

DIN EN 16640

ICS 13.020.60; 71.040.40; 83.040.01

Entwurf

Einsprüche bis 2015-10-28
Vorgesehen als Ersatz für
DIN CEN/TS 16640
(DIN SPEC 35800):2014-05

**Biobasierte Produkte –
Gehalt an biobasiertem Kohlenstoff –
Bestimmung des Gehalts an biobasiertem Kohlenstoff mittels
Radiokarbonmethode;
Deutsche und Englische Fassung prEN 16640:2015**

Bio-based products –
Bio-based carbon content –
Determination of the bio-based carbon content using the radiocarbon method;
German and English version prEN 16640:2015

Produits biosourcés –
Détermination de la teneur en carbone biosourcé par la méthode du carbone radioactif;
Version allemande et anglaise prEN 16640:2015

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2015-08-28 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

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

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal des DIN unter www.entwuerfe.din.de 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 nagus@din.de möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/stellungnahme oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an den DIN-Normenausschuss Grundlagen des Umweltschutzes (NAGUS), 10772 Berlin (Hausanschrift: Burggrafenstr. 6, 10787 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 73 Seiten

DIN-Normenausschuss Grundlagen des Umweltschutzes (NAGUS)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN 16640:2015) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 411 „Biobasierte Produkte“ erarbeitet, dessen Sekretariat von NEN (Niederlande) gehalten wird.

Das zuständige nationale Normungsgremium ist der DIN-Arbeitsausschuss NA 172-00-11 AA „Biobasierte Produkte“ im DIN-Normenausschuss Grundlagen des Umweltschutzes (NAGUS).

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung der prEN 16640 beigelegt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen Text.

Änderungen

Gegenüber DIN CEN/TS 16640 (DIN SPEC 35800):2014-05 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Angaben zu TOC-Parametern entfernt;
- b) Anhang A neu strukturiert;
- c) Anhang C überarbeitet;
- d) Anhang D überarbeitet;
- e) Anhang F zu Leistungskenngrößen aufgenommen.

Biobasierte Produkte — Gehalt an biobasiertem Kohlenstoff — Bestimmung des Gehalts an biobasiertem Kohlenstoff mittels Radiokarbonmethode

Produits biosourcés — Détermination de la teneur en carbone biosourcé par la méthode du carbone radioactif

Bio-based products — Bio-based carbon content — Determination of the bio-based carbon content using the radiocarbon method

ICS:

Deskriptoren

Dokument-Typ: Europäische Norm
Dokument-Untertyp:
Dokument-Stage: CEN-Umfrage
Dokument-Sprache: D

STD Version 2.5a

Inhalt

	Seite
Vorwort	4
Einleitung.....	5
1 Anwendungsbereich	6
2 Normative Verweisungen	6
3 Begriffe	6
4 Symbole und Abkürzungen	8
5 Kurzbeschreibung	8
6 Bestimmung des ^{14}C -Gehalts.....	9
6.1 Allgemeines.....	9
6.2 Kurzbeschreibung	10
6.3 Probenahme	10
6.4 Verfahren für die Umwandlung des in der Probe vorhandenen Kohlenstoffs in eine für die ^{14}C -Bestimmung geeignete Probe	10
6.5 Messungen	10
7 Berechnung des Gehalts an biobasiertem Kohlenstoff.....	11
7.1 Allgemeines.....	11
7.2 Bezugswert für 100 % biobasierten Kohlenstoff	11
7.3 Berechnungsverfahren	12
7.3.1 Berechnung des Massenanteils an biobasiertem Kohlenstoff x_{B}	12
7.3.2 Berechnung des Gehalts an biobasiertem Kohlenstoff, x_{B}^{TC} , als Anteil des TC	12
7.3.3 Beispiele	13
7.3.4 Beispiele für die Berechnung von x_{B}^{TC}	13
8 Leistungskenngrößen	14
9 Prüfbericht.....	14
Anhang A (informativ) Verfahren zur Probenahme von Produkten	15
A.1 Allgemeines	15
A.2 Feststoffproben.....	15
A.2.1 Allgemeines	15
Anhang B (normativ) Verfahren zur Umwandlung des in der Probe vorhandenen Kohlenstoffs in eine für die ^{14}C -Bestimmung geeignete Probe	16
B.1 Allgemeines	16
B.2 Probenvorbereitung.....	16
B.3 Vorbereitung zur ^{14}C -Messung.....	16
B.3.1 Allgemeines.....	16
B.3.2 Reagenzien und Materialien	17
B.4 Verbrennung der Probe.....	18
B.4.1 Verbrennung der Probe in einer kalorimetrischen Bombe	18
B.4.2 Verbrennung der Probe in einem Rohrofen oder einem Verbrennungsgerät	19
B.4.3 Direkte LSC-Messung an einem Produkt	19
B.5 Standardisierung von Ergebnissen der LSC- und BI-Messung	19
B.6 Standardisierung von Ergebnissen der AMS-Messung	20

B.7	Symbole und Abkürzungen	20
Anhang C (normativ) Verfahren A — Flüssigszintillationszählverfahren (LSC)		22
C.1	Die auße Allgemeines	22
C.2	Kurzbeschreibung	22
C.3	Reagenzien und Materialien	22
C.4	Geräte	22
C.5	Durchführung	23
C.5.1	Allgemeines	23
C.5.2	Umwandlung in Benzen	23
C.5.3	Direkte Absorption des CO ₂ in einer Carbamatlösung	23
C.5.4	Messung	24
C.5.5	Blindwertkorrektur	24
C.6	Berechnung der Ergebnisse	24
Anhang D (informativ) Verfahren B — Beta-Ionisation (BI)		25
D.1	Allgemeines	25
D.2	Kurzbeschreibung	25
D.3	Reagenzien und Materialien	25
D.4	Geräte	26
D.5	Durchführung	26
D.6	Berechnung der Ergebnisse	27
Anhang E (normativ) Verfahren C — Beschleuniger-Massenspektrometrie (AMS)		28
E.1	Allgemeines	28
E.2	Kurzbeschreibung	28
E.3	Reagenzien und Materialien	28
E.4	Geräte	28
E.5	Durchführung	29
E.6	Berechnung der Ergebnisse	30
Anhang F (informativ) Leistungskenngrößen		31
Literaturhinweise		33

Vorwort

Dieses Dokument (prEN 16640:2015) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 411 „Biobasierte Produkte“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom NEN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

Dieses Dokument wird CEN/TS 16640:2014 ersetzen.

Dieses Dokument wurde unter dem Mandat M/492 „Mandate addresses to CEN, CENELEC and ETSI for the development of horizontal European Standards and other standardization deliverables for bio-based products“ erarbeitet.

Einleitung

Biobasierte Produkte aus der Land- und Forstwirtschaft, wie zum Beispiel Papier, Karton und verschiedene Chemikalien und Materialien können auf eine lange Verwendungsgeschichte zurückblicken. In den letzten Jahrzehnten haben sich neue biobasierte Produkte am Markt etabliert. Einige Gründe für das gestiegene Interesse liegen in den Vorteilen, die biobasierte Produkte mit Blick auf die Erschöpfung der fossilen Ressourcen und den Klimawandel bieten. Biobasierte Produkte können zudem zusätzliche Produktfunktionalitäten bieten. Dies hat eine Innovationswelle ausgelöst, und die Schaffung von neuem Wissen sowie die Entwicklung neuer Technologien machen neue Umwandlungsprozesse und Produktentwicklungen möglich.

