

DIN EN ISO 21644

ICS 75.160.10

Entwurf

Einsprüche bis 2020-03-10
Vorgesehen als Ersatz für
DIN EN 15440:2011-05 und
DIN EN 15440
Berichtigung 1:2012-10

**Feste Sekundärbrennstoffe –
Verfahren zur Bestimmung des Gehaltes an Biomasse
(ISO/DIS 21644:2019);
Deutsche und Englische Fassung prEN ISO 21644:2019**

Solid recovered fuels –
Methods for the determination of biomass content (ISO/DIS 21644:2019);
German and English version prEN ISO 21644:2019

Combustibles solides de récupération –
Méthode de détermination de la teneur en biomasse (ISO/DIS 21644:2019);
Version allemande et anglaise prEN ISO 21644:2019

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2020-01-10 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 nmp@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 Materialprüfung (NMP), 10772 Berlin, 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 112 Seiten

DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 21644:2019) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 300 „Solid Recovered Fuels“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 343 „Feste Sekundärbrennstoffe“ erarbeitet, dessen Sekretariat von SFS (Finnland) gehalten wird.

Das zuständige deutsche Normungsgremium ist der Arbeitsausschuss NA 062-05-83 AA „Sekundärbrennstoffe“ im DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP).

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 internationalen Dokumente wird im Folgenden auf die entsprechenden deutschen Dokumente hingewiesen:

ISO 5725-2	siehe	DIN ISO 5725-2
ISO 13833	siehe	DIN EN ISO 13833
ISO/IEC 17025:2017	siehe	DIN EN ISO/IEC 17025:2018-03

Änderungen

Gegenüber DIN EN 15440:2011-05 und DIN EN 15440 Berichtigung 1:2012-10 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Überführung in eine internationale Norm, wobei die europäische Norm vollständig überarbeitet wurde;
- b) redaktionelle Änderungen vorgenommen.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN EN ISO 13833, *Emissionen aus stationären Quellen — Bestimmung des Verhältnisses von Kohlendioxid aus Biomasse (biogen) und aus fossilen Quellen — Probenahme und Bestimmung des radioaktiven Kohlenstoffs*

DIN EN ISO/IEC 17025:2018-03, *Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien (ISO/IEC 17025:2017); Deutsche und Englische Fassung EN ISO/IEC 17025:2017*

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*

Feste Sekundärbrennstoffe — Verfahren zur Bestimmung des Gehaltes an Biomasse (ISO/DIS 21644:2019)

Combustibles solides de récupération — Méthode de détermination de la teneur en biomasse (ISO/DIS 21644:2019)

Solid recovered fuels — Methods for the determination of biomass content (ISO/DIS 21644:2019)

ICS:

Deskriptoren:

Dokument-Typ: Europäische Norm
Dokument-Untertyp:
Dokumentstufe: parallele Umfrage
Dokumentsprache: D

STD Version 2.9p

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	4
Vorwort	5
Einleitung	6
1 Anwendungsbereich	7
2 Normative Verweisungen	7
3 Begriffe	7
4 Symbole und Abkürzungen	9
5 Kurzbeschreibung	10
6 Bestimmung des Gehaltes an Biomasse	10
6.1 Probenahme	10
6.2 Probenvorbereitung	10
6.3 Anwendbare Verfahren	11
6.4 Auswahl der Verfahren zur Bestimmung des Gehaltes an Biomasse	12
7 Angabe der Ergebnisse	14
8 Leistungsmerkmale	14
9 Prüfbericht	15
Anhang A (normativ) Bestimmung des Gehaltes an Biomasse nach dem ¹⁴ C-Verfahren	16
A.1 Einleitung	16
A.2 Kurzbeschreibung	16
A.3 Formelzeichen	16
A.4 Reagenzien und Materialien	17
A.5 Verfahren zur Umwandlung des in der Probe vorhandenen Kohlenstoffs in eine für die ¹⁴ C-Bestimmung geeignete Probe	18
A.5.1 Allgemeines	18
A.5.2 Verbrennung der Probe in einem Bombenkalorimeter	18
A.5.3 Verbrennung der Probe in einem Bombenofen	20
A.5.4 Verbrennung der Probe in einem Verbrennungsgerät, das in Laboratorien gebräuchlich ist	20
A.6 Messungen	21
A.7 Berechnung der Ergebnisse	22
A.7.1 Korrekturfaktoren	22
A.7.2 Beispiel für PSM-Messungen	25
A.7.3 Beispiel für PSM-Messungen aus der Kalibrierung mit Referenzmaterialien	25
A.7.4 Beispiel für AMS-Messungen	26
A.7.5 Beispiel für die Umrechnung des Gehaltes an biogenem Kohlenstoff in den Gehalt an Biomasse	26
A.7.6 Beispiel für die Umrechnung des Gehaltes an biogenem Kohlenstoff in den Energiegehalt der Biomasse mit einer gemischten Biomasse-Fraktion	26
A.8 Verfahren zur ¹⁴ C-Bestimmung mit dem Proportional-Szintillationszähler-Verfahren (PSM)	26
A.8.1 Einleitung	26
A.8.2 Kurzbeschreibung	27
A.8.3 Reagenzien und Materialien	27

A.8.4	Prüfeinrichtung.....	27
A.8.5	Durchführung	29
A.8.6	Berechnung der Ergebnisse.....	30
A.9	Verfahren zur ¹⁴ C-Bestimmung durch die Beschleuniger-Massenspektrometrie (AMS)	30
A.9.1	Einleitung	30
A.9.2	Kurzbeschreibung.....	30
A.9.3	Reagenzien und Materialien.....	31
A.9.4	Prüfeinrichtung.....	31
A.9.5	Durchführung	32
A.9.6	Berechnung der Ergebnisse.....	34
Anhang B (normativ) Bestimmung des Gehaltes an Biomasse unter Anwendung des Verfahrens der selektiven Auflösung.....		35
B.1	Einleitung	35
B.2	Kurzbeschreibung.....	35
B.3	Verfahrensgrenzen	35
B.4	Formelzeichen	36
B.5	Reagenzien und Materialien.....	37
B.6	Prüfeinrichtung.....	37
B.7	Verfahren zur Bestimmung des Gehaltes an Biomasse, angegeben als Massenanteil in Prozent.....	37
B.7.1	Allgemeines	37
B.7.2	Durchführung	38
B.7.3	Berechnung der Ergebnisse.....	39
B.8	Verfahren zur Bestimmung des Gehaltes an Biomasse, bezogen auf den Energiegehalt	40
B.8.1	Allgemeines	40
B.8.2	Durchführung	40
B.8.3	Berechnung der Ergebnisse.....	42
B.9	Verfahren zur Bestimmung des Gehaltes an Biomasse, bezogen auf den TC.....	42
B.9.1	Allgemeines	42
B.9.2	Berechnung der Ergebnisse.....	44
Anhang C (normativ) Bestimmung des Gehaltes an Biomasse unter Anwendung des Verfahrens der manuellen Sortierung.....		45
C.1	Einleitung	45
C.2	Kurzbeschreibung.....	45
C.3	Verfahrensgrenzen	45
C.4	Formelzeichen	45
C.5	Prüfeinrichtung.....	46
C.6	Durchführung	46
C.6.1	Allgemeines	46
C.6.2	Manuelle Sortierung.....	46
C.6.3	Berechnung des Gehaltes an Biomasse	49
Anhang D (informativ) Grenzen der Bestimmungsverfahren		50
D.1	Allgemeines	50
D.2	Einfluss der Abbaubarkeit der verschiedenen Materialien beim Verfahren der selektiven Auflösung.....	50
D.3	Einfluss der physikalischen Form und der Zusammensetzung der Materialien/Partikel.....	52
D.4	Beschränkungen des ¹⁴ C-Verfahrens.....	53
Anhang E (informativ) Leistungsdaten		54
E.1	Leistungsdaten des Verfahrens der selektiven Auflösung.....	54
E.2	Leistungsdaten des ¹⁴ C-Verfahrens.....	55
Literaturhinweise.....		57

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 21644:2019) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 300 „Solid Recovered Fuels“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 343 „Feste Sekundärbrennstoffe“ erarbeitet, dessen Sekretariat von SFS gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur parallelen Umfrage vorgelegt.

Dieses Dokument wird EN 15440:2011 ersetzen.

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO/DIS 21644:2019 wurde von CEN als prEN ISO 21644:2019 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

Vorwort

ISO (die Internationale Organisation für Normung) ist eine weltweite Vereinigung nationaler Normungsorganisationen (ISO-Mitgliedsorganisationen). Die Erstellung von Internationalen Normen wird üblicherweise von Technischen Komitees von ISO durchgeführt. Jede Mitgliedsorganisation, die Interesse an einem Thema hat, für welches ein Technisches Komitee gegründet wurde, hat das Recht, in diesem Komitee vertreten zu sein. Internationale staatliche und nichtstaatliche Organisationen, die in engem Kontakt mit ISO stehen, nehmen ebenfalls an der Arbeit teil. ISO arbeitet bei allen elektrotechnischen Themen eng mit der Internationalen Elektrotechnischen Kommission (IEC) zusammen.

Die Verfahren, die bei der Entwicklung dieses Dokuments angewendet wurden und die für die weitere Pflege vorgesehen sind, werden in den ISO/IEC-Direktiven, Teil 1 beschrieben. Es sollten insbesondere die unterschiedlichen Annahmekriterien für die verschiedenen ISO-Dokumentenarten beachtet werden. Dieses Dokument wurde in Übereinstimmung mit den Gestaltungsregeln der ISO/IEC-Direktiven, Teil 2 erarbeitet (siehe www.iso.org/directives).

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. ISO ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren. Details zu allen während der Entwicklung des Dokuments identifizierten Patentrechten finden sich in der Einleitung und/oder in der ISO-Liste der erhaltenen Patenterklärungen (siehe www.iso.org/patents).

Jeder in diesem Dokument verwendete Handelsname dient nur zur Unterrichtung der Anwender und bedeutet keine Anerkennung.

Für eine Erläuterung des freiwilligen Charakters von Normen, der Bedeutung ISO-spezifischer Begriffe und Ausdrücke in Bezug auf Konformitätsbewertungen sowie Informationen darüber, wie ISO die Grundsätze der Welthandelsorganisation (WTO, en: World Trade Organization) hinsichtlich technischer Handelshemmnisse (TBT, en: Technical Barriers to Trade) berücksichtigt, siehe www.iso.org/iso/foreword.html.

Dieses Dokument wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 300, *Solid recovered fuels* erarbeitet.

Rückmeldungen oder Fragen zu diesem Dokument sollten an das jeweilige nationale Normungsinstitut des Anwenders gerichtet werden. Eine vollständige Auflistung dieser Institute ist unter www.iso.org/members.html zu finden.

Einleitung

Der Biomasse-Gehalt von festen Sekundärbrennstoffen ist für die Bewertung der Auswirkung der Energieerzeugung auf die Treibhausgasemission relevant. Für die Berechnung des Anteils der erneuerbaren Energie stehen instrumentelle, nasschemische und manuelle Verfahren zur Verfügung. Instrumentelle Verfahren beruhen auf der Bestimmung des Gehaltes an ^{14}C , während die manuellen Verfahren auf der Trennung von unterschiedlichen Fraktionen durch visuelle Überprüfung beruhen. Das nasschemische Verfahren unterscheidet Biomasse- von Nicht-Biomasse-Materialien in Abhängigkeit vom Lösungsverhalten in Säure.

Der Anteil der Biomasse wird wie folgt angegeben:

- bezogen auf die Masse;
- bezogen auf den Energiegehalt (Brennwert oder Heizwert);
- bezogen auf den Kohlenstoffgehalt.

Dieses Dokument ist in erster Linie für Laboratorien, Hersteller, Lieferanten und Käufer von festen Sekundärbrennstoffen vorgesehen, ist aber auch für Behörden und Prüfstellen von Nutzen.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt drei Verfahren zur Bestimmung des Biomasse-Gehaltes in festen Sekundärbrennstoffen fest: das Verfahren der Bestimmung des ^{14}C -Gehaltes, das Verfahren der selektiven Auflösung und das Verfahren der manuellen Sortierung.

