

DIN EN 14582

ICS 13.030.40

Ersatz für
DIN EN 14582:2007-06

**Charakterisierung von Abfällen –
Halogen- und Schwefelgehalt –
Sauerstoffverbrennung in geschlossenen Systemen und
Bestimmungsverfahren;
Deutsche Fassung EN 14582:2016**

Characterization of waste –
Halogen and sulfur content –
Oxygen combustion in closed systems and determination methods;
German version EN 14582:2016

Caractérisation des déchets –
Teneur en halogènes et en soufre –
Combustion sous oxygène en systèmes fermés et méthodes de dosage;
Version allemande EN 14582:2016

Gesamtumfang 39 Seiten

DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (EN 14582:2016) wurde vom Technischen Komitee TC 292 „Charakterisierung von Abfällen“ erarbeitet, dessen Sekretariat von NEN (Niederlande) gehalten wird.

Das zuständige deutsche Normungsgremium ist der Unterausschuss NA 119-01-02-02 UA „Chemische und physikalische Verfahren“ im DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW).

Es ist erforderlich, bei den Arbeiten nach dieser Norm Fachleute oder Facheinrichtungen einzuschalten.

Diese Norm enthält neben den gesetzlichen Einheiten in 7.1.8 auch die Einheit „atm“, die in Deutschland nicht zugelassen ist. Es wird ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die Anwendung dieser Einheit im nationalen amtlichen und geschäftlichen Verkehr aufgrund des Gesetzes über Einheiten im Messwesen nicht zulässig ist. Die Angabe dieser Einheit dient lediglich als Hilfe im amtlichen und geschäftlichen Verkehr (z. B. bei Einfuhr und Ausfuhr) mit solchen Staaten, die diese Einheit anwenden.

Umrechnung:

$$1 \text{ atm} = 101\,325 \text{ Pa} = 0,101\,325 \text{ MPa}$$

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 10304-1	siehe DIN EN ISO 10304-1
ISO 10304-3	siehe DIN EN ISO 10304-3
ISO 10359-1	siehe DIN 38405-4

Änderungen

Gegenüber DIN EN 14582:2007-06 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Wahlmöglichkeiten der Absorptionslösungen erweitert;
- b) Informationen zu Wiederfindungsraten für Kontrollmischungen mit unterschiedlichen Absorptionslösungen und Analyseverfahren hinzugefügt;
- c) Norm redaktionell überarbeitet.

Frühere Ausgaben

DIN EN 14582: 2007-06

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 EN ISO 10304-1, *Wasserbeschaffenheit — Bestimmung von gelösten Anionen mittels Flüssigkeits-Ionenchromatographie — Teil 1: Bestimmung von Bromid, Chlorid, Fluorid, Nitrat, Nitrit, Phosphat und Sulfat*

DIN EN ISO 10304-3, *Wasserbeschaffenheit — Bestimmung der gelösten Anionen mittels Ionenchromatographie — Teil 3: Bestimmung von Chromat, Iodid, Sulfid, Thiocyanat und Thiosulfat*

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

— Leerseite —

Deutsche Fassung

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

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 systèmes fermés et
méthodes de dosage

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 17. Juni 2016 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-CENELEC 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, der ehemaligen jugoslawischen Republik Mazedonien, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, den Niederlanden, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, der Schweiz, der Slowakei, Slowenien, Spanien, der Tschechischen Republik, der Türkei, Ungarn, dem Vereinigten Königreich und Zypern.



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

CEN-CENELEC Management-Zentrum: Avenue Marnix 17, B-1000 Brüssel

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	4
Einleitung	5
1 Anwendungsbereich	6
2 Normative Verweisungen	6
3 Begriffe	6
4 Grundlage des Verfahrens	6
5 Störungen	7
6 Gefährdungen	7
7 Reagenzien und Kontrollmischungen	7
7.1 Reagenzien	7
7.2 Kontrollmischungen	8
8 Probenkonservierung und Vorbehandlung der Prüfmenge	8
9 Geräte	9
10 Durchführung	10
10.1 Allgemeines	10
10.2 Wahl der Absorptionslösung	10
10.3 Vorbereitung der Bombe	11
10.4 Verbrennung	12
10.5 Auffangen der Halogenide und des Sulfats	12
10.6 Reinigungsverfahren	13
11 Empfohlene Bestimmungsverfahren	13
12 Kontrollmessungen	14
13 Auswertung	14
14 Prüfbericht	15
Anhang A (informativ) Verfahrenskenndaten	16
Anhang B (informativ) Sauerstoffverbrennung in einem Kolben nach Schöniger	19
B.1 Allgemeines	19
B.2 Grundlage des Verfahrens	19
B.3 Störungen und Gefährdungen	19
B.4 Reagenzien und Kontrollmischungen	19
B.5 Geräte	19
B.6 Sicherheitsmaßnahmen	20
B.7 Durchführung	20
B.7.1 Allgemeines	20
B.7.2 Wahl der Absorptionslösung	20
B.7.3 Probenvorbereitung	21
B.7.4 Verbrennung	21
B.8 Bestimmungsverfahren; Kontrollmessungen; Datenauswertung und Prüfbericht	22
B.9 Verfahrenskenndaten	22

Anhang C (informativ) Für Kontrollmischungen mit unterschiedlichen Absorptionslösungen und Analyseverfahren erzielte Wiederfindungsraten.....	25
Anhang D (informativ) Beispiele für mögliche Kontrollsubstanzen.....	28
Anhang E (informativ) Zusätzliche Ergebnisse von Ringversuchen.....	29
Anhang F (informativ) Zusammenstellung allgemeiner Anforderungen und Empfehlungen.....	31
Anhang G (informativ) Zusätzliche Validierungsdaten.....	32
G.1 Allgemeines	32
G.2 Probenarten	32
G.3 Homogenität und Stabilität.....	33
Literaturhinweise.....	35

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (EN 14582:2016) 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 Februar 2017, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Februar 2017 zurückgezogen werden.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. CEN [und/oder CENELEC] sind nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Dieses Dokument ersetzt EN 14582:2007.

Entsprechend der CEN-CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen: Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, Schweiz, Slowakei, Slowenien, Spanien, Tschechische Republik, Türkei, 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 oder Ionenchromatographie.

Validierungsdaten dieser unterschiedlichen Verfahren sind Anhang A (informativ) zu entnehmen.

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

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 Behältern Druck. Berstende Flaschen führen mit großer Wahrscheinlichkeit zu gefährlichen Splittern, Staub und/oder Aerosol. Hinsichtlich sämtlicher mit diesem Verfahren verbundener Gefährdungen sollten die nationalen Vorschriften beachtet werden.

1 Anwendungsbereich

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

Dieses Verfahren ist anwendbar bei festen, pastösen und flüssigen 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 angewendeten Bestimmungsverfahren ab.

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

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente, die in diesem Dokument teilweise oder als Ganzes zitiert werden, 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 Laborprobe*

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

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

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.

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

4 Grundlage des Verfahrens

Die Probe wird in einem geschlossenen System (einer Bombe, die Sauerstoff unter Druck enthält) durch Verbrennen oxidiert. Halogenhaltige und Schwefel enthaltende Verbindungen 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 darf für Proben, die schwer brennen, angewendet werden; dabei ist eine Verbrennungshilfe zu verwenden.

5 Störungen

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

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

Die Wahl der Absorptionslösungen kann in Abhängigkeit vom angewendeten analytischen Verfahren zu Störungen führen.

6 Gefährdungen

Wasserstoffperoxid ist sehr ätzend; Kalium- und Natriumhydroxid sind korrosiv und Hydrazinhydrat ist schädlich, giftig und karzinogen. 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 Reagenzien und Kontrollmischungen

7.1 Reagenzien

7.1.1 Allgemeines

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

Die Reagenzien entsprechen den für die Herstellung der Absorptionslösungen verwendeten chemischen Verbindungen; in Abhängigkeit davon, welche Lösungen das Labor für die Bestimmung von Halogeniden und Schwefel gewählt hat, sind sie nicht alle notwendig (siehe Anhang C).

7.1.2 Wasser der Qualität 1 nach EN ISO 3696.

7.1.3 Natriumhydroxid-(NaOH) oder Kaliumhydroxid-(KOH) Granulat.

7.1.4 Natriumhydrogencarbonat NaHCO_3 und Natriumcarbonat Na_2CO_3 .

7.1.5 Wasserstoffperoxid (etwa 30 %) (H_2O_2).

7.1.6 Hydrazinhydrat ($\text{H}_2\text{N}\cdot\text{NH}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$), analysenrein, etwa 50 % bis 60 %.

7.1.7 Ascorbinsäure ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$).

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

7.1.9 Verbrennungshilfe (z. B. Paraffin).

7.1.10 Aluminiumoxid, Al_2O_3 , neutral, Teilchengröße $< 200 \mu\text{m}$, auf 600°C erwärmt.

7.1.11 Gelatine- oder Acetobutyrat-Kapseln.

7.2 Kontrollmischungen

Es wird ein zertifiziertes Referenzmaterial (CRM, en: certified reference material) ausgewählt oder eine geeignete Kontrollmischung hergestellt, indem verschiedene Kontrollsubstanzen so kombiniert werden, dass alle Elemente, die in den Proben bestimmt werden müssen, vorhanden sind. Die Menge 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 der Bestimmungsverfahren. Bei Bedarf ist mit Cellulose oder Aluminiumoxid zu verdünnen, um einen geeigneten Gehalt an den Elementen zu erhalten. Die Mischung der Kontrollsubstanzen mit Cellulose oder Aluminiumoxid muss homogenisiert werden, z. B. in einem Mörser mit Stößel oder einer Kugelmühle.

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

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.

Beispiele für die Zusammensetzung einer Kontrollmischung für die Bestimmung von Fluor, Chlor und Schwefel (Kontrollmischung 1) und einer anderen Kontrollmischung für die Bestimmung von Brom und Iod (Kontrollmischung 2) sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1 — Beispiele für Kontrollmischung zur Prüfung der Wiederfindungsraten von Halogenen und Schwefel mittels festgelegtem Analyseverfahren

	Kontrollmischung 1	Kontrollmischung 2
Menge der Kontrollsubstanzen	0,50 g 4-Fluorbenzoesäure 2,0 g 4-Chlorbenzoesäure 2,0 g Sulfanilsäure 55,0 g Cellulose	0,25 g 4-Brombenzoesäure 0,25 g 4-Iodbenzoesäure 59,5 g Cellulose
Gehalt an Halogenen und Schwefel	1,130 g/kg Fluor 7,547 g/kg Chlor 6,170 g/kg Schwefel	1,656 g/kg Brom 2,132 g/kg Iod

8 Probenkonservierung und Vorbehandlung der Prüfmenge

Biologisch aktive Laborproben sollten bei 4 °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 Analysenprobe wird in Übereinstimmung mit EN 15002 vorbereitet. Die Teilchengröße fester Stoffe sollte unter 200 µm betragen.

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.