Unter der Berücksichtigung der Notwendigkeit für gemeinsame Normen zu biobasierten Produkten hat die Europäische Kommission das Mandat M/492¹⁾ erteilt, unter dem das CEN/TC 411 eine Reihe von Normen erarbeitet hat, deren Hauptaugenmerk auf biobasierten Produkten liegt, die nicht in die Bereiche Lebens- und Futtermittel sowie Biomasse für Energieanwendungen fallen.

Die Normen des CEN/TC 411 „Biobasierte Produkte“ bieten eine gemeinsame Grundlage für die folgenden Aspekte:

- gemeinsame Terminologie;
- Bestimmung des biobasierten Gehalts;
- Ökobilanz (LCA; en: Life Cycle Assessment);
- Nachhaltigkeitsaspekte;
- Deklarationsinstrumente.

Es ist wichtig zu verstehen, was durch den Begriff „biobasiertes Produkt“ abgedeckt wird und wie der Begriff verwendet wird. Der Begriff „biobasiert“ bedeutet „von Biomasse abgeleitet“. Biobasierte Produkte (Flaschen, Dämmwerkstoffe, Holz und Holzprodukte, Papier, Lösemittel, chemische Zwischenprodukte, Verbundwerkstoffe, usw.) sind Produkte, die vollständig oder teilweise von Biomasse abgeleitet sind. Von erheblicher Bedeutung ist es, die Menge der im Produkt enthaltenen Biomasse zu charakterisieren, zum Beispiel den biobasierten Gehalt oder den Gehalt an biobasiertem Kohlenstoff.

Der biobasierte Gehalt eines Produkts bietet keine Informationen über die Umweltauswirkung oder Nachhaltigkeit; diese können anhand von Ökobilanzen und Nachhaltigkeitskriterien beurteilt werden. Darüber hinaus wird durch einen harmonisierten Rahmen für die Zertifizierung und Deklaration die transparente und eindeutige Kommunikation innerhalb biobasierter Wertschöpfungsketten erleichtert.

Diese Europäische Norm wurde mit dem Ziel entwickelt, das Verfahren zur Bestimmung des Gehalts an biobasiertem Kohlenstoff in biobasierten Produkten unter Anwendung des ¹⁴C-Verfahrens festzulegen. Das Verfahren, das die ¹⁴C-Methode anwendet, beruht auf den analytischen Prüfverfahren, die zur Altersbestimmung kohlenstoffhaltiger Objekte angewendet werden.

Diese Europäischen Norm stellt die Referenzprüfverfahren für Laboratorien, Hersteller, Lieferanten und Käufer von biobasierten Materialien und Produkten zur Verfügung. Sie kann auch für Behörden und Prüfstellen hilfreich sein.

Teile der wissenschaftlichen Arbeiten, die zu diesem Dokument geführt haben, erfolgten im Rahmen des siebten EU-Forschungsrahmenprogramms (siehe <http://www.kbbpps.eu>). Dieses Dokument basiert auf EN 15440 [1], erarbeitet vom CEN/TC 343 „Feste Sekundärbrennstoffe“, auf EN ISO 13833 [2], erarbeitet vom ISO/TC 146 „Air quality“ und CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“, und auf CEN/TS 16137 [3], erarbeitet vom CEN/TC 249 „Kunststoffe“.

Die in dieser Europäischen Norm festgelegten analytischen Prüfverfahren sind mit den in ASTM D 6866-12 [4] beschriebenen Verfahren kompatibel.

1) Ein Mandat ist eine Normungsaufgabe, die in die europäischen Handelsgesetze eingebettet ist. Das Mandat M/492 richtet sich zur Erarbeitung horizontaler Europäischer Normen für biobasierte Produkte an die Europäischen Normungsinstitute CEN, CENELEC und ETSI.

1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm legt ein Verfahren zur Bestimmung des Gehalts an biobasiertem Kohlenstoff in Produkten auf der Grundlage der Messung des ^{14}C -Gehalts fest.

Es werden auch drei Prüfverfahren festgelegt, die zur Bestimmung des ^{14}C -Gehalts anzuwenden sind, aus dem der biobasierte Kohlenstoffgehalt berechnet wird:

- Verfahren A: Flüssigszintillationszählverfahren (LSC) (normativ);
- Verfahren B: Beta-Ionisation (BI) (informativ);
- Verfahren C: Beschleuniger-Massenspektrometrie (AMS) (normativ).

Der biobasierte Kohlenstoffgehalt wird als Anteil der Masse der Probe angegeben oder als Anteil des gesamten Kohlenstoffgehalts. Dieses Berechnungsverfahren ist auf alle kohlenstoffhaltigen Produkte anwendbar, einschließlich Bioverbundwerkstoffen.

ANMERKUNG Diese Europäische Norm bietet kein Verfahren für die Berechnung des Biomassegehalts einer Probe; diesbezüglich siehe prEN 16785-1 [5] und prEN 16785-2 [6].

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 15400, *Feste Sekundärbrennstoffe — Bestimmung des Brennwertes*

EN ISO 1716, *Prüfung zum Brandverhalten von Produkten — Bestimmung der Verbrennungswärme (des Brennwertes) (ISO 1716)*

ISO 1928, *Solid mineral fuels — Determination of gross calorific value by the bomb calorimetric method, and calculation of net calorific value*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

3.1

Gehalt an biobasiertem Kohlenstoff

biobasierter Kohlenstoffgehalt

Anteil an Kohlenstoff, der aus der Biomasse in einem Produkt gewonnen wird

Anmerkung 1 zum Begriff: Es gibt verschiedene Ansätze, den biobasierten Kohlenstoffgehalt anzugeben. Dazu gehören als prozentuale Anteile: die Masse oder der gesamte Kohlenstoffgehalt der Probe. Diese Angaben sind in den entsprechenden Normen des CEN/TC 411 ausführlich erläutert.

[QUELLE: EN 16575:2014 [7]]

3.2

Biomassegehalt

siehe biobasierter Gehalt

[QUELLE: EN 16575:2014 [7]]

3.3

biobasierter Gehalt

Anteil eines Produktes, abgeleitet aus Biomasse

Anmerkung 1 zum Begriff: Üblicherweise angegeben als prozentualer Anteil der Gesamtmasse des Produktes.

Anmerkung 2 zum Begriff: Für die Methode zur Bestimmung des biobasierten Gehalts siehe TC 411 WI 00411002, biobasierter Gehalt.

[QUELLE: EN 16575:2014 [7]]

3.4

organisches Material

Material, das eine Verbindung auf Kohlenstoffbasis enthält, in der das Element Kohlenstoff an andere Kohlenstoffatome, Wasserstoff, Sauerstoff oder andere Elemente in einer Ketten-, Ring- oder dreidimensionalen Struktur gebunden ist

3.5

Isotopenhäufigkeit

Anteil der Atome eines bestimmten Isotops eines Elements

3.6

prozentualer Anteil an rezentem Kohlenstoff

pmC

(en: percentage modern carbon)

normierter und standardisierter Wert für den Gehalt des ^{14}C -Isotops in einer Probe, berechnet in Bezug zur standardisierten und normierten ^{14}C -Isotopmenge im Standardreferenzmaterial Oxalsäure NIST SRM 4990b, NIST SRM 4990c oder Saccharose (NIST SRM 8542)

Anmerkung 1 zum Begriff: Im Jahr 2015 wurde der Wert von 100 % biobasiertem Kohlenstoff auf $(101,5 \pm 0,5)$ pmC festgesetzt.