Ein Wert von 10 % biogenem Kohlenstoff kann als unterer Geltungsbereich des ^{14}C -Verfahrens mittels LSC betrachtet werden.

Das SDM-Verfahren gilt für prozentuale Biomasse-Gehalte zwischen 10 % und 90 %.

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).

ISO/DIS 21637, *Solid recovered fuels — Terminology, definitions and descriptions*

ISO/CD 21645,¹ *Solid recovered fuels — Methods for sampling*

ISO/CD 21646,² *Solid recovered fuels — Sample preparation*

ISO/DIS 21654, *Solid recovered fuels — Determination of calorific value*

ISO/DIS 21656, *Solid recovered fuels — Determination of ash content*

ISO/DIS 21663, *Solid recovered fuels — Methods for the determination of total carbon (C), hydrogen (H), nitrogen (N) and sulphur (S) by the instrumental method*

ISO/IEC 17025:2017, *General requirements for the competence of testing and calibration laboratories*

CEN/TS 15414-1:2010, *Feste Sekundärbrennstoffe — Bestimmung des Wassergehaltes unter Verwendung des Verfahrens der Ofentrocknung — Teil 1: Bestimmung des Gesamtgehaltes an Wasser mittels Referenzverfahren*

EN 15413:2011, *Feste Sekundärbrennstoffe — Verfahren zur Herstellung der Versuchsprobe aus der Laboratoriumsprobe*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die Begriffe nach ISO/DIS 21637 und die folgenden Begriffe.

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

- ISO Online Browsing Platform: verfügbar unter <http://www.iso.org/obp>
- IEC Electropedia: verfügbar unter <http://www.electropedia.org/>

1 ISO/DIS 21645 wird im März 2020 erwartet.

2 ISO/DIS 21646 wird im März 2020 erwartet.

3.1

Aschegehalt

Masse des anorganischen Rückstandes, die nach der vollständigen Verbrennung eines festen Sekundärbrennstoffes unter festgelegten Bedingungen verbleibt, angegeben als Massenanteil in Prozent der Trockenmasse im festen Sekundärbrennstoff

3.2

biogen

von lebenden Organismen in natürlichen Prozessen produziert, jedoch nicht versteinert oder von fossilen Ressourcen abgeleitet

3.3

Biomasse

Material biologischer Herkunft, mit Ausnahme von Material, das in geologische Formationen eingebettet und/oder in fossiles Material umgewandelt ist

[QUELLE: ISO 16559:2014, 4.32]

3.4

Energiegehalt

Energiemenge je Masse- oder Volumeneinheit, die bei vollständiger Verbrennung freigesetzt wird

3.5

Brennwert

gemessener Wert für die spezifische Verbrennungsenergie je Masseneinheit eines festen Sekundärbrennstoffes, der unter Sauerstoffatmosphäre in einer Kalorimeterbombe unter festgelegten Bedingungen verbrannt wird

Anmerkung 1 zum Begriff: Es wird davon ausgegangen, dass die unter den Reaktionsbedingungen in der Kalorimeterbombe gebildeten Verbrennungsprodukte aus Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenstoffdioxid und Schwefeldioxid in gasförmigem Zustand, aus Wasser in flüssigem Zustand (im Gleichgewicht mit Wasserdampf) und mit Kohlenstoffdioxid gesättigt sowie aus fester Asche bestehen und dass alle Verbrennungsprodukte bei Referenztemperatur und konstantem Volumen vorliegen.

3.6

Isotopenhäufigkeit

Anteil der Atome eines bestimmten Isotops eines Elementes

3.7

Laboratoriumsprobe

Probe, die an das Laboratorium geschickt oder von diesem erhalten wird

Anmerkung 1 zum Begriff: Wird die Laboratoriumsprobe durch Herstellen von Teilproben, Mischen, Zerkleinern oder Kombinationen dieser Arbeitsschritte weiter behandelt (geteilt), entsteht die Versuchsprobe. Ist keine Vorbehandlung der Laboratoriumsprobe erforderlich, dann ist die Laboratoriumsprobe die Versuchsprobe. Eine Prüfmenge wird zur Durchführung der Prüfung oder zur Analyse aus der Versuchsprobe entnommen.

Anmerkung 2 zum Begriff: Die Laboratoriumsprobe ist die Endprobe aus der Sicht der Probenahme, jedoch die Erstprobe aus der Sicht des Laboratoriums.

Anmerkung 3 zum Begriff: Es dürfen mehrere Laboratoriumsproben hergestellt und an verschiedene Laboratorien oder ein einzelnes Laboratorium geschickt werden, um dort für unterschiedliche Zwecke verwendet zu werden. Bei der Sendung an ein Laboratorium wird der Satz im Allgemeinen als eine einzige Laboratoriumsprobe betrachtet und als eine Probe dokumentiert.

3.8

Wasser

Wasser, das unter spezifischen Bedingungen entfernbar ist

3.9

Heizwert

berechneter Wert für die spezifische Verbrennungsenergie je Masseneinheit eines festen Sekundärbrennstoffes, der unter Sauerstoffatmosphäre in einer Kalorimeterbombe unter Bedingungen verbrannt wird, bei denen das gesamte Wasser als Wasserdampf bei 0,1 MPa verbleibt

Anmerkung 1 zum Begriff: Die alte Benennung für Heizwert ist unterer Heizwert.

3.10

nominelle Mindest-Partikelgröße

Lochgröße des Siebes, das zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung fester Sekundärbrennstoffe verwendet wird und durch das nicht mehr als ein Massenanteil von 5 % des Materials hindurchgeht

3.11

nominelle Höchst-Partikelgröße

Lochgröße des Siebes, das zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung fester Sekundärbrennstoffe verwendet wird und durch das mindestens ein Massenanteil von 95 % des Materials hindurchgeht

3.12

prozentualer Anteil von rezentem Kohlenstoff

pmC

(en: percentage modern Carbon)

Kohlenstoff-Massenanteil biogenen Ursprungs (angegeben in Prozent)

Anmerkung 1 zum Begriff: Der international anerkannte Referenzwert des Radiokarbonverfahrens beträgt 95 % der im Jahr 1950 vorhandenen Aktivität dieser NBS-Oxalsäure SRM 4990B.

Anmerkung 2 zum Begriff: Im Jahr 2015 wurde der Wert von 100 % biogenem Kohlenstoff auf 102 pmC festgesetzt.

3.13

Probe

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

3.14

Probenvorbereitung

alle zum Erhalt von repräsentativen Analysenproben oder Prüfmengen aus der Ausgangsprobe ausgeführten Tätigkeiten

4 Symbole und Abkürzungen

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Symbole und Abkürzungen:

C Symbol für das Element Kohlenstoff

D Durchmesser (mm)

¹⁴C Kohlenstoffisotop mit einer Atommasse von 14

Msort Verfahren der manuellen Sortierung (en: manual sorting method)

RES-E Richtlinie 2001/77/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 27. September 2001

RSD	relative Standardabweichung (en: relative standard deviation)
SDM	Verfahren der selektiven Auflösung (en: selective dissolution method)
SRF	fester Sekundärbrennstoff (en: solid recovered fuel)
TC	Gesamt-Kohlenstoffgehalt (en: total carbon content)
x	Massenanteil in Prozent (m/m)
x^{cal}	Gehalt, angegeben als Prozentwert des Energiegehalts
x^{TC}	Gehalt, angegeben als Prozentwert des Gesamt-Kohlenstoffgehalts

Die in diesem Dokument verwendeten Bezugsbasen werden durch folgende Indizes angegeben:

- $_{(\text{ad})}$ für lufttrocken;
- $_{(\text{ar})}$ für im Anlieferungszustand;
- $_{(\text{d})}$ für wasserfrei;
- $_{(\text{daf})}$ für wasser -und aschefrei, falls zutreffend.

BEISPIEL $x^{\text{cal}}_{\text{NB(d)}}$ bedeutet der Anteil des Energiegehaltes in der Nicht-Biomasse-Fraktion in Form des Energiegehaltes auf wasserfreier Bezugsbasis.

5 Kurzbeschreibung

Die Bestimmung des Gehaltes an Biomasse beruht auf der selektiven Auflösung, der manuellen Sortierung oder der ^{14}C -Messung der Biomasse von festen Sekundärbrennstoffen. Die Auswahl des anzuwendenden Verfahrens ist im nachfolgenden Abschnitt beschrieben. Der Biomassegehalt führt zu einem Schätzwert für den Gehalt der biologisch abbaubaren/biogenen Fraktion von festen Sekundärbrennstoffen.

6 Bestimmung des Gehaltes an Biomasse

6.1 Probenahme

Probenahme, Transport, Aufbewahrung von festen Sekundärbrennstoffen sowie die Probenvorbereitung vor Ort sind nach ISO/CD 21645 und ISO/CD 21646 durchzuführen.

6.2 Probenvorbereitung

Die Herstellung der Versuchssprobe für das ^{14}C -Verfahren oder das Verfahren der selektiven Auflösung muss nach EN 15413:2011 erfolgen. Für das Verfahren der manuellen Sortierung wird keine Probenvorbereitung durchgeführt.

Da ein SRF als heterogenes Material erachtet wird, muss die für jede Prüfung verwendeten Mindestprobenmenge wie folgt sein:

- ^{14}C -Verfahren: eine von der zur Verbrennung verwendeten Einrichtung (Bombenkalorimeter, Verbrennungsrohröfen oder Elementaranalysator) abhängige Menge zwischen 0,4 g und 2 g des Materials mit einer nominellen Höchst-Partikelgröße von 1 mm oder kleiner bzw. die vom Konstrukteur angegebene Menge bei Verwendung eines Verbrennungsgerätes im Labormaßstab;
- Verfahren der selektiven Auflösung: mindestens 5 g des Materials mit einer nominellen Höchst-Partikelgröße von 1 mm oder kleiner;
- Verfahren der manuellen Sortierung: mindestens so groß wie der Proben-Mindestumfang nach ISO/CD 21645 (im Lieferzustand), wie in EN 15413:2011 berechnet.

6.3 Anwendbare Verfahren

Für die Bestimmung des Gehaltes an Biomasse stehen drei Verfahren zur Verfügung:

- 1) Das instrumentelle ^{14}C -Verfahren. Dieses Verfahren beruht auf der Bestimmung des ^{14}C -Anteils am Gesamt-Kohlenstoffgehalt; der ^{14}C -Anteil ist proportional zum Biomasse-Gehalt des SRF. Dieses Verfahren ist für Proben aller Arten von Brennstoff geeignet und muss nach Anhang A erfolgen.
- 2) Das Verfahren der selektiven Auflösung (SDM) muss Anhang B entsprechen. Die Bestimmung des Biomassegehaltes mit dem Verfahren der selektiven Auflösung beruht auf der Eigenschaft von Biomasse, dass sie in einem Schwefelsäure-Wasserstoffperoxid-Gemisch gelöst werden kann.
- 3) Das Verfahren der manuellen Sortierung (Msort) muss Anhang C entsprechen. Die Bestimmung des Biomassegehaltes mit dem Verfahren der manuellen Sortierung beruht auf der visuellen Untersuchung der Fraktionen und deren Trennung auf Grundlage ihrer Art und ihres Ursprungs. Das Verfahren ist geeignet für Proben mit einer Partikelgröße > 10 mm.

Das Verfahren der selektiven Auflösung kann falsche Ergebnisse liefern, die von den nachfolgend aufgeführten SRF-Bestandteilen verursacht werden können. Bei Vorhandensein dieser Bestandteile in einem Anteil, wie nachfolgend definiert, ist das Verfahren der selektiven Auflösung nicht anwendbar.

Liste der Bestandteile, die zu falschen Ergebnissen führen:

- feste fossile Brennstoffe, wie z. B. Steinkohle, Koks, Braunkohle, Lignit und Torf;
- Holzkohle;
- abbaubare Kunststoffe fossiler Herkunft;
- nicht abbaubare Kunststoffe biogener Herkunft;
- Öl oder Fett, das als Bestandteil der Biomasse vorliegt;
- Rückstände von natürlichem und/oder künstlichem Kautschuk oder Gummi;
- Wolle;
- Viskose;
- Nylon, Polyurethan oder andere Polymere, die molekulare Aminogruppen enthalten;
- Silikonkautschuk.

Wenn erwartet wird, dass Bestandteile aus dieser Liste mit einem Massenanteil kleiner 10 % (für natürliche und/oder künstliche Kautschuk- oder Gummirückstände) oder kleiner 5 % (bei den anderen aufgeführten Bestandteilen) vorliegen, ist eine Beurteilung nicht notwendig. Wenn erwartet wird, dass Bestandteile aus dieser Liste in der Probe mit einem höheren Anteil auftreten, muss eine Beurteilung des geschätzten Einflusses des Vorhandenseins dieser Bestandteile erfolgen und die Ergebnisse dieser Beurteilung müssen zwischen den betreffenden Parteien vereinbart werden. In Konfliktfällen muss das ^{14}C -Verfahren zur Bestätigung der Ergebnisse der Beurteilung angewendet werden.

ANMERKUNG In typischem Restabfall und ähnlichem Abfall ist der Gehalt an Nylon, Polyurethan, biologisch abbaubaren Kunststoffen fossiler Herkunft, Wolle, Viskose, nicht biologisch abbaubaren Kunststoffen biogener Herkunft und Öl/Fett ziemlich gering, und der Fehler ist vernachlässigbar.

Bezüglich der Grenzen der drei Verfahren siehe Anhang D.

6.4 Auswahl der Verfahren zur Bestimmung des Gehaltes an Biomasse

Bei der Auswahl des Verfahrens müssen folgende Aspekte betrachtet werden:

- 1) Was ist der Zweck der Bestimmung des Biomassegehaltes? Wenn die Ergebnisse entsprechend den erneuerbaren Energiequellen verwendet werden, dann muss der Gehalt an Biomasse, bezogen auf die Masse und/oder den Energiegehalt, bestimmt werden. Wenn die Ergebnisse für Belange im Zusammenhang mit der Reduktion von Treibhausgas-Emissionen (CO_2 -Handel) verwendet werden, dann ist der Gehalt an Biomasse, bezogen auf den Kohlenstoffgehalt und/oder den Energiegehalt, zu bestimmen.
- 2) Sind die Messungen Teile einer regelmäßigen, routinemäßig durchgeführten Kontrollüberprüfung für RES-E-Anlagen? In diesem Fall müssen SDM/Msort angewendet werden, vorausgesetzt, es liegen keine Beschränkungen durch falsche Ergebnisse vor, wie in 6.2 beschrieben. Die SDM- und Msort-Messungen werden als bevorzugte Verfahren angesehen, weil sie in einem typischen Laboratorium von kompetenten Laboranten unter Verwendung einfacher Standardausrüstung durchgeführt werden können. Die Ergebnisse stehen innerhalb von ein bis zwei Tagen zur Verfügung und wenn die Beschaffenheit des SRF gut bekannt und gleichbleibend ist, sind die SDM- und Msort-Messungen die wirtschaftlichste Möglichkeit.
- 3) Sind die Messungen für den CO_2 -Handel oder buchhalterisch geführte Biomassegehalte in CO_2 -Emissionen vorgesehen? In diesem Fall darf das ^{14}C -Verfahren oder das Verfahren der selektiven Auflösung angewendet werden. Validierungsstudien zeigen, dass bei der Bestimmung des Gehaltes an Biomasse, bezogen auf den Kohlenstoffgehalt, eine gute Übereinstimmung zwischen dem ^{14}C -Verfahren und dem SDM-/Msort-Verfahren bei SRF-Materialien vorliegt.

Tabelle 1 — Auswahl des Verfahrens

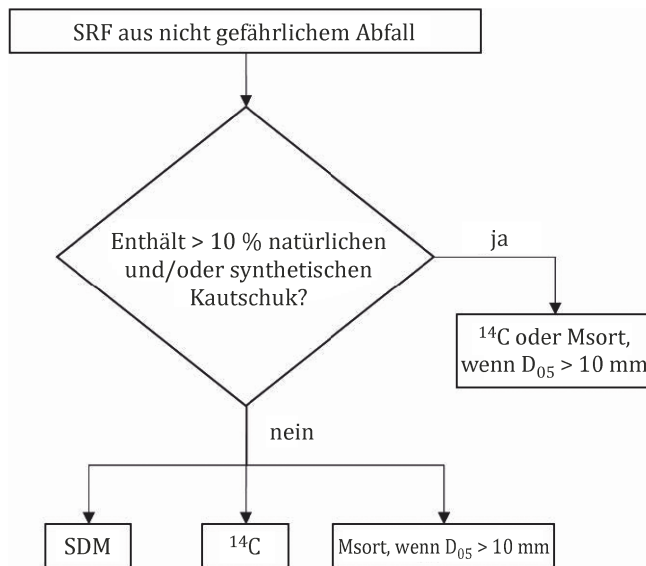
	[RES-E]	[CO_2 -Handel]
x_B	SDM/Msort	Msort
x_B^{cal}	SDM/Msort	^{14}C /SDM/Msort
x_B^{TC}		^{14}C /SDM

ANMERKUNG 1 Die Bestimmung des Biomasseanteils mit dem ^{14}C -Verfahren, angegeben als Energiegehalt, wurde nicht validiert.

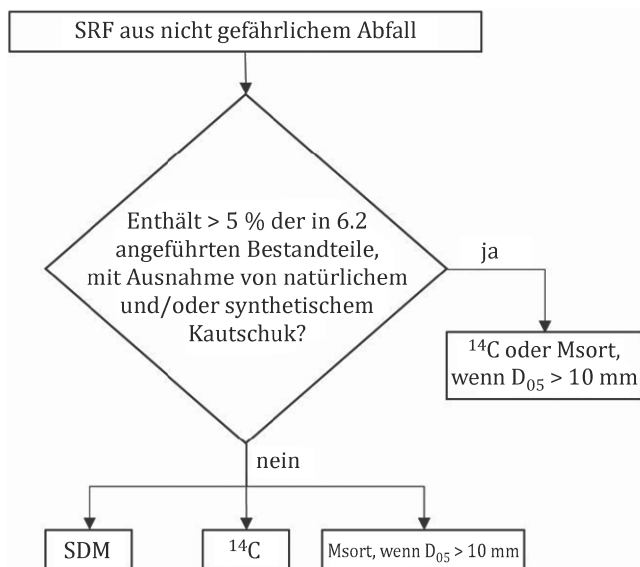
ANMERKUNG 2 Das Msort-Verfahren, kombiniert mit der Energiegehalt-Bestimmung oder TC-Bestimmung der Biomasse und des Nicht-Biomasseanteils, könnte für interne Analysen angewendet werden.

In Tabelle 1 bezieht sich [RES-E] auf erneuerbare Energiequellen und [CO₂-Handel] auf Belange im Zusammenhang mit der Reduktion von Treibhausgas Emissionen.

Bild 1 a) und b) stellt einen Entscheidungsbaum für die Auswahl des zweckmäßigen Bestimmungsverfahrens dar.



a)



b)

Legende

Msort	manuelle Sortierung
SDM	Verfahren der selektiven Auflösung
¹⁴ C	Radiokarbon-Verfahren
D ₀₅	nominelle Mindest-Partikelgröße

Bild 1 — Entscheidungsbaum für die Auswahl des Bestimmungsverfahrens

7 Angabe der Ergebnisse

Für die Angabe des Gehaltes an Biomasse werden je nach Verwendung der Ergebnisse drei verschiedene Größen verwendet:

- a) Biomasse als Massenanteil in Prozent (x_B);
- b) Biomasse als prozentualer Anteil des Energiegehaltes (x_B^{cal});
- c) Biomasse als prozentualer Anteil des Gesamt-Kohlenstoffgehaltes (x_B^{TC}).

Die Angabe der Ergebnisse des ^{14}C -Verfahrens muss Anhang A entsprechen.

Die Angabe der Ergebnisse des SDS-Verfahrens muss Anhang B entsprechen.

Die Angabe der Ergebnisse des Msort-Verfahrens muss Anhang C entsprechen.

8 Leistungsmerkmale

Externe Daten zur Berechnung der erweiterten Messunsicherheit sind im Anhang E angeführt, in dem die Ergebnisse von Ringversuchen und Validierungsstudien zusammengefasst sind. Diese Werte sollten in Kombination mit den individuellen Leistungsmerkmalen des jeweiligen Laboratoriums und einem gewünschten Erweiterungsfaktor verwendet werden, um die Gesamtunsicherheit zu erhalten, die vom Kunden gefordert wird.

Praktische Beispiele für die Anwendung der Daten aus Anhang E:

BEISPIEL 1

Ein Laboratorium möchte die erweiterte Messunsicherheit des SDM (in Masseprozent) bestimmen.

Die Vergleichspräzision innerhalb dieses Laboratoriums, berechnet aus internen Validierungsstudien und Qualitätsregelkarten, betrug 2,5 % (RSD).

Die Ergebnisse des Ringversuchs aus der QUOVADIS-Studie (Tabelle E.2) ergeben einen RSD-Wert von 3,43 % (bei einem 67,79 %-Niveau).

$$u_{\text{c,rel}} = \sqrt{(2,5^2 + 3,43^2)} = 4,24 \%$$

$$U_{\text{rel}} = 2 \times u_{\text{c,rel}} = 8,48 \%$$

Dabei ist $u_{\text{c,rel}}$ die kombinierte Messunsicherheit und U_{rel} die erweiterte Messunsicherheit unter Anwendung eines Erweiterungsfaktors von 2 (~ 95 %-Vertrauensintervall).

BEISPIEL 2

Ein Laboratorium misst den Biomasse-Gehalt mit dem ^{14}C -Verfahren – LSC B (in % vom TC).

Die Vergleichpräzision innerhalb dieses Laboratoriums, berechnet aus internen Validierungsstudien und Qualitätsregelkarten, betrug 8,2 % (RSD).

Die Ergebnisse des Ringversuchs aus der QUOVADIS-Studie (Tabelle E.6) ergeben einen RSD-Wert von 2,5 % (bei einem 55,5 %-Niveau).

$$u_{\text{c,rel}} = \sqrt{(8,2^2 + 2,5^2)} = 8,6 \%$$

$$U_{\text{rel}} = 2 \times u_{\text{c,rel}} = 17,2 \%$$

Dabei ist $u_{\text{c,rel}}$ die kombinierte Messunsicherheit und U_{rel} die erweiterte Messunsicherheit unter Anwendung eines Erweiterungsfaktors von 2 (~ 95 %-Vertrauensintervall).

9 Prüfbericht

Der Prüfbericht muss mindestens die folgenden Angaben enthalten:

- a) Name des Laboratoriums, das die Prüfung durchführt;
- b) Datum der Prüfung;
- c) Bezeichnung des geprüften Produkts (der geprüften Probe);
- d) Probenvorbereitung (z. B. Verfahren zur Reduktion der Probenmenge, Trocknung, Teilung);
- e) Lagerungsbedingungen;
- f) Datum des Eingangs der Laboratoriumsprobe und Daten der Prüfung (Beginn und Ende);
- g) eine Verweisung auf dieses Dokument (ISO 21644) und das angewendete Verfahren;
- h) bei dem ^{14}C -Verfahren die Ergebnisse der Prüfung, einschließlich der Bezugsbasis, hinsichtlich der sie angegeben sind, und die Anwendung der Isotopenkorrektur;
- i) in Prozent angegebener Biomasse-Massenanteil, auf den Energiegehalt bezogener Biomasseanteil und/oder auf den Kohlenstoffgehalt bezogener Biomasseanteil, jeweils auf die nächsten 0,1 % gerundet;
- j) sämtliche Arbeitsschritte, die nicht in diesem Dokument enthalten sind oder als wahlfrei betrachtet werden;
- k) alle ungewöhnlichen Vorkommnisse, die während der Durchführung der Prüfung bemerkt wurden.

Anhang A (normativ)

Bestimmung des Gehaltes an Biomasse nach dem ^{14}C -Verfahren

A.1 Einleitung

Die beiden vorgeschlagenen Verfahren für die ^{14}C -Messung, das Proportional-Szintillationszähler-Verfahren (PSM) oder die Beschleuniger-Massenspektrometrie (AMS), erfordern spezialisiertes Personal und eine spezielle Messausrüstung/Geräteausstattung. Der Vorbereitungsschritt für die instrumentelle Analyse kann jedoch als normale Routine-Labortätigkeit erfolgen. Zur Ermittlung des ^{14}C -Anteils aus der Probe werden allgemein anerkannte Verfahren zur Umwandlung des in der Probe vorhandenen Kohlenstoffs in CO_2 beschrieben.

A.2 Kurzbeschreibung

Die Verfahren zur Bestimmung des Biomasse-Gehaltes, die in diesem Anhang festgelegt sind, beruhen auf der Bestimmung des ^{14}C -Gehaltes. Die Menge des Biomasse-Kohlenstoffs in festen Sekundärbrennstoffen ist proportional zu diesem ^{14}C -Gehalt.

Die Verbrennung wird so durchgeführt, dass die Anforderungen der nachfolgenden Messung des ^{14}C -Gehaltes erfüllt werden. Diese Messung erfolgt nach einem der beiden folgenden Verfahren, dem Proportional-Szintillationszähler-Verfahren (PSM) oder der Beschleuniger-Massenspektrometrie (AMS). Diese Verfahren werden als gleichwertig betrachtet, da sie die gleichen Ergebnisse innerhalb des Anwendungsbereiches dieses Dokuments erbringen. Die Ergebnisse werden als prozentualer Anteil des Biomasse-Kohlenstoffs am Gesamt-Kohlenstoffgehalt angegeben. Der Anteil des auf die Masse bezogenen Gehaltes an Biomasse und der Anteil des auf den Energieinhalt bezogen Biomasse-Gehaltes werden aus dem Kohlenstoffgehalt der Biomasse unter Verwendung des Kohlenstoffgehaltes und des Energiegehaltes der in der Probe vorhandenen Biomasse-Fraktion berechnet.

A.3 Formelzeichen

Für die Anwendung dieses Anhangs gelten die folgenden Symbole:

C	Symbol für das Element Kohlenstoff
^{14}C	Kohlenstoffisotop mit einer Atommasse von 14
AMS	Beschleuniger-Massenspektrometrie (en: Accelerator Mass Spectrometry)
β	Beta-Partikel, Elektron, das beim radioaktiven Zerfall emittiert wird
Bq	Becquerel, Zerfälle je Sekunde
d	auf wasserfreier Bezugsbasis
DPM	Zerfälle je Minute (en: disintegrations per minute)
CPM	Zählungen je Minute (en: counts per minute)

CV	Variationskoeffizient
GM	Geiger-Müller-Zählrohr
LLD	untere Nachweisgrenze (en: Lower Limit of Detection)
m	Masse, angegeben als Massenanteil in Prozent
M	Wasser, angegeben als Massenanteil in Prozent
MOP	3-Methoxy-1-propylamin
NCV	Heizwert (en: Net Calorific Value)
LSC	Flüssigszintillationszähler oder Flüssigszintillationszählung (en: Liquid Scintillation Counter or Liquid Scintillation Counting)
REF	Bezugswert von 100 % biogenem Kohlenstoff
pmC	prozentualer Anteil von rezentem Kohlenstoff, Massenanteil an Kohlenstoff biogener Herkunft (en: percentage modern Carbon)
PSM	Proportional-Szintillationszähler-Verfahren
x	Anteil, angegeben als Massenanteil in Prozent
RSD	relative Standardabweichung (en: Relative Standard Deviation)
SRF	fester Sekundärbrennstoff (en: solid recovered fuel)
TC	Gesamt-Kohlenstoffgehalt (en: total carbon content)

A.4 Reagenzien und Materialien

Kohlenstoffdioxid-Absorber für LSC (Methoxypropylamin oder gleichwertige Verbindung)

Universeller LSC-Cocktail (Reagenzienmischung für LSC) für wässrige und nichtwässrige Proben

KOH- oder NaOH-Absorptionslösung mit 2 mol/l bis 4 mol/l (es müssen Standard-Glasflaschen mit Kunststoffschraubverschlüssen, die gegenüber alkalischen Lösungen beständig sind, verwendet werden)

Zur Herstellung einer carbonatfreien Adsorptionsflüssigkeit reicht die Herstellung mit frisch geöffneten Behältern mit KOH- oder NaOH-Plättchen aus. Die KOH- bzw. NaOH-Plättchen werden in einer geringen Wassermenge gelöst (die während des Lösungsprozesses produzierte Wärme fördert den Lösungsprozess). Bei Verwendung von NaOH sind geringe Ausfällungen ein Hinweis auf das Vorhandensein von Na_2CO_3 . Durch Dekantieren der klaren Phase muss die fast carbonatfreie Lösung bis zum gewünschten Volumen verdünnt werden. Da das Lösen von NaOH ein exothermer Prozess ist, sollte besonders vorsichtig vorgegangen werden, weil die konzentrierte Lösung beim Verdünnen sieden kann.

Für Messungen mit hoher Präzision muss das folgende Verfahren zur Herstellung von 0,7 l einer carbonatfreien KOH- bzw. NaOH-Lösung mit 4 mol/l angewendet werden:

- 670 ml entmineralisiertes Wasser;
- 156,8 g KOH-Plätzchen (112 g NaOH);
- 30 ml gesättigte Ba(OH)₂-Lösung. [$\pm 2,5$ g Ba(OH)₂ in 30 ml entmineralisiertem Wasser];
- Lösen der KOH- bzw. NaOH-Plätzchen in dem entmineralisierten Wasser (unter Verwendung eines Magnetrührers);
- Erwärmen der Lösung und der gesättigten Ba(OH)₂-Lösung auf 80 °C und Mischen der beiden Lösungen. Die Lösung wird auf –8 °C abgekühlt, das Rühren beendet und die Lösung über Nacht bei –8 °C belassen. Nach der Filtration ist die Lösung gebrauchsfertig. Lösung wird in einem gut abgedichteten Behälter aufbewahrt.

A.5 Verfahren zur Umwandlung des in der Probe vorhandenen Kohlenstoffs in eine für die ¹⁴C-Bestimmung geeignete Probe

A.5.1 Allgemeines

Zur Umwandlung der Probe in eine Form, die für die Bestimmung des ¹⁴C-Gehaltes verwendet werden kann, sind vier Verfahren zulässig:

- 1) Verbrennung in einem Bombenkalorimeter;
- 2) Verbrennung in einem Bombenofen (Rohröfen);
- 3) Verbrennung in einem Labormaßstab-Verbrennungsgerät.

ANMERKUNG Das unter 3) genannte Verfahren ist nicht validiert.

Andere Geräte, die eine vollständige Verbrennung unter den angegebenen Versuchsbedingungen ermöglichen, können verwendet werden. Zum Beispiel kann die Verbrennung mit Hilfe eines Elementaranalysators durchgeführt werden. Das entstehende Kohlenstoffdioxid wird dann in einer geeigneten Lösung absorbiert, die vom Verbrennungsverfahren und dem ausgewählten Verfahren für die nachfolgende ¹⁴C-Messung abhängt. Bei Anwendung des PSM-Nachweisverfahrens sind zwei Absorptionslösungen möglich. Wenn jedoch ein beträchtlicher chemischer oder optischer Quencheffekt vorhersehbar ist (hohe NO_x-Werte, Bildung von gefärbten Substanzen), muss das CO₂ in der NaOH-Lösung aufgefangen werden. Durch die Verwendung von reinem Sauerstoff oder einem Sauerstoff-Argon-Gemisch bei der Verbrennung wird die Bildung von Stickoxiden auf ein annehmbares Niveau reduziert.

A.5.2 Verbrennung der Probe in einem Bombenkalorimeter

A.5.2.1 Durchführung

Zur Verbrennung in Übereinstimmung mit der Bestimmung des Energiegehaltes der Probe ist ISO/DIS 21654 anzuwenden. Die Versuchsprobe ist eine allgemeine Analysenprobe, die durch ein Sieb mit einer Lochgröße von 1 mm hindurchgeht und nach EN 15413:2011 hergestellt wird. Die Versuchsprobenmasse von weniger als 1 g wird mit einer geeigneten Pressvorrichtung (manuell oder pneumatisch) in die Form einer Tablette gepresst. Bei SRF-Materialien mit einem hohen Gehalt an Kunststoff oder Kautschuk, die höhere PCI-Werte zeigen, sollte die Masse der Versuchsprobe auf eine Masse im Bereich von 0,4 g bis 0,8 g vermindert werden, um für den sicheren Betrieb des Bombenkalorimeters geeignet zu sein. Bei schwierig zu verbrennenden Materialien (z. B. Material mit hohem Aschegehalt > 30 % auf wasserfreier Basis) wird empfohlen, eine Verbrennungshilfe zu verwenden.

Die angemessene Masse der Versuchsprobe, die zu verbrennen ist, hängt in der Form vom Gesamt-Kohlenstoffgehalt ab, dass eine ähnliche Menge am absorbierten CO_2 im Szintillations-Cocktail für die nachfolgende ^{14}C -Messung vorliegt, damit der auf unterschiedlichen Quenchbedingungen beruhende systematische Messfehler vermindert wird: zu diesem Zweck muss der Gesamt-Kohlenstoffgehalt vor dem Verbrennungsschritt bestimmt werden.

Nach der Verbrennung werden die Verbrennungsgase in einem geeigneten Gemisch aufgefangen. Alternativ werden die Gase in einer Gaszelle aufgefangen, wie in A.5.2.2 beschrieben.

Zur Bestimmung des ^{14}C -Gehaltes nach dem PSM-Verfahren muss das Kohlenstoffdioxid in einer gekühlten ($< 10\text{ °C}$) Carbamatlösung oder einem gekühlten Gemisch aus Carbamatlösung und Szintillationsflüssigkeit aufgefangen werden. Für die Bestimmung des ^{14}C -Gehaltes nach dem AMS-Verfahren muss das Kohlenstoffdioxid in einer KOH- oder NaOH-Lösung aufgefangen werden. Alternativ müssen bei Anwendung des AMS-Verfahrens etwa 2 ml des CO_2 -Gases mit einer Glasspritze aus der Zelle entnommen und in das AMS-Targetherstellungssystem 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 Verbindung steht (bei einem Restdruck von 2,5 MPa bleiben 4 % des Verbrennungsgases nach der Entlastung auf Luftdruck übrig).

Um diesen Effekt zu überwinden,

- a) werden die Kalibrierung und Analyse unter Berücksichtigung dieser Restmenge unter Verwendung des Druck-Korrekturfaktors durchgeführt,
- b) wird die Vakuum-Pumpe verwendet, um den Rest zu entfernen,
- c) wird die Bombe mit Argon oder (CO_2 -freiem) Stickstoff gespült und das CO_2 in den Spülgasen ebenfalls aufgefangen.

A.5.2.2 Absorption der Gasprobe

Bei Verwendung einer Gasprobenzelle muss sie an eine kleine Pumpe mit einer Verbindungsleitung zu einem mit 10 ml der Carbamat-Absorptionslösung oder einem Gemisch aus 10 ml Carbamat-Absorptionsflüssigkeit und 10 ml Szintillations-Cocktail gefüllten 20-ml-Glasfläschchen, das sich in einem Eisbad oder einer Kühlvorrichtung bei $< 10\text{ °C}$ befindet, um die Wärme aus der exothermen Carbamatbildungsreaktion zu entfernen, angeschlossen werden. Die Pumpengeschwindigkeit muss etwa 50 ml/min betragen. Die Überleitung des Gases aus der Gaszelle dauert etwa 2 h bis 3 h. Nachdem die Probe aufgefangen wurde, kann sie mit einem Flüssigszintillationszähler gezählt werden. Es sollten auch Blindwertproben zur gleichen Zeit gezählt werden, damit kleine alltägliche Abweichungen im Hintergrund erklärt werden können.

Im Fall der direkten Absorption der Verbrennungsgase wird der Auslass der Verbrennungseinrichtung (z. B. Sauerstoff-Bombenkalorimeter) über eine mit einem Ventil ausgestattete Übertragungsleitung an eine leere gekühlte Waschflasche zum Entfernen des Wassers und eine zweite gekühlte, mit 10 ml Carbamatlösung oder Szintillations-Cocktail gefüllte Waschflasche angeschlossen werden. Unter Verwendung der richtigen sicheren Vorrichtung wird das Bombenventil geöffnet, und die Gase werden bei einer geringen Durchflussgeschwindigkeit (optimal ein Wert von 50 ml/min bis 60 ml/min) aufgefangen. Die Überleitung dauert etwa 3 h. Es sollten auch Blindwertproben zur gleichen Zeit gezählt werden, damit kleine tagesabhängige Schwankungen im Hintergrund erfasst werden können.

Die Messungen müssen beginnen, nachdem das Fläschchen zum Abkühlen auf die Messtemperatur und zum Vermindern jeglicher handhabungsbedingten Chemolumineszenz belassen wurde. Die Carbamatlösung ist nach der Probenahme mindestens 1 Woche stabil: alternativ muss bei einer längeren Zeitspanne das CO_2 in einer KOH- bzw. NaOH-Lösung mit 4 mol/l aufgefangen werden.

ANMERKUNG 1 Überzeugende 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.

ANMERKUNG 2 Die Ausgangs- und die Endmasse der Absorptionslösung werden zum Überprüfen der Wiederfindung aufgezeichnet. Die Wiederfindungsrate wird nicht in die Endberechnung einfließen, ist aber zum Erkennen möglicher Fehlerquellen im Verfahren (z. B. Leckage im Absorptionssystem) wichtig.

A.5.3 Verbrennung der Probe in einem Bombenofen

Eine geeignete Menge der Probe (die durch ein 1-mm-Sieb hindurchgeht) wird in das Schiffchen, das in das Verbrennungsrohr eingeführt werden soll, eingewogen. Die Prüfmasse hängt vom Kohlenstoffgehalt des SRF und der Aufnahmekapazität der Absorptionslösung ab; im Allgemeinen werden in Makro-Messgeräten bis zu 2 g und in Mikrorohröfen üblicherweise 200 mg behandelt. Der Gasblasenaufbau wird mit Absorptionslösung gefüllt. Die Temperatur des Ofens wird auf den Betriebswert (z. B. 1 100 °C oder 1 350 °C) erhöht: wenn die Temperatur den Einstellwert erreicht hat, wird die Sauerstoffquelle angeschlossen und die Durchflussmenge auf den gewünschten Wert eingestellt. Das Probenschiffchen wird eingebracht und die Verbrennung gestartet. Am Ende der Verbrennung werden die Waschflaschen abgenommen und die Absorptionslösungen für die nachfolgende Analyse gesammelt. Die Sauerstoff-Durchflussmenge sollte die für die in der Absorptionslösung quantitativ aufzufangenden Gase zulässige maximale Durchflussmenge nicht überschreiten. Bei Verwendung einer Mikroröhre sollte die Repräsentativität der Versuchsprobe entsprechend der Korngröße verifiziert werden.

Zur Bestimmung des ^{14}C -Gehaltes mit dem PSM-Verfahren muss das Kohlenstoffdioxid mittels einer geeigneten Waschflasche, die mit einer gekühlten Carbamatlösung oder einem gekühlten Gemisch aus Carbamat und Szintillationsflüssigkeit gefüllt ist, aufgefangen werden; alternativ kann eine KOH- bzw. NaOH-Lösung mit einer Konzentration von 4 ml/l verwendet werden (siehe A.5.2.2, ANMERKUNG 1 und ANMERKUNG 2). Zur Bestimmung des ^{14}C -Gehaltes mit dem AMS-Verfahren muss das Kohlenstoffdioxid mit einer geeigneten Waschflasche, die mit einer KOH- bzw. NaOH-Lösung mit einer Konzentration von 4 ml/l gefüllt ist, aufgefangen werden.

Als Alternative kann das CO_2 mit Hilfe einer kryogenen Falle (Kühlfalle) 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 ist zu erreichen, indem die Falle leicht über den Siedepunkt des Sauerstoffs erwärmt wird, indem flüssiges Argon verwendet oder die Abscheidung bei vermindertem Druck durchgeführt wird.

A.5.4 Verbrennung der Probe in einem Verbrennungsgerät, das in Laboratorien gebräuchlich ist

Die Verbrennungsbedingung und die Versuchsprobenmenge hängen vom verwendeten Gerät und den Herstelleranweisungen ab.

Das CO_2 kann in Abhängigkeit vom Laboratorium mittels verschiedener Verfahren aufgefangen werden. Nachfolgend sind einige Beispiele angegeben.

Das in Laboratorien eingesetzte Verbrennungsgerät muss in der Lage sein, eine geeignete SRF-Probe mit einer konstanten Rate zu verbrennen, wobei eine vollständige Umwandlung des vorhandenen Kohlenstoffs in CO_2 erfolgen muss. Zur Bestimmung des ^{14}C -Gehaltes mit dem PSM-Verfahren muss das Kohlenstoffdioxid mittels einer geeigneten Waschflasche, die mit einem gekühlten Gemisch aus Carbamat und einer geeigneten Szintillationsflüssigkeit oder einer KOH- bzw. NaOH-Lösung mit einer Konzentration von 4 ml/l (siehe A.5.2.2, ANMERKUNG 1 und ANMERKUNG 2) gefüllt ist, aufgefangen werden. Zur Bestimmung des ^{14}C -Gehaltes mit dem AMS-Verfahren muss das CO_2 mit einer geeigneten Waschflasche, die mit einer KOH- bzw. NaOH-Lösung mit einer Konzentration von 4 ml/l gefüllt ist, aufgefangen werden. Als Ergebnis der Absorption des CO_2 wird nach dem Auffangen eine große Volumenreduzierung des Gasvolumens zu beobachten sein. Deshalb muss die Gaspumpe vor der Waschflasche angeordnet werden, und die verwendete Gaspumpe muss gasdicht sein.

Alternativ kann das CO₂ mit Hilfe einer kryogenen Falle aufgefangen werden, die aus einem Wasserabscheider (Trockeneis in Ethanol oder Aceton) besteht, dem sich eine kryogene Falle anschließt. Es ist darauf zu achten, dass die Bildung von Flüssigsauerstoff vermieden wird; dies ist zu erreichen, 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 AMS-Verfahrens darf das CO₂ als Alternative aufgefangen werden, indem ein homogenisierter SRF mit Kupferoxid (CuO) in einer fest verschlossenen, evakuierten hochtemperaturbeständigen Quarz- oder Quarzglas-Glasröhre gemischt wird. Wasserdampf (bis zu 3 Pa) kann der Röhre vor der Einleitung des CO₂ beigegeben werden, um die Entfernung von Schwefelverbindungen zu unterstützen. Die Röhre wird 3 h bis 5 h auf 900 °C erwärmt. Das CO₂ wird durch Aufbrechen des Rohres mit Hilfe eines Rohrkackers, der an eine evakuierte Glasverbindungsleitung angeschlossen ist, aufgefangen.

A.6 Messungen

Die Messung des ¹⁴C-Gehaltes der Probe muss nach einem der in den Verfahrensweisen dieses Dokuments beschriebenen Verfahren erfolgen. Wenn aufgefangene Proben an spezialisierte Laboratorien verschickt werden, sollten die Proben so aufbewahrt werden, dass kein CO₂ aus der Luft in die Absorptionslösung gelangen kann. Es ist zu überprüfen, ob CO₂ aus der Luft eingedrungen ist, indem während des Stadiums der Probenahme Laboratoriums-Blindwertproben hergestellt werden.

Zur Bestimmung des Gehaltes an Biomasse von 0 % muss die Verbrennung eines Kohle-Referenzmaterials (z. B. BCR 182) angewendet werden.

Für den 100-%-Biomassegehalt steht der NIST-Oxalsäure-Primärstandard (SRM 4990c) zur Verfügung; dieses Material ist jedoch aufgrund seines niedrigen Energiegehalts und der Schwierigkeiten bei der Herstellung eines geeigneten Presslings schwierig zu verbrennen. Andere Referenzmaterialien wie Lichen BCR 482 (Flechten-Referenzmaterial) können verwendet werden, da ihr Gehalt an Biomasse bezogen auf den Gesamtkohlenstoff definitionsgemäß 100 % beträgt (der angegebene Gehalt an organischem Kohlenstoff ist 42,1 % und Gesamt-Kohlenstoffgehalt ist 44,7 %). Eine Kontrolle mittels 100 unabhängigen Materialien (geeignet sind laborinterne Referenzmaterialien wie zusammengetragene Pflanzenproben, die für andere Arten der chemischen Analyse hergestellt wurden) wird empfohlen.

ANMERKUNG Unter den in diesem Dokument für die Verbrennung in der Bombe angewendeten Bedingungen kann es schwierig sein, Oxalsäure vollständig zu verbrennen; dies hat aber keinen Einfluss auf die Analysenergebnisse bei Anwendung der AMS-Prüfeinrichtung.

Zu den Materialien, die verwendet werden können, gehören folgende:

- pflanzliche Materialien mit bekanntem TC-Gehalt unter Annahme von 100 % Biomasse;
- L-Ascorbinsäure aus natürlichen Quellen mit bekannter Reinheit und durch die chemische Formel bekanntem TC-Gehalt;
- Material mit rezentem Kohlenstoff und mit Referenz-Biomassegehalt, bestimmt mit dem AMS-Verfahren;
- dieser Aspekt bezüglich der Bewertung der Unsicherheit sollte berücksichtigt werden:
 - 0 %- und 100 %-Biomasse-Referenzwerte sollten ohne Unsicherheit herangezogen werden, da sie von der theoretischen Betrachtung abweichen und nicht von den anerkannten Mittelwerten aus dem Ringversuch.
 - Der ¹⁴C-Gehalt sollte auf der Bestimmung mit einem Referenzverfahren wie AMS beruhen; oder auf der theoretischen Betrachtung der tatsächlichen mittleren CO₂-Konzentration.

A.7 Berechnung der Ergebnisse

A.7.1 Korrekturfaktoren

Vor der Durchführung von oberirdischen Wasserstoffbomben-Versuchen (Beginn etwa 1955, Ende 1962) war der atmosphärische ^{14}C -Pegel (-Gehalt) für das vergangene Jahrtausend innerhalb weniger Prozent konstant. Daher hat eine in dieser Zeit gewachsene Probe eine gut bestimmte „neuzeitliche“ Aktivität, und der fossile Beitrag könnte direkt bestimmt werden. Das während der Waffenversuche entstandene ^{14}C hat den atmosphärischen ^{14}C -Pegel jedoch auf bis zu 200 pmC im Jahr 1962 erhöht, im Jahr 2015 war ein Rückgang auf 102 pmC zu verzeichnen. Die ^{14}C -Aktivität einer seit 1962 gewachsenen Probe wird entsprechend dem durchschnittlichen ^{14}C -Pegel im Wachstumszeitraum erhöht sein.

Außerdem trägt die umfangreiche Emission von fossilem C (Kohlenstoff) während der letzten Jahrzehnte zur Verringerung des $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnisses in der Atmosphäre bei.

In ASTM D 6866-16 wird für 100 % biobasierten C der Wert von 101,5 pmC (für das Jahr 2016) 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 101,5 pmC (gerundet auf 102 pmC) ist der Korrekturfaktor von 0,98 (1/1,02) 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 100/0,98 pmC oder von 13,56/0,98 dpm je Gramm C als ein Gehalt von 100 % biobasiertem Kohlenstoff bei Biomasse betrachtet, die 2015 gewachsen ist.

ANMERKUNG 1 Dieser Korrekturfaktor von 0,98 stimmt mit dem Wert überein, der in ASTM D 6866-16 angegeben ist. Der Trockenmassenanteil an Biomasse wird berechnet, 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 der 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 (https://www.rug.nl/research/centre-for-isotope-research/customers/tools/reference-radiocarbon-values-for-100_-biogenic-carbon_-based-on-radiocarbon-values-of-atmospheric-co2).

Die Zunahme der CO_2 -Konzentration in der Luft wird durch die Zunahme der Verbrennung fossiler Brennstoffe bedingt. Dass diese Erhöhung der CO_2 -Konzentration (der so genannte Suess-Effekt) durch die zunehmende Emission von fossilen Brennstoffen bedingt ist, wird durch ^{14}C -Messungen in atmosphärischem CO_2 bestätigt. Messungen an internationalen Standorten (Schauinsland, Schwarzwald, Groningen) ergaben Werte von etwa 102 pmC im Jahr 2015. Die derzeitige Abnahme beträgt etwa 0,4 pmC bis 0,5 pmC je Jahr, hauptsächlich durch die Verbrennung fossiler Brennstoffe. 1 ppm fossiler Brennstoff entspricht einer Abnahme von 0,2 pmC (Suess-Effekt) und bei einer derzeitigen Zunahme von 2,4 ppm werden 4 pmC bis 5 pmC erreicht.

Bei der Berechnung von biogenem Kohlenstoff wird ein ^{14}C -Gehalt von 100/0,95 pmC oder 13,56/0,95 DPM je Gramm C als ein Massenanteil an biogenem Kohlenstoff von 100 % in Biomasse, die 2008 gewachsen ist, betrachtet. Für hochpräzise Messungen in pmC müssen die Isotopenverhältnisse $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ und $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ bestimmt werden, da eine Berichtigung hinsichtlich der Isotopenfraktionierung erfolgen sollte. Während der Aufbereitung der Probe kann diese Fraktionierung auftreten, wenn nur ein Teil der verbrannten Probe analysiert wird. Bei Biomasse treten ebenfalls kleine Abweichungen in den Kohlenstoffisotopen-Verhältnissen auf, das hängt von der Art der Photosynthese, die zur Entstehung der Biomasse führte, ab. Die meiste Biomasse (z. B. Holz) wird durch die so genannte Photosynthese vom C3-Typ gebildet, einige tropische Pflanzen (Getreide, Tropengräser) sind vom Photosynthese-Typ C4. Bei SRF-Anwendungen wird die größte Abweichung auf deutlich unter 1 % geschätzt, da bei 100 % Biomasse vom C4-Typ ein Wert von 99 % Biomasse gemessen werden würde, wenn keine Isotopenberichtigung vorgenommen wird.

Der Massenanteil an Biomasse und die Biomasse-Fraktion, bezogen auf den Energiegehalt, müssen berechnet werden, indem der biogene Kohlenstoff in dem festen Sekundärbrennstoff sowie der Kohlenstoffgehalt und der Energiegehalt der Biomasse-Fraktion verwendet werden.

Entsprechend der berichteten Versuchsdaten kann für 2019 ein Konsensuswert von 102 pmC für Biomasse verwendet werden. Bei Berücksichtigung einer geschätzten Abnahme von 0,3 pmC/Jahr durch die Verdünnung aus Emissionen in die Atmosphäre kann für 2024 ein Wert von 100 pmC extrapoliert werden. Nach 2024 wird eine weitere Verringerung wahrscheinlich zu einem pmC-Wert unter 100 führen: eine genauere Extrapolation wird zukünftig möglich sein und wird bei der nächsten Überarbeitung dieser Norm aufgenommen werden.

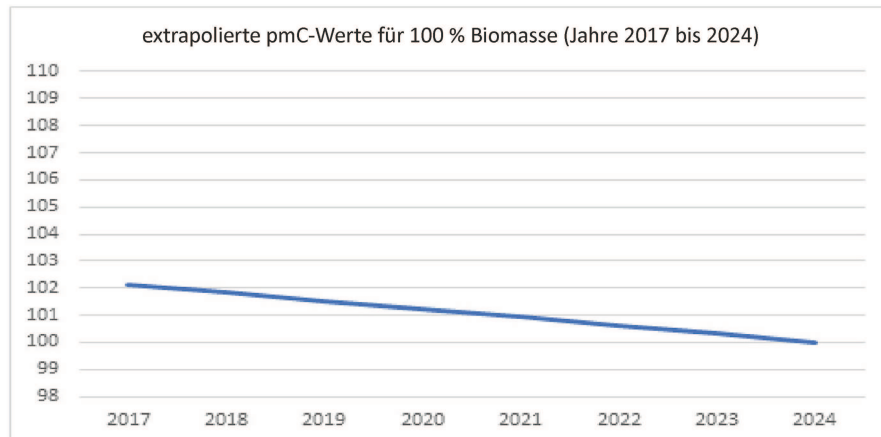


Bild A.1 — Extrapolierter pmC-Wert für 100 % Biomasse, beruhend auf der geschätzten Abnahme je Jahr

ANMERKUNG Extrapolierte Daten sollten in der Zukunft verifiziert werden.

Bei hauptsächlich aus Siedlungsabfällen hergestellten CSS können die pmC-Werte auf regionaler Basis unterschiedlich sein, und sie können verwendet werden, wenn ein allgemein anerkannter Nachweis vorgelegt wird. Ein in dieser Norm angegebener allgemeiner Wert für europäisches Abfallmaterial ist 116 pmC in 2009. Andere, in der Literatur angegebene Werte sind 111 pmC in 2015 und 109 pmC extrapoliert für 2015. Ein von Mohn et al. für 2006 angegebener Wert von 113 pmC ist wesentlich höher als der Wert von 108 pmC (der in ASTM D6866-16 angegeben ist). Derselbe Autor gibt Werte für verschiedene Arten von CSS an, die zwischen 115 (CSS aus Siedlungsabfall) und 121 (CSS aus großen Abfällen) betragen: ein Wert nahe 117 kann für CSS aus Mischabfall geschätzt werden.

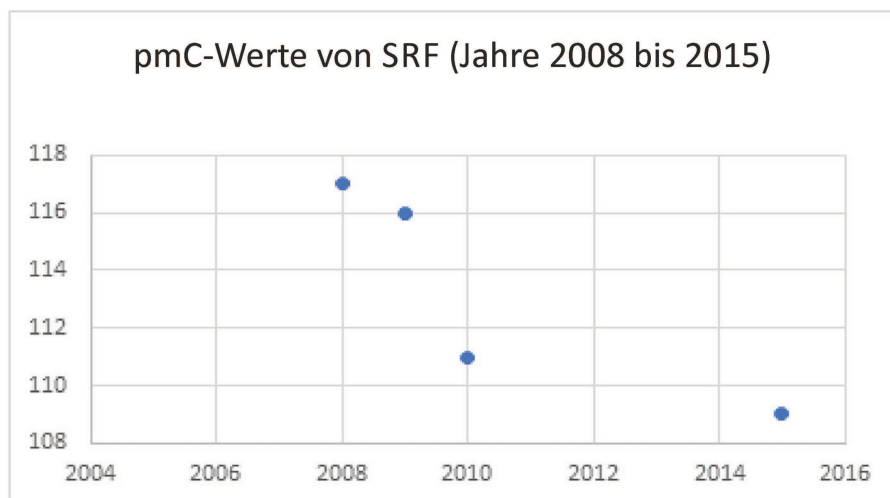


Bild A.2 — pmC-Werte für CSS aus der Literatur

Da pmC-Werte von regionalen Werten abweichen und sich für verschiedene SRF-Arten unterscheiden, sind die berichteten Daten gestreut. Aus dem extrapolierten Wert für 2015 und unter Berücksichtigung von 0,3 pmC/Jahr kann für 2019 ein extrapoliertes Wert von 108 pmC vorgeschlagen werden.

Für andere, aus einzelnen Materialien bestehende Brennstoffe können pmC-Werte verwendet werden (UNI/TS 11461, Mohn et al.):

— Papier und Pappe: 117 (2008), 112 (2015), 109 (extrapoliert auf 2020);

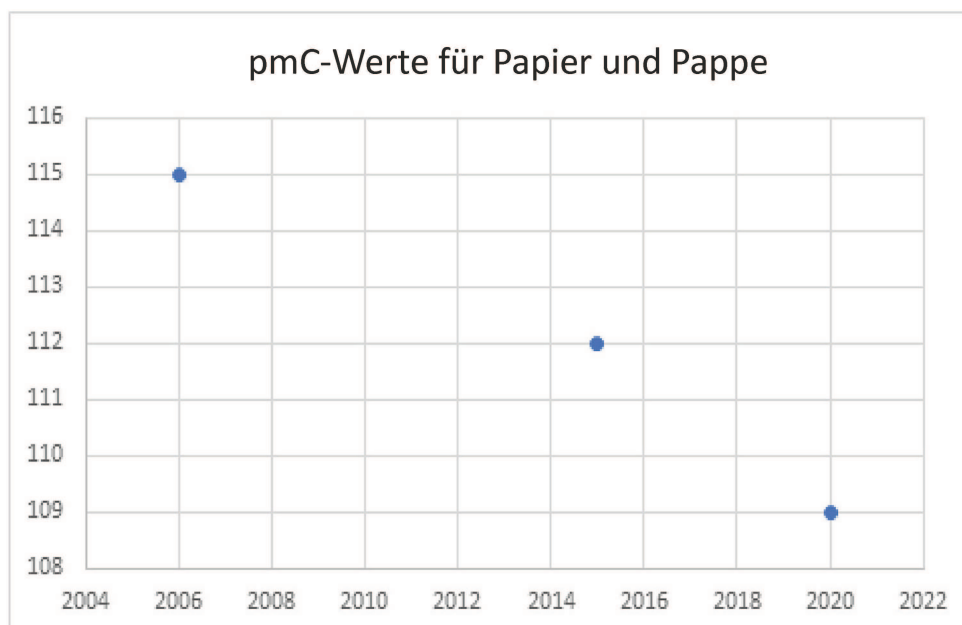


Bild A.3 — pmC-Werte für Papier und Pappe mit extrapoliertem Wert für das Jahr 2020

— Holzwerkstoff (mit Ausnahme reiner Biomasse): 121 (2015), 122 (2020).

Eine Erhöhung wird auf Grund der Zunahme der Wiederverwendung von rezenten Materialien erwartet. Als Konsensuswert kann 122 vorgeschlagen werden.

Wenn keine exakten Angaben zur Zusammensetzung des SRF zur Verfügung stehen, muss der Standardwert von pmC = 112 für SRF verwendet werden. Dieser pmC-Standardwert ist aus Studien zur Zusammensetzung von SRF, gemessenen und abgeschätzten pmC-Werten von SRF-Fractionen und Vergleichsstudien zwischen dem ¹⁴C-, SDM- und Msort-Verfahren abgeleitet.

Wenn nachgewiesen werden kann, dass unter Anwendung exakter Angaben zur Zusammensetzung und der pmC-Werte der einzelnen Fractionen ein exakterer pmC-Wert für die konkrete Art von SRF erhalten werden kann, dann ist dieser pmC-Wert zu verwenden. Ein Berechnungsbeispiel ist in Tabelle A.1 angeführt.

Tabelle A.1 — Berechnungsbeispiel für SRF

Material	Kohlenstoff	Heizwert	pmC	DPM	Korrekturfaktor
	% (daf)	MJ/kg (daf)	%	%	%
Abbruchholz	50	19	114	15,4	88
Pappe	45	17	110	15,1	90
Altpapier	47	17	110	15,4	88
Frische Biomasse (2015)	48	18	102	14,3	95
Mittelwert für SRF	47,5	18,4	112	15,2	89

Wenn z. B. die Biomasse-Fraktion von SRF nur aus Altpapier bestehen würde, dann muss für diese Biomasse-Fraktion ein pmC-Wert von 110, ein DPM-Wert von 15,4, ein Massenanteil an Kohlenstoff von 47 % und ein Heizwert von 17 MJ/kg als Berechnungsgrundlage verwendet werden (siehe Tabelle A.1). Daher wird in einem SRF-Gemisch, das 50 % (m/m) Altpapier enthält, ein pmC-Wert von $114/2 = 57$ (oder ein DPM-Wert von $15,4/2 = 7,7$) gemessen werden; dies führt zu einem Biomasse-Energiegehalt von $17/2 = 8,5$ MJ/kg.

A.7.2 Beispiel für PSM-Messungen

In einer Carbatatlösung, die aus der Verbrennung von reinem Holz in einem Bombenkalorimeter gewonnen wurde (REF = 114 pmC, TC = 48,0 %) wird eine ^{14}C -Aktivität von 7,75 DPM gemessen. 13,56 DPM/gC ist der Wert von 100 % Biomasse.

In der Bombe wurde eine Menge von 1,050 g (sm) Probe verbrannt (lufttrocken).

Dann wird der Gehalt an biogenem Kohlenstoff (auf lufttrockener Bezugsbasis) mit folgender Gleichung berechnet:

$$\% \text{ biogener Kohlenstoff} = [\text{DPM}/(13,56 \times \text{REF}/100)/\text{sm}] \times 100$$

$$\% \text{ biogener Kohlenstoff} = [(7,75/(13,56 \times 114/100))/1,050] \times 100 = 47,8 \%$$

$$x_B^{\text{TC}} = \% \text{ biogener Kohlenstoff} / \text{TC} = 47,8 / 48,0 = 99,6 \%$$

A.7.3 Beispiel für PSM-Messungen aus der Kalibrierung mit Referenzmaterialien

In einer Carbatatlösung, die aus der Verbrennung von SRF in einem Bombenkalorimeter gewonnen wurde (REF = 112 pmC, TC = 47,5 %) wird eine ^{14}C -Aktivität (Nettowert) von 1,36 DPM gemessen.

In der Bombe wurde eine Menge von 0,55 g Probe verbrannt (lufttrocken).

In einer früheren Phase ergab eine Kohle-Referenzprobe (z. B. BCR 182) unter den gleichen Bedingungen nach der Verbrennung eine mittlere Netto-Aktivität von 0,22 DPM; in gleicher Weise ergab eine Flechten-Referenzprobe (BCR 482) eine mittlere Netto-Aktivität von 2,53 DPM. Das BCR-182-Ergebnis wurde als Referenzwert für 0 % Biomasseanteil verwendet, während BCR 482 als 100 % Biomasseanteil festgelegt wurde. Es wurden Korrekturfaktoren entsprechend den Angaben in Tabelle C.1 angewendet:

$$\text{BCR 182 (0 \% Biomasse)} = 100$$

$$\text{BCR 482 (100 \% Biomasse)} = 105$$

$$\text{SRF (unbekannt)} = 112$$

Die korrigierten DPM-Werte waren: 0,22 (0 % Biomasse); 2,41 (100 % Biomasse); 1,21 (unbekannt).

Nach der Verbrennung wurde das Absorptionslösungsgemisch vor und nach dem Auffangen des Gases gewogen: aus der Differenz wurde der Kohlenstoffgehalt berechnet, da die Wiederfindung als quantitativ erachtet werden kann. Der DPM/gC-Nettowert wurde berechnet:

$$0 \% = 1,06 \text{ DPM/gC}$$

$$100 \% = 9,60 \text{ DPM/gC}$$

$$\text{Unbekannt} = 6,65 \text{ DPM/gC}$$

$$x_B^{\text{TC}} = [6,65/(9,60 - 1,06)] \times 100 = 77,9 \%$$

A.7.4 Beispiel für AMS-Messungen

In einer KOH- bzw. NaOH-Lösung mit 4 mol/l werden die bei der Verbrennung einer SRF-Probe (REF = 112 pmC, TC = 52,0 %) im Labormaßstab produzierten Verbrennungsgase aufgefangen.

In dem CO₂, das von dieser Lösung aufgefangen wurde, wurde ein rezenter Kohlenstoffanteil von 61,7 pmC gemessen.

Der Gehalt an biogenem Kohlenstoff in der Probe beträgt $52,0 \times 61,7/100/(112/100) = 28,6$ % biogener Kohlenstoff.

$$x_B^{TC} = 28,6 / 52,0 = 55,0 \%$$

A.7.5 Beispiel für die Umrechnung des Gehaltes an biogenem Kohlenstoff in den Gehalt an Biomasse

In einer SRF-Probe mit einem Gesamt-Energiegehalt von 18,1 MJ/kg wurde ein Anteil von 20,0 % biogenem Kohlenstoff ermittelt.

Der Anteil der Biomasse der SRF-Probe wurde als Papieranteil mit einem Massenanteil an Kohlenstoff von 46,6 % geschätzt.

Demnach beträgt der Massenanteil an Biomasse (x_B) $20,0 \times 100/46,6 = 42,9$ %.

A.7.6 Beispiel für die Umrechnung des Gehaltes an biogenem Kohlenstoff in den Energiegehalt der Biomasse mit einer gemischten Biomasse-Fraktion

In einer SRF-Probe mit einem Gesamt-Energiegehalt von 18,1 MJ/kg (ad) und TC = 43 % (ad) wurde ein Anteil von 20 % biogenem Kohlenstoff ermittelt.

Die Biomasse-Fraktion der SRF-Probe wurde als zu 30 % (m/m) aus Abbruchholz und 70 % (m/m) aus Papier bestehend geschätzt.

Demnach beträgt der Massenanteil an Biomasse (x_B)

$$30/100 \times 20 \times 100/50 \text{ (aus Tabelle A.1)} + 70/100 \times 20 \times 100/47 \text{ (aus Tabelle A.1)} = 41,8 \%$$

Der Energiegehalt der Biomasse beträgt $30/100 \times 20 \times 19/50 + 70/100 \times 20 \times 17/47 = 7,34$ MJ/kg ad.

$$x_B^{cal} = 7,34 / 18,1 = 39,2 \%$$

A.8 Verfahren zur ¹⁴C-Bestimmung mit dem Proportional-Szintillationszähler-Verfahren (PSM)

A.8.1 Einleitung

Dieses Verfahren beschreibt die ¹⁴C-Bestimmung nach dem Proportional-Szintillationszähler-Verfahren (PSM) in Carbamatlösungen, die durch Verbrennung von SRF-Proben in einem Bombenkalorimeter, einem Bombenofen oder einem Labormaßstab-Verbrennungsgerät, wie in A.5 beschrieben, gewonnen wurden.

A.8.2 Kurzbeschreibung

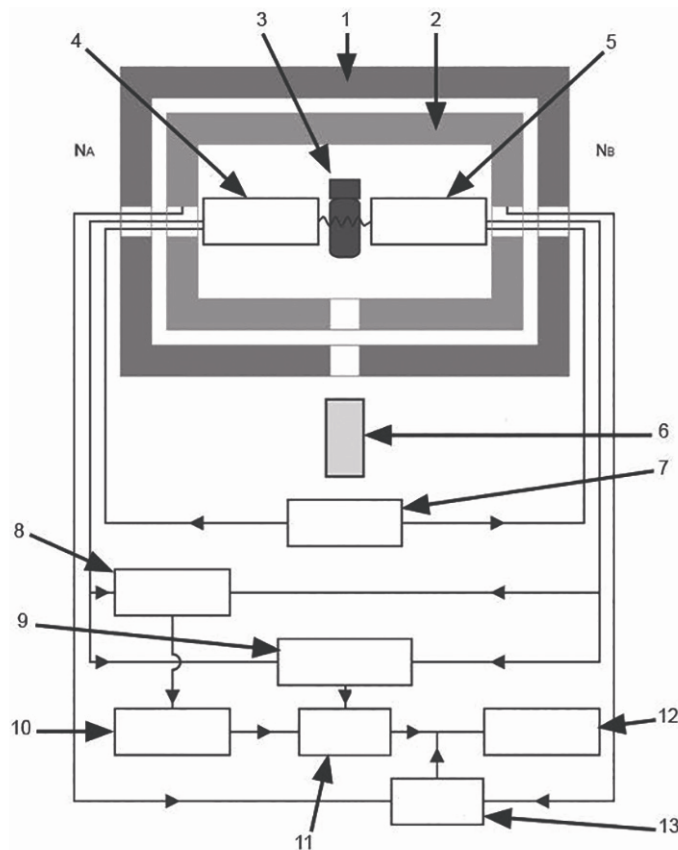
Mit PSM [auch als Flüssigszintillationszähler-Verfahren (LSC) bezeichnet] wird die Isotopenhäufigkeit von ^{14}C indirekt durch dessen Emission von β -Partikel infolge des radioaktiven Zerfalls des ^{14}C -Isotops bestimmt. Die β -Partikel werden durch ihre Wechselwirkung mit Szintillationsmolekülen beobachtet. Das bei der Verbrennung von SRF entstehende CO_2 wird in einer Carbamatlösung aufgefangen. Diese Lösung wird mit der organischen Lösung, die die Szintillationsmoleküle enthält, gemischt, und die ^{14}C -Aktivität dieses Gemisches wird in einem Proportional-(Flüssig-)Szintillationszähler gemessen. Wenn jedoch ein beträchtlicher chemischer oder optischer Quencheffekt vorhersehbar ist (hohe NO_x -Werte, Bildung von gefärbten Substanzen), muss das CO_2 in der NaOH- bzw. KOH-Lösung aufgefangen werden. Alternativ wird durch die Verwendung von reinem Sauerstoff oder einem Sauerstoff-Argon-Gemisch bei der Verbrennung die Bildung von Stickoxiden auf ein annehmbares Niveau reduziert. In diesem Fall können beide Arten der Absorptionslösungen verwendet werden.

A.8.3 Reagenzien und Materialien

- HCl-Lösung (5 mol/l);
- Szintillationsflüssigkeit;
- Carbamatlösung (z. B. 100 % Ethanolamin oder 5 mol/l Ethanolamin in 2-Methoxyethanol oder 3-Methoxypropylamin);
- ^{14}C -Substanz zu Zwecken der Standardaddition;
- Oxalsäure-Primärstandard (SRM 4990b) oder anderes geeignetes Referenzmaterial;
- ein ^{14}C -freies Referenzmaterial.

A.8.4 Prüfeinrichtung

Die außerordentlich niedrigen natürlichen Pegel von radioaktivem Kohlenstoff in der Erdatmosphäre (etwa $1,10^{-12}$ %) erfordern zusätzliche Vorkehrungen für eine genaue Messung von ^{14}C . Es sollte darauf geachtet werden, dass der Einfluss der kosmischen und umgebenden Hintergrundstrahlung, anderer vorhandener Radioisotope, des elektronischen Rauschens und der Instabilität beseitigt wird. Diese Hintergrundfaktoren beschränken die Genauigkeit, Präzision und den Bereich des Verfahrens zur Altersbestimmung mit Hilfe des Radiokarbonverfahrens, da ein endliches Alter nur berechnet werden kann, wenn die Probenaktivität mindestens drei Standardabweichungen über der Hintergrundaktivität liegt (Gupta und Polach, 1985). Jeder verwendete Flüssigszintillationszähler sollte diese technischen Spezifikationen einhalten.



