (-)	0,15 (-)	0,04 (-)		0,02 (-)
18	MAP	0,20 (-)	0,17 (-)	0,24 (-)	0,16 (-)		0,11 (-)
13	KSA	0,83 (-)	0,84 (-)	0,90 (-)	0,49 (-)		0,64 (-)
16	KSA	0,55 (-)	0,54 (-)	0,58 (-)	0,35 (-)		0,38 (-)
60	KSA+	5,02 (0,4)	4,27 (-)	4,44 (-)	3,65 (-)		3,41 (-)
8	sek.P-Roc	0,20 (-)	0,10 (-)	0,17 (-)	0,07 (-)		0,11 (-)
9	sek.P-Roc	0,15 (-)	0,06 (-)	0,12 (-)	0,07 (-)		0,04 (-)
11	KK42	0,36 (-)	0,31 (-)	0,38 (-)	0,31 (-)		0,24 (-)
40	P-Roc	0,67 (-)	0,67 (-)	0,73 (-)	0,59 (-)		0,40 (-)
42	P-Roc	0,14 (-)	0,22 (-)	0,10 (-)	0,05 (-)		0,06 (-)
26	TSP	1,17 (0,1)	1,13 (-)	1,18 (-)	1,02 (-)		0,74 (-)
27	Mg-K	5,79 (0,1)	5,78 (-)	5,94 (0,1)	5,14 (-)		3,71 (-)

Tabelle 108: Antimongehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg)

PN	Art der Probe	Per [mg/kg]	Aqua regia [mg/kg]	Inv [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ /H ₂ SO ₄ [mg/kg]	NaOH [mg/kg]
7	entw. FS	2,4 (0,9)	3,34 (0,2)	2,86 (0,6)	1,54 (0,3)	2,32 (0,7)	2,1 (0,4)
14	DS	4,37 (-)	5,7 (0,1)	5,28 (0,2)	1,35 (0,1)	4,73 (0,4)	3,48 (0,7)
46	HTK	1,11 (0,8)	0,38 (0,1)	2,33 (0,9)	0,75 (0,1)	<LOQ	0,8 (0,1)
47	FKM	<LOQ	1,27 (0,1)	1,73 (0,1)	1,21 (0,1)	0,29 (0,2)	2,56 (0,2)
6	MAP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,79 (0,2)	<LOQ
18	MAP	<LOQ	0,15 (0,1)	0,14 (0,2)	0,31 (0,1)	0,89 (0,7)	0,48 (0,1)
13	KSA	13,76 (0,4)	12,94 (0,1)	7,38 (0,2)	3,54 (0,1)	7,45 (0,6)	6,16 (0,7)
16	KSA	13,58 (0,4)	13,15 (0,2)	8,08 (0,2)	3,52 (-)	6,74 (1,1)	6,95 (0,1)
60	KSA+	12,33 (0,9)	13,12 (0,1)	8,32 (0,9)	3,21 (0,3)	6,24 (0,3)	8,3 (-)
8	sek.P-Roc	<LOQ	0,12 (0,1)	<LOQ	0,16 (0,1)	0,85 (0,2)	<LOQ
9	sek.P-Roc	<LOQ	0,27 (0,2)	<LOQ	0,16 (0,1)	0,85 (0,2)	0,12 (0,1)
11	KK42	9,19 (1,2)	17,94 (1,4)	8,5 (1,1)	9,44 (0,2)	8,69 (0,1)	5,49 (0,2)
40	P-Roc	2,53 (0,4)	3,37 (0,1)	3,16 (0,7)	3,74 (0,2)	3,39 (0,9)	2,34 (0,2)
42	P-Roc	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
26	TSP	<LOQ	1,71 (-)	0,93 (0,7)	1,66 (0,1)	1,13 (-)	1,14 (0,2)
27	Mg-K	<LOQ	0,09 (-)	<LOQ	0,14 (0,1)	<LOQ	0,22 (0,2)

Tabelle 109: Siliziumgehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg)

PN	Art der Probe	Per [mg/kg]	Aqua regia [mg/kg]	Inv [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ /H ₂ SO ₄ [mg/kg]	NaOH [mg/kg]
7	entw. FS	6,31 (0,5)	0,16 (-)	0,19 (-)	<LOQ	0,72 (0,1)	6,28 (0,1)
14	DS	5,04 (-)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,30 (-)	7,55 (0,3)
46	HTK	9,60 (2,1)	0,26 (-)	0,27 (-)	<LOQ	0,27 (-)	5,95 (0,2)
47	FKM	9,30 (0,5)	<LOQ	0,16 (-)	<LOQ	0,24 (-)	5,68 (0,2)
6	MAP	4,11 (1,4)	0,49 (0,1)	<LOQ	<LOQ	1,12 (0,2)	5,53 (0,4)
18	MAP	10,28 (1)	0,17 (-)	0,19 (-)	<LOQ	0,29 (-)	7,39 (0,5)
13	KSA	12,73 (0,6)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,32 (-)	14,21 (0,3)
16	KSA	11,35 (0,8)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,27 (-)	11,89 (0,2)
60	KSA+	15,10 (0,7)	<LOQ	0,16 (-)	<LOQ	0,26 (-)	14,08 (0,7)
8	sek.P-Roc	25,73 (0,8)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,41 (-)	23,53 (0,6)
9	sek.P-Roc	16,18 (1,6)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,41 (-)	15,26 (0,1)
11	KK42	7,07 (1,2)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	0,35 (-)	8,92 (0,2)
40	P-Roc	3,69 (0,2)	0,63 (-)	0,62 (-)	<LOQ	0,62 (-)	5,28 (0,3)
42	P-Roc	4,99 (0,7)	0,91 (0,1)	0,93 (-)	0,63 (-)	0,65 (-)	5,93 (0,2)
26	TSP	5,83 (0,1)	0,28 (-)	0,30 (-)	0,29 (-)	0,43 (-)	5,64 (0,4)
27	Mg-K	3,74 (0,4)	0,33 (-)	<LOQ	<LOQ	0,27 (-)	4,24 (0,3)

Tabelle 110: Zinngehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg)

PN	Art der Probe	Per [mg/kg]	Aqua regia [mg/kg]	Inv [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ /H ₂ SO ₄ [mg/kg]	NaOH [mg/kg]
7	entw. FS	25,74 (0,9)	23,21 (0,6)	20,31 (0,5)	34,35 (4,1)	14,31 (0,3)	12,44 (0,5)
14	DS	33,45 (1,6)	32,55 (0,4)	31,47 (0,7)	<LOQ	16,5 (6,7)	20,14 (0,3)
46	HTK	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ (0,2)	<LOQ
47	FKM	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ (0,2)	<LOQ
6	MAP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	6,15 (0,1)	<LOQ	<LOQ
18	MAP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	20,98 (0,7)	<LOQ	<LOQ
13	KSA	103,86 (1,8)	98,24 (0,1)	84,63 (1,2)	18,86 (0,8)	59,2 (5,4)	35,84 (0,9)
16	KSA	66,71 (0,1)	60,81 (-)	57,21 (2,2)	11,19 (1,9)	20,92 (11,1)	28,04 (0,6)
60	KSA+	62,17 (4,3)	29,88 (0,3)	34,26 (0,5)	<LOQ	29,43 (0,7)	30,29 (0,7)
8	sek.P-Roc	<LOQ	<LOQ	<LOQ	15,83 (0,8)	<LOQ	<LOQ
9	sek.P-Roc	<LOQ	<LOQ	<LOQ	15,83 (0,8)	<LOQ	<LOQ
11	KK42	<LOQ	4,85 (1,7)	<LOQ	18,14 (0,7)	<LOQ	<LOQ
40	P-Roc	<LOQ	<LOQ	<LOQ	18,87 (0,7)	<LOQ	<LOQ
42	P-Roc	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
26	TSP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	19,37 (1,2)	<LOQ	<LOQ
27	Mg-K	<LOQ	<LOQ	<LOQ	18,06 (0,1)	<LOQ	<LOQ

Tabelle 111: Strontiumgehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in %)

PN	Art der Probe	Per [%]	Aqua regia [%]	Inv [%]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ [%]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ /H ₂ SO ₄ [%]	NaOH [%]
7	entw. FS	0,02 (-)	0,02 (-)	0,02 (-)	0,01 (-)	0,01 (-)	0,01 (-)
14	DS	0,02 (-)	0,02 (-)	0,02 (-)	0,02 (-)	0,02 (-)	0,02 (-)
46	HTK	0,01 (-)	0,01 (-)	0,01 (-)	0,01 (-)	0,01 (-)	0,01 (-)
47	FKM	0,01 (-)	0,01 (-)	0,01 (-)	0,01 (-)	0,01 (-)	0,01 (-)
6	MAP	0,00 (-)	<LOQ	0,00 (-)	<LOQ	<LOQ	0,00 (-)
18	MAP	0,00 (-)	0,00 (-)	0,00 (-)	0,00 (-)	0,00 (-)	0,00 (-)
13	KSA	0,05 (-)	0,05 (-)	0,05 (-)	0,05 (-)	0,05 (-)	0,04 (-)
16	KSA	0,07 (-)	0,07 (-)	0,06 (-)	0,06 (-)	0,06 (-)	0,06 (-)
60	KSA+	0,04 (-)	0,02 (-)	0,04 (-)	0,03 (-)	0,03 (-)	0,04 (-)
8	sek.P-Roc	0,02 (-)	0,02 (-)	0,02 (-)	0,02 (-)	0,02 (-)	0,02 (-)
9	sek.P-Roc	0,02 (-)	0,02 (-)	0,02 (-)	0,02 (-)	0,02 (-)	0,02 (-)
11	KK42	0,03 (-)	0,02 (-)	0,02 (-)	0,02 (-)	0,02 (-)	0,02 (-)
40	P-Roc	0,10 (-)	0,10 (-)	0,09 (-)	0,08 (-)	0,08 (-)	0,08 (-)
42	P-Roc	<LOQ	<LOQ	1,82 (-)	<LOQ	<LOQ	1,73 (-)
26	TSP	0,07 (-)	0,07 (-)	0,06 (-)	0,06 (-)	0,06 (-)	0,06 (-)
27	Mg-K	0,01 (-)	0,01 (-)	0,01 (-)	0,01 (-)	0,01 (-)	0,01 (-)

Tabelle 112: Titangehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg)

PN	Per [mg/kg]	Aqua regia [mg/kg]	Inv [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ /H ₂ SO ₄ [mg/kg]	NaOH [mg/kg]
7	788,52 (12,7)	342,79 (12,9)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	361,27 (63)
14	1847,57 (78,6)	1338,71 (29,4)	613,91 (82)	<LOQ	937,01 (91,9)	1358,7 (98,1)
46	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
47	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
6	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
18	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
13	2350,9 (30,3)	1142,88 (13,3)	107,91 (32,9)	<LOQ	954,9 (43,1)	635,2 (30,8)
16	3313,01 (117)	1769,15 (6,3)	217,08 (29,8)	<LOQ	1247,1 (127)	970,18 (64,7)
60	2709,48 (165)	1177,71 (30,1)	244,41 (16,3)	<LOQ	1363,12 (33,1)	1095,73 (39,6)
8	<LOQ	65,7 (7,4)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
9	<LOQ	90,78 (2,4)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
11	3529,13 (390)	2852,63 (45,1)	2735,96(211)	2907,23(100)	2749,81 (32,8)	1316,59 (36,2)
40	<LOQ	69,44 (2)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
42	1920,18 (162)	834,07 (24,6)	<LOQ	<LOQ	486,34 (25,7)	226,43 (8,5)
26	<LOQ	128,25 (11,8)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
27	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ

Tabelle 113: Vanadiumgehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg)

PN	Per [mg/kg]	Aqua regia [mg/kg]	Inv [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ /H ₂ SO ₄ [mg/kg]	NaOH [mg/kg]
7	11,15 (0,1)	9,16 (-)	9 (0,1)	7,92 (0,3)	8,54 (0,1)	7,62 (0,1)
14	19,64 (0,6)	19,24 (0,4)	19,03 (0,2)	15,12 (0,4)	16,62 (0,1)	14,11 (0,1)
46	2,98 (0,2)	3,91 (0,1)	3,61 (0,1)	3,03 (0,1)	3,72 (0,1)	3,41 (0,1)
47	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
6	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
18	1,93 (0,1)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
13	58,79 (1,7)	55,39 (0,2)	54,32 (0,4)	45,33 (0,6)	52,59 (0,4)	39,03 (0,4)
16	46,28 (0,4)	40,26 (-)	39,21 (0,4)	32,29 (0,3)	37,61 (0,6)	26,22 (0,2)
60	81,89 (5,4)	47,29 (0,9)	66,65 (1,1)	52,79 (0,3)	57,4 (1,7)	47,53 (1,1)
8	2,39 (0,3)	2,02 (0,1)	1,77 (0,1)	4,27 (0,1)	4,79 (0,1)	2,31 (0,1)
9	4,88 (0,2)	4,77 (0,1)	4,95 (0,1)	4,27 (0,1)	4,79 (0,1)	4,39 (0,1)
11	213,32 (1)	173,33 (31)	222,28 (20,5)	318,52 (121)	213,95 (31,3)	151,79 (13,3)
40	103,36 (2,4)	99,32 (0,8)	104,03 (0,1)	94,39 (1,3)	87,1 (1,8)	66,45 (1,9)
42	103,17 (0,9)	56,01 (2,2)	87,65 (1,7)	79,44 (5,8)	63,75 (2,4)	66,04 (0,6)
26	86,46 (3,5)	82,27 (1,1)	83,93 (1,2)	77,4 (0,5)	69,28 (1,7)	60,29 (0,8)
27	3,57 (0,4)	2,95 (-)	3,13 (0,1)	2,05 (0,1)	2,61 (0,2)	<LOQ

Tabelle 114: Wolframgehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg)

PN	Art der Probe	Per [mg/kg]	Aqua regia [mg/kg]	Inv [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ /H ₂ SO ₄ [mg/kg]	NaOH [mg/kg]
7	entw. FS	76,04 (4,2)	65,08 (0,9)	57,03 (1,3)	42,94 (2,8)	51,45 (0,8)	16,07 (3,9)
14	DS	30,4 (0,2)	31,2 (0,7)	12,11 (0,9)	<LOQ	18,66 (2,5)	17,8 (0,6)
46	HTK	18,01 (0,5)	26,15 (0,3)	19,98 (1,8)	16,53 (0,4)	17,08 (0,8)	<LOQ
47	FKM	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
6	MAP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
18	MAP	29,27 (3,2)	18,21 (0,8)	18,01 (2,3)	20,25 (1,6)	15,74 (3,2)	<LOQ
13	KSA	63,87 (2)	56,67 (1,3)	13,4 (0,3)	<LOQ	42,86 (1,6)	33,04 (1,7)
16	KSA	99,44 (1,8)	85,22 (0,1)	18,71 (1,6)	<LOQ	62,42 (1,8)	51,31 (2,1)
60	KSA+	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
8	sek.P-Roc	15,85 (0,8)	12,73 (0,7)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
9	sek.P-Roc	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
11	KK42	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
40	P-Roc	<LOQ	<LOQ	<LOQ	16,7 (0,2)	<LOQ	<LOQ
42	P-Roc	13,05 (2,3)	14,68 (0,1)	<LOQ	<LOQ	12,66 (0,5)	<LOQ
26	TSP	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
27	Mg-K	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ

Tabelle 115: Zinkgehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg)

PN	Per [mg/kg]	Aqua regia [mg/kg]	Inv [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ /H ₂ SO ₄ [mg/kg]	NaOH [mg/kg]
7	794,86 (8,8)	732,63 (7)	814,79 (7,2)	683,07 (18,6)	667,96 (13,6)	472,62 (3,3)
14	951,17 (7,9)	921,01 (17,1)	992,74 (6,9)	893,28 (5,9)	855,83 (22,6)	600,99 (12,6)
46	254,75 (4,1)	332,12 (8,7)	346,76 (13,9)	301,06 (5)	290,75 (6,4)	265,87 (11,7)
47	75,92 (6,5)	90,49 (0,2)	92,99 (1,8)	84,44 (1,1)	74,44 (4,1)	74,29 (2,4)
6	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
18	92,65 (5)	101,5 (4,1)	80,37 (6,3)	94,33 (13,3)	88,43 (2,8)	<LOQ
13	2301,36 (55,2)	2042,03 (57,6)	2359,64 (41,6)	2116,86 (13,6)	2186,59 (44,4)	678,74 (22,7)
16	2286,18 (7)	2026,03 (37,7)	2247,3 (27,1)	2008,16 (31,1)	2127,57 (39,5)	527,45 (13,6)
60	2024,69 (130)	1633,31 (17,5)	1699,76 (13,7)	1469,73 (10,8)	1471,27 (2,2)	644,57 (4,4)
8	75,68 (4,7)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
9	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
11	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
40	201,89 (4,1)	184,79 (2,3)	199,42 (4,2)	206,65 (1,3)	194,19 (4,8)	137,1 (3,9)
42	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
26	192,06 (9,1)	177,86 (2,9)	187,57 (3,9)	183,19 (1,4)	175,51 (4,3)	127,45 (5,2)
27	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ

Tabelle 116: Zirkoniumgehalt der untersuchten Proben (mit Standardabweichung in mg/kg)

PN	Art der Probe	Per [mg/kg]	Aqua regia [mg/kg]	Inv [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ /H ₂ SO ₄ [mg/kg]	NaOH [mg/kg]
7	entw. FS	40,74 (1,6)	10,14 (1,7)	10,93 (0,3)	10,01 (0,4)	12,26 (0,9)	26,67 (6)
14	DS	34,21 (0,9)	9,37 (2,4)	7 (0,9)	1,92 (0,4)	14,44 (0,3)	42,9 (5)
46	HTK	35,58 (2,7)	1,89 (0,1)	<LOQ	<LOQ	2,22 (0,5)	39,67 (2,5)
47	FKM	34,61 (4,1)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	13,95 (1,4)
6	MAP	26,65 (4,4)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	2,12 (0,7)
18	MAP	21,69 (4,7)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	1,45 (0,3)	1,96 (-)
13	KSA	53,38 (4,9)	8,5 (1)	6,12 (0,5)	2,07 (0,3)	30,48 (0,5)	2,1 (0,9)
16	KSA	62,76 (4,1)	8,7 (0,4)	8,88 (-)	6,12 (0,5)	36,95 (0,4)	4,62 (0,8)
60	KSA+	107,56 (3,4)	3,89 (0,2)	28,44 (2,7)	3,02 (0,4)	48,51 (1,3)	<LOQ
8	sek.P-Roc	17,72 (3,6)	2,41 (0,1)	<LOQ	3,52 (0,2)	6,43 (0,3)	35,18 (1,1)
9	sek.P-Roc	15,57 (0,9)	2,42 (0,3)	3,46 (-)	3,52 (0,2)	6,43 (0,3)	17,7 (1,3)
11	KK42	133,83 (5,1)	96,52 (2,4)	101,51 (2,6)	86,76 (3)	95,99 (3,2)	93,86 (9,6)
40	P-Roc	36,23 (4,7)	26,07 (0,3)	25,68 (0,5)	24,3 (0,2)	22,12 (0,3)	69,74 (2,4)
42	P-Roc	42,91 (3,1)	15,95 (1)	15,77 (0,5)	7,39 (0,1)	23 (0,9)	70,03 (2,8)
26	TSP	29,78 (0,9)	12,03 (0,6)	11,48 (0,2)	10,41 (0,1)	10 (0,2)	38,78 (1)
27	Mg-K	7,76 (1)	<LOQ (0,1)	<LOQ	<LOQ	<LOQ	45,89 (2,7)

8.4 Bestimmung der Löslichkeit von Phosphor

8.4.1 Wasserlöslichkeit von Phosphor

Tabelle 117: Löslichkeit von Phosphor in Wasser bei verschiedenen untersuchten Matrices

PN	Art der Probe	P _{wlk} [mg/kg]	P _{ges} [mg/kg]	P _{wlk} /P _{ges} [mg/kg]	RSD [%]
1	entw. FS	7095	34402	20,62	2,00
2	entw. FS	7535	37175	20,3	0,30
3	entw. FS	7500	36750	20,4	1,13
6	MAP	4066	154067	2,6	0,16
6	MAP	4885	154067	3,17	0,47
6	MAP	2105	154067	1,37	1,93
7	FS	3083	28352	10,9	17,01
7	FS	3829	28352	13,50	6,35
8	sek.P-Roc	959	61657	1,6	4,48
9	sek.P-Roc	2879	71299	4,0	6,75
10	sek.P-Roc	434	53388	0,81	1,22
11	KK42	-116	222	-52,42	-1,72
12	KK45	-112	4809	-2,32	-3,82
13	KSA	-114	95546	-0,12	-7,82
14	DS	101	39449	0,26	17,66
15	DS	-24	37711	-0,06	-610,18
16	KSA	-85	86662	-0,10	-22,51
17	KSA	-86	81166	-0,11	-3,66
18	MAP	13877	132343	10,49	1,26
18	MAP	13389	132343	10,12	0,94
18	MAP	13062	132343	9,87	1,58
18	MAP	13466	132343	10,18	2,95
18	MAP	13929	132343	10,52	1,37
18 T	MAP	1956	132343	1,48	2,24
18 T	MAP	2151	132343	1,63	1,89
18 T	MAP	1921	132343	1,45	3,80
18 T	MAP	2054	132343	1,55	1,94
18 T	MAP	2060	132343	1,56	0,25
19	MAP	12225	135484	9,02	6,77
19	MAP	12109	135484	8,94	1,11
19	MAP	11941	135484	8,81	5,69
19	MAP	11897	135484	8,78	1,79

Tabelle 118: Löslichkeit von Phosphor in Wasser bei verschiedenen untersuchten Matrices

PN	Art der Probe	P _{wlk} [mg/kg]	P _{ges} [mg/kg]	P _{wlk} /P _{ges} [mg/kg]	RSD [%]
19	MAP	12928	135484	9,54	0,32
19	MAP	851	135484	0,63	0,58
20	MAP	911	144233	0,63	0,77
20	MAP	14539	144233	10,08	0,88
21	MAP	3053	165425	1,85	0,19
21	MAP	6585	165425	3,98	0,12
22	MAP	872	159484	0,55	3,13
22	MAP	19520	159484	12,24	2,55
23	MAP	984	146620	0,67	4,76
23	MAP	14965	146620	10,21	3,71
24	KAS	1002	1250	80,13	0,96
25	SSA	57	n/a	n/a	28,09
26	TSP	189713	198001	95,81	14,53
27	Mg-K	-18	n/a	n/a	-45,37
28	NPK	17	n/a	n/a	36,80
30	ReP	17643	132215	13,34	1,72
33	MAP	2169	n/a	n/a	1,74
34	MAP	1232	188211	0,65	0,81
35	MAP	760	182201	0,42	1,67
35	MAP	749	182201	0,41	1,19
36	MAP	1323	183994	0,72	4,49
36	MAP	1251	183994	0,68	3,55
37	MAP	1660	183461	0,90	1,18

8.4.2 Phosphorlöslichkeit in neutraler Ammoniumcitratlösung

Tabelle 119: Löslichkeit von Phosphor in neutraler Ammoniumcitratlösung in untersuchten Proben

PN	Art der Probe	P _{NAC} [mg/kg]	P _{ges} [mg/kg]	P _{NAC} /P _{ges} [mg/kg]	RSD [%]
1	entw. FS	30012	34402	87,24	n/a
2	entw. FS	32103	37175	86,36	n/a
3	entw. FS	31929	36750	86,88	n/a
3	entw. FS	35745	36750	97,27	6,61
6	MAP	102219	174892	58,45	n/a
7	FS	29085	33500,7	86,82	n/a

Tabelle 120: Löslichkeit von Phosphor in neutraler Ammoniumcitratlösung in untersuchten Proben

PN	Art der Probe	P _{NAC} [mg/kg]	P _{ges} [mg/kg]	P _{NAC} /P _{ges} [mg/kg]	RSD [%]
8	sek.P-Roc	65293	61657	105,90	n/a
8	sek.P-Roc	62278	61657	101,01	3,43
9	sek.P-Roc	92955	71299	130,37	n/a
10	sek.P-Roc	55530	53388	104,01	n/a
11	KK42	225	523,3	43,03	n/a
12	KK45	3914	4809	81,39	n/a
13	KSA	41144	95546	43,06	n/a
13	KSA	40616	95546	42,51	6,03
13	KSA	36382	95546	38,08	4,21
14	DS	27087	39449	68,66	n/a
15	DS	23748	37711	62,97	n/a
16	KSA	35788	86662	41,30	n/a
16	KSA	39772	86662	45,89	5,10
17	KSA	37188	81166	45,82	n/a
18	MAP	166826	132343	126,06	n/a
19	MAP	151474	135484	111,80	n/a
19	MAP	92641	135484	68,38	1,26
19	MAP	122379	135484	90,33	11,03
20	MAP	148036	144233	102,64	n/a
21	MAP	172498	165425	104,28	n/a
22	MAP	94987	159484	59,56	n/a
22	MAP	89150	159484	55,90	n/a
22	MAP	90404	159484	56,69	n/a
22	MAP	97345	159484	61,04	n/a
22	MAP	87370	159484	54,78	n/a
22	MAP	88029	159484	55,20	n/a
23	MAP	107613	146620	73,40	n/a
23	MAP	99449	146620	67,83	n/a
23	MAP	104091	146620	70,99	n/a
23	MAP	157727	146620	107,58	n/a
23	MAP	93609	146620	63,84	n/a
23	MAP	99307	146620	67,73	n/a
24	KSA	<BG	1250	n/a	n/a
25	SSA	<BG	<BG	n/a	n/a
26	TSP	193269	198001	97,61	n/a

Tabelle 121: Löslichkeit von Phosphor in neutraler Ammoniumcitratlösung in untersuchten Proben

PN	Art der Probe	P _{NAC} [mg/kg]	P _{ges} [mg/kg]	P _{NAC} /P _{ges} [mg/kg]	RSD [%]
26	TSP	200437	198001	101,23	5,14
26	TSP	182056	198001	91,95	n/a
26	TSP	204818	198001	103,44	n/a
26	TSP	193810	198001	97,88	n/a
26	TSP	215246	198001	108,71	n/a
26	TSP	206746	198001	104,42	n/a
26	TSP	243604	198001	123,03	15,92
26	TSP	180733	198001	91,28	n/a
26	TSP	222169	198001	112,21	n/a
26	TSP	189735	198001	95,83	n/a
26	TSP	238130	198001	120,27	n/a
27	Mg-K	<BG	<BG	n/a	n/a
28	NPK	<BG	<BG	n/a	n/a
28	NPK	-187	<BG	n/a	-110,12
28	NPK	-402	<BG	n/a	n/a
28	NPK	33	<BG	n/a	205,62
28	NPK	86	<BG	n/a	73,32
30	MAP-Rec	83469	132215	63,13	n/a
30	MAP-Rec	88381	132215	66,85	n/a
30	MAP-Rec	83659	132215	63,28	n/a
30	MAP-Rec	62110	132215	46,98	n/a
30	MAP-Rec	76072	132215	57,54	n/a
30	MAP-Rec	74911	132215	56,66	n/a
61	MAP	68120	125530	54,27	14,2
61	MAP	63358	127765	49,59	7,95
61	MAP	64360	127765	50,37	8,88
61	MAP	68330	127765	53,48	10,19
61	MAP	64918	127765	50,81	12,67
61	MAP	74363	127765	58,20	9,59
33	MAP	96101	123112	78,06	4,28
33	MAP	60250	123112	48,94	4,67
33	MAP	70815	123112	57,52	9,41
33	MAP	66457	123112	53,98	5,50
33	MAP	63733	123112	51,77	3,75
33	MAP	84928	123112	68,98	13,76

Tabelle 122: Löslichkeit von Phosphor in neutraler Ammoniumcitratlösung in untersuchten Proben

PN	Art der Probe	P _{NAC} [mg/kg]	P _{ges} [mg/kg]	P _{NAC} /P _{ges} [mg/kg]	RSD [%]
34	MAP	77396	188211	41,12	16,68
34	MAP	54783	188211	29,11	10,22
34	MAP	59041	188211	31,37	9,80
34	MAP	65875	188211	35,00	7,68
34	MAP	52678	188211	27,99	7,02
34	MAP	69175	188211	36,75	3,20
35	MAP	83918	182201	46,06	7,17
35	MAP	59158	182201	32,47	0,51
35	MAP	87888	182201	48,24	7,80
35	MAP	61532	182201	33,77	2,23
35	MAP	62978	182201	34,57	1,76
35	MAP	123192	182201	67,61	18,81
35	MAP	38501	182201	21,13	49,03
35	MAP	80290	182201	44,07	12,29
36	MAP	114903	183994	62,45	29,95
36	MAP	61364	183994	33,35	12,42
36	MAP	65233	183994	35,45	24,01
36	MAP	66636	183994	36,22	14,25
36	MAP	60137	183994	32,68	20,13
36	MAP	71289	183994	38,75	1,41
37	MAP	96404	183461	52,55	4,50
37	MAP	65122	183461	35,50	1,25
37	MAP	64633	183461	35,23	12,18
37	MAP	71225	183461	38,82	0,36
37	MAP	64868	183461	35,36	1,25
37	MAP	64870	183461	35,36	3,56
38	P-Roc	579	232707	0,25	22,73
39	P-Roc	16090	200995	8,00	9,48
40	P-Roc	16330	194240	8,41	12,20
40	P-Roc	14540	194240	7,49	0,63
40	P-Roc	15299	194240	7,88	5,27
40	P-Roc	8891	194240	4,58	3,09
40	P-Roc	14979	194240	7,71	n/a
40	P-Roc	15595	194240	8,03	n/a

Tabelle 123: Löslichkeit von Phosphor in neutraler Ammoniumcitratlösung in untersuchten Proben

PN	Art der Probe	P _{NAC} [mg/kg]	P _{ges} [mg/kg]	P _{NAC} /P _{ges} [mg/kg]	RSD [%]
40	P-Roc	13763	194240	7,09	n/a
40	P-Roc	45881	194240	23,62	n/a
41	P-Roc	928	231275	0,40	7,05
42	P-Roc	3808	240918	1,58	32,37
42	P-Roc	2650	240918	1,10	2,91
42	P-Roc	3437	240918	1,43	9,85
42	P-Roc	2586	240918	1,07	7,05
42	P-Roc	2797	240918	1,16	n/a
42	P-Roc	3268	240918	1,36	n/a
42	P-Roc	2924	240918	1,21	n/a
42	P-Roc	2845	240918	1,18	n/a
46	HTK	10567	<BG	n/a	0,13
46	HTK	3852	<BG	n/a	3,71
47	FKM	41201	<BG	n/a	0,12
47	FKM	785	<BG	n/a	1,82

8.5 Bestimmung von Chrom(VI)

8.5.1 Chrom(gesamt) und Chrom(VI)

Tabelle 124: Chrom(ges)- und Chrom(VI)-Gehalt in verschiedenen Matrices

PN	Art der Probe	Per [mg/kg]	SD [mg/kg]	Aqua regia [mg/kg]	SD [mg/kg]	Inv [mg/kg]	SD [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ [mg/kg]	SD [mg/kg]	H ₂ O ₂ /HNO ₃ /H ₂ SO ₄ [mg/kg]	SD [mg/kg]	NaOH [mg/kg]	SD [mg/kg]
2	entw. FS	7,8	0,5	5,4	0,1	6,1	0,5	4,6	0,1	3,6	0,0	6,2	0,2
7	entw. FS	30,5	3,5	23,4	1,5	24,1	2,4	20,0	1,4	20,2	0,3	15,8	0,0
8	sek.P-Roc	10,9	0,9	6,1	0,4	6,5	0,1	9,9	0,3	10,7	0,4	6,3	0,9
9	sek.P-Roc	17,6	1,2	10,7	0,2	12,1	0,6	9,9	0,3	10,7	0,4	9,3	0,1
11	KK 42	328,9	19,3	310,8	11,0	293,3	2,2	305,7	27,6	269,0	18,2	165,9	9,4
13	KSA	159,8	17,1	137,2	0,8	138,8	0,7	119,0	1,7	136,0	2,0	42,3	2,0
14	DS	27,6	0,8	25,8	0,1	26,6	1,4	19,7	0,8	21,4	1,1	16,9	1,2
16	KSA	117,6	2,1	102,1	0,7	102,6	1,4	85,6	1,7	100,4	3,0	26,3	1,3
18	MAP	11,9	1,3	13,0	1,1	10,0	0,1	10,6	0,9	6,6	0,0	7,8	0,2
26	TSP	83,0	3,0	79,3	1,4	80,8	2,2	73,7	0,5	66,1	1,4	56,4	0,2
27	Mg-K	7,7	0,7	3,5	0,3	4,1	0,4	4,3	1,0	2,5	0,2	4,1	0,6
40	P-Roc	129,7	1,0	120,8	1,3	130,3	0,8	116,6	0,9	105,5	2,8	82,6	1,9
42	P-Roc	9,2	1,0	3,8	0,3	5,9	0,2	5,7	0,5	3,9	0,4	9,0	0,5
60	KSA+	132,1	8,2	70,9	3,1	106,9	3,2	82,4	0,6	89,9	1,8	28,9	1,1

8.5.2 Aufstockungsversuche

Tabelle 125: Wiederfindungsraten der Aufstockungsversuche der Chrom(ges)- und Chrom(VI)-Gehaltuntersuchungen bei verschiedenen Matrices

PN	Art der Probe	Cr (ges) [mg/kg]	MW Cr (VI) [mg/kg]	RSD [%]	Anteil Cr (VI) [%]	MW Cr (III) Wdfg. [%]	RSD Cr (III) Wdfg. [%]	MW Cr (VI) Wdfg. [%]	RSD Cr (VI) Wdfg. [%]	MW Cr (Pb) Wdfg. [%]	RSD Cr (Pb) Wdfg. [%]
2	entw. FS	32,2	0,302	20,6	0,94	0,0	133,6	0,8	43,7	1,1	25,9
6	MAP	3,5	0,073	51,7	2,09	0,6	69,8	83,5	1,8	104,5	16,7
7	entw. FS	22,7	0,440	75,4	1,93	0,6	169,0	1,8	108,2	0,6	89,9
8	sek.P-Roc	8,0	0,142	43,1	1,77	0,5	41,2	88,0	2,7	115,9	20,1
9	sek.P-Roc	12,2	0,494	39,8	4,05	0,7	52,8	82,9	3,9	115,1	5,8
11	KK 42	278,7	1,736	15,7	0,62	1,3	22,4	84,8	10,8	116,1	25,3
13	KSA	134,1	0,100	77,1	0,07	0,2	76,7	9,9	164,0	38,5	138,1
13	KSA Geglüht	134,1	0,104	16,4	0,08	0,0	n/a	74,4	6,3	111,7	1,1
14	DS	24,4	0,059	166,2	0,24	0,1	66,3	0,2	109,4	0,2	70,7
16	KSA	95,3	0,019	147,8	0,02	0,2	156,4	0,3	105,4	0,4	104,5
16	KSA Geglüht	95,3	0,077	20,9	0,08	0,0	n/a	74,9	1,5	118,0	5,2
18	MAP	21,7	0,062	69,2	0,29	0,2	62,7	40,8	85,5	76,3	67,4
26	TSP	77,6	0,546	15,0	0,70	0,1	91,1	83,0	7,3	125,3	3,0
27	Mg-K	4,2	0,070	68,5	1,67	0,6	68,8	79,7	7,2	133,3	0,4
40	P-Roc	177,3	0,718	22,1	0,41	0,2	86,7	83,1	5,7	119,8	13,2
42	P-Roc	57,0	0,048	23,5	0,08	0,6	29,2	80,1	4,7	134,5	13,7
60	KSA+	95,1	12,348	2,1	12,98	0,6	283,5	75,6	1,9	132,4	0,8