3.7

Laboratoriumsprobe

Teilmenge einer Probe, die für Laborprüfungen geeignet ist

3.8

Probe

Menge eines Materials, die repräsentativ für eine größere Menge ist, deren Eigenschaften zu bestimmen sind

3.9

Probenvorbereitung

alle Tätigkeiten, die zum Erhalt von repräsentativen Analysenproben oder Prüfmengen aus der ursprünglichen Probe ausgeführt werden

3.10

β -Teilchen

Elektron, das beim radioaktiven Zerfall emittiert wird

3.11

gesamter Kohlenstoff

TC

(en: total carbon)

Menge an Kohlenstoff in einem Produkt, in Form von organischem, anorganischem und elementarem Kohlenstoff

[QUELLE: EN 16575:2014 [7]]

4 Symbole und Abkürzungen

^{14}C	Kohlenstoffisotop mit einer Atommasse von 14
AMS	Beschleuniger-Massenspektrometrie (en: accelerator mass spectrometry)
BI	Beta-Ionisation
Bq	Becquerel (Kernzerfälle je Sekunde)
C	Symbol für das Element Kohlenstoff
cpm	Zählungen je Minute (en: counts per minute)
dpm	Kernzerfälle je Minute (en: disintegrations per minute)
GM	Geiger-Müller-Zählrohr
LLD	untere Nachweisgrenze (en: lower limit of detection)
LSC	Flüssig-Szintillationszähler oder Flüssig-Szintillationszählung (en: liquid scintillation-counter or liquid scintillation-counting)
m	Masse einer Probe, angegeben in Gramm
MOP	3-Methoxy-1-propylamin
PE	Polyethylen
PLA	Polymilchsäure
pmC	prozentualer Anteil an rezentem Kohlenstoff
REF	Bezugswert für 100 % biobasierten Kohlenstoff, in Abhängigkeit von der Herkunft des organischen Kohlenstoffs, angegeben in pmC
TC	gesamter Kohlenstoff
x_{B}	Massenanteil des biobasierten Kohlenstoffs, angegeben als prozentualer Anteil der Masse der Probe
x^{TC}	Gesamtkohlenstoffgehalt, angegeben als prozentualer Anteil der Masse der Probe
x_{B}^{TC}	Gehalt an biobasiertem Kohlenstoff am Gesamtkohlenstoffgehalt, angegeben als prozentualer Anteil des Gesamtkohlenstoffgehalts

5 Kurzbeschreibung

Das in Produkten vorhandene ^{14}C hat seinen Ursprung in jüngstem atmosphärischem CO_2 (Kohlenstoffdioxid). Wegen seines radioaktiven Zerfalls ist es so gut wie nicht in fossilen Produkten enthalten, die älter als 20 000 Jahre bis 30 000 Jahre sind. Der ^{14}C -Gehalt darf daher als Indikator für Produkte angesehen werden, die in neuerer Zeit aus atmosphärischem CO_2 synthetisch gebildet wurden, besonders für unlängst produzierte Bioprodukte.

Die Bestimmung des Biomassegehalts beruht auf der Messung von ^{14}C in biobasierten Produkten, und erlaubt damit die Berechnung des biobasierten Kohlenstoffanteils.

Aus der Datierung archäologischer Objekte sind bereits umfangreiche Erfahrungen bei der ^{14}C -Bestimmung und mit Referenzproben verfügbar, auf denen die drei in dieser Europäischen Norm beschriebenen Verfahren basieren:

- Verfahren A: Proportional-Szintillationszähler-Verfahren (LSC);
- Verfahren B: Beta-Ionisation (BI); oder
- Verfahren C: Beschleuniger-Massenspektrometrie (AMS).

ANMERKUNG Die Vorteile und Nachteile dieser Prüfverfahren werden in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1 — Vorteile und Nachteile der Verfahren

Verfahren	Technisches Niveau	Zusätzliche Anforderungen	Benötigte Messdauer	Relative Standardabweichung	Kosten für Geräte
Verfahren A (LSC)	Einfach	Normales Laboratorium	4 h bis 12 h	0,2 % bis 5 %	Niedrig
Verfahren B (BI)	Komplex	— Laboratorium mit geringem Strahlungshintergrund — Gasreinigungseinheit	8 h bis 24 h	0,2 % bis 5 %	Niedrig
Verfahren C (AMS)	Sehr komplex	— Großer Installationsaufwand — Graphitumwandlungseinrichtung	10 min bis 30 min	0,2 % bis 2 %	Hoch

Für die ^{14}C -Messung mittels LSC sollte ein Low-Level-Counter (Niedrig-Aktivitätspegel-Zähler) eingesetzt werden. Die statistische Streuung des radioaktiven Zerfalls legt sowohl bei Verfahren A als auch bei Verfahren B eine Grenze fest. Dadurch wird bei beiden Verfahren gereinigtes Kohlenstoffdioxid benötigt, andernfalls führen die Stickoxide aus der Verbrennung in der kalorimetrischen Bombe bei der LSC-Messung zu Zählverlusten durch Quenching und Verfälschung des Cocktails. Bei der Anwendung von Verfahren A (LSC) können Proben mit geringem Gehalt an biobasiertem Kohlenstoff (< 10 %) nur unter Anwendung des in Anhang A beschriebenen Verfahrens der Umwandlung in Benzen mit ausreichender Messunsicherheit gemessen werden.

ANMERKUNG Zum jetzigen Zeitpunkt stehen neue kompakte Geräte für die AMS zu Verfügung. In einer Reihe von Fällen ist keine Graphitumwandlung mehr erforderlich.

6 Bestimmung des ^{14}C -Gehalts

6.1 Allgemeines

In dieser Europäischen Norm werden eine allgemeine Probenvorbereitung und drei Prüfverfahren zur Bestimmung des ^{14}C -Gehalts beschrieben. Diese modulare Herangehensweise ermöglicht es Laboratorien mit herkömmlicher Ausrüstung, Proben für die Bestimmung des ^{14}C -Gehalts vorzubereiten und den ^{14}C -Gehalt mit der laboreigenen Ausrüstung zu bestimmen oder die Bestimmung des ^{14}C -Gehalts an Laboratorien zu vergeben, die darauf spezialisiert sind.

Zur Ermittlung des ^{14}C -Gehalts der Probe werden allgemein anerkannte Verfahren beschrieben, nach denen der in der Probe vorhandene Kohlenstoff in CO_2 umgewandelt wird.

Zur Bestimmung des ^{14}C -Gehalts werden Verfahren ausgewählt, die bereits als Verfahren zur Altersbestimmung von Objekten allgemein anerkannt sind.

6.2 Kurzbeschreibung

Die Menge des biobasierten Kohlenstoffs ist in biobasierten Produkten proportional zum ^{14}C -Gehalt.