Legende

- | | |
|-------------------------------------|----------------------------------|
| 1 Bleiabschirmung | 8 Impulsadditions-Schaltung |
| 2 aktiver Schutz | 9 schneller Koinzidenzanalysator |
| 3 Probe | 10 Impulshöhen-Analysator |
| 4 Photoelektronenvervielfacher | 11 Schaltung |
| 5 Photoelektronenvervielfacher | 12 Vielkanal-Analysator |
| 6 externe Standard-Strahlungsquelle | 13 Befehlsanalysator |
| 7 Hochspannungs-Stromversorgung | |

Bild A.4 — Flüssigszintillationszähler

A.8.5 Durchführung

Ein Absorptionskolben wird mit einem bekannten Volumen an CO₂-Absorptionsmittel, z. B. Carbamatlösung, beschickt. Das Absorptionsvermögen einer Carbamatlösung von etwa $4,8 \times 10^{-3}$ mol/ml muss berücksichtigt werden; nicht mehr als 80 % dieses Absorptionsvermögens sollten genutzt werden. Während des Absorptionsvorgangs muss der Kolben in Eis oder mittels einer Kühleinrichtung gekühlt werden. Das Probegas wird aus einem Abgasrohr oder einer Gaszelle aufgefangen. In beiden Fällen muss die Probe getrocknet werden, indem sie durch einen Trockner oder eine leere gekühlte Waschflasche geleitet wird, und muss die CO₂ Konzentration der getrockneten Probe bekannt sein (entweder durch ein Abgasüberwachungsgerät oder die Analyse der festen Probe, die zur Erzeugung des CO₂ verwendet wurde) oder durch Messen der absorbierten CO₂-Menge (die Carbamatlösung absorbiert das CO₂ quantitativ). Wenn die Probe direkt aus einem Abgasrohr gewonnen wird, muss ihr Volumen mit einem Gaszähler gemessen und um das Volumen des CO₂ berichtigt werden, das von der Carbamatlösung absorbiert wurde. Nach der Absorption des CO₂ wird das Absorptionsmittel in das Messgefäß überführt. Ein gleich großes Volumen der Szintillationsflüssigkeit wird hinzugefügt und das Gemisch homogenisiert.

Danach wird das Gefäß mit dem Gemisch in den LSC gegeben und gemessen. Übliche Zählzeiten sind 6 h bis 24 h: die Gesamt-Zähldauer setzt sich aus einer geeigneten Anzahl von 30 Zählzyklen zusammen (z. B. insgesamt 24 Zyklen von je 30 Minuten). Die Endzählrate (DPM) ist der Mittelwert der einzelnen Ergebnisse von jedem Zyklus.

Die Aktivität einer Probe wird mit der Aktivität eines Referenzmaterials verglichen. Die Anzahl der ¹⁴C-Registrierungen [= β-Zählungen des ¹⁴C-Zerfalls in radiometrischen Detektoren (LSC)] ist bezogen auf die Anzahl der Registrierungen der Referenzprobe unter denselben Bedingungen.

Standardadditions-Verfahren können angewendet werden, um das Vorhandensein von chemischem oder optischem Quenching für jede Probenahme oder Probenart zu überprüfen. Zu diesem Zweck müssen mit ¹⁴C markierte Bestandteile verwendet werden.

Die Messung muss gemeinsam mit einer Messung der „Hintergrundprobe“ (Material mit 0 % Biomasse, z. B. Kohle eine gleichwertige Probe) erfolgen, die für dieselbe Zeitspanne wie die eigentliche Probe gezählt wird. Das so erhaltene Ergebnis ist das Hintergrundniveau für das gesamte System (Gerät und Reagens) und wird in CPM oder DPM angegeben. Danach wird die eigentliche Probe gezählt; das Zählergebnis wird ebenfalls in CPM oder DPM angegeben.

Die statistische Zählabweichung für Hintergrund und Standard ist ein Ergebnis des Zerfallszähl-(Poisson-)Prozesses; folglich hängt die Präzision des Ergebnisses von der Anzahl der beobachteten Zählungen ab, wobei die relative Abweichung umgekehrt proportional zur Quadratwurzel der Anzahl der Zählungen ist. Die Gesamtabweichung ist demnach die Kombination aus den analytischen Abweichungen und den Abweichungen der Standard- und Hintergrundbestimmung.

Die Nachweisgrenze des Zählers ist ein wichtiger Parameter, da sie zu einem großen Teil die Empfindlichkeit des gesamten analytischen Verfahrens bestimmt. Die Empfindlichkeit wird üblicherweise als „untere Nachweisgrenze“ (LLD) angegeben. Hierbei handelt es sich um die kleinste Menge an Radioaktivität, die sich statistisch vom Hintergrund unterscheidet. Die LLD muss aus der Zähldauer der Probe und der Hintergrundzählrate in der Annahme berechnet werden, dass sowohl für den Hintergrund als auch die Probe die gleiche Zähldauer vorliegt:

$$E(R_{n,LLD}) = (k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}) \cdot \sqrt{E(R_0) \cdot \left(\frac{1}{t_0} + \frac{1}{t_b}\right)} \quad (A.1)$$

Dabei ist

$E(R_{n,LLD})$ die untere Nachweisgrenze (LLD);

$k_{1-\alpha}, k_{1-\beta}$ das Vertrauensniveau (1,645);

$E(R_0)$ die Zählrate der Blindwertprobe [cps] (0,316 7 cps);

t_0 die Zähldauer der Blindwertprobe [s] (16 000 s);

t_b die Zähldauer der Probe [s] (16 000 s).

$$dps = \frac{cps}{\eta} \quad (A.2)$$

Dabei ist

cps Zählrate der Blindwertprobe (0,316 7 cps);

dps Zerfälle je Sekunde [Bq];

η Zählausbeute des Gerätes ($0 < \eta < 1$) (0,8).

BEISPIEL Die Berechnung von LLD bei einer Zähldauer von 16 000 s (266,67 min) und einem Hintergrund von 19 CPM (0,316 7 Zählungen je Sekunde) bei einer Zählausbeute von 0,8.

$$\begin{aligned} LLD &= \frac{(k_{1-\alpha} + k_{1-\beta}) \cdot \sqrt{cps \cdot \left(\frac{1}{t_0} + \frac{1}{t_b}\right)}}{\eta} = \frac{(1,645 + 1,645) \cdot \sqrt{0,3167 \cdot \left(\frac{1}{16000} + \frac{1}{16000}\right)}}{0,8} \\ &= 0,026 \text{ Bq} = 1,55 \text{ dpm} \end{aligned}$$

A.8.6 Berechnung der Ergebnisse

Die Hintergrundzählrate des Zählers wird von der Zählrate der Probe subtrahiert (Nettozählrate). Die ^{14}C -Aktivität (DPM) wird erhalten, indem die Nettozählrate auf die Zählrate des Referenzstandards (Oxalsäure-SRM) oder andere geeignete Referenzmaterialien normalisiert wird.

A.9 Verfahren zur ^{14}C -Bestimmung durch die Beschleuniger-Massenspektrometrie (AMS)

A.9.1 Einleitung

Dieser Anhang legt das Verfahren zur ^{14}C -Bestimmung mittels AMS in den Carbonatlösungen, die aus der Verbrennung von SRF-Proben in einem Bombenkalorimeter, einem Bombenofen oder einem Labormaßstab-Verbrennungsgerät gewonnen wurden.

A.9.2 Kurzbeschreibung

Mit dem Verfahren der Beschleuniger-Massenspektrometrie (AMS) wird das Vorhandensein von ^{14}C direkt bestimmt. Die Atome in der Probe werden in einen Ionenstrahl umgewandelt. Die gebildeten Ionen werden in einem elektrischen Feld beschleunigt, in einem Magnetfeld abgelenkt und in Ionendetektoren nachgewiesen, wodurch die relative Isotopenhäufigkeit dieser Ionen bestimmt wird.

AMS ist eine Form von Massenspektrometrie, bei der ein elektrostatisches Hochspannungsfeld nicht nur zur Beschleunigung der Ionen dient, sondern spezifisch auch nur C^{n+} -Ionen ($n = 1$ bis 4) bildet, die als einzige in das Spektrometer gelassen werden, wobei alle übrigen Ionenarten ausgeschlossen sind. Damit wird die Empfindlichkeit ohne Beeinträchtigung der Selektivität stark erhöht. Der ^{14}C -Gehalt wird in Graphit (Kohlenstoff) bestimmt, weshalb der gesamte Kohlenstoff in den Proben vor der Analyse in Graphit umgewandelt werden muss.

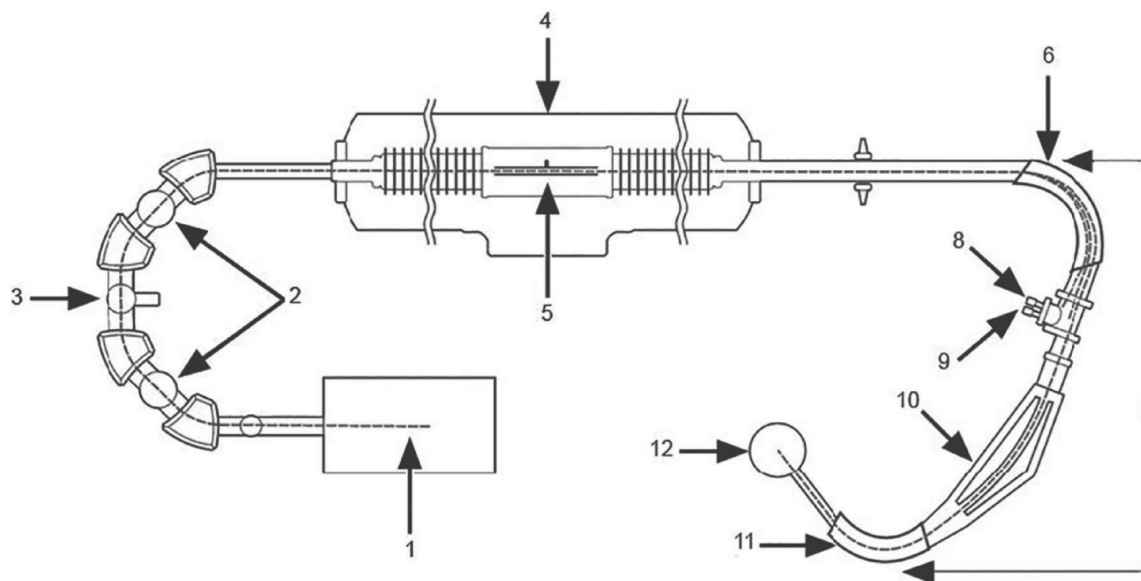
Mit Hilfe der AMS wird der in der Probe vorhandene Anteil an rezentem Kohlenstoff bestimmt. Der Gesamt-Kohlenstoffgehalt wird mit diesem Verfahren nicht bestimmt; er ist separat zu bestimmen.

A.9.3 Reagenzien und Materialien

- Oxalsäure-Primärstandard (SRM 4990b). Gleichwohl können andere, nichtzertifizierte Referenzmaterialien verwendet werden (z. B. L-Ascorbinsäure oder Flechten-Referenzmaterial BCR 482);
- Eisen-Katalysator;
- Wasserstoff;
- HCl-Lösung (5 mol/l);
- Trockeneis;
- Aceton oder Ethanol;
- flüssiger N_2 .

A.9.4 Prüfeinrichtung

- Ausrüstung zur Herstellung der Probe;
- Flüssigstickstoff-Gefrieranlage;
- Beschleuniger-Massenspektrometer (AMS) (siehe Bild A.5).



Legende

1	59-Proben-Ionenquelle	7	Hochenergie-Massenspektrometer
2	Rekombinator	8	¹² C-Cup
3	Zerhacker	9	¹³ C-Cup
4	Tandembeschleuniger	10	elektrostatischer 33°-Deflektor
5	Stripper-Kanal	11	90°-Magnet
6	110°-Magnet	12	Ionisationskammer

Bild A.5 — Schematische Darstellung eines AMS

A.9.5 Durchführung

- Die Carbonatlösung wird in die Extraktionsflasche überführt.
- Die HCl-Dosiereinrichtung wird angebracht.
- Die Flasche und die Dosiereinrichtung werden evakuiert (Entgasung, Entfernung von gelöstem N₂ und O₂ aus der Luft).
- HCl wird der Carbonatlösung hinzugefügt.
- Wasserdampf wird mittels einer mit Aceton und Trockeneis gefüllten Falle entzogen.
- Das gebildete CO₂ wird in einer Falle aufgefangen, die in flüssigen N₂ getaucht ist.
- In dieser Phase wird eine kleine Probe zur ¹³C-Bestimmung genommen.
- Das CO₂ wird in das System der Graphitisierungsanlage überführt (siehe Bild A.6).

Die gasförmige Probe muss in das System eingelassen werden, indem sie entweder aus einer Quarzröhre oder, nachdem sie in flüssigem Stickstoff aufgefangen wurde, durch anschließendes Erwärmen freigesetzt wird. Danach wird das Gas mit einem Eisenkatalysator nach folgenden Gleichungen in Graphit umgewandelt:

