

DIN EN 15936

ICS 13.030.01

**Schlamm, behandelter Bioabfall, Boden und Abfall –
Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) mittels
trockener Verbrennung;
Deutsche Fassung EN 15936:2012**

Sludge, treated biowaste, soil and waste –
Determination of total organic carbon (TOC) by dry combustion;
German version EN 15936:2012

Boues, bio-déchets traités, sols et déchets –
Détermination de la teneur en carbone organique total (COT) par combustion sèche;
Version allemande EN 15936:2012

Gesamtumfang 28 Seiten

Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (EN 15936:2012) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 400 „Projekt-Komitee — Horizontale Normen in den Bereichen Schlamm, Bioabfall und Boden“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom DIN (Deutschland) gehalten wird.

Das zuständige deutsche Gremium ist der Unterausschuss NA 119-01-02-02 UA „Chemische und physikalische Verfahren“ des Arbeitsausschusses NA 119-01-02 AA „Abfall- und Bodenuntersuchung“ im Normenausschuss Wasserwesen (NAW).

Für die in diesem Dokument zitierten Internationalen Normen wird im Folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen hingewiesen:

ISO 5725-2	siehe DIN ISO 5725-2
ISO 8466-1	siehe DIN 38402-51
ISO 10693	siehe DIN ISO 10693

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN 38402-51, *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (gruppe A) — Kalibrierung von Analysenverfahren, Auswertung von Analyseergebnissen und lineare Kalibrierfunktionen für die Bestimmung von Verfahrenskenngrößen (A 51)*

DIN ISO 5725-2, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen — Teil 2: Grundlegende Methode für die Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens*

DIN ISO 10693, *Bodenbeschaffenheit — Bestimmung des Carbonatgehaltes — Volumetrisches Verfahren*

Deutsche Fassung

Schlamm, behandelter Bioabfall, Boden und Abfall -
Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC)
mittels trockener Verbrennung

Sludge, treated biowaste, soil and waste - Determination of
total organic carbon (TOC) by dry combustion

Boues, bio-déchets traités, sols et déchets - Détermination
de la teneur en carbone organique total (COT) par
combustion sèche

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 24. Mai 2012 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

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

Inhalt

Seite

Vorwort	3
Einleitung.....	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen	5
3 Begriffe	5
4 Grundlage des Verfahrens	6
5 Störungen	6
6 Reagenzien	7
7 Geräte.....	8
8 Probenvorbehandlung	8
9 Durchführung Verfahren A (indirektes Verfahren)	8
10 Durchführung Verfahren B (direktes Verfahren)	11
11 Präzision	13
12 Analysenbericht.....	13
Anhang A (informativ) Daten für die Wiederholpräzision und die Vergleichpräzision	14
Anhang B (informativ) Faktoren, die trockene Verbrennungsverfahren beeinflussen	17
Anhang C (informativ) Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) in festen Proben nach dem Suspensionsverfahren.....	21
Literaturhinweise	26

Vorwort

Dieses Dokument (EN 15936:2012) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 400 „Projekt-Komitee - Horizontale Normen in den Bereichen Schlamm, Bioabfall und Boden“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom DIN gehalten wird.

Diese Europäische Norm muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis Februar 2013, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Februar 2013 zurückgezogen werden.

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

Dieses Dokument wurde unter einem Mandat erarbeitet, das durch die Europäische Kommission und die Europäische Handelsorganisation an CEN erteilt wurde.

Die Erarbeitung dieses Dokuments durch CEN erfolgt auf der Grundlage eines Mandats (Mandat M/330) der Europäischen Kommission, das die Erstellung von Normen zur Probenahme und zu analytischen Verfahren für hygienische und biologische sowie für anorganische und organische Parameter umfasst, mit dem Ziel, diese Normen für Schlamm, behandelten Bioabfall und Boden anwendbar zu machen, soweit dies technisch umsetzbar ist.

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, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien, Niederlande, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, Schweiz, Slowakei, Slowenien, Spanien, Tschechische Republik, Türkei, Ungarn, Vereinigtes Königreich und Zypern.

Einleitung

Diese Europäische Norm ist für verschiedene Arten von Matrices, wie in Tabelle 1 angegeben, anwendbar und validiert (siehe auch Anhang A für die Ergebnisse der Validierung).

Tabelle 1 — Matrices, für die diese Europäische Norm anwendbar und validiert ist

Matrix	Für die Validierung verwendete Materialien
Schlamm	kommunaler Klärschlamm
Bioabfall	Kompost frischer Kompost
Boden	mit Schlamm beaufschlagter Boden landwirtschaftlich genutzter Boden
Abfall	Filterkuchen Filterasche Galvanikschlamm Baggerschlamm Schüttgut

WARNUNG — Anwender dieser Europäischen Norm sollten mit der üblichen Laborpraxis vertraut sein. Diese Europäische Norm gibt nicht vor, alle unter Umständen mit der Anwendung des Verfahrens verbundenen Sicherheitsaspekte anzusprechen. Es liegt in der Verantwortung des Anwenders, angemessene Sicherheits- und Schutzmaßnahmen zu treffen und sicherzustellen, dass diese mit nationalen Festlegungen übereinstimmen.

WICHTIG — Es ist unbedingt notwendig, dass Untersuchungen nach dieser Europäischen Norm von entsprechend ausgebildetem Personal durchgeführt werden.

1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm legt zwei Verfahren zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) in Schlamm, behandeltem Bioabfall, Boden, Abfall und Sedimentproben fest, die mehr als 1 g Kohlenstoff je Kilogramm Trockenmasse (0,1 %) enthalten.

Für Schlamm, behandelten Bioabfall und Boden ist nur das Verfahren A validiert.

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

EN 15934, *Schlamm, behandelter Bioabfall, Boden und Abfall — Berechnung des Trockenmassenanteils nach Bestimmung des Trockenrückstands oder des Wassergehalts*

EN 16179, *Schlamm, behandelter Bioabfall und Boden — Anleitung zur Probenvorbehandlung*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

3.1

gesamter Kohlenstoff

TC

(en: total carbon)

Menge an Kohlenstoff, die in der Probe in Form von organischem, anorganischem und elementarem Kohlenstoff vorhanden ist

3.2

gesamter anorganischer Kohlenstoff

TIC

(en: total inorganic carbon)

Menge an Kohlenstoff, die durch Behandlung mit Säure als Kohlenstoffdioxid freigesetzt wird

3.3

gesamter organischer Kohlenstoff

TOC

(en: total organic carbon)

Menge an Kohlenstoff, die durch Verbrennung in Kohlenstoffdioxid umgewandelt und nicht durch Behandlung mit Säure als Kohlenstoffdioxid freigesetzt wird

4 Grundlage des Verfahrens

4.1 Verfahren A (indirektes Verfahren)

Bei diesem Verfahren wird der TOC als Differenz der Ergebnisse von Messungen des TC und des TIC bestimmt.

Der in einer Probe enthaltene gesamte Kohlenstoff (TC) wird durch Verbrennung in einem sauerstoffhaltigen, kohlenstoffdioxidfreien Gasstrom in Kohlenstoffdioxid umgewandelt. Um eine vollständige Verbrennung sicherzustellen, können Katalysatoren und/oder Modifikatoren angewendet werden. Die freigesetzte Menge des Kohlenstoffdioxids wird mittels Infrarotspektrometrie, Detektion durch thermische Konduktivität, Flammenionisation nach Reduktion zu Methan oder durch Gravimetrie, Coulometrie, Konduktometrie gemessen.

Der TIC wird unabhängig vom TC an einer weiteren Teilprobe durch Ansäuern und Ausblasen des freigesetzten Kohlenstoffdioxids bestimmt. Das Kohlenstoffdioxid wird mit Hilfe eines der oben aufgeführten Verfahren gemessen. Alternativ darf für Bodenuntersuchungen der Gehalt des gesamten organischen Kohlenstoffs berechnet werden, indem der gesamte Kohlenstoffgehalt bestimmt und der in Form von Carbonat vorhandene Kohlenstoff subtrahiert wird, der nach ISO 10693 (volumetrisches Verfahren) bestimmt werden kann.

4.2 Verfahren B (direktes Verfahren)

Bei diesem Verfahren werden die in der Probe vorhandenen Carbonate zuvor entfernt, indem die Probe mit Säure behandelt wird. Das bei der folgenden Verbrennung freigesetzte Kohlenstoffdioxid wird mit Hilfe eines der Verfahren gemessen, die unter 4.1 aufgeführt sind und den TOC direkt angeben.

4.3 Anwendbarkeit von Verfahren A oder Verfahren B

Die Verfahren A und B sind zur Bestimmung des TOC-Gehalts und/oder des Verhältnisses TIC zu TOC in gleicher Weise anwendbar. Für Proben mit relativ hohen Anteilen an anorganischem Kohlenstoff sollte Verfahren B angewendet werden.

Verfahren B kann zu unkorrekten Ergebnissen führen, wenn:

- die Probe flüchtige Substanzen enthält, die beim Ansäuern verdampfen (z. B. flüchtige Kohlenwasserstoffe aus Schlamm von Ölabscheidern);
- Nebenreaktionen zwischen Probe und Säure stattfinden (z. B. Decarboxylierung, flüchtige Reaktionsprodukte).

ANMERKUNG Die Zuverlässigkeit der nach Verfahren B ermittelten Ergebnisse hängt von den vorhandenen Erfahrungen und den angewendeten Praktiken ab, besonders bei den Schritten, die vor der TOC-Bestimmung durchzuführen sind. Die Anwendung automatischer Dosiereinrichtungen bei der Entfernung von Carbonaten vor der TOC-Bestimmung kann die Leistungsfähigkeit des Verfahrens B verbessern.