Eine vollständige Verbrennung (siehe Anhang B) wird so durchgeführt, dass die Anforderungen der nachfolgenden Messung des ^{14}C -Gehalts erfüllt werden; um gültige Ergebnisse zu erhalten, muss der gesamte in der Probe vorliegende Kohlenstoff als CO_2 quantitativ wieder erhalten werden. Diese Messung muss nach einem der drei folgenden Verfahren durchgeführt werden:

- Verfahren A: Flüssigszintillationszählverfahren (LSC): indirekte Bestimmung der Isotopenhäufigkeit von ^{14}C mittels seiner Emission von β -Teilchen (Wechselwirkung mit Szintillationsmolekülen), festgelegt in Anhang C;
- Verfahren B: Beta-Ionisation (BI): indirekte Bestimmung der Isotopenhäufigkeit von ^{14}C mittels Emission von β -Teilchen (Geiger-Müller-Detektor), festgelegt in Anhang D; oder
- Verfahren C: Beschleuniger-Massenspektrometrie (AMS): direkte Bestimmung der Isotopenhäufigkeit von ^{14}C , festgelegt in Anhang E.

6.3 Probenahme

In Anhang A sind die Probenahmeverfahren für die im Anwendungsbereich erwähnten Produkte angeführt.

Bei jedem Probenahmeverfahren müssen Proben gewonnen werden, die repräsentativ für das Material oder das Produkt sind, und die Menge oder Masse der Probe muss genau bestimmt werden.

6.4 Verfahren für die Umwandlung des in der Probe vorhandenen Kohlenstoffs in eine für die ^{14}C -Bestimmung geeignete Probe

Die Umwandlung des in der Probe vorhandenen Kohlenstoffs in eine für die Bestimmung des ^{14}C -Gehalts geeignete Probe muss nach Anhang B erfolgen.

6.5 Messungen

Die Messung des ^{14}C -Gehalts der Probe muss nach einem der Verfahren durchgeführt werden, die in den Anhängen C, D oder E beschrieben werden.

Wenn entnommene Proben an spezialisierte Laboratorien verschickt werden, müssen die Proben so aufbewahrt werden, dass kein CO_2 aus der Luft in die Absorptionslösung gelangen kann. Es ist zu überprüfen, ob CO_2 aus der Luft eingedrungen ist, indem während des Stadiums der Probenahme Laboratoriums-Blindwertproben hergestellt werden.

Zur Bestimmung des Biomassegehalts von 0 % darf die Verbrennung eines Kohle-Standards angewendet werden.

Für die Validierung des Biomassegehalts von 100 % darf das N.I.S.T.-Standardreferenzmaterial Oxalsäure (SRM 4990c) verwendet werden. Das Mischen dieses Referenzmaterials mit einer bekannten Menge einer fossilen Verbrennungshilfe verbessert das Brennverhalten, da Oxalsäure aufgrund ihres geringen Brennerts schwierig zu verbrennen ist. Für Routine-Überwachungen ist eine gegen Oxalsäure kalibrierte Probe aus frischem Holz ausreichend.

7 Berechnung des Gehalts an biobasiertem Kohlenstoff

7.1 Allgemeines

Die Berechnung des Gehalts an biobasiertem Kohlenstoff umfasst die folgenden Schritte:

- Bestimmung des Gesamtkohlenstoffgehalts der Probe, x^{TC} , angegeben als prozentualer Anteil der Gesamtmasse;
- Berechnung des Massenanteils an biobasiertem Kohlenstoff, x_{B} , unter Anwendung des Wertes für den ^{14}C -Gehalt, der nach einem der in 7.3 festgelegten Prüfverfahren und unter Anwendung der Korrekturfaktoren, auf die in 7.2 näher eingegangen wird, berechnet wird;
- Berechnung des Gehalts an biobasiertem Kohlenstoff als Anteil des Gesamtkohlenstoffgehalts, x_{B}^{TC} , (siehe 7.3.2).

7.2 Bezugswert für 100 % biobasierten Kohlenstoff

Vor der Durchführung von oberirdischen Wasserstoffbomben-Versuchen (Beginn etwa 1955 und Ende 1962) war der atmosphärische ^{14}C -Gehalt für das vergangene Jahrtausend innerhalb weniger Prozente konstant. Daher hat eine in dieser Zeit gewachsene Probe eine genau festgelegte „neuzeitliche“ Aktivität, und der fossile Beitrag könnte auf unkomplizierte Weise bestimmt werden. Das während der Bombenversuche entstandene ^{14}C hat den atmosphärischen ^{14}C -Gehalt jedoch auf bis zu 200 pmC im Jahr 1962 erhöht, im Jahr 2015 war ein Rückgang auf 101 pmC zu verzeichnen. Die ^{14}C -Aktivität einer seit 1962 gewachsenen Probe wird entsprechend dem durchschnittlichen ^{14}C -Gehalt im Wachstumszeitraum erhöht sein. Außerdem trägt die große Emission von fossilem C (Kohlenstoff) während der letzten Jahrzehnte zur Verringerung des Verhältnisses $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ in der Atmosphäre bei.

In ASTM D 6866-12 [4] wird der Wert für 100 % biobasierten C von 101 pmC (für das Jahr 2015) verwendet. Dieser Wert ist als Berechnungsgrundlage zu verwenden. Andere Werte sind nur dann zulässig, wenn ein Nachweis für den pmC-Wert des biogenen Anteils des Materials vorgelegt werden kann. Aus dem Wert 101 pmC ist der Korrekturfaktor von 0,99 (1/1,01) abgeleitet. Es wird davon ausgegangen, dass dieser Korrekturfaktor jetzt für eine Dauer von einigen Jahren stabil ist.

Bei der Berechnung des Gehalts an biobasiertem Kohlenstoff wird ein ^{14}C -Gehalt von 100/0,99 pmC oder von 13,56/0,99 dpm je Gramm C als ein Gehalt von 100 % biobasiertem Kohlenstoff bei Biomasse betrachtet, die 2015 gewachsen ist.

ANMERKUNG 1 Dieser Korrekturfaktor von 0,99 stimmt mit dem Wert überein, der in ASTM D 6866-12 [4] angegeben wird.

Der Massenanteil an Biomasse muss berechnet werden, indem der Biomasse-Kohlenstoff im biobasierten Produkt wie für andere Materialien mit organischem Kohlenstoff angewendet wird. In Tabelle 2 sind die typischen Werte für derartige herkömmliche Materialien aufgeführt.

ANMERKUNG 2 Der Bezugswert beruht auf den Messungen von CO_2 in Luft in einem ländlichen Gebiet in den Niederlanden (Lutjewad, Groningen), durchgeführt vom CIO (Centre for Isotope Research, Universität Groningen). Neue Bezugswerte für 2016 und später werden auf der Internetseite des CIO zur Verfügung stehen.

Tabelle 2 — Typische Werte für Biomasse-Anteile

Material ^a	x^{TC} %	REF pmC
Holz (Nadel- und Laubholz)	48	112
Baumrinde	52	110
Papier	47	112
Frische Biomasse (aus dem Jahr 2015)	48	101
Seide	49	105
Wolle	51	105

^a Diese Werte werden auf „wasserfreier Bezugsbasis“ angegeben.

7.3 Berechnungsverfahren

7.3.1 Berechnung des Massenanteils an biobasiertem Kohlenstoff x_B

7.3.1.1 ^{14}C -Gehalt, bestimmt nach dem Verfahren A (LSC) oder Verfahren B (BI)

Der Massenanteil an biobasiertem Kohlenstoff, x_B , angegeben in Prozent, wird nach Gleichung (1) berechnet:

$$x_B = \frac{{}^{14}\text{C}_{\text{Aktivität}}}{13,56 \times \frac{\text{REF}}{100} \times m} \times 100 \quad (1)$$

Dabei ist

${}^{14}\text{C}_{\text{Aktivität}}$	die ^{14}C -Aktivität der Probe, die bei Anwendung von Verfahren A oder Verfahren B (siehe Anhang C oder D) durch Berechnung ermittelt wird, angegeben in dpm;
REF	der Bezugswert von 100 % biobasiertem Kohlenstoff für die Biomasse, aus der die Probe besteht, angegeben in pmC;
m	die Masse der Probe, angegeben in Gramm.

ANMERKUNG Der pmC-Wert von NIST SRM 4990 ist auf 100 gesetzt und ist gleichbedeutend mit einer ^{14}C -Aktivität von 13,56 dpm/g C.

7.3.1.2 ^{14}C -Gehalt, bestimmt nach Verfahren C (AMS)

Der Massenanteil an biobasiertem Kohlenstoff, x_B , angegeben in Prozent, wird nach Gleichung (2) berechnet:

$$x_B = x^{\text{TC}} \frac{\frac{\text{pmC(s)}}{100}}{\frac{\text{REF}}{100}} = x^{\text{TC}} \frac{\text{pmC(s)}}{\text{REF}} \quad (2)$$

Dabei ist

x^{TC}	der Gesamtkohlenstoffgehalt der Probe, angegeben in Prozent der Gesamtmasse;
pmC(s)	der für die Probe gemessene Wert, angegeben in pmC;
REF	der Bezugswert von 100 % biobasiertem Kohlenstoff für die Biomasse, aus der die Probe besteht, angegeben in pmC.

7.3.2 Berechnung des Gehalts an biobasiertem Kohlenstoff, x_B^{TC} , als Anteil des TC

Der Gehalt an biobasiertem Kohlenstoff wird als Anteil des Gesamtkohlenstoffgehalts, x_B^{TC} , angegeben in Prozent, nach Gleichung (3) berechnet:

$$x_B^{\text{TC}} = \frac{x_B}{x^{\text{TC}}} \times 100 \quad (3)$$

Dabei ist

x_B	der Massenanteil des biobasierten Kohlenstoffs, angegeben in Prozent;
x^{TC}	der Gesamtkohlenstoffgehalt der Probe, angegeben in Prozent.

7.3.3 Beispiele

BEISPIEL 1 Messung nach Verfahren A

Probe aus reinem Holz (REF = 114 pmC, $x^{\text{TC}} = 48,0 \%$)

Masse der Probe: $m = 1,050 \text{ g}$

^{14}C -Aktivität = 7,75 dpm

$$x_{\text{B}} = \frac{7,34}{13,56 \times \frac{112}{100} \times 1,01} \times 100 = 47,8 \%$$

$$x_{\text{B}}^{\text{TC}} = \frac{47,8}{48,0} \times 100 = 99,6 \%$$

BEISPIEL 2 Messung nach Verfahren C

Probe aus xxx (REF = 112 pmC, $x^{\text{TC}} = 52,0 \%$)

NaOH-Lösung: 1 M

^{14}C -Wert = 61,7 pmC

$$x_{\text{B}} = 52 \frac{61,7 / 100}{112 / 100} = 28,6 \%$$

$$x_{\text{B}}^{\text{TC}} = \frac{28,6}{52,0} \times 100 = 55,0 \%$$

BEISPIEL 3 Berechnung des Gehalts an biobasiertem Kohlenstoff als Anteil des TC

Reines biobasiertes Polymermaterial

Probe aus PLA-Material: $x^{\text{TC}} = 50,0 \%$; $x_{\text{B}} = 50 \%$

$$x_{\text{B}}^{\text{TC}} = \frac{50,0}{50,0} \times 100 = 100 \%$$

7.3.4 Beispiele für die Berechnung von x_{B}^{TC}

In Tabelle 3 werden Beispiele zur Berechnung von x_{B}^{TC} für unterschiedliche Materialien angegeben.

Tabelle 3 — Beispiele

Material	Biomasse- gehalt %	x^{TC} %	x_{B} %	x_{B}^{TC} %
Holz	100	48	48	100
Polymer, das 50 % PE fossiler Herkunft und 50 % biobasiertes PE enthält	50	90	45	50
Polymer, das 40 % Calciumcarbonat fossiler Herkunft, 30 % PE fossiler Herkunft und 30 % biobasiertes PLA enthält	30	47	15	32

8 Leistungskenngrößen

Siehe Anhang F.

9 Prüfbericht

Der Prüfbericht muss mindestens die folgenden Angaben enthalten:

- a) eine Verweisung auf dieses Dokument (EN 16640);
- b) alle für eine vollständige Identifizierung des untersuchten biobasierten Materials oder Produkts notwendigen Daten, einschließlich der Herkunft der Biomasse, aus der das Material oder Produkt besteht;
- c) Identifikation des Laboratoriums, das die Prüfung durchführt;
- d) Probenvorbereitung;
- e) Lagerungsbedingungen;
- f) das für die Bestimmung des ^{14}C -Gehalts angewendete Prüfverfahren (Verfahren A, B oder C, siehe Anhang C, D oder E);
- g) Ergebnisse der Prüfung einschließlich der Bezugsbasis für die Angabe der Ergebnisse und die Anwendung der Isotopenkorrektur, einschließlich einer Angabe zur Präzision;
- h) Verfahren zur Umwandlung des Kohlenstoffs (siehe Anhang B);
- i) ^{14}C -Aktivität der Probe, angegeben in dpm, oder ^{14}C -Wert, angegeben in pmC;
- j) Gesamtkohlenstoffgehalt der Probe, x^{TC} , angegeben in Prozent;
- k) Massenanteil des biobasierten Kohlenstoffs in der Probe, x_{B} , angegeben in Prozent;
- l) Gehalt an biobasiertem Kohlenstoff in der Probe, bezogen auf den Gesamtkohlenstoffgehalt, x_{B}^{TC} , angegeben in Prozent;
- m) alle zusätzlichen Angaben einschließlich Einzelheiten zu sämtlichen Abweichungen von den Prüfverfahren sowie sämtliche Arbeitsschritte, die nicht in diesem Dokument festgelegt sind, jedoch Einfluss auf die Ergebnisse gehabt haben können;
- n) Datum des Eingangs der Laboratoriumsprobe und die Daten der Prüfung (Beginn und Ende).

Anhang A (informativ)

Verfahren zur Probenahme von Produkten

A.1 Allgemeines

Sofern verfügbar, sind produktbezogene Probenahmeverfahren zur Bestimmung des Gesamtkohlenstoffgehalts anzuwenden. Ist keine derartige Norm vorhanden, ist in diesem Anhang als Orientierungshilfe eine Auflistung der geeignetsten Normen angeführt.

A.2 Feststoffproben

A.2.1 Allgemeines

Für Probenahmeverfahren von festen Produkten sind die nachstehend angeführten Verfahren anzuwenden. Wenn kein Verfahren für die Probenahme von festen Produkten zur Verfügung steht, dann ist zur Probenahme des Produktes für die Bestimmung von dessen Kohlenstoffgehalt das in EN 15442 [8] oder EN 15443 [9] beschriebene Verfahren anzuwenden.

Produkte	Probenahmeverfahren
Feste Produkte	
Kunststoffe, Polymere	ISO 10210 [10]
Brennstoffe	EN 14780 [11], EN 14778 [12], EN 15442 [13], EN 15443 [14] ISO 13909 [15], ISO/NP 18135 [16], ISO 18283 [17], ISO 20904 [19], ASTM D7026-13 [20]
Keramische Werkstoffe, Glas, Beton, Zement, Baustoffe/Abfall	ASTM C172/C172M-10 [21], ASTM C224-78 [22], ASTM C322-09 [23], ASTM C1704/C1704M-09A [24], ASTM D3665-12 [25]
Gummi	ISO 1795 [26], ASTM D1485-07 [27] (2011), ASTM D6085-97 [28] (2011)
Papier	EN ISO 186 [29], EN 27213 [30], ASTM D2915-10 [31]
Flüssige Produkte	
Lösemittel	ASTM D 268-01 [33] (2012), ASTM D802-02 [34] (2013), ASTM D3437-11 [35]
Brennstoffe	ASTM D4057-12 [36], EN ISO 3170 [37], ASTM D4177-95 [38], EN ISO 3171 [39], ASTM D1265-11 [40], EN ISO 4257 [41], ISO 8943 [42], ASTM D233-12 [43]
Gasförmige Produkte	EN ISO 13833 [2] ISO 10715 [44] ASTM D7459-08 [45]
Sonstige Verfahren	EN ISO 15528 [46], ASTM D460-91 [47], ASTM D6866-12 [4], ASTM D7455-08 [48], ASTM D7718-11 [49], ASTM E300-03 [50] EPA 340/1-91-010 [51]

Anhang B (normativ)

Verfahren zur Umwandlung des in der Probe vorhandenen Kohlenstoffs in eine für die ^{14}C -Bestimmung geeignete Probe

B.1 Allgemeines

in diesem Anhang sind alle Schritte zur Vorbereitung von Proben für die ^{14}C -Bestimmung beschrieben. Auf diese Weise kann ein Laboratorium, dass nicht über eine Ausstattung für die ^{14}C -Analyse verfügt, seine Proben für den Versand an Laboratorien vorbereiten, die über eine Ausstattung für die ^{14}C -Analyse verfügen.

Zur Bestimmung des ^{14}C -Gehalts ist der in der Probe vorhandene Kohlenstoff in CO_2 umzuwandeln.

Die Umwandlung erfolgt durch Verbrennung in Sauerstoff. Bei Bedarf kann eine Verbrennungshilfe verwendet werden, um eine vollständige Oxidation des Kohlenstoffs zu CO_2 sicherzustellen.

Bei einer Reihe von flüssigen Proben ist keine Umwandlung in CO_2 notwendig und es kann eine direkte Messung des ^{14}C -Gehalts unter Anwendung von LSC erfolgen.

B.2 Probenvorbereitung

Für die Vorbereitung fester Proben können die folgenden Normen angewendet werden:

Produkte	Verfahren zur Probenvorbereitung
Feste Produkte	ISO 1928 [52], EN ISO 21068-2 [53], EN 15400 [1], EN 15440 [54], CEN/TS 16137 [3], ASTM D6866 [4]
Flüssige Produkte	ASTM D6866 [4], ASTM D7455 [55], ASTM D5291 [56]
Gasförmige Produkte	EN ISO 13833 [2], ASTM D6866 [4]

B.3 Vorbereitung zur ^{14}C -Messung

B.3.1 Allgemeines

Der ^{14}C -Gehalt eines biobasierten Produkts wird anhand des CO_2 bestimmt, das beim Verbrennen der Probe erzeugt wird. Zur Umwandlung der Probe in CO_2 , das zur Bestimmung des ^{14}C -Gehalts verwendet wird, sind die folgenden drei Verfahren sind zulässig:

- Verbrennung in einer kalorimetrischen Bombe;
- Verbrennung in einem Rohrofen;
- Verbrennung in einem Verbrennungsgerät im Labormaßstab.

Bei gasförmigen Proben ist die Verbrennung in einer kalorimetrischen Bombe nicht anwendbar.

Die Umwandlung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen in CO_2 kann, wie in B.3.2 beschrieben, bei Temperaturen von 600 °C unter Verwendung eines geeigneten Katalysators und der Absorption des CO_2 in einer NaOH-Lösung erfolgen.

Wenn eine Verbrennung durchgeführt wird, hängt es von dem für die Bestimmung des ^{14}C -Gehalts anzuwendenden Verfahren ab, wie das entstehende CO_2 aufgefangen und für die Messung vorbereitet wird.

Bei Anwendung von Verfahren C (Anhang E) gibt es drei Möglichkeiten:

- a) direktes Auffangen des entstehenden CO_2 in einem gasdichten Probebeutel (en: gas-bag);
- b) Absorption des CO_2 in einer 4 M NaOH-Lösung;
- c) Absorption in einem für diesen Zweck entwickelten festen Absorptionsmittel, üblicherweise auf einem Silicatträger gebundenes NaOH oder KOH (z. B. Carbotrap^{®2)}).

Da bei Verfahren C (Anhang E) nur einige Milligramm des kohlenstoffhaltigen Materials benötigt werden, darf Probenmaterial verwendet werden, das nur einige Milligramm CO_2 enthält.

Bei Anwendung von Verfahren B (Anhang D) ist ein direktes Auffangen des CO_2 in einem gasdichten Probebeutel, einer Gasflasche oder in NaOH-Lösung ebenfalls zulässig, sofern die Gesamtmenge des in der Probe vorhandenen Kohlenstoffs mindestens 2 g beträgt.

Bei Verfahren A (Anhang C) stehen nach der Verbrennung drei Möglichkeiten zur Verfügung:

- d) direkte Adsorption des gebildeten CO_2 in einer Carbamatlösung (Carbo-Sorb E^{®3)} oder Vergleichbares);
- e) Adsorption des CO_2 in einer 2 M NaOH-Lösung und Überführung des CO_2 in der NaOH-Lösung in eine Carbamatlösung;
- f) direkte Umwandlung des CO_2 in Benzen.

B.3.2 Reagenzien und Materialien

- Carbamatlösung;
- Szintillationsmedium;
- Glasflaschen (Standard-Probenflaschen aus Glas mit Kunststoffschraubverschluss, die gegenüber 4 M NaOH beständig sind);
- 4 M NaOH Absorptionsflüssigkeit.

Zur Herstellung einer carbonatfreien Absorptionsflüssigkeit reicht die Herstellung mit Hilfe von frisch geöffneten Behältern mit NaOH-Pellets aus. Die NaOH-Pellets werden in einer geringen Wassermenge aufgelöst (die während des Auflösungs Vorgangs produzierte Wärme fördert den Auflösungsprozess). Geringe Ausfällungen sind ein Hinweis auf das Vorhandensein von Na_2CO_3 . Durch Dekantieren der klaren Phase wird die fast carbonatfreie Lösung bis zum gewünschten Volumen verdünnt. Weil die Auflösung von NaOH ein exothermer Prozess ist, muss besonders vorsichtig vorgegangen werden, da die konzentrierte Lösung beim Verdünnen sieden kann.

2) Carbotrap ist ein Beispiel für ein geeignetes handelsübliches Produkt. Diese Angabe dient nur zur Unterrichtung der Anwender dieses Dokuments und bedeutet keine Anerkennung dieses genannten Produktes durch CEN.

3) Carbo-Sorb E ist ein Beispiel für ein geeignetes handelsübliches Produkt. Diese Angabe dient nur zur Unterrichtung der Anwender dieses Dokuments und bedeutet keine Anerkennung dieses genannten Produktes durch CEN.

B.4 Verbrennung der Probe

B.4.1 Verbrennung der Probe in einer kalorimetrischen Bombe

Zur Verbrennung der Probe in einer kalorimetrischen Bombe müssen geeignete Prüfverfahren angewendet werden, z. B. EN ISO 1716, ISO 1928 oder EN 15400.

Nach der vollständigen Verbrennung in der Sauerstoffbombe werden die Verbrennungsgase in einem gasdichten Probebeutel aufgefangen.

Bei Produkten, die schwierig zu verbrennen sind, wird eine Verbrennungshilfe verwendet, um eine vollständige Verbrennung zu erreichen. Beispiele für Verbrennungshilfen sind Verbrennungstütchen aus Polyethylen, Benzoesäure und Glucose. Es ist darauf zu achten, dass die für die eingesetzte Sauerstoffbombe maximal zulässige Menge an organischem Material nicht überschritten wird. Die in der Verbrennungshilfe enthaltene Menge an ^{14}C wird bestimmt und es erfolgt eine Korrektur hinsichtlich des Beitrags aus der Verwendung der Verbrennungshilfe (^{14}C -Gehalt und Gesamtkohlenstoffgehalt).

Die Bestimmung des Carbonatgehalts in der Lösung, die nach der Verbrennung aufgefangen wird, kann zur Bestimmung der Ausbeute der Umwandlung verwendet werden. Der Carbonatgehalt sollte der in der verbrannten Probe vorliegenden Menge an gesamtem Kohlenstoff (einschließlich Verbrennungshilfe) entsprechen.

Bei Anwendung von Verfahren A muss das CO_2 vor der Umwandlung in Benzen in einer 4 M NaOH-Lösung oder in einem gekühlten Gemisch aus Carbamatlösung und einer geeigneten Szintillationsflüssigkeit aufgefangen werden.

Zum Auffangen von CO_2 in 4 M NaOH-Lösung wird eine 250-ml-Waschflasche verwendet, die mit 200 ml 4 M NaOH-Lösung gefüllt ist; es wird ein Volumenstrom von 50 ml/min angewendet.

Zum Auffangen von CO_2 in einer Carbamatlösung wird der gasdichte Probebeutel (die Gasprobenzelle) an eine kleine Pumpe angeschlossen, mit einer Verbindungsleitung zu einem 20-ml-Glasfläschchen, das mit einem Gemisch aus 10 ml Carbamat-Sorptionsflüssigkeit und 10 ml des Szintillations-Cocktails gefüllt ist und sich in einem Eisbad befindet, um die Wärme aus der exothermen Carbamatbildungsreaktion abzuführen. Es wird eine geringe Pumpgeschwindigkeit angewendet, im Allgemeinen $50 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ bis $60 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Die Überleitung des Gases aus dem gasdichten Probebeutel dauert etwa 2 h bis 3 h. Nachdem die Probe aufgefangen wurde, ist eine Zählung mit einem Flüssigszintillationszähler möglich. Gleichzeitig sollten auch Blindwertproben gezählt werden, damit kleine alltägliche Abweichungen im Hintergrund berücksichtigt werden können.

Messungen sollten möglichst bald nach dem Auffangen, auf jeden Fall innerhalb einer Woche nach der Probenahme erfolgen. Deutliche Hinweise darauf, dass das während der Verbrennung gebildete NO_x mit dem Absorptionsgemisch reagiert, liegen vor, wenn nach einigen Tagen der Aufbewahrung noch immer nicht erklärbare Fehler auftreten. Wenn der Grenzwert von einer Woche nicht eingehalten werden kann, ist das Auffangen des CO_2 in einer 4 M NaOH-Lösung eine gute Alternative.

Bei Anwendung des Verfahrens B oder Verfahrens C muss das Kohlenstoffdioxid in einer 4 M NaOH-Lösung oder auf einem geeigneten festen Absorptionmittel aufgefangen werden.

Alternativ können bei Anwendung des Verfahrens C etwa 2 ml des CO_2 -Gases mit einer Glasspritze aus dem gasdichten Probebeutel entnommen und in das AMS-Targetpräparationssystem überführt werden. Da das Gasvolumen in der Bombe auf den atmosphärischen Druck abfällt, verbleibt eine Restmenge in der Bombe, die direkt mit dem Druck in der Bombe nach der Verbrennung in Beziehung steht.

ANMERKUNG Bei einem Restdruck von 2,5 MPa verbleiben 4 % des Verbrennungsgases nach der Entlastung auf atmosphärischen Druck.

Um diesen Effekt zu überwinden:

- a) sind Kalibrierung und Analyse unter Berücksichtigung dieser Restmenge und unter Anwendung des Druck-Korrekturfaktors durchzuführen;
- b) ist die Vakuumpumpe anzuwenden, um den Rest zu entfernen;
- c) ist die Bombe mit Argon zu spülen und das CO₂ in den Spülgasen ebenfalls aufzufangen.

B.4.2 Verbrennung der Probe in einem Rohrofen oder einem Verbrennungsgerät

Der Rohrofen oder das Verbrennungsgerät muss in der Lage sein, das biobasierte Produkt so zu verbrennen, dass eine vollständige Umwandlung des vorhandenen Kohlenstoffs in CO₂ erfolgt. Zur Bestimmung des ¹⁴C-Gehalts nach Verfahren A muss das CO₂ mittels einer geeigneten Waschflasche aufgefangen werden, die mit einem gekühlten Gemisch aus Carbamatlösung und einer geeigneten Szintillationsflüssigkeit, einem Szintillationsmedium, das bereits einen CO₂-Absorber enthält, oder einer 4 M NaOH-Lösung (siehe B.3.2, zweiter Absatz) gefüllt ist. Zur Bestimmung des ¹⁴C-Gehalts nach dem Verfahren C oder Verfahren B muss das CO₂ mit einer geeigneten Waschflasche aufgefangen werden, die mit 4 M NaOH-Lösung gefüllt ist. Als Ergebnis der Absorption des CO₂ ist nach dem Auffangen eine große Volumenreduzierung des Gasvolumens zu beobachten. Deshalb muss die Gaspumpe vor der Waschflasche angeordnet werden und die verwendete Gaspumpe muss gasdicht sein.

Als Alternative kann das CO₂ mit Hilfe einer kryogenen Falle aufgefangen werden. In diesem Fall muss die kryogene Falle aus einem Wasserabscheider (Trockeneis in Ethanol oder Aceton) bestehen, dem sich eine kryogene Falle anschließt. Es ist darauf zu achten, dass die Bildung von Flüssigsauerstoff vermieden wird; dies kann erreicht werden, indem die Falle leicht über den Siedepunkt des Sauerstoffs erwärmt wird, indem flüssiges Argon verwendet oder die Abscheidung bei vermindertem Druck durchgeführt wird. Bei Anwendung des Verfahrens C muss das CO₂ als Alternative aufgefangen werden, indem ein homogenisiertes biobasiertes Produkt in einem fest verschlossenen evakuierten Quarz- oder Vycor-Glasrohr mit Kupferoxid (CuO) gemischt wird. Wasserdampf (bis zu 3 Pa) kann dem Rohr vor der Einleitung des CO₂ beigegeben werden, um die Entfernung von Schwefelverbindungen zu unterstützen. Das Rohr wird für 3 h bis 5 h auf 900 °C erwärmt. Das CO₂ wird durch Aufbrechen des Rohres mit Hilfe eines an eine evakuierte Verbindungsleitung aus Glas angeschlossenen Rohrknackers aufgefangen.

B.4.3 Direkte LSC-Messung an einem Produkt

Bei klaren flüssigen Produkten ist eine Direktmessung am biobasierten Produkt mit dem LSC-Verfahren möglich. Diese Option ist nur zulässig, wenn die Gleichwertigkeit mit den Verfahren zur Umwandlung in CO₂ nachgewiesen werden kann. Das ist im Allgemeinen der Fall, wenn kein Quencheffekt beobachtet wird oder wenn die Korrektur für den Quencheffekt mit Hilfe des Standard-Additionsverfahrens durchgeführt wird, wobei das gleiche, mit ¹⁴C markierte, biobasierte Produkt mit bekannter ¹⁴C-Aktivität verwendet wird.

Das Auflösungsverfahren ist möglicherweise für einige biobasierte Produkte ungeeignet, zum Beispiel wenn Füllstoffe vorhanden sind.

Für direkte LSC-Messungen wird DIN 51637 [57] empfohlen.

B.5 Standardisierung von Ergebnissen der LSC- und BI-Messung

Ein Flüssigszintillationszähler misst die Zählerimpulse des β -Zerfalls von ¹⁴C (in Zählungen je Minute, cpm) indirekt durch Messung der Signale der Wechselwirkung der β -Teilchen mit Szintillationsmolekülen (Emission von Photonen — Licht — proportional zur Zerfallsenergie). Für diese Messung wird das CO₂ der Probe entweder in einer geeigneten Absorptionslösung absorbiert, zu der auch ein Szintillationsreagens hinzugefügt wird („CO₂-Cocktail“), oder das CO₂ wurde zu Benzen umgewandelt und wird anschließend mit flüssigem (Szintillations-)Reagens zu einem „Benzen-Cocktail“ gemischt. Das Verfahren mit einem „Benzen-Cocktail“ ist genauer als das Verfahren mit „CO₂-Cocktail“.

Bei den Ergebnissen der LSC-Messung sollte die gleiche Standardisierung durchgeführt werden wie bei AMS und Proportionalgaszählern:

$$^{14}\text{C}_{\text{sampleC}} (\text{pmC}) = ^{14}a_{\text{N}}^{\text{S}} \cdot 100 \% = \frac{^{14}A_{\text{N}}^{\text{S}}}{^{14}A_{\text{RN}}^0} \cdot 100 \% =$$

$$\frac{\left(^{14}A_{\text{sample}} - ^{14}A_{\text{bg}}\right) \cdot \eta_{\text{meas}} \cdot \left[\frac{1 + ^{13}\delta_{\text{N}}}{1 + ^{13}\delta_{\text{sample}}}\right]^2}{^{14}A_{\text{RN}}^0} \cdot 100 \% \quad (\text{F.10})$$

Falls kein primärer oder sekundärer Referenzstandard gemessen wurde, hebt sich der Wirkungsgrad der Messung nicht auf und sollte unter Verwendung eines internen Standards bestimmt werden. In diesem Fall ist es außerdem notwendig, die Aktivität der Probe in dpm/gC (Kernzerfälle je Minute) anstelle von cpm/gC zu bestimmen. $^{14}A_{\text{RN}}^0 = 13,56 \pm 0,07 \text{ dpm/gC} = 0,226 \pm 0,001 \text{ Bq/gC}$.

B.6 Standardisierung von Ergebnissen der AMS-Messung

Das AMS-System misst die Kohlenstoffisotope ^{12}C , ^{13}C und ^{14}C einer Kohlenstoffprobe in demselben Versuchsdurchlauf. Eine Versuchsreihe sollte auch Referenzmaterialproben enthalten. Die gemessene Menge an ^{14}C (= Konzentration des ^{14}C -Isotops) in einer Probe wird in Bezug auf die gemessene (mittlere) Menge an ^{14}C in den Proben des Referenzmaterials in derselben Versuchsreihe berechnet. Wenn das Referenzmaterial der primäre Referenzstandard Oxalsäure II (HOx-II, SRM 4990c) ist, der üblicherweise für diesen Zweck verwendet wird, sollte die standardisierte Menge an ^{14}C in der Probe, $^{14}\text{C}_{\text{sampleC}}$ (= $^{14}a_{\text{N}}^{\text{S}} \cdot 100 \% = \text{pmC}$), wie folgt berechnet werden:

$$^{14}\text{C}_{\text{sampleC}} (\text{pmC}) = \frac{\left(^{14}A_{\text{sample}} - ^{14}A_{\text{bg, sample}}\right) \cdot \eta_{\text{meas}} \cdot \left[\frac{1 + ^{13}\delta_{\text{N}}}{1 + ^{13}\delta_{\text{sample}}}\right]^2}{0,7459 \cdot \left(^{14}A_{\text{OX2}} - ^{14}A_{\text{bg, OX2}}\right) \cdot \eta_{\text{meas}} \cdot \left[\frac{1 + ^{13}\delta_{\text{N}}}{1 + ^{13}\delta_{\text{OX2}}}\right]} \cdot 100 \%$$

B.7 Symbole und Abkürzungen

$^{14}\text{C}_{\text{sampleC}}$	gemessener ^{14}C -Wert (in pmC) der untersuchten CO_2 -Probe
$^{14}a_{\text{N}}^{\text{S}}$	standardisierte und normierte Menge an ^{14}C in der gemessenen Probe; $^{14}a_{\text{N}}^{\text{S}} \cdot 100 \% = \text{pmC}$
$^{14}A_{\text{N}}^{\text{S}}$	normiertes ^{14}C -Signal (Isotopenkonzentration oder Aktivität) der gemessenen Probe
$^{14}A_{\text{RN}}^0$	standardisierte und normierte Menge an ^{14}C im primären Referenzstandard, Oxalsäure (HOx-II, SRM 4990c)
$^{14}A_{\text{sample}}$	gemessenes ^{14}C -Signal (Isotopenkonzentration oder Aktivität) der Probe
$^{14}A_{\text{bg, sample}}$	gemessenes ^{14}C -Signal (Isotopenkonzentration oder Aktivität) der Hintergrundprobe/Blindwertprobe, wird in derselben Versuchsreihe wie die Probe gemessen und stellt das ^{14}C -Hintergrundsignal der gemessenen Proben dar