

DIN EN 16166

ICS 13.030.01; 13.080.10

EntwurfEinsprüche bis 2020-08-26
Vorgesehen als Ersatz für
DIN EN 16166:2012-11**Schlamm, behandelter Bioabfall und Boden –
Bestimmung von adsorbierbaren organisch gebundenen Halogenen (AOX);
Deutsche und Englische Fassung prEN 16166:2020**

Sludge, treated biowaste, soil and sediments –
Determination of adsorbed organically bound halogens (AOX);
German and English version prEN 16166:2020

Boues, biodéchets traités et sols –
Détermination des composés organiques halogénés adsorbables (AOX);
Version allemande et anglaise prEN 16166:2020

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2020-06-26 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfs besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal von DIN unter www.din.de/go/entwuerfe bzw. für Norm-Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter www.entwuerfe.normenbibliothek.de, sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an naw@din.de möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/go/stellungnahmen-norm-entwuerfe oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an den DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW), 10772 Berlin oder Saatwinkler Damm 42/43, 13627 Berlin.

Die Empfänger dieses Norm-Entwurfs werden gebeten, mit ihren Kommentaren jegliche relevanten Patentrechte, die sie kennen, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 33 Seiten

DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN 16166:2020) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 444 „Prüfverfahren für die umweltbezogene Charakterisierung fester Matrices“ erarbeitet, dessen Sekretariat von NEN (Niederlande) gehalten wird.

Das zuständige deutsche Normungsgremium ist der Arbeitskreis NA 119-01-02-02-04 AK „Elementanalytik“ im DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW).

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung beigelegt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen Text.

Für die in diesem Dokument zitierten Dokumente wird im Folgenden auf die entsprechenden deutschen Dokumente hingewiesen:

ISO 5725-2 siehe DIN ISO 5725-2

Aktuelle Informationen zu diesem Dokument können über die Internetseiten von DIN (www.din.de) durch eine Suche nach der Dokumentennummer aufgerufen werden.

Änderungen

Gegenüber DIN EN 16166:2012-11 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) die Berechnung wurde mit EN ISO 9562 abgestimmt;
- b) das Verfahren für die Erstprüfung und die tägliche Prüfung wurden mit EN ISO 9562 abgestimmt und auf den gesamten Messvorgang erweitert;
- c) Norm redaktionell überarbeitet.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

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*

<i>Titel de:</i>	Schlamm, behandelter Bioabfall und Boden — Bestimmung von adsorbierbaren organisch gebundenen Halogenen (AOX)
<i>Titel en:</i>	Sludge, treated biowaste, soil and sediments — Determination of adsorbed organically bound halogens (AOX)
<i>Titel fr:</i>	Boues, biodéchets traités et sols — Détermination des composés organiques halogénés adsorbables (AOX)

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	3
Einleitung	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen	5
3 Begriffe	5
4 Grundlage des Verfahrens	5
5 Störungen	6
6 Reagenzien	6
7 Geräte	7
7.1 Geräte für die Verbrennung und Nachweisgeräte	7
7.2 Adsorptionseinrichtungen	7
7.3 Geräte für die Probenvorbereitung	7
8 Probenlagerung und Probenvorbehandlung	8
8.1 Probenlagerung	8
8.2 Probenvorbehandlung	8
9 Durchführung	8
9.1 Allgemeines	8
9.2 Adsorption und Entfernung anorganischer Halogenide	8
9.3 Verbrennung	9
9.4 Vorprüfungen und tägliche Prüfungen	9
9.4.1 Allgemeines	9
9.4.2 Prüfungen des Gesamtverfahrens	10
9.5 Blindwertbestimmung	10
10 Berechnung	11
10.1 Massenkonzentration der adsorbierten organisch gebundenen Halogene [$\rho_{\text{Cl}}(\text{AOX})$] in der getrockneten Probe	11
10.2 Angabe der Ergebnisse	11
11 Präzision	12
12 Analysenbericht	12
Anhang A (informativ) Daten für die Wiederhol- und Vergleichpräzision	13
A.1 Materialien für den Ringversuch	13
A.2 Ergebnisse des Ringversuchs	13
Anhang B (informativ) Lagerung von Aktivkohle	15
Literaturhinweise	16

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN 16166:2020) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 444 „Prüfverfahren für die umweltbezogene Charakterisierung fester Matrices“ erarbeitet, dessen Sekretariat von NEN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

Dieses Dokument wurde im Rahmen eines Mandats erarbeitet, das die Europäische Kommission und die Europäische Freihandelsassoziation CEN erteilt haben.

Dieses Dokument wird EN 16166:2012 ersetzen.

