

DIN EN 14582

ICS 13.030.40

**Charakterisierung von Abfällen –
Halogen- und Schwefelgehalt –
Sauerstoffverbrennung in geschlossenen Systemen und
Bestimmungsmethoden;
Deutsche Fassung EN 14582:2007**

Characterization of waste –
Halogen and sulfur content –
Oxygen combustion in closed systems and determination methods;
German version EN 14582:2007

Caractérisation des déchets –
Teneur en halogènes et en soufre –
Combustion sous oxygène en système fermé et méthodes de dosage;
Version allemande EN 14582:2007

Gesamtumfang 31 Seiten

Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN

Nationales Vorwort

Dieses Dokument ist die Deutsche Fassung der vom Technischen Komitee TC 292 „Charakterisierung von Abfällen“ (Sekretariat: Niederlande) des Europäischen Komitees für Normung (CEN) ausgearbeiteten Norm EN 14582, die in Deutsch, Englisch und Französisch herausgegeben wurde.

Die vorbereitenden Arbeiten wurden von der Arbeitsgruppe 5 „Abfallanalyse — Ausgewählte Gruppenparameter“ des CEN/TC 292 durchgeführt. Seitens des DIN war an der Erstellung der Europäischen Norm der NA 119-01-02-02 UA „Chemische Verfahren“ beteiligt.

Für die in diesem Dokument zitierten Internationalen Normen wird im Folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen hingewiesen, wobei die EN-ISO-Normen nur dann genannt sind, wenn sie nicht als DIN-EN-ISO-Normen mit gleicher Nummer veröffentlicht sind:

EN ISO 3696	siehe DIN ISO 3696
ISO 9297	siehe DIN 38405-1
ISO 10359-1	siehe DIN 38405-4

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN 38405-1, *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Anionen (Gruppe D) — Teil 1: Bestimmung der Chlorid-Ionen (D 1)*

DIN 38405-4, *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Anionen (Gruppe D) — Teil 4: Bestimmung von Fluorid (D 4)*

DIN ISO 3696, *Wasser für analytische Zwecke — Anforderungen und Prüfungen*

Deutsche Fassung

Charakterisierung von Abfällen —
Halogen- und Schwefelgehalt —
Sauerstoffverbrennung in geschlossenen Systemen und
Bestimmungsmethoden

Characterization of waste —
Halogen and sulfur content —
Oxygen combustion in closed systems and determination
methods

Caractérisation des déchets —
Teneur en halogènes et en soufre —
Combustion sous oxygène en système fermé et méthodes
de dosage

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 13. Januar 2007 angenommen.

Die CEN-Mitglieder sind gehalten, die CEN/CENELEC-Geschäftsordnung zu erfüllen, in der die Bedingungen festgelegt sind, unter denen dieser Europäischen Norm ohne jede Änderung der Status einer nationalen Norm zu geben ist. Auf dem letzten Stand befindliche Listen dieser nationalen Normen mit ihren bibliographischen Angaben sind beim Management-Zentrum des CEN oder bei jedem CEN-Mitglied auf Anfrage erhältlich.

Diese Europäische Norm besteht in drei offiziellen Fassungen (Deutsch, Englisch, Französisch). Eine Fassung in einer anderen Sprache, die von einem CEN-Mitglied in eigener Verantwortung durch Übersetzung in seine Landessprache gemacht und dem Management-Zentrum mitgeteilt worden ist, hat den gleichen Status wie die offiziellen Fassungen.

CEN-Mitglieder sind die nationalen Normungsinstitute von Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, den Niederlanden, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, der Schweiz, der Slowakei, Slowenien, Spanien, der Tschechischen Republik, Ungarn, dem Vereinigten Königreich und Zypern.



EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG
EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION
COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION

Management-Zentrum: rue de Stassart, 36 B- 1050 Brüssel

Inhalt

	Seite
Vorwort	3
Einleitung.....	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen.....	5
3 Begriffe	5
4 Kurzbeschreibung	6
5 Störungen	6
6 Gefahren	6
7 Chemikalien und Kontrollmischungen.....	6
8 Probenkonservierung und Vorbehandlung	7
9 Geräte.....	8
10 Durchführung	9
11 Empfohlene Bestimmungsverfahren	11
12 Kontrollmessungen	12
13 Auswertung	12
14 Verfahrenskennndaten	13
15 Prüfbericht.....	15
Anhang A (informativ) Sauerstoffverbrennung in einem Kolben nach Schöniger.....	16
A.1 Anwendungsbereich	16
A.2 Begriffe	16
A.3 Kurzbeschreibung	16
A.4 Störungen und Gefahren	16
A.5 Chemikalien und Kontrollmischungen.....	16
A.6 Geräte.....	17
A.7 Sicherheitsmaßnahmen	17
A.8 Durchführung.....	17
A.9 Bestimmungsverfahren, Kontrollmessungen, Datenauswertung und Prüfbericht	19
A.10 Verfahrenskennndaten	19
Anhang B (informativ) Beispiele für mögliche Kontrollsubstanzen	22
Anhang C (informativ) Zusätzliche Ergebnisse von Ringversuchen	23
Anhang D (informativ) Zusammenstellung allgemeiner Anforderungen und Empfehlungen.....	25
Anhang E (informativ) Zusätzliche Validierungsdaten	26
E.1 Allgemeines.....	26
E.2 Probenarten.....	26
E.3 Homogenität und Stabilität	27
Literaturhinweise	29

Vorwort

Dieses Dokument (EN 14582:2007) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 292 „Charakterisierung von Abfällen“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom NEN gehalten wird.

Diese Europäische Norm muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis September 2007, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis September 2007 zurückgezogen werden.

Jeder, der sich mit der Analyse von Abfällen und Schlamm befasst, sollte sich ungeachtet des zu bestimmenden Parameters der typischen Risiken der Materialart bewusst sein. Abfall- und Schlammproben können gefährliche (z. B. toxische, reaktionsfreudige, entflammbare, infektiöse) Stoffe enthalten, die biologischen und/oder chemischen Reaktionen unterliegen können. Demzufolge sollten diese Proben mit besonderer Sorgfalt behandelt werden. Die Gase, die durch mikrobiologische oder chemische Aktivität erzeugt werden können, sind möglicherweise entflammbar und erzeugen in verschlossenen Flaschen Druck. Berstende Flaschen führen mit großer Wahrscheinlichkeit zu gefährlichen Splittern, Staub und/oder Aerosol. Hinsichtlich sämtlicher mit diesem Verfahren verbundener Gefahren sollten die nationalen Vorschriften beachtet werden.

Entsprechend der CEN/CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen: Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, Schweiz, Slowakei, Slowenien, Spanien, Tschechische Republik, Ungarn, Vereinigtes Königreich und Zypern.

Einleitung

Schwefel und Halogene (Fluor, Chlor, Brom und Iod) können in Materialien in unterschiedlicher Form vorkommen. Bei der Verbrennung dieser Materialien können korrosive und schädliche Verbindungen freigesetzt werden. Die Bestimmung von Schwefel und Halogenen nach Sauerstoffverbrennung kann dazu dienen, die Eignung des Abfalls für die Verbrennung einzuschätzen.

Die Bestimmung der erhaltenen Halogenide und Sulfate kann nach vielen unterschiedlichen Verfahren erfolgen, z. B. Atomemissionsspektrometrie, Titrimetrie, Ionenchromatographie.

Ein anderes Verfahren, die Sauerstoffverbrennung in einem Kolben nach Schöniger, konnte wegen zu geringer Teilnehmerzahl nicht validiert werden. Dieses Verfahren wird in Anhang A (informativ) beschrieben.

1 Anwendungsbereich

Diese Norm legt ein Verbrennungsverfahren fest für die Bestimmung des Halogen- und Schwefelgehalts in Materialien durch Verbrennung in einem geschlossenen, Sauerstoff enthaltenden System (kalorimetrische Bombe) und die anschließende Analyse des Verbrennungsprodukts nach unterschiedlichen analytischen Verfahren.