5 Störungen

Flüchtige organische Substanzen können bei der Probenvorbereitung verloren gehen. Erforderlichenfalls muss der Kohlenstoffgehalt, der auf flüchtige organische Substanzen zurückzuführen ist, gesondert bestimmt werden.

In Abhängigkeit von den Erfahrungen des Prüflaboratoriums bei der Analyse von Proben mit hohen Carbonatgehalten können die Verfahren zu unzuverlässigen TOC-Ergebnissen führen, wenn das Verhältnis TIC zu TOC sehr hoch ist (z. B. ≥ 10).

Je nach dem angewendeten Nachweisverfahren können unterschiedliche Störungen auftreten, z. B.:

- Cyanide können bei der coulometrischen Detektion des TIC stören, durch die Änderung des pH-Werts (Lösen von HCN);
- ein hoher Anteil halogener Verbindungen kann bei Anwendung der coulometrischen Detektion zu Überbefunden für den TOC führen; in einigen Fällen kann die klassische Silber- oder Kupfer-Falle nicht ausreichen, um alle Halogenide zu absorbieren.

Falls vorhanden, werden bei Anwendung der beschriebenen Verfahren in dieser Europäischen Norm elementarer Kohlenstoff, Carbide, Cyanide, Cyanate, Isocyanate, Isothiocyanate und Thiocyanate als organischer Kohlenstoff bestimmt. Eine Auswertung der gemessenen Werte kann daher in den Fällen problematisch sein, in denen die Probe die oben aufgeführten Verbindungen in relevanten Mengen enthält. Falls notwendig, müssen diese Verbindungen gesondert nach einem geeigneten validierten Verfahren bestimmt und im Analysenbericht angegeben werden.

Elementarer Kohlenstoff, der gesondert bestimmt wird, darf subtrahiert werden, sofern für die Probe gefordert. Die Durchführung dieser Subtraktion muss vom Laboratorium protokolliert werden.

6 Reagenzien

Sofern nicht anders festgelegt, sind nur Reagenzien anerkannter Analysenreinheit zu verwenden.

Hygroskopische Substanzen müssen in einem Exsikkator aufbewahrt werden.

6.1 Calciumcarbonat, CaCO_3 .

6.2 Natriumcarbonat, Na_2CO_3 , wasserfrei.

6.3 Ethylendinitrilotetraessigsäure-Tetranatriumsalz-Tetrahydrat, $\text{Na}_4\text{-EDTA} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$), für 2 h auf 80 °C erhitzt.

Andere Formen von $\text{Na}_4\text{-EDTA}$ -Hydraten dürfen verwendet werden, wenn ihr Wassergehalt genau bekannt ist. In diesen Fällen die Zusammensetzung der Kontrollmischungen neu berechnen (siehe auch 6.10 und 6.11).

6.4 Kaliumhydrogenphthalat, $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$.

6.5 Acetanilid, $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}$.

6.6 Atropin, $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_3$.

6.7 Spektrographisches Graphitpulver, C.

6.8 Natriumsalicylat, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{Na}$.

6.9 Aluminiumoxid, Al_2O_3 , neutral, Korngröße < 200 µm, gegläht bei 600 °C.

6.10 Kontrollmischung A, hergestellt aus Natriumcarbonat (6.2), $\text{Na}_4\text{-EDTA} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (6.3) und Aluminiumoxid (6.9) in einem Massenverhältnis 2,34:1,00:1,97.

Die Mischung muss homogenisiert werden. Sie sollte 50,00 g/kg TIC und 50,00 g/kg TOC enthalten (z. B. 44,13 g Natriumcarbonat, 18,83 g $\text{Na}_4\text{-EDTA} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, 37,04 g Aluminiumoxid).

6.11 Kontrollmischung B, hergestellt aus Natriumsalicylat (6.8), Calciumcarbonat (6.1), $\text{Na}_4\text{-EDTA} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (6.3) und Aluminiumoxid (6.9) in einem Massenverhältnis 1,00:4,36:1,97:8,40.

Die Mischung muss homogenisiert werden. Sie sollte 33,3 g/kg TIC und 66,6 g/kg TOC enthalten (z. B. 6,36 g Natriumsalicylat, 27,78 g Calciumcarbonat, 12,50 g $\text{Na}_4\text{-EDTA} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, 53,36 g Aluminiumoxid).

6.12 Nicht oxidierende Mineralsäure, zum Austreiben von Kohlenstoffdioxid, z. B. Phosphorsäure H_3PO_4 ($w = 85 \%$).

ANMERKUNG Auf Grund der möglichen Korrosion durch Salzsäure sollte vorzugsweise Phosphorsäure verwendet werden.

6.13 Trägergas, z. B. synthetische Luft, Stickstoff, Sauerstoff oder Argon, frei von Kohlenstoffdioxid und organischen Verunreinigungen entsprechend den Anweisungen der Hersteller.