Im Vergleich zur Vorgängerausgabe wurden folgende technische Änderungen vorgenommen:

- die Berechnung wurde mit EN ISO 9562 abgestimmt;
- das Verfahren für die Erstprüfung und die tägliche Prüfung wurden mit EN ISO 9562 abgestimmt und auf den gesamten Messvorgang erweitert.

Einleitung

Dieses Dokument ist das Ergebnis einer Literaturstudie „Horizontale Europäische Norm zur Bestimmung von AOX in Klärschlamm und vergleichbaren Matrices“ innerhalb des Projekts „Horizontal“ und hat das Ziel, die neuesten Verfahren zur Bestimmung von AOX in Schlamm, Boden, behandeltem Bioabfall und benachbarten Bereichen zu bewerten. Nach einer zu Bewertungszwecken durchgeführten Untersuchung, bei der die Robustheit des Verfahrens überprüft wurde, erfolgte eine europaweite Validierung des Norm-Entwurfs. Die Ergebnisse der Literaturstudien sowie der Untersuchungen zur Bewertung und Validierung wurden mit allen betroffenen Parteien innerhalb des CEN diskutiert.

Dieses Dokument ist für verschiedene Arten von Matrices, wie in Tabelle 1 angegeben, anwendbar und validiert (siehe auch Anhang A zu den Ergebnissen der Validierung).

Tabelle 1 — Matrices, für die dieses Dokument anwendbar und validiert ist

Matrix	Für die Validierung verwendete Materialien
Schlamm	kommunaler Klärschlamm
Kompost	frischer Kompost
	Kompost
Boden	mit Schlamm beaufschlagter Boden
	landwirtschaftlich genutzter Boden
Sedimente	Oberflächengewässersedimente

WARNUNG — Anwender dieses Dokuments sollten mit der üblichen Laborpraxis vertraut sein. Dieses Dokument 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 diesem Dokument von entsprechend ausgebildetem Personal durchgeführt werden.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt ein empirisches Verfahren zur direkten Bestimmung von organisch gebundenen und an Aktivkohle adsorbierbaren Halogenen fest, die in der wässrigen Phase der Probe vor dem Trocknen vorkommen oder an der Probenoberfläche adsorbiert wurden.

Dieses Dokument ist für die Untersuchung von Schlamm, behandeltem Bioabfall, Boden oder Sedimenten in Konzentrationen im Bereich von 5 mg/kg Trockenmasse vorgesehen. Der obere Grenzwert und der tatsächlich erfasste Konzentrationsbereich hängen von dem zur Bestimmung verwendeten Gerät ab.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente werden im Text in solcher Weise in Bezug genommen, dass einige Teile davon oder ihr gesamter Inhalt Anforderungen des vorliegenden Dokuments darstellen. 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 16179, *Schlamm, behandelter Bioabfall und Boden — Anleitung zur Probenvorbehandlung*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

ISO und IEC stellen terminologische Datenbanken für die Verwendung in der Normung unter den folgenden Adressen bereit:

— IEC Electropedia: verfügbar unter <http://www.electropedia.org/>

— ISO Online Browsing Platform: verfügbar unter <http://www.iso.org/obp>

3.1

adsorbierte organisch gebundene Halogene, en: AOX

Menge von Chlor, Brom und Iod, die als organische Verbindungen in der Probenmatrix enthalten sind, die nach diesem Dokument bestimmt und als Chlorid angegeben wird

Anmerkung 1 zum Begriff: Dazu gehören sowohl halogenierte organische Verbindungen, die an der trockenen Probenmatrix adsorbiert werden, als auch wasserlösliche halogenierte Verbindungen, die an Aktivkohle adsorbiert werden können.

4 Grundlage des Verfahrens

Einer getrockneten, homogenisierten festen Probe wird Aktivkohle zugegeben. Durch Schütteln mit angesäuerter Nitratlösung werden gleichzeitig anorganische Halogenide eluiert und wasserlösliche organische Verbindungen an der Aktivkohle adsorbiert.

Das Gemisch aus der Probe und der Aktivkohle, die Halogene adsorbiert hat, wird im Sauerstoffstrom verbrannt.

Die entstehenden Halogenwasserstoffe werden absorbiert, danach werden die Halogenid-Ionen, z. B. mit Hilfe der Mikro coulometrie, bestimmt. Das Ergebnis wird als Massenkonzentration an Chlorid angegeben.

5 Störungen

Schwer lösliche oder absorbierte (eingeschlossene) anorganische Halogenide sind in die Bestimmung einbezogen und können, wenn vorhanden, eine signifikante Beeinträchtigung des Ergebnisses bewirken, indem positive Werte (Überbefunde) ermittelt werden. Um störende anorganische Bestandteile zu entfernen, ist ausreichendes Waschen wichtig.