Dieses Verfahren gilt für feste, pastöse und flüssige Proben mit mehr als 0,025 g/kg Halogengehalt und/oder 0,025 g/kg Schwefelgehalt. Die Nachweisgrenze hängt vom Element, von der Matrix und vom Bestimmungsverfahren ab.

In der ursprünglichen Probe vorhandene oder beim Verbrennungsschritt erzeugte unlösliche Halogenide und Sulfate werden mit diesen Verfahren nicht vollständig bestimmt.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden zitierten Dokumente sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

EN 14346, *Charakterisierung von Abfällen — Berechnung der Trockenmasse durch Bestimmung des Trockenrückstandes oder des Wassergehaltes*

EN 15002, *Charakterisierung von Abfällen — Herstellung von Prüfmengen aus der Laboratoriumsprobe*

EN ISO 3696, *Wasser für analytische Laborzwecke — Spezifikation und Prüfverfahren (ISO 3696:1987)*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

3.1

Schwefelgehalt

Gesamtgehalt an Schwefel, der in Form von organischen und anorganischen Verbindungen vorhanden ist und der durch Verbrennung in Sulfat überführt und dann in einer wässrigen Lösung absorbiert oder gelöst werden kann

3.2

Halogengehalt

Gesamtgehalt an Halogenen, der in Form von organischen und anorganischen Verbindungen vorhanden ist und der durch Verbrennung in Halogenide (Fluorid, Chlorid, Bromid, Iodid) überführt und dann in einer wässrigen Lösung absorbiert oder gelöst werden kann

ANMERKUNG Es ist zu berücksichtigen, dass die oben angeführten Definitionen nur für diese empirische EN gelten und nicht mit wissenschaftlichen Definitionen des Schwefel- und Halogengehalts übereinstimmen.

4 Kurzbeschreibung

Die Probe wird in einem geschlossenen System (einer Bombe, die Sauerstoff unter Druck enthält) durch Verbrennen oxidiert. Halogen- und Schwefelverbindungen werden in Fluoride, Chloride, Bromide, Iodide und Sulfate umgewandelt, die in einer Absorptionslösung absorbiert und/oder gelöst werden.

Zur Bestimmung der Halogenid- und Sulfatkonzentrationen in der Absorptionslösung dürfen mehrere Verfahren angewendet werden.

Dieses Verfahren ist im Allgemeinen, je nach dem Element, der Matrix und dem Bestimmungsverfahren, bei Konzentrationen über 0,025 g/kg anwendbar. Es kann für wässrige Proben und Proben, die schwer brennen, angewendet werden. Dabei ist eine Verbrennungshilfe zu benutzen.

5 Störungen

Für den Verbrennungsschritt werden in dieser Norm keine Störungen beschrieben, es können jedoch bei der anschließenden Bestimmung von Sulfat und den Halogeniden Störungen auftreten (siehe die entsprechenden Normen).

Unlösliche Halogenide und Sulfate, die in der Originalprobe vorliegen oder während des Verbrennungsschrittes entstehen, werden von diesen Verfahren nicht vollständig bestimmt.

6 Gefahren

Wasserstoffperoxid ist sehr ätzend; daher muss der Anwender eine Schutzbrille und Handschuhe tragen und beim Umgang mit dieser Chemikalie unter einem Abzug arbeiten. Da bei diesem Verfahren ein Gas (Sauerstoff) bei hoher Temperatur und hohem Druck verwendet wird, muss der Anwender entsprechende Vorsichtsmaßnahmen treffen.

7 Chemikalien und Kontrollmischungen

7.1 Chemikalien

7.1.1 Allgemeines

Alle Chemikalien müssen mindestens analysenrein und für den speziellen Zweck geeignet sein. Insbesondere müssen sie frei von Schwefel und Halogenen sein.

7.1.2 Wasser der Qualität 1 nach EN ISO 3696.

7.1.3 Wasserstoffperoxid (etwa 30 %) (H_2O_2).

7.1.4 Absorptionslösung 1 zur Bestimmung von Fluor, Chlor, Brom und Schwefel, deren Art und Konzentration von dem anschließenden Bestimmungsverfahren und dem erwarteten Gehalt an Halogenen und Schwefel abhängen können. Zum Beispiel

- Wasser (7.1.2) oder
- 0,3 mol/l Kalium- oder Natriumhydroxidlösung: Lösen von 16,8 g KOH- oder 12,0 g NaOH-Granalien in Wasser (7.1.2) und Auffüllen auf 1 l, oder
- Carbonat/Hydrogencarbonat-Lösung: Lösen von 2,52 g Natriumhydrogencarbonat NaHCO_3 und 2,54 g Natriumcarbonat Na_2CO_3 in Wasser (7.1.2) und Auffüllen auf 1 l.

7.1.5 Absorptionslösung 2 zur Bestimmung von Iod

Ascorbinsäurelösung ($C_6H_8O_6$), $w = 1 \%$.

7.1.6 Sauerstoff, frei von brennbaren Stoffen, erhältlich mit Drücken von 3 MPa bis 4 MPa (30 atm bis 40 atm) (z. B. medizinischer Reinheitsgrad).

7.1.7 Verbrennungshilfe (z. B. Paraffin).

7.1.8 Aluminiumoxid, Al_2O_3 , neutral, Teilchengröße $< 200 \mu m$, auf $600^\circ C$ erwärmt.

7.1.9 Gelatine- oder Acetobutyrat-Kapseln

7.2 Kontrollmischungen

In Tabelle B.1 sind Beispiele für Kontrollsubstanzen angegeben, die für Halogen und Schwefel eine vollständige Wiederfindungsrate (90 % bis 110 %) aufweisen.

Für die Herstellung einer geeigneten Kontrollmischung werden verschiedene Kontrollsubstanzen kombiniert, so dass alle Elemente, die in den Proben bestimmt werden müssen, vorhanden sind. Der Gehalt an Halogenen und Schwefel muss in demselben Bereich liegen wie der Gehalt an den Elementen in den Proben und etwa in der Mitte des Arbeitsbereiches des Bestimmungsverfahrens. Bei Bedarf ist mit Cellulose oder Aluminiumoxid zu mischen, um einen geeigneten Gehalt an den Elementen zu erhalten. Die Mischung der Kontrollsubstanzen mit Cellulose oder Aluminiumoxid muss homogenisiert werden, z. B. in einer Kugelmühle.

ANMERKUNG Bei einer gemeinsamen Verbrennung können sich Iod und Schwefel gegenseitig beeinflussen und dadurch die Reduktion von Iod zu Iodid und die Oxidation von Schwefel zu Sulfat verbessern. Wenn die vorliegenden Proben nur eines dieser Elemente enthalten, kann eine kombinierte Kontrollmischung eine falsche Zusicherung der Leistungsfähigkeit dieses Verfahrens geben.

Ein Beispiel für eine Mischung aus Kontrollsubstanzen für die Bestimmung von Fluor, Chlor und Schwefel ist:

0,50 g 4-Fluorbenzoesäure, 2,0 g 4-Chlorbenzoesäure, 2,0 g Sulfanilsäure und 55,5 g Cellulose werden gemischt.

Ein Beispiel für eine Mischung aus Kontrollsubstanzen für die Bestimmung von Brom und Iod ist:

0,25 g 4-Brombenzoesäure, 0,25 g 4-Iodbenzoesäure und 59,5 g Cellulose werden gemischt. Die Mischung wird homogenisiert, z. B. in einer Kugelmühle.

Die erste Mischung aus Fluor, Chlor und Schwefel enthält 1,130 g/kg Fluor, 7,547 g/kg Chlor und 6,170 g/kg Schwefel. Die zweite Mischung aus Iod und Brom enthält 1,656 g/kg Brom und 2,132 g/kg Iod.

8 Probenkonservierung und Vorbehandlung

Biologisch aktive Laborproben sollten bei $4^\circ C$ aufbewahrt werden, und die Halogen- und Schwefelbestimmungen sollten innerhalb von sieben Tagen nach der Probenahme durchgeführt werden. Falls das nicht möglich ist, sollten die Proben weiter konserviert werden, z. B., wenn möglich, durch Einfrieren, um biologischen Abbau und den Verlust von flüchtigen Halogen- und Schwefelverbindungen zu minimieren.

Die Analyseprobe wird in Übereinstimmung mit EN 15002 vorbereitet. Die Partikelgröße fester Stoffe sollte geringer als $200 \mu m$ sein.

Während der Vorbereitung der Analysenprobe sollte die Verwendung von halogenierten Polymeren, z. B. PVC-Handschuhen, vermieden werden.

Die Laborprobe darf zum Zweck der Homogenisierung getrocknet werden, wenn die Probe in Bezug auf die Präzision des Verfahrens nur vernachlässigbare Mengen an Halogen- und Schwefelverbindungen enthält, die bei der für den Trocknungsprozess vorgesehenen Temperatur flüchtig sind.

Die Trockenmasse wird nach EN 14346 an einer separaten Teilprobe bestimmt (das Ergebnis wird zur Berechnung benutzt).

ANMERKUNG Heterogene feuchte oder pastöse Proben dürfen mit Aluminiumoxid (7.1.8) gemischt werden, bis ein körniges Material erhalten wird, und werden dann zu einem körnigen Pulver zerkleinert, vorzugsweise mit einer Teilchengröße unter 200 µm. In diesem Fall sollte das Verhältnis von Aluminiumoxid zur Probe in die Berechnung des Halogen- und Schwefelgehalts einbezogen werden, und gegebenenfalls sollte eine Verbrennungshilfe zugesetzt werden.

9 Geräte

9.1 Kalorimetrische Bombe mit einem Fassungsvermögen von mindestens 200 ml und einem Entlüftungssystem

Die Bombe darf während der Untersuchung nicht undicht werden und muss eine quantitative Wiederfindung der Flüssigkeit sicherstellen. Die innere Oberfläche kann aus nichtrostendem Stahl oder einem anderen Material bestehen, das von den Verbrennungsgasen nicht angegriffen wird.

Werkstoffe, die für den Bombenaufbau verwendet werden, wie die Dichtung am Kopfteil und die Drahtisolation, müssen gegen Hitze und chemischen Angriff beständig sein, und es dürfen an ihnen keine Reaktionen ablaufen, die die Ergebnisse beeinflussen könnten.

Bomben mit angegriffenen Oberflächen sollten niemals benutzt werden, weil sie Halogenide und Sulfat zurückhalten könnten. Nach wiederholter Benutzung der Bombe kann sich an der inneren Oberfläche ein Film gebildet haben. Diese matte Oberfläche sollte durch regelmäßiges Polieren der Bombe nach den Anweisungen des Herstellers beseitigt werden.

ANMERKUNG Die inneren Oberflächen einiger kalorimetrischer Bomben können eine Keramikbeschichtung oder einen Platineinsatz aufweisen. Dadurch haben sie einen besseren Korrosionswiderstand.

9.2 Probentiegel, Platin, nichtrostender Stahl oder Quarz.

9.3 Zünddraht, Platin oder nichtrostender Stahl.

9.4 Zündstromkreis, der ausreichend Strom liefert, um die Probe zu zünden, ohne den Draht zu schmelzen.

9.5 Absorptionskolben (z. B. ein 200-ml-Kolben, der mit einem eintauchenden Glasfrittenrohr versehen ist, um die Verbrennungsgase in Form von Blasen abzuleiten).

9.6 Übliche Laborausrüstung, wie Geräte zur Homogenisierung (z. B. Mischer, Rührer, Mahlgeräte, Mühlen), Analysenwaage (mit einer Fehlergrenze von mindestens 0,1 mg) usw.

9.7 Sicherheitsmaßnahmen

Die Bombe darf keine organischen Rückstände enthalten (Dämpfe von organischen Lösemitteln, Fett usw.).

Die Anweisungen des Herstellers müssen beachtet werden, besonders hinsichtlich des Sauerstoffdruckes in der Bombe und des maximal zulässigen Heizwertes der Prüfmenge.

ANMERKUNG Die Verbrennung von 1 g Kohlenwasserstoffen wie Schmieröl erzeugt etwa 40 kJ (der Heizwert von Benzoesäure und Isooctan beträgt etwa 26 MJ/kg bzw. 48 MJ/kg).