In der Probe enthaltene Iodide können an Aktivkohle adsorbiert und nicht ausgewaschen werden, was zu Überbefunden führt.

Organische Brom- und Iodverbindungen können bei der Verbrennung zur Bildung von elementarem Brom bzw. Iod oder zur Bildung von Halogenoxiden führen. Es kann sein, dass diese Fraktionen der AOX nicht vollständig bestimmt werden, was zu Unterbefunden führt.

Proben mit einem deutlichen Anteil an flüchtigen, ausblasbaren organischen Halogenverbindungen können zu Unterbefunden führen. In diesem Fall muss die Probe in Wasser suspendiert und 30 min bei 60 °C mit Sauerstoff gespült werden. Die ausgeblasenen Gase werden mit dem Analysegerät analysiert. Der sich daraus ergebende Anteil an ausblasbaren organisch gebundenen Halogenen wird zum Ergebnis der regulären Bestimmung addiert.

6 Reagenzien

Nur Reagenzien von anerkannter analytischer Qualität verwenden. Wasser sollte von hoher Reinheit sein, z. B. Qualität 1 nach [3].

Der AOX-Gehalt von Wasser, Reagenzien und Gasen sollte signifikant unter dem niedrigsten zu bestimmenden AOX-Gehalt liegen. Der Gesamt-AOX-Gehalt des Wassers, der Chemikalien und der Gase muss durch Messung des Gesamtblindwerts (siehe 9.5) überprüft werden.

6.1 Aktivkohle, mit einer Korngröße von etwa 10 µm bis 50 µm.

Für Hinweise zur Lagerung von Aktivkohle siehe Anhang B.

Der Blindwert der Aktivkohle muss weniger als 15 µg des äquivalenten Chloridwerts je Gramm Aktivkohle betragen.

6.2 Salpetersäure, HNO_3 , $\rho = 1,4 \text{ g/ml}$, 65 %ige Lösung (Massenanteil).

6.3 Salzsäure, $c(\text{HCl}) = 0,010 \text{ mol/l}$.

6.4 Schwefelsäure, H_2SO_4 , $\rho = 1,84 \text{ g/ml}$.

6.5 Gase für die Verbrennung, z. B. Sauerstoff (O_2) oder ein Gemisch aus Sauerstoff und einem inerten Gas.

6.6 Natriumnitrat, NaNO_3 , zur Herstellung der Stammlösung.

6.7 Nitrat-Stammlösung, angesäuert, $c(\text{NaNO}_3) = 0,2 \text{ mol/l}$.

17 g Natriumnitrat (6.6) in Wasser in einem 1 000-ml-Messkolben lösen, mit 15 ml Salpetersäure (6.2) versetzen und bis zur Marke mit Wasser auffüllen.

6.8 Nitrat-Waschlösung, $c(\text{NaNO}_3) = 0,01 \text{ mol/l}$.

50 ml der Nitrat-Stammlösung (6.7) in einen 1 000-ml-Messkolben pipettieren und bis zur Marke mit Wasser auffüllen.

6.9 4-Chlorphenol, Stammlösung, $\rho_{\text{Cl}}(\text{AOX}) = 200 \text{ mg/L}$.

72,5 mg 4-Chlorphenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{ClO}$) in Wasser in einem 100-ml-Messkolben lösen und bis zur Marke mit Wasser auffüllen.

6.10 2-Chlorbenzoesäure, Stammlösung $\rho_{\text{Cl}}(\text{AOX}) = 250 \text{ mg/L}$.

110,4 mg 2-Chlorbenzoesäure in Wasser in einem 100-ml-Messkolben lösen und bis zur Marke mit Wasser auffüllen.

2-Chlorbenzoesäure löst sich sehr langsam. Es wird empfohlen, diese Lösung am Vortag herzustellen. Diese Stammlösung darf in einer Glasflasche bei 2 °C bis 8 °C einen Monat aufbewahrt werden.

7 Geräte

7.1 Geräte für die Verbrennung und Nachweisgeräte

7.1.1 Verbrennungskammer, ein für mindestens 950 °C ausgelegter Verbrennungsofen mit einem Verbrennungsrohr aus Quarzglas oder Keramik. Sowohl vertikal als auch horizontal angeordnete Verbrennungsrohre sind geeignet.

7.1.2 Verbrennungsgefäß, z. B. ein Keramik- oder Quarzbehälter, der in das Verbrennungsrohr eingeschoben werden kann.

7.1.3 Messgerät zur Bestimmung der Halogenidkonzentrationen, z. B. ein Mikrocoulometer, mit dem die Bestimmung einer absoluten Menge von 1 µg Chlorid mit einem Wiederholvariationskoeffizienten von weniger als 10 % möglich ist, oder eine gleichwertige Einrichtung zur Bestimmung der Chlorid-Ionen.

7.1.4 Absorber, gefüllt mit Schwefelsäure (6.4), zum Trocknen des Gasstroms und so ausgeführt, dass keine Säure in den Verbrennungsofen zurückschlagen kann.

7.1.5 Spritze, um Volumina von 1 µl bis 10 µl Salzsäure (6.3) oder 4-Chlorphenol- oder 4-Chlorbenzenlösungen (6.9 und 6.10) zu pipettieren.

7.2 Adsorptionseinrichtungen

7.2.1 Filtrationseinrichtung, z. B. mit einem Trichter-Fassungsvermögen von 0,15 l und einem Filterdurchmesser von 25 mm.

7.2.2 Polycarbonat-Membranfilter, für niedrige Halogenidgehalte, geeignet für die Filtrationseinrichtung (7.2.1), mit einer Porengröße von 0,45 µm, oder ein gleichwertiges Filtrationsmaterial, z. B. ein speziell für die AOX-Bestimmung vorgesehenes Quarz- oder Keramikfilter.

7.2.3 Erlenmeyerkolben, Fassungsvermögen 25 ml, mit Schliffstopfen, oder 12-ml- bis 20-ml-Probenfläschchen (Langhalsflasche) mit einem mit Polytetrafluorethylen (PTFE) ausgekleideten Schraubverschluss.

7.2.4 Schüttelmaschine für Messkolben, wie in 7.2.3 angegeben, z. B. mit Trägerplatte.

7.3 Geräte für die Probenvorbereitung

7.3.1 Abdampfschale aus Porzellan

7.3.2 Wärmeschrank, einstellbar auf $(105 \pm 5) ^\circ\text{C}$, mit Zwangslüftung oder mit natürlicher Durchlüftung durch verschließbare Luftlöcher.

7.3.3 Exsikkator, mit geeignetem Trockenmittel.

7.3.4 Analysenmühle oder Porzellanmörser

7.3.5 Präzisionswaage

7.3.6 pH-Wert-Messgerät

8 Probenlagerung und Probenvorbehandlung

8.1 Probenlagerung

Zur Probenahme und Lagerung von Schlammproben siehe EN ISO 5667-15.

Zur Lagerung der Proben müssen geeignete Behälter mit Verschlüssen aus einem geeigneten Werkstoff verwendet werden, z. B. Polytetrafluorethylen (PTFE). Einzufrierende Proben dürfen in Aluminiumbehältern aufbewahrt werden, die vor der Anwendung durch Erhitzen auf $450 ^\circ\text{C}$ über eine Dauer von mindestens 4 h oder durch Spülen mit einem nicht chlorierten Lösemittel gereinigt wurden.

Die Proben müssen dunkel und kühl bei einer Temperatur $< 8 ^\circ\text{C}$ gelagert werden. Die Vorbehandlung von Schlammproben sollte innerhalb von 24 h nach ihrer Entnahme durchgeführt werden. Die Proben dürfen aber auch unmittelbar nach ihrer Entnahme eingefroren ($-18 ^\circ\text{C}$) und bis zur Probenvorbehandlung höchstens einen Monat tiefgekühlt gelagert werden.

8.2 Probenvorbehandlung

Die Proben nach EN 16179 vorbehandeln, sofern nicht anders festgelegt.

Die getrocknete Probe im Exsikkator abkühlen und in einer Analysenmühle oder einem Porzellanmörser (7.3.4) auf eine Korngröße von höchstens 0,1 mm zerkleinern und homogenisieren.

Das gemahlene Material in einem Exsikkator oder einem dicht verschlossenen Glasbehälter lagern.

Alternativ darf eine Teilmenge der homogenisierten feuchten Probe gefriergetrocknet werden, wodurch in einigen Fällen die Homogenisierung der getrockneten Probe erleichtert wird.

9 Durchführung

9.1 Allgemeines

Die Prüfprobe muss einen AOX-Wert haben, der innerhalb des Arbeitsbereichs des Geräts liegt.

ANMERKUNG Ein typischer Arbeitsbereich liegt zwischen $1 \mu\text{g}$ und $30 \mu\text{g}$ Chlor (absolute titrierte Menge).

9.2 Adsorption und Entfernung anorganischer Halogenide

Vor Entnahme der Analysenteilprobe durch Rühren oder Schütteln sicherstellen, dass die getrocknete, gemahlene Prüfprobe homogenisiert wird. Die Analysenteilprobe für die Verbrennung folgendermaßen vorbereiten: