

Arbeitsanweisung zur Durchführung  
von Ausgasungsversuchen

2. Ausgabe November 2018



**ARBEITSANWEISUNG ZUR  
DURCHFÜHRUNG VON  
AUSGASUNGSVERSUCHEN FÜR  
ERSATZROHSTOFFE ZUR BESTIMMUNG  
DES GEHALTES AN FLÜCHTIGEN  
ORGANISCHEN VERBINDUNGEN (VOC)**

**2. Ausgabe November 2018**

REPORT  
REP-0669

Wien 2018

**Projektleitung**

Monika Denner, Umweltbundesamt

**AutorInnen**

Monika Denner, Umweltbundesamt

**Mitarbeit (1. Ausgabe)**

Ute Zunzer, Forschungsinstitut der Zementindustrie GmbH, VDZ  
Alfred Slacik, Österreichisches Forschungsinstitut für Chemie und Technik, OFI  
Klaus Jörg, Österreichisches Forschungsinstitut für Chemie und Technik, OFI  
Dietmar Loidl, Österreichisches Forschungsinstitut für Chemie und Technik, OFI

**Mitarbeit (2. Ausgabe)**

Johannes Pflingsten, Forschungsinstitut der Zementindustrie GmbH, VDZ  
Frank Hajek, Eurofins NUA Umwelt GmbH & Co. KG  
Alexander Klima, Eurofins NUA Umwelt GmbH & Co. KG  
Stefan Baumann, Lafarge Cement Technical Center Vienna GmbH  
Gerold Schnedl, Lafarge Cement Technical Center Vienna GmbH

**Lektorat**

Maria Deweis

**Satz/Layout**

Manuela Kaitna

**Umschlagfoto**

© Maon168 – Fotolia.com

Dieser Bericht wurde im Auftrag des Bundesministeriums für Nachhaltigkeit und Tourismus, Abt. V/3 erstellt.

Weitere Informationen zu Umweltbundesamt-Publikationen unter: <http://www.umweltbundesamt.at/>

**Impressum**

Medieninhaber und Herausgeber: Umweltbundesamt GmbH  
Spittelauer Lände 5, 1090 Wien/Österreich

*Diese Publikation erscheint ausschließlich in elektronischer Form auf <http://www.umweltbundesamt.at/>.*

© Umweltbundesamt GmbH, Wien, 2018  
Alle Rechte vorbehalten  
ISBN 978-3-99004-488-9

## INHALTSVERZEICHNIS

<b>1</b>	<b>WARN- UND SICHERHEITSHINWEISE</b> .....	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>ZWECK UND ANWENDUNGSBEREICH</b> .....	<b>5</b>
<b>3</b>	<b>GRUNDZÜGE DES VERFAHRENS</b> .....	<b>6</b>
<b>3.1</b>	<b>Störungen und Methoden zu deren Beseitigung oder Verringerung</b> .....	<b>6</b>
3.1.1	Destillationsvorgänge im Rohr bei Verwendung eines Hochtemperatur-Rohrofens .....	6
3.1.2	Mangelhafte Erfassung von mittelflüchtigen und schwerflüchtigen Komponenten .....	7
<b>4</b>	<b>GERÄTE UND MATERIALIEN</b> .....	<b>7</b>
<b>4.1</b>	<b>Laborofen</b> .....	<b>7</b>
4.1.1	Hochtemperatur-Rohrofen mit Quarzrohren .....	7
4.1.2	Induktionsofen mit Metallrohr (Alternative) .....	8
<b>4.2</b>	<b>Gasmessgeräte</b> .....	<b>8</b>
4.2.1	Flammenionisationsdetektor (FID) .....	8
4.2.2	Gasanalysator für Kohlenmonoxid und Kohlendioxid (NDIR) .....	8
<b>4.3</b>	<b>Thermometer</b> .....	<b>8</b>
<b>4.4</b>	<b>Gasvolumenmessgeräte</b> .....	<b>9</b>
4.4.1	Balgengaszähler mit Temperaturanzeige .....	9
4.4.2	Gasmischer mit Massflowcontroller (Alternative) .....	9
<b>4.5</b>	<b>Schiffchen</b> .....	<b>9</b>
<b>4.6</b>	<b>Quarzwolle</b> .....	<b>9</b>
<b>4.7</b>	<b>Waage</b> .....	<b>9</b>
<b>4.8</b>	<b>Barometer</b> .....	<b>9</b>
<b>5</b>	<b>GASE</b> .....	<b>10</b>
<b>5.1</b>	<b>Kalibriergas für FID</b> .....	<b>10</b>
<b>5.2</b>	<b>Kalibriergas für Gasanalysator (NDIR)</b> .....	<b>10</b>
<b>5.3</b>	<b>Gasmischung für Ausgasungsversuch</b> .....	<b>10</b>
<b>6</b>	<b>PROBENAHEME, PROBELAGERUNG UND KONSERVIERUNG</b> .....	<b>10</b>

<b>7</b>	<b>DURCHFÜHRUNG</b> .....	11
<b>7.1</b>	<b>Vorbehandlung der Proben</b> .....	11
<b>7.2</b>	<b>Aufbau der Laborapparatur</b> .....	11
<b>7.3</b>	<b>Analyse</b> .....	13
7.3.1	Vorbereitung der Laborapparatur .....	13
7.3.2	Messbedingungen Ausgasungsversuch .....	14
7.3.3	Gerätevorbereitung und -kalibrierung .....	16
7.3.4	Geräteinbetriebnahme – stationäre Betriebsbedingungen .....	16
7.3.5	Reinigung .....	17
7.3.6	Systemüberprüfung mittels Kontrollprobe .....	17
7.3.7	Blindwerte – Leerversuch .....	17
<b>8</b>	<b>AUSWERTUNG UND ERGEBNISANGABE</b> .....	18
<b>8.1</b>	<b>Auswertung</b> .....	18
<b>8.2</b>	<b>Darstellung der Ausgasungsdiagramme</b> .....	19
<b>8.3</b>	<b>Ergebnisbericht</b> .....	19
<b>9</b>	<b>QUALITÄTSSICHERNDE MAßNAHMEN UND DEREN DOKUMENTATION</b> .....	20
<b>9.1</b>	<b>Plausibilitätscheck</b> .....	20
<b>9.2</b>	<b>Bestimmungs- und Nachweisgrenzen</b> .....	20
<b>9.3</b>	<b>Überprüfung der Richtigkeit</b> .....	20
<b>9.4</b>	<b>Präzision bei Wiederholmessungen</b> .....	21
<b>10</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS</b> .....	22
<b>11</b>	<b>ANHANG</b> .....	23
<b>11.1</b>	<b>Ergebnisse des Laborvergleichsversuchs</b> .....	23
<b>11.2</b>	<b>Ausgasungsdiagramme – Leerwertbestimmung</b> .....	42

## 1 WARN- UND SICHERHEITSHINWEISE

Bei der Bedienung bzw. Wartung von Geräten ist nach den Bedienungsanleitungen der Gerätehersteller vorzugehen und die geforderten Sicherheitsvorgaben sind einzuhalten. Der Aufstellungsort und die Verbindung der Geräte (Laborofen, FID etc.) sind derart festzulegen, dass ein sicheres Aufstellen aller notwendigen Geräte möglich ist und eine Gefährdung von Dritten ausgeschlossen werden kann (Laborräumlichkeiten).

## 2 ZWECK UND ANWENDUNGSBEREICH

Die vorliegende Arbeitsanweisung beschreibt die Durchführung der Ausgasungsversuche für Ersatzrohstoffe für den Einsatz in Anlagen zur Zementerzeugung.

Der Ausgasungsversuch dient zur Bestimmung des Gehaltes an flüchtigen organischen Verbindungen (VOC), welche während des Aufheizens einer Festprobe von Raumtemperatur auf 900 °C im Laborofen bei Überströmen mit einer konstanten Gasmischung (3 Vol.-% Sauerstoff, 30 Vol.-% Kohlendioxid, Rest Stickstoff) freigesetzt werden.

Dieses Verfahren ist für Massenanteile größer als 10 mg/kg VOC anwendbar.

Mittels Ausgasungsversuch im Labor sollen die Vorgänge im Zyklonvorwärmer einer technischen Anlage simuliert werden und es soll auf die rohmaterialbedingte VOC-Bildung im Zyklonvorwärmer geschlossen werden.

Die Ergebnisse aus dem Ausgasungsversuch im Laborofen liefern keine direkte Aussage über die Emission in der Anlage, sie müssen erst auf die entsprechende Anlage umgelegt werden und dienen zur Ableitung von Erkenntnissen beim geplanten Einsatz von neuen Ersatzrohstoffen in Bezug zu einem Referenzzustand.

**Hinweis:** Die Laborversuche können mittels Hochtemperatur-Rohrofen oder Induktionsofen durchgeführt werden. Aufgrund der unterschiedlichen Strömungscharakteristik und Dimensionierungen der beiden Öfen (Überströmung der Probe bei Hochtemperatur-Rohrofen versus Durchströmung der Probe beim Induktionsofen) ist darauf hinzuweisen, dass die resultierenden Absolutgehalte an VOC nicht miteinander vergleichbar sind. Die Versuche mittels Induktionsofen ergeben geringere Konzentrationen. Bei Verwendung des Hochtemperatur-Rohrofens ist die Vergleichbarkeit der Ergebnisse für VOC zwischen Labors gegeben (siehe Kapitel 11.1 auf Seite 23).

### 3 GRUNDZÜGE DES VERFAHRENS

Ersatzrohstoffe, welche für den Einsatz in Anlagen zur Zementerzeugung bestimmt sind, werden analysenfein vermahlen, in getrocknetem Zustand in Schifchen aus temperaturbeständigem Material eingewogen (Probenaliquote zu 1,3 g) und bei Raumtemperatur in einen Laborofen eingebracht.

Eine definierte Gasmischung von 3 Vol.-% Sauerstoff, 30 Vol.-% Kohlendioxid sowie Restanteil Stickstoff wird über die Probe geleitet, welche gleichmäßig von Raumtemperatur auf 900 °C in einem Laborofen aufgeheizt wird. Die während des Aufheizvorganges entstehenden Gase (freigesetzte organische Verbindungen sowie gebildetes Kohlenmonoxid und Kohlendioxid) werden über beheizte Gasleitungen in die Detektionssysteme umgeleitet und quantitativ erfasst (hier: Detektionssystem Gasanalysator (NDIR) für Erfassung von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid sowie FID für die Erfassung von flüchtigen organischen Verbindungen VOC).

Die Emission an flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) während des Ausgasungsversuches wird in mg/kg Trockenmasse bzw. in mg/kg Ersatzrohstoff angegeben.

#### 3.1 Störungen und Methoden zu deren Beseitigung oder Verringerung

##### 3.1.1 Destillationsvorgänge im Rohr bei Verwendung eines Hochtemperatur-Rohrofens

Kühlere Stellen nach Ausgang des Rohrofens (Quarzglasrohre, Verbindungsstücke) sind zu vermeiden, da es sonst zu Kondensations- und Destillationsvorgängen im Rohr kommen kann. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Freisetzungstemperatur und der Peakposition der VOC-Konzentration wäre nicht mehr herstellbar, wenn es im Vergleich zur Proben temperatur kühlere Stellen im Versuchsaufbau gäbe (Temperaturmessung möglichst nah an der Oberfläche der Probe).

**Hinweis:** *Kondensations- und Destillationsvorgänge zeigen sich durch Vorkommen eines 2. VOC-Peakmaximums; vor allem bei Proben mit hohem anorganischem Kohlenstoffgehalt (TIC) ist dies sehr deutlich ausgeprägt.*

##### Abhilfe

Das überstehende Quarzrohr beim Ausgang des Rohrofens über das Normschliffverbindungsstück mit Quarzwolle zum Verteilerstück für Ausgang 4 – beheizte Probenahmeleitungen FID, zu Ausgang 5 – Gasanalysator (NDIR) sowie zu Ausgang 6 – Thermofühler und Abzweigung zum Rotameter sind auf 180 °C zu beheizen (siehe Abbildung 1).

**Empfehlung:** Die Rohrverbindungen sind möglichst kurz zu gestalten (z. B. 1–1,5 m Länge). Alternativ zu Schliffverbindungen können auch gasdichte Flanschverbindungen verwendet werden.



### 3.1.2 Mangelhafte Erfassung von mittelflüchtigen und schwerflüchtigen Komponenten

Es ist davon auszugehen, dass Substanzen mit Siedetemperaturen deutlich über 200 °C unter Umständen nicht über die beheizten Transferleitungen zum Detektionssystem gelangen. Daher lassen sich mittels Ausgasungsversuch keine Aussagen über die Gesamtmenge an mittelflüchtigen und schwerflüchtigen ausgasenden Substanzen (von Raumtemperatur bis 900 °C) ableiten.

Der Fokus des Ausgasungsversuches liegt vielmehr auf dem Erkenntnisgewinn über das Verhalten von eher leichtflüchtigen Komponenten beim Erhitzen bis 900 °C (Menge an VOC sowie Verlauf Ausgasungsdiagramm) und soll eine Datengrundlage dafür schaffen, z. B. auch insbesondere im Hinblick auf die geeigneten Aufgabestellen für den Ersatzrohstoff in der Anlage.

## 4 GERÄTE UND MATERIALIEN

Für den Ausgasungsversuch sind nachfolgende Geräte und Materialien bzw. alternative Gerätschaften mit vergleichbaren Eigenschaften zu verwenden.

### 4.1 Laborofen

#### 4.1.1 Hochtemperatur-Rohrofen mit Quarzrohren

Raumtemperatur bis 950 °C; durchschnittliche Aufheizrate von mindestens 20 °C/min bis optimal 40 °C/min.

**Hinweis:** Bei Verwendung von Hochtemperatur-Rohröfen mit stark abweichenden Aufheizraten kann es zu unterschiedlichen Ausgasungsdiagrammen kommen.

#### Quarzrohre

Mantelrohr: Außendurchmesser: 60 mm; Wandstärke: 2,5 mm; Länge: 700 mm.

Quarzglasrohr: Außendurchmesser: 22 mm; Wandstärke: 1,5 mm; Innendurchmesser 19 mm; Übergangsstück NS 29/32 DIN (Eingang); Länge: 1.000 mm; an den Enden je ein Kern und eine Hülse NS 45/40.

Normschliffverbindungsstück (3-Wegeverteiler) für Übergang Quarzrohr (Ausgang) zu Detektionssystemen und Rotameter.

Optional können auch gasdichte Flanschverbindungen eingesetzt werden.

**Hinweis:** Das Mantelrohr hat einen Überstand von 16 cm ab der Schamottierung des Hochtemperatur-Rohrofens. Das Quarzglasrohr hat über dieses Mantelrohr einen Überstand von 7 cm bis zum Kernschliff. Das Übergangsstück hat eine Länge von 14 cm inklusive dem Hülsenschliff.

Ergibt mindestens 37 cm zu isolierende und zu beheizende Teile ab dem Ofenausgang.

**Voraussetzung: Umwicklung der Glasteile mit Quarzwolle/Aluminium; allfälliger Einsatz von Heizmanschetten oder Heizschlangen zur Vermeidung von Kühlstellen ist erforderlich.**

#### 4.1.2 Induktionsofen mit Metallrohr (Alternative)

Induktionsofen mit wassergekühlter Kupferspule; Raumtemperatur bis 950 °C; durchschnittliche Aufheizrate von mind. 20 °C/min bis optimal 40 °C/min.

Ofenrohr aus Metall (Durchmesser: ca. 2 cm) mit porösem Innentiegel aus Metall oder Quarzglas (Innendurchmesser ca. 1,6 cm).

## 4.2 Gasmessgeräte

### 4.2.1 Flammenionisationsdetektor (FID)

FID (Niedertemperatur FID, Brennkammer 180 °C): Mindestbedarf Gasvolumen: 1,2 l/min; alle 15 sec. Datenausgabe FID.

(Nullgas: synthetische Luft; Eichgas: Propan 10 Vol ppm; Messgasdruck 200 mbar).

Messbereichsbereinigung FID: Multiplikation der Ausgabeeinheit ppm Propanäquivalente mit  $10^{(-2+i)}$ ; i ... Messbereich (hier: z. B. 1, 2, 3).

Länge Probenahmeleitung zum FID: Leitung von 1–1,5 m, beheizt auf 180 °C.

### 4.2.2 Gasanalysator für Kohlenmonoxid und Kohlendioxid (NDIR)

Gasanalysator: (Nullgas: Stickstoff 5.0; kalibriert mit Gas CO 4.7 200 Vol ppm und CO<sub>2</sub> 4.5 10 Vol.-%): Mindestbedarf Gasvolumen 0,4 l/min.

#### Datenerfassungseinheit

für FID via Logger und für Gasanalysator (NDIR).

## 4.3 Thermometer

Thermofühler/Temperaturmessgerät mit Kanal für Pt100Ohm Temperatursensor.

**Thermometer** zur Bestimmung der Temperatur bei Verwendung einer Gasuhr.

## 4.4 Gasvolumenmessgeräte

### 4.4.1 Balgengaszähler mit Temperaturanzeige

0,04–6 m<sup>3</sup>/h, RF1 Größe G4; Kalibrierung BEV/PTP. Volumen: 2 dm<sup>3</sup>;  
p<sub>max</sub>: 0,1 bar; 1 imp = 0,01 m<sup>3</sup>.

Optional könnte auch ein elektronischer Gaszähler eingesetzt werden.

### 4.4.2 Gasmischer mit Massflowcontroller (Alternative)

Genauigkeit im Bereich von etwa 3–5 %, bezogen auf den mittleren Gasvolumenstrom

#### Durchflussmesser

z. B. Einstellung bei rd. 20 l/h zur Vermeidung von Leckagen.

## 4.5 Schiffchen

**Schiffchenmaterial:** Keramik, Platin, Quarzglas oder Metall.

(z. B. Porzellanschiffchen, schmale, längliche Form mit Außenabmessungen:

90 x 12 x 8 mm (LxBxH)).

## 4.6 Quarzwolle

Quarzwolle, chemisch rein.

## 4.7 Waage

Analytische Waage mit einer Ablesegenauigkeit von 0,1 % der einzuwägenden Masse.

## 4.8 Barometer

Geeignet zur Bestimmung des Luftdrucks/Laborumgebung.

## **5 GASE**

### **5.1 Kalibriergas für FID**

Propan 3.5 (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>): 10 Vol ppm ± 2 % relative Messunsicherheit (MU);  
Rest synthetische Luft 5.0; Bezug 0 °C; 1.013 mbar.

### **5.2 Kalibriergas für Gasanalysator (NDIR)**

Kohlenmonoxid 4.7 (CO): 200 Vol ppm ± 2 % relativ; Kohlendioxid 4.5 (CO<sub>2</sub>):  
10 Vol.-% ± 2 % relativ; Rest: Stickstoff (N<sub>2</sub>) 5.0.

### **5.3 Gasmischung für Ausgasungsversuch**

Gasmischung CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>: 30 Vol.-% ± 2 % Kohlendioxid 4.5 (CO<sub>2</sub>);  
3 Vol.-% ± 2 % relativ Sauerstoff 4.5 (O<sub>2</sub>); Rest Stickstoff (N<sub>2</sub>) 5.0.

## **6 PROBENAHE, PROBELAGERUNG UND KONSERVIERUNG**

Hinsichtlich der Probenahme sind die Angaben in den „Technischen Grundlagen für den Einsatz von Abfällen als Ersatzrohstoffe in Anlagen zur Zementerzeugung“ (BMLFUW 2017) und die entsprechenden Rechtsnormen zu beachten.

Die Proben sind im Trocknungszustand entsprechend des geplanten Einsatzes für den Ausgasungsversuch zu verwenden.

Empfohlen wird, dass Ausgangsmaterialien für die Rohmehlerzeugung und Abfallproben bei max. 40 °C vorgetrocknet und feinvermahlen für die Prüfung herangezogen werden. Rohmehlmischungen (nach Rohmehlmühle) werden entsprechend dem Anfallsort in trockenem Zustand und feinvermahlen für die Prüfung eingesetzt.

Korngröße: üblicherweise in Zementindustrie < 90 µm (Rohmehlmischungen, Ausgangsstoffe für Rohmehle) bzw. Abfälle zumindest < 250 µm.

Probenmenge: Aliquote von 50 g, Abfüllung in dicht verschlossene Glasgefäße.

Lagerung: dicht verschlossen, in Glas, dunkel bei Raumtemperatur bis zur Analyse.

Analyse: binnen 1 Monat.

## 7 DURCHFÜHRUNG

### 7.1 Vorbehandlung der Proben

Die feinvermahlenden Proben werden in dunklen, dicht verschließbaren Glasflaschen bei Raumtemperatur gelagert. Die Schiffchen werden bei 900 °C für 1 Stunde (+/- 15 Minuten) lang ausgeglüht, im Exsikkator über Silikagel abgekühlt und die Tara wird bestimmt.

Die Schiffchen werden bis zur Einwaage im Exsikkator bei Raumtemperatur über Silikagel gelagert.

### 7.2 Aufbau der Laborapparatur

In nachfolgender Abbildung wird eine Skizze der Laborapparatur dargestellt.

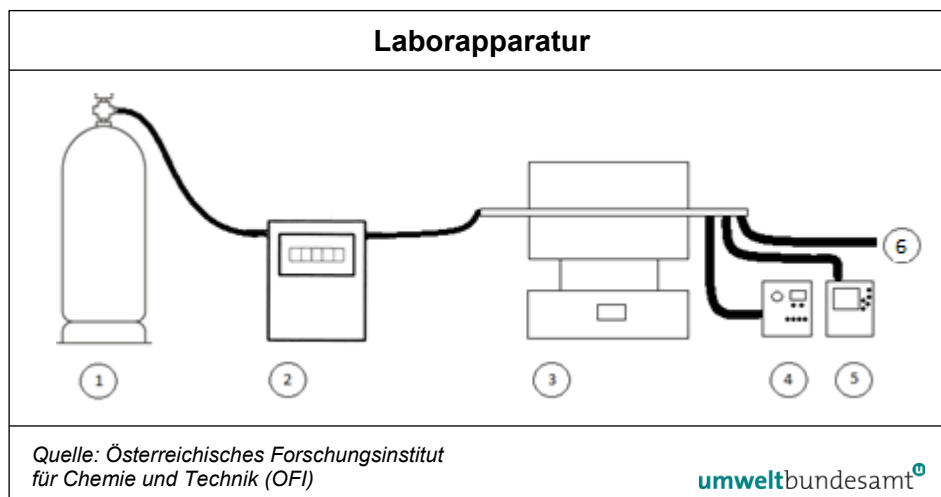


Abbildung 1:  
Aufbau der  
Laborapparatur.

- 1 ... Gasflasche mit Prüfgas 30 % CO<sub>2</sub>, 3 % O<sub>2</sub>, Rest N<sub>2</sub>
- 2 ... Balgengaszähler mit Thermometer
- 3 ... Hochtemperatur-Rohröfen mit zylindrischem Quarzglasrohr
- 4 ... FID mit beheizter Probenahmeleitung (180 °C)
- 5 ... Gasanalysator (NDIR Messzelle) (CO, CO<sub>2</sub> und allfällige O<sub>2</sub>-Messung)
- 6 ... Thermofühler sowie Abzweigung/Verbindungsstück zu Rotameter

Ausgang des Rohrrofens über Normschliffverbindungsstück mit Quarzwolle zu 3-Wege-Verteiler zu Ausgang 4 – beheizte Probenahmeleitungen FID, zu Ausgang 5 – Gasanalysator (NDIR Messzelle) und zu Ausgang 6 – Thermofühler und Abzweigung zu Rotameter.

Die Quarzrohre werden bei allen Versuchen gleich ausgerichtet:

- Aufteilung des Überstandes des Mantelrohres zu gleichen Teilen, links und rechts vom Ofenaustritt.
- Einführen des Quarzrohres in den Hochtemperatur-Rohröfen und mittige Positionierung des Schiffchens im Rohröfen, z. B. mittels markiertem Draht.

- Neubestückung des Übergangstückes mit frischer Quarzwolle (notwendig zur Partikelabscheidung für die Analytoren).
- Aufsetzen des Übergangstückes und Anschluss der Analytator-Schläuche (Ausgänge zu 4, 5, 6).

Notwendige Vorkehrungen zur Umwicklung des Quarzrohrübergangsstückes: Sämtliche Glasteile sind zumindest mit Quarzwolle/Alufolie und Heizschlange bzw. mit Heizmanschetten zur Vermeidung von Kühlstellen auszustatten.

Nachfolgende Abbildungen zeigen Beispiele zum Versuchsaufbau für Ausgasungsversuche.

Abbildung 2:  
Fotodokumentation –  
Versuchsaufbau OFI  
(noch ohne  
Heizmanschette).  
(© Umweltbundesamt/  
M. Denner)

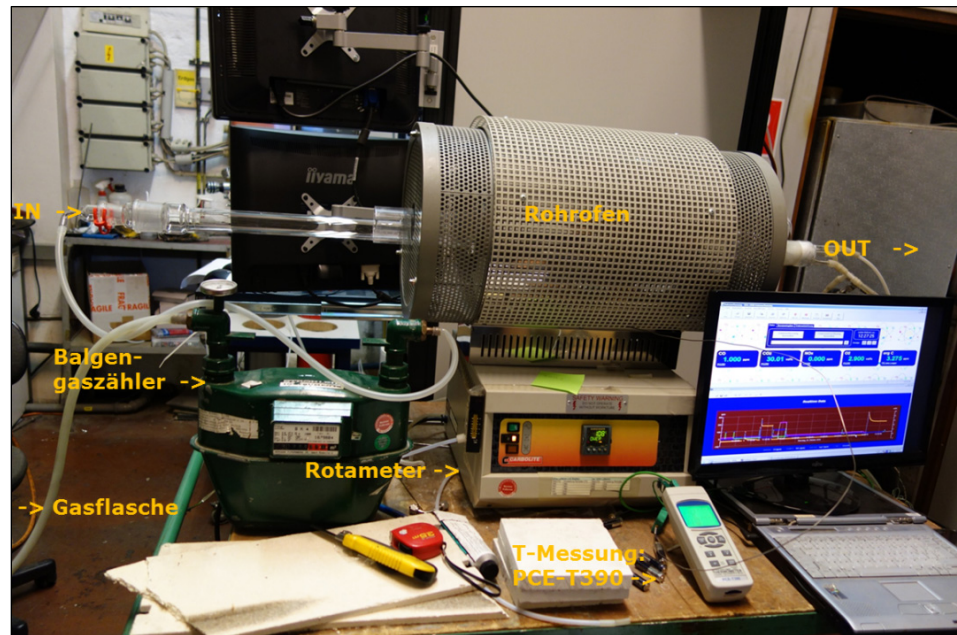
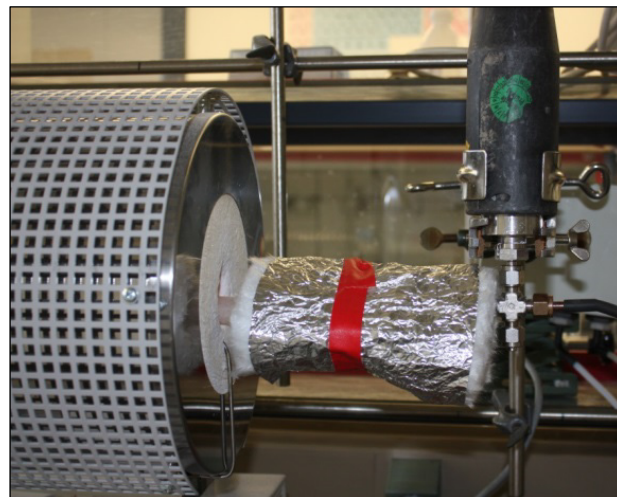


Abbildung 3:  
Fotodokumentation –  
Detail: Umwicklung  
Ausgang Quarzrohr zu  
Übergangsstück/  
Versuchsaufbau VDZ.  
(© VDZ/U. Zunzer)



Alternativ können die Ausgasungsversuche durch Verwendung eines Induktionsofens durchgeführt werden. Ein entsprechender Aufbau wird in nachfolgender Abbildung dargestellt.

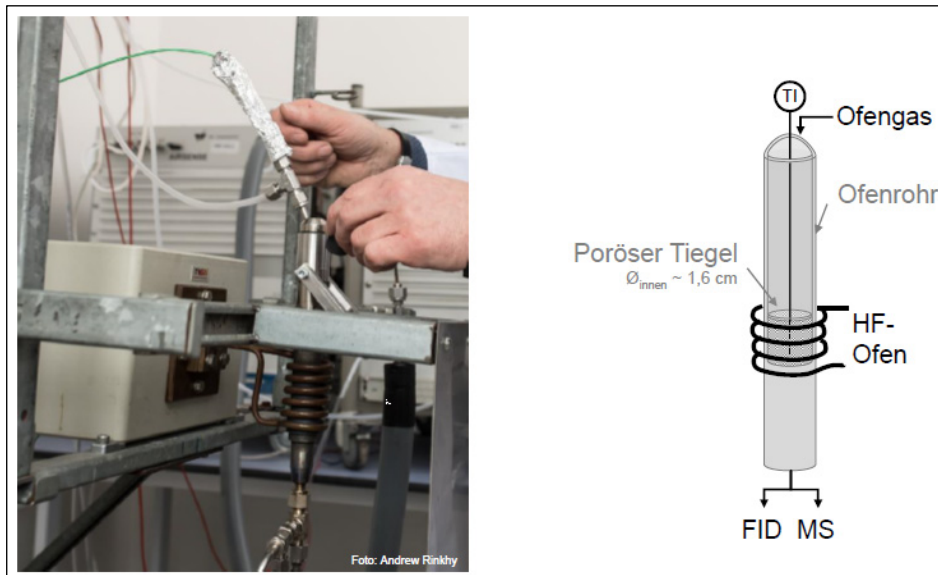


Abbildung 4:  
Fotodokumentation  
und Skizze zum  
Induktionsofen –  
Durchströmung der  
Probe mit Ofengas in  
direktem Kontakt von  
oben nach unten/  
Versuchsaufbau  
LafargeHolcim.  
(© Andrew Rinkhy;  
© LafargeHolcim/  
S. Baumann)

## 7.3 Analyse

### 7.3.1 Vorbereitung der Laborapparatur

Die Überleit-Gase werden direkt von der Gasflasche über die Gasuhr/den Balgengaszähler in das Rohr des Laborofens zugeführt. Die Gaszufuhr wird durch Aufdrehen der Ventile direkt an der Flasche ermöglicht.

Das Schiffchen samt Probeneinwaage bzw. das leere Schiffchen beim Leerwertversuch wird in den Laborofen eingebracht.

Der Temperaturfühler T1 (Proben-T) wird, möglichst nah an der Oberfläche der Probe ausgerichtet.

Nachdem alle Teile ordnungsgemäß installiert und verbunden sind, erfolgt die nochmalige Kontrolle sämtlicher Verbindungselemente und der korrekten Gas-einstellungen (Überleitgas bzw. Kalibriergase für die Detektionssysteme).

Beim Hochtemperatur-Rohrofen wird das Schiffchen vom Ende her in das Quarzrohr eingeschoben und mittels Draht in die Mitte des Röhrenofens geführt. Im Endstück des Quarzrohres vor dem Übergang zum Anschlussstück wird jeweils eine frische Portion Quarzwolle eingefügt (Erkennen und Vermeidung von allfälligen „teerigen“ Verschleppungen ins Schlauchsystem). Die Zuleitungsschläuche für FID sowie für die Temperaturmessung und der Zuleitungsschlauch über das Rotameter werden über eine Schlifffverbindung mit dem Endstück des Quarzrohres verbunden. Die Überdruckanzeige beim Rotameter wird auf eine Anzeige von etwa 20 l/h abgeglichen.

### 7.3.2 Messbedingungen Ausgasungsversuch

**Umgebungsbedingungen:** Durchführung bei Raumtemperatur (20 +/- 10 °C)

**Gaszusammensetzung (Trägergas/Überleitgas):**

3 Vol.-% O<sub>2</sub>, 30 Vol.-% CO<sub>2</sub>, 67 Vol.-% N<sub>2</sub>, 0 Vol.-% H<sub>2</sub>O

**Bezugsgrößen für die Gasablesung und die Angaben der Gasvolumina:**

Bezugsgröße: 1.013 mbar, 20 °C

Gaszähler: Ablesung von m<sup>3</sup> trockenes Gas; Gasuhr: bei Raumdruck  
(Anm.: Überdruck wird nicht berechnet)

**Ausgangstemperatur – Endtemperatur:** Raumtemperatur (max. 35 °C)  
bis 900 °C

**Aufheizrate: optimal 40 °C/min (mindestens 20 °C/min)**

(mittlerer Temperaturanstieg über Versuchsverlauf Beginn t<sub>0</sub> (Startzeitpunkt)  
bis t<sub>1</sub> (Ende des Versuches))

**Hinweis:** Es wird ein möglichst linearer Temperaturanstieg über den gesamten Temperaturbereich angestrebt. In den Ausgasungsdiagrammen wird die tatsächliche Temperatur pro Zeiteinheit veranschaulicht.

**Spezifische Gasmenge:** Richtwert 30 m<sup>3</sup>/kg Probe  
(entspricht 30 dm<sup>3</sup> pro g Probe).

Formel 1:  
Zusammenhang  
spezifische Gasmenge  
und Einwaage,  
bezogen auf den  
Ausgasungsversuch.

$$30 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}} = \frac{\dot{V} \left[ \frac{\text{dm}^3}{\text{min}} \right] \tau [\text{min}]}{m_{\text{Probe}} [\text{g}]} = \frac{\dot{V} \left[ \frac{\text{dm}^3}{\text{min}} \right] \left[ \frac{900 - 35}{40} \right]}{m_{\text{Probe}} [\text{g}]}$$

$\dot{V}$  Einstellung Trägergas, Gasvolumenstrom an Gasflasche, in dm<sup>3</sup>/min = l/min

$\tau$  Verweilzeit in min; hier: 21,6 Minuten für eine Aufheizrate von 40 °C/min  
(Ausgangstemperatur zu t<sub>0</sub> (Anfang) Ausgasungsversuch: max. 35 °C;  
Temperatur zu t<sub>1</sub> (Ende) 900 °C)

$m_{\text{Probe}}$  Probeneinwaage in g (Bezug: Trockenmasse 105 °C)

Davon abweichende spezifische Gasmengen (in m<sup>3</sup>/kg Probe) sind im Bericht zu dokumentieren.

**Einwaage:** Die Probenmenge von 1,3 g wird auf +/- 0,01 g analytisch genau direkt in die Schiffchen eingewogen und die Einwaage wird dokumentiert.

Formel 2:  
Berechnung des  
Trägergasstromes  
in dm<sup>3</sup>/min für eine  
bestimmte Einwaage  
und Aufheizrate.

$$\dot{V} \left[ \frac{\text{dm}^3}{\text{min}} \right] = \frac{30 \left[ \frac{\text{m}^3}{\text{kg}} \right] m_{\text{Probe}} [\text{g}]}{\tau [\text{min}]}$$

$\dot{V}$  Einstellung Trägergas, Gasvolumenstrom an Gasflasche, in dm<sup>3</sup>/min = l/min

$m_{\text{Probe}}$  Probeneinwaage in g (Bezug: Trockenmasse 105 °C)

$\tau$  Verweilzeit in min; hier: 21,6 Minuten für eine Aufheizrate von 40 °C/min  
(Ausgangstemperatur zu t<sub>0</sub> (Anfang) Ausgasungsversuch: max. 35 °C;  
Temperatur zu t<sub>1</sub> (Ende) 900 °C)

Falls seitens des Versuchsaufbaus die Einstellung Trägergas in dm<sup>3</sup>/min (= l/min) vorgegeben wird, ist die Probeneinwaage entsprechend nachfolgend angeführter Formel anzupassen, damit die spezifische Gasmenge von 30 m<sup>3</sup>/kg Probe angestrebt werden kann.



$$m_{\text{Probe}} [\text{g}] = \frac{\dot{V} \left[ \frac{\text{dm}^3}{\text{min}} \right] \tau [\text{min}]}{30 \frac{\text{dm}^3}{\text{g}}}$$

$m_{\text{Probe}}$  Probeneinwaage in g (Bezug: Trockenmasse 105 °C)

$\dot{V}$  Einstellung Trägergas, Gasvolumenstrom an Gasflasche, in  $\text{dm}^3/\text{min} = \text{l}/\text{min}$

$\tau$  Verweilzeit in min; hier: 21,6 Minuten für eine Aufheizrate von 40 °C/min (Ausgangstemperatur, Start  $t_0$ (Anfang) Ausgasungsversuch: max. 35 °C; Temperatur zu  $t_1$  (Ende) 900 °C)

*Formel 3:  
Berechnung der  
Einwaage für eine  
spezifische Gasmenge  
von 30  $\text{m}^3/\text{kg}$  Probe für  
den Ausgasungsversuch  
(Verweilzeit:  
21,6 Minuten bei  
40 °C/min. Aufheizrate).*

**Reduzierte Einwaage:** Falls das VOC-Ergebnis einer Probe mit Einwaage von 1,3 g außerhalb des Kalibrierbereiches der Gasmessgeräte liegt, darf eine reduzierte Einwaage für die Versuchsdurchführung gewählt werden. Die reduzierte Einwaage und die resultierende abweichende spezifische Gasmenge (in  $\text{m}^3/\text{kg}$  Probe) sind im Bericht zu dokumentieren.

**Empfehlung:** Probeneinwaage nicht unter 0,3 g aus Gründen der Repräsentativität. Bei Proben mit hohen Konzentrationen an VOC ist dafür Sorge zu tragen, dass es zu keinen Verschleppungen der Probe kommt (siehe auch Kapitel 7.3.7).

### Messung des Temperaturverlaufes

Die Temperatur ist möglichst nahe an der Oberfläche der Probe zu messen (= Bezugsgröße für Ausgasungsdiagramme).

**Versuchsdauer:** 21,6 min +/- 2 min bei 40 °C/min Aufheizrate

### Ausgasungsversuch – Start und Endpunkt

Bei Verwendung einer Gasuhr: Es erfolgen die Ablesung in  $\text{m}^3$  bei  $t_0$  (Startzeit) und die Ablesung des Manometers (Raumdruck) in mbar bei  $t_0$  und der Versuch wird gestartet (Hochtemperatur-Rohröfen – Temperatursteuerung ON, alle Messgeräte auf ON).

Die Aufzeichnung der Messdaten erfolgt bis  $t_1$  (Ende) beim Erreichen von 900 °C.

Zu Versuchsende werden das Gasvolumen bei  $t_1$  (Ende) bestimmt sowie Umgebungsdruck und Temperatur erfasst und dokumentiert.

Bei Verwendung eines Gasmischers mit Massflowcontroller ergibt sich der Volumenstrom über die Versuchsdauer.

### 7.3.3 Gerätevorbereitung und -kalibrierung

#### Zeitabgleich bei Detektionssystemen

Allfällige unterschiedliche Zeiten von Gasuhr und Messgerätezeit werden im Vorfeld zum Versuch aufeinander abgeglichen.

#### Kalibrierung der Detektionsgeräte

Die Kalibrierung sämtlicher in Verwendung stehender Geräte (FID, Gasanalysator NDIR) erfolgt mindestens 1-mal täglich.

Der Abgleich der Basislinie für den FID wird mit synthetischer Luft durchgeführt (Nullabgleich).

Der FID wird mit Propangas (Propan 10 Vol ppm) kalibriert.

**Hinweis:** 100 ppm Anzeige für Messbereich 1 entsprechen 10 ppm Propanäquivalenten.

Der Gasanalysator (NDIR) wird mit einer Gasmischung von Kohlenmonoxid (200 Vol ppm) sowie Kohlendioxid (10 Vol.-%), Rest: Stickstoff 5.0, kalibriert. Der Nullabgleich erfolgt mit Stickstoff 5.0.

### 7.3.4 Geräteinbetriebnahme – stationäre Betriebsbedingungen

Nach Einschalten aller Geräte wird abgewartet, bis die Geräte FID (VOC) sowie der Gasanalysator (CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>) stabile Betriebsbedingungen erreicht haben. Danach kann die Systemüberprüfung mittels Kontrollprobe gestartet werden bzw. eine Leermessung erfolgen.

Nach erfolgreicher Systemüberprüfung (Ergebnis VOC innerhalb Kontrollgrenzen, Ergebnis Blindwert innerhalb Kontrollgrenzen) kann mit den Messungen der Proben fortgefahren werden.

#### Messdatenaufzeichnung – Zeiterfassung

Bei der Zeiterfassung mit mehreren Analysesystemen sind die Zeitanzeigen nach Möglichkeit auf den Messgeräten aufeinander abzustimmen (synchronisieren).

#### Zeiterfassung bei Messgeräten

Allfällige unterschiedliche Zeitintervalle bei den Messgeräten sind bei Bedarf im Zuge der manuellen Integration bei der Auswertung anzupassen (z. B. falls FID alle 15 sec. Messsignal kumulativ angibt und Zeitrampe bei T-Messung alle 10 sec. aufgezeichnet wird).

Während der Analyse erfolgt die kontinuierliche Messung von CO<sub>2</sub>, CO (NDIR) sowie VOC (FID).

### 7.3.5 Reinigung

Zur Vermeidung von Kontaminationen ist insbesondere nach Analyse von Proben mit hohem VOC-Gehalt dafür Sorge zu tragen, dass die Teile zum Versuchsaufbau (Rohre, Schiffchen etc.) gereinigt werden und erst nach einer erneuten Leerwertmessung die Arbeiten fortgesetzt werden.

Hochtemperatur-Rohröfen: Die Quarzrohre werden nach der Versuchsdurchführung mit Probeneinwaage bei hoher Temperatur von etwa 1.000 °C durch den Hochtemperatur-Rohröfen gezogen. Die Schläuche werden optisch auf Verunreinigungen kontrolliert – es erfolgt keine weitere Reinigungsmaßnahme. Während die Geräte in Betrieb sind werden die Schläuche routinemäßig auf 180 °C beheizt.

### 7.3.6 Systemüberprüfung mittels Kontrollprobe

Als qualitätssichernde Maßnahme ist eine Probe mit bekanntem VOC-Gehalt sowie bekanntem Ausgasungsdiagramm als Kontrollstandard regelmäßig zu analysieren, das Ausgasungsdiagramm ist zu erstellen und die % Wiederfindungsrate zum Sollwert (siehe Kapitel 9.3) ist zu ermitteln. Das Ausgasungsdiagramm sollte nur ein Peakmaximum für VOC aufweisen.

**Hinweis:** 2. Peakmaximum über 700 °C für VOC deutet auf Undichtigkeit bzw. kühlere Stellen im System hin.

- Die Kontrollprobe ist zumindest zu Beginn und am Ende einer Messserie zu analysieren und die Wiederfindungsrate sowie der Diagrammverlauf sind zu bewerten (Empfehlung: alle 20 Proben eine Kontrollprobenanalyse sowie bei Bedarf zur Absicherung der ordnungsgemäßen Funktion des Systems).
- Die Wiederfindung sollte im Bereich zwischen 80–120 %, bezogen auf den Sollwert, liegen.
- Je nach verwendetem Kontrollmaterial resultieren im Ausgasungsdiagramm ein Peakmaximum oder zwei Peakmaxima mit einem höheren Primärpeak sowie sekundären kleineren Peaks bei etwas höherer Temperatur (ca. 550 °C).
- Es sollte kein Peakmaximum für VOC im Bereich > 900 °C auftreten (Undichtigkeit).

### 7.3.7 Blindwerte – Leerversuch

Nach Ausheizen der Quarzrohre und Schiffchen bei 1.000 °C wird ein Leerversuch mit denselben Einstellungen (hinsichtlich Gasmischung, Gasvolumenströme, Aufheizrate analog den Messbedingungen) für die Proben durchgeführt. Beim Leerversuch wird ein ausgeheiztes Schiffchen ohne Probeneinwaage dem Ausgasungsversuch unterzogen und analog den Proben ausgewertet.

- Ein Leerversuch ist zumindest zu Beginn und am Ende einer Messserie durchzuführen (Empfehlung: alle 10 Proben ein Leerversuch) und für jede neue Charge an Quarzwolle notwendig.
- Nach Analyse von Proben mit einem hohen VOC-Gehalt ist nach Reinigung des Messsystems eine Leerversuchsbestimmung zur Freigabe des Systems durchzuführen (Kontrolle und Vermeidung von Verschleppungen).

## 8 AUSWERTUNG UND ERGEBNISANGABE

### 8.1 Auswertung

Bei der Auswertung erfolgt die **Angabe der Ergebnisse für Gase bez. auf Normbedingungen (bei 20 °C, 1.013 mbar)**. Es erfolgt keine Berücksichtigung allfälliger Wassergehalte bei Gasangaben.

Die Aufzeichnung der Konzentrationsverläufe von VOC mittels FID sowie CO und CO<sub>2</sub> mittels NDIR (Gasanalysator) erfolgt im Intervall von t<sub>0</sub> (Anfangszeitpunkt, Raumtemperatur max. 35 °C) bis t<sub>1</sub> (Endpunkt; bei Erreichen von 900 °C).

Die Auswertung sämtlicher Daten (Temperatur, VOC via FID-Signal, sowie CO, CO<sub>2</sub>) erfolgt durch numerische Integration. Die numerische Integration kann manuell mittels Auswertesystemen (Excel) programmiert werden bzw. automationsunterstützt durch Auswertesoftware erfolgen.

Bei der manuellen Integration mittels Auswertesoftware (Excel) wird zu Beginn der Versuche jeweils zum Startzeitpunkt t<sub>0</sub> = 0 sowie c<sub>i</sub>(t<sub>0</sub>) = 0 angesetzt und für den nächstfolgenden Datenpunkt wird der Mittelwert der ausgegebenen Konzentrationswerte herangezogen (hier: Delta t von 15 sec.). Analog wird mit den Messwerten für die Temperatur (Gas sowie Probe) verfahren.

Formel 4:  
Integration des  
Konzentrationsverlaufes  
für VOC, CO, CO<sub>2</sub>  
während der  
Versuchsdauer.

$$m_i = \frac{\dot{V}}{m_{\text{Probe}}} \int_0^{t_{\text{end}}} c_i(t) dt$$

$m_i$  freigesetzte Menge jeder Komponente in mg/kg TM

$m_{\text{Probe}}$  Probeneinwaage in kg (Bezug: Trockenmasse 105 °C)

$\dot{V}$  Gasvolumenstrom (Bezug: Normbedingungen 20 °C, 1.013 mbar), in Nm<sup>3</sup>/s

$c_i(t)$  gemessene Konzentration jeder Komponente  $i$  in mg/Nm<sup>3</sup>  
(Bezug: Normbedingungen 20 °C, 1.013 mbar)

$t_{\text{end}}$  Versuchsdauer in Sekunden (s)

Formel 5:  
Umrechnung ppm  
Gaskomponente  $i$  in  
mg/kg TM.

$$m_i [\text{mg} / \text{kg TM}] = \frac{\text{ppm} \cdot M [\text{g} / \text{mol}]}{10^6 \cdot V_M [\text{l} / \text{mol}]} \frac{1000 \cdot 1000 \cdot \dot{V} [\text{Nm}^3 / \text{s}] \cdot 15 [\text{s}]}{m_{\text{Probe}} [\text{g}]} \cdot 1000$$

$m_i$  freigesetzte Menge jeder Komponente in mg/kg TM

ppm parts per million (Vol ppm Gas, Ausgabe Gerät)

Hinweis: Umrechnung Vol.-% Gas in Mol oder Vol Gas – Umrechnungsfaktor: 100

$m_{\text{Probe}}$  Probeneinwaage in g (Bezug: Trockenmasse 105 °C).

$\dot{V}$  Gasvolumenstrom (Bezug: Normbedingungen 20 °C, 1.013 mbar), in Nm<sup>3</sup>/s

$M$  Molmasse in g/mol

$V_M$  Molvolumen in l/mol (Bezug Normbedingungen 20 °C; 1.013 mbar)

15 hier: Integrationsintervall 15 Sekunden (s)

**Hinweis:** Der FID wird üblicherweise mit Propan kalibriert, als Einheit der Ausgabe resultieren ppm Volumenkonzentration Propanäquivalente. Die Umrechnung der Propanäquivalente in die Massenkonzentration mg C/ Nm<sup>3</sup> (bei 20 °C, 1.013 mbar) erfolgt nach Messbereichsbereinigung durch Multiplikation mit dem Faktor (36/24,06).

$$m_v [mg / Nm^3] = C_{V(C_3H_8)} [ppm] \frac{3 \cdot M_C [g / mol]}{V_M [l / mol]} = C_{V(C_3H_8)} \frac{3 \cdot 12}{24,06}$$

$m_v$  freigesetzte Menge als Kohlenstoff, in mg C/Nm<sup>3</sup>  
 $C_{V(C_3H_8)}$  Volumenkonzentration Propanäquivalente, in ppm C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>  
 $M_C$  Molmasse von Kohlenstoff, in g/mol  
 $V_M$  Molvolumen in l/mol (Bezug Normbedingungen 20 °C; 1.013 mbar)

Formel 6:  
 Umrechnung Propan-  
 volumenkonzentration  
 (ppm Propanäquivalente)  
 in die Massen-  
 konzentration in mg/Nm<sup>3</sup>  
 (20 °C, 1.013 mbar).

## 8.2 Darstellung der Ausgasungsdiagramme

Die grafische Darstellung erfolgt für jeweils gleiche Zeitintervalle (Temperatur, FID, Gasanalysator – hier z. B. 15 sec.); falls nötig sind die Daten im Vorfeld linear auf eine Zeitskala zu interpolieren.

Auf der Abszisse (x-Achse) wird die Zeit bzw. Proben-Temperatur aufgetragen, auf der Ordinate (y-Achse) erfolgt die Darstellung der Konzentration an VOC in mg C/kg TM bzw. der Konzentration an CO, CO<sub>2</sub> in %, bezogen auf die Trockenmasse.

Optional kann die Darstellung des tatsächlichen Temperaturverlaufes auf der Sekundärachse erfolgen (Zweck: Kontrolle der Linearität).

## 8.3 Ergebnisbericht

Im Ergebnisbericht sind der verwendete Laborofen (Hochtemperatur-Rohröfen oder Induktionsofen) sowie alle relevanten Eingangsdaten (Gasvolumenströme, Aufheizrate, Gasmischung, Temperaturverlauf, Verlauf VOC, Verlauf CO, CO<sub>2</sub>) zu dokumentieren.

Üblicherweise ist der Mittelwert aus n = 2 unabhängigen Bestimmungen, gerundet auf 2 signifikante Stellen, im Ergebnisbericht anzugeben.

### Angaben im Ergebnisbericht

- Verwendeter Laborofen sowie eingestellte Aufheizrate,
- Gasmischung und eingestellte Gasvolumina,
- Trockenmasse in % bei 105 °C (bezogen auf die Probe zum Zeitpunkt der Einwaage für den Ausgasungsversuch),
- Einwaage (in g bzw. in g TM) für den Ausgasungsversuch,
- Dokumentation des Verhältnisses des resultierenden Gasvolumen zur Probeneinwaage (in m<sup>3</sup>/kg=dm<sup>3</sup>/g),
- Dokumentation der Verweilzeit/Versuchsdauer,
- VOC-Gehalt in mg C/kg Ersatzrohstoff und mg C/kg TM,
- Bestimmungs- und Nachweisgrenze für VOC (in mg C/kg Ersatzrohstoff und mg C/kg TM),
- Dokumentation der Ausgasungsdiagramme (Verlauf VOC, optional: Verlauf CO, CO<sub>2</sub>),
- Dokumentation des Temperaturverlaufes bei der Versuchsdurchführung.

## 9 QUALITÄTSSICHERNDE MAßNAHMEN UND DEREN DOKUMENTATION

### 9.1 Plausibilitätscheck

Zu Beginn der Messungen sind Leerversuche durchzuführen und die Gerätejustierungen zu überprüfen, insbesondere sind systematische Verschiebungen der Anzeigesignale in den negativen oder positiven Bereich zu identifizieren und durch entsprechende Kalibration der Geräte auszugleichen.

Die Datenreihen innerhalb jeder Messung für  $t_0$  (Start) bis  $t_1$  (Ende) sind auf negative Werte oder systematische Abweichungen zu prüfen und eine allfällige Auswirkung derselben ist zu protokollieren. Falls nötig sind die Messungen, nach erneuter Gerätekalibration und allfälligen Leerwertmessungen, zu wiederholen.

### 9.2 Bestimmungs- und Nachweisgrenzen

Bestimmungs- und Nachweisgrenzen sind durch mehrfache Bestimmungen der Leerwerte zu berechnen (**Empfehlung**: Datensatz von zumindest 10 unabhängigen Leerwertbestimmungen).

Nachweisgrenze: 3-fache Standardabweichung des Leerwertes (z. B. in mg VOC, angegeben als mg C/kg TM, bezogen auf eine Einwaage von 1,3 g Trockenmasse).

Bestimmungsgrenze: 10-fache Standardabweichung des Leerwertes (z. B. in mg VOC, angegeben als mg C/kg TM, bezogen auf eine Einwaage von 1,3 g Trockenmasse).

### 9.3 Überprüfung der Richtigkeit

Da es sich bei der Durchführung von Ausgasungsversuchen um eine Konventionmethode handelt, ist die Einhaltung der beschriebenen Messbedingungen für den Vergleich von Ergebnissen zwischen Labors mit Laboröfen gleicher Bauart von hoher Relevanz.

Die Überprüfung der Richtigkeit kann nur durch Vergleichsmessungen zwischen unabhängigen Labors, z. B. durch Analyse von homogenisierten Kontrollproben in mehreren Labors mit Laboröfen gleicher Bauart erfolgen.

Da ein theoretischer Wert nicht verfügbar ist, dient als Zielwert (Targetwert oder Sollwert) für die Kontrollprobe der ausreißerbereinigte Mittelwert über die Ergebnisse unabhängiger Labors, welche nach einem beschriebenen Verfahren arbeiten.

Gelangen alternative Laboröfen mit unterschiedlicher Strömungscharakteristik, wie z. B. Induktionsofen, für die Durchführung der Ausgasungsversuche zum Einsatz, können die erhaltenen Absolutwerte zwar nicht direkt mit den auf Basis von Hochtemperatur-Rohröfen erzeugten VOC-Gehalten verglichen werden, die Über-

tragung der Ergebnisse aus der Laborapparatur auf die technische Anlage bei der Zementerzeugung ist jedoch in Bezug zu einem Referenzsystem gewährleistet.

Die Daten aus einem im Jahr 2018 durchgeführten Laborvergleichsversuch, bei dem zwei Hochtemperatur-Rohröfen und ein Induktionsofen zum Einsatz kamen, sind im Anhang 11.1 dargestellt.

#### **9.4 Präzision bei Wiederholmessungen**

Zur Bestimmung der Präzision (Wiederholbarkeit) des Verfahrens in einem Labor sind unabhängige Bestimmungen unter Wiederholbedingungen durchzuführen.

- Die relative Standardabweichung bei unabhängigen Bestimmungen sollte im Regelfall unter 20 % liegen.

Empfohlen wird die Durchführung von jeweils  $n = 2$  unabhängigen Messungen pro Probe und die Abgabe von Mittelwerten.

- Zur Bestimmung der Langzeit-Präzision des Verfahrens können die Ergebnisse der Analysen einer homogenen Kontrollprobe herangezogen werden.

## 10 LITERATURVERZEICHNIS

### Fachliteratur

ZUNZER, U. (2002): Umsetzung der organischen Bestandteile des Rohmaterials beim Klinkerbrennprozess. Dissertation. In: Schriftenreihe der Zementindustrie (Hrsg.). Heft 63/2002. ISBN 3-00-009245-5. VDZ. Düsseldorf.

### Rechtsvorschriften sowie technische Normen

Abfallverbrennungsverordnung (AVV; BGBl. II Nr. 389/2002 i.d.g.F): Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft und des Bundesministers für Wirtschaft und Arbeit über die Verbrennung von Abfällen.

BMLFUW – Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft (2017): Technische Grundlagen für den Einsatz von Abfällen als Ersatzrohstoffe in Anlagen zur Zementerzeugung. 2. Auflage. Wien, 18. Dezember 2017.

ÖNORM EN 15058:2017 03 01. Emissionen aus stationären Quellen – Bestimmung der Massenkonzentration von Kohlenmonoxid (CO) – Standardreferenzverfahren: Nicht-dispersive Infrarotspektrometrie.

ÖNORM EN 12619: 2013 05 15. Emissionen aus stationären Quellen – Bestimmung der Massenkonzentration des gesamten gasförmigen organisch gebundenen Kohlenstoffs – Kontinuierliches Verfahren mit dem Flammenionisationsdetektor.

UMWELTBUNDESAMT (2017): Denner, M.; Zunzer, U.; Slacik, A. et al: Arbeitsanweisung zur Durchführung von Ausgasungsversuchen für Ersatzrohstoffe zur Bestimmung des Gehaltes an flüchtigen organischen Verbindungen (VOC). 1. Ausgabe. Report, Bd. REP-0627. Umweltbundesamt, Wien.

<http://www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/publikationen/REP0627.pdf>.



## 11 ANHANG

### 11.1 Ergebnisse des Laborvergleichsversuchs

Im Zuge der Arbeiten zur Verifizierung der Arbeitsanweisung wurde im Zeitraum April bis September 2018 ein Laborvergleichsversuch für Ausgasungsversuche durchgeführt.

#### Teilnehmende Labors

- FIZ GmbH, Düsseldorf, Deutschland,
- Lafarge Cement Technical Center Vienna GmbH,  
Staatlich akkreditierte Prüfstelle, Mannersdorf, Österreich,
- Eurofins NUA Umwelt GmbH & Co. KG, Maria Enzersdorf, Österreich.

#### Probenumfang

Abfüllungen in Braunglas-Schliffflaschen zu je 30 g Probe wurden am 18. April 2018 gekühlt an die Labors übermittelt.

Tabelle 1: Probenumfang Laborvergleichsversuch.

Probenkennung	Vorabinformation Kontaminationsgrad
Probe 1	gering
Probe 2	mittel
Probe 3	sehr hoch
Probe 4	gering
Probe 5	mittel

Sämtliche Analysen waren gemäß der Arbeitsanweisung (UMWELTBUNDESAMT 2017) durchzuführen. Je n = 2 unabhängige Ansätze pro Probe (alternierend, nicht unmittelbar hintereinander) sowie je n = 3 Leerwertbestimmungen.

Die Ergebnisse für VOC waren in mg C<sub>1</sub>/kg TM anzugeben.

#### Versuchsbedingungen und Angaben zum Laborofen

Die Auswertungen der Ergebnisse zu den Ausgasungsversuchen und die Erstellung der Ausgasungsdiagramme erfolgten anonymisiert (Laborcodes LC001, LC002 und LC003).

Tabelle 2: Versuchsbedingungen Laborvergleichsversuch (Laborofen, Glasfluss, Einwaage und Laborcodes).

Laborofen	Gasfluss	Einwaage	Laborcode
Induktionsofen	1,7 l/min	1,3–1,4 g (Probe 3: 0,1 g bis 1,3 g)	LC001
Hochtemperatur-Rohrofen	1,2 l/min	1,5 g	LC002
Hochtemperatur-Rohrofen	1,4 l/min	1,3 g (Probe 3: 0,2 g)	LC003

### Laborvergleichsversuch – Ergebnisse für Leerwerte und Proben sowie abgeleitete Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für Ausgasungsversuche

Nachfolgend werden die Einzelergebnisse für VOC in mg C/kg TM der drei am Laborvergleichsversuch beteiligten Labors LC001, LC002 und LC003 dargestellt und die Eckdaten zur Versuchsdurchführung angegeben.

#### Statistische Auswertung der Probenergebnisse

Aufgrund der unterschiedlichen Probenmatrizes werden die berechneten Standardabweichungen für die VOC-Gehalte innerhalb der Labors und zwischen den Labors jeweils getrennt pro Probe in mg C/kg TM und als % RSD angegeben.

Pro Labor und Probe werden Mittelwerte und relative Standardabweichung berechnet. Zur Berechnung werden sämtliche Werte herangezogen (auch wenn unter der jeweils angegebenen, sehr konservativ bestimmten Nachweisgrenze gelegen – LC002). Lediglich negative Werte werden mit dem Wert „0“ einbezogen.

Für jede Probe werden der Gesamt-Mittelwert (Gesamt-MW) aus allen Einzelergebnissen (Induktionsofen und Hochtemperatur-Rohrofen) berechnet und die relative Standardabweichung über alle Einzelergebnisse, ausgedrückt in %, angegeben. Des Weiteren wird der Mittelwert aus den Labormittelwerten (Hochtemperatur-Rohrofen) berechnet und die relative Standardabweichung über den Hochtemperatur-Rohrofen angeführt.

Zum Vergleich der Ergebnisse zwischen den Labors werden Wiederfindungsraten (WF in %) für die jeweiligen Labormittelwerte, bezogen auf den Mittelwert der Ergebnisse mittels Hochtemperatur-Rohrofen (LC002, LC003) und in Bezug auf den Gesamt-Mittelwert (Gesamt-MW LC001, LC002, LC003) ermittelt.

### Ergebnisse und Ausgasungsdiagramme Leerwerte sowie abgeleitete Bestimmungs- und Nachweisgrenzen

Tabelle 3: Ergebnisse VOC Leerwerte sowie abgeleitete Nachweis- und Bestimmungsgrenzen (LC001, LC002, LC003) (Quelle: Laborvergleichsversuch, Umweltbundesamt/M. Denner).

Parameter →	VOC	Bezug Einwaage	„Verhältnis Gasvolumen : Probeneinwaage“	Aufheizrate	Labor
Einheit →	mg C/kg TM	g lutro	m <sup>3</sup> /kg (=dm <sup>3</sup> /g)	°C/min	Laborcode
<b>Nachweisgrenze</b>	<b>7,0</b>				<b>LC001</b>
<b>Bestimmungsgrenze</b>	<b>23</b>				
Leerwert 1	3,1	1,3	27	40	
Leerwert 2	2,1	1,3	27	39	
Leerwert 3	– 1	1,3	28	38	
<b>Nachweisgrenze</b>	<b>138</b>				<b>LC002</b>
<b>Bestimmungsgrenze</b>	<b>415</b>				
Leerwert 1	3	1,5	46	17	
Leerwert 2	84	1,5	38	20	
Leerwert 3	19	1,5	41	19	
<b>Nachweisgrenze</b>	<b>1,1</b>				<b>LC003</b>
<b>Bestimmungsgrenze</b>	<b>3,4</b>				
Leerwert 1	2,5	1,3	25	40	
Leerwert 2	1,6	1,3	25	40	
Leerwert 3	2,2	1,3	25	39	

**Anmerkung:** Die auf Basis der vorliegenden Leerwerte berechneten Bestimmungsgrenzen- und Nachweisgrenzen (ibes. LC002) sind als sehr konservativ geschätzt anzusehen.

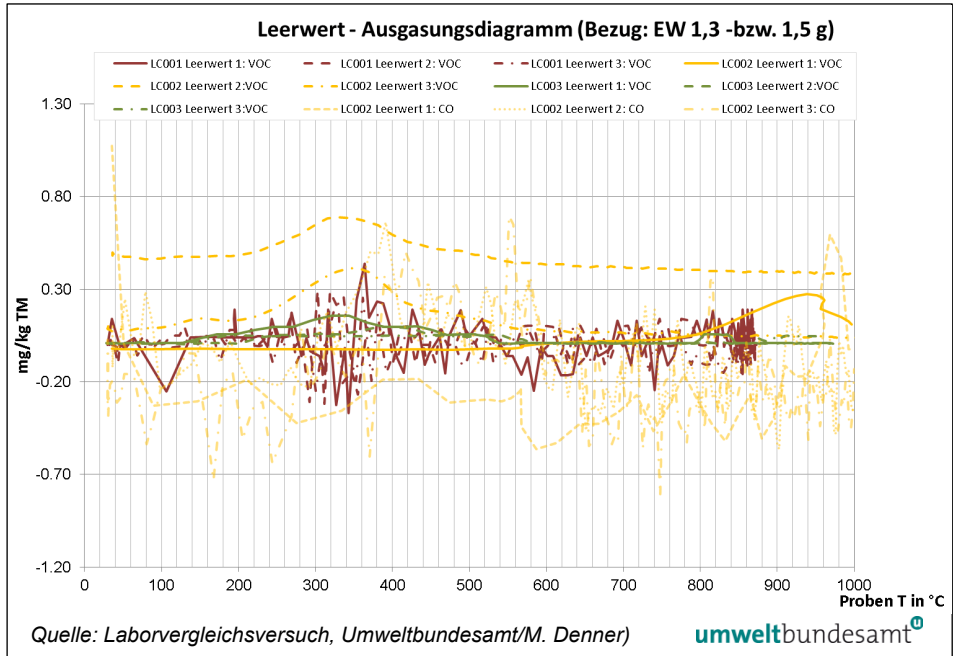


Abbildung 5:  
Ausgasungsdiagramm  
Leerwerte.

VOC, alle Labors LC001, LC002, LC003 sowie CO Labor LC002  
(Gaszusammensetzung 3 Vol.-% O<sub>2</sub>, 30 Vol.-% CO<sub>2</sub>, 67 Vol.-% N<sub>2</sub>); Abszisse Temperatur über der Probe, Ordinate VOC in mg/kg TM als C1, bezogen auf eine Einwaage von 1,3 bzw. 1,5 g.

Beim Verlauf des Ausgasungsdiagrammes Leerwert 1 (LC002) ist ein in den höheren Temperaturbereich verschobenes Diagramm festzustellen. Beim Leerwert 2 (LC002) (gelb strichliert) ist eine systematische Abweichung zu verzeichnen (Verschub in positiven Bereich, d. h. Basislinie zu hoch, Nullabgleich wäre erneut erforderlich). Bei den weiteren Leerwert-Ausgasungsdiagrammen sind keine Auffälligkeiten im Diagramm festzustellen.

**Ergebnisse und Ausgasungsdiagramme Probe 1 – Vorabinformation Kontaminationsgrad: gering**

Tabelle 4: Ergebnisse und statistische Kenndaten VOC Probe 1 (LC001, LC002, LC003;  
 Laborergebnisse ungerundet; berechneter Gesamt-Mittelwert und Mittelwert, gerundet auf 2 sign. Stellen)  
 (Quelle: Laborvergleichsversuch, Umweltbundesamt/M. Denner).

Parameter →	VOC	Einwaage	% TM	Gasfluss	Verhältnis Gasvolumen : Probeneinwaage	Aufheizrate	Labor
Einheit →	mg C/kg TM	g lutro	%	l/min	m <sup>3</sup> /kg (= dm <sup>3</sup> /g)	°C/min	Laborcode
Probe 1 Bestimmung 1	< NG (- 17)	1,40	99,91	1,7	26	39	LC001
Probe 1 Bestimmung 2	< NG (- 4)	1,31	99,91	1,7	28	37	
<b>Probe 1 Mittelwert</b>	<b>&lt; NG</b>				<b>27</b>	<b>38</b>	
<b>Probe 1 % RSD</b>	-				<b>5</b>	<b>3</b>	
<b>Probe 1 % WF_Basis Gesamt-MW</b>	-						
<b>Probe 1 % WF_Basis MW (LC002, LC003)</b>	-						
Probe 1 Bestimmung 1	< NG (21)	1,49	99,98	1,2	48	17	LC002
Probe 1 Bestimmung 2	< NG (34)	1,50	99,98	1,2	39	20	
<b>Probe 1 Mittelwert</b>	<b>&lt; NG (28)</b>				<b>43</b>	<b>18</b>	
<b>Probe 1 % RSD</b>	<b>34</b>				<b>14</b>	<b>13</b>	
<b>Probe 1 % WF_Basis Gesamt-MW</b>	<b>220</b>						
<b>Probe 1 % WF_Basis MW (LC002, LC003)</b>	<b>147</b>						
Probe 1 Bestimmung 1	10,3	1,30	100,00	1,4	25	40	LC003
Probe 1 Bestimmung 2	10,7	1,30	100,00	1,4	29	35	
<b>Probe 1 Mittelwert</b>	<b>11</b>				<b>27</b>	<b>38</b>	
<b>Probe 1 % RSD</b>	<b>2,3</b>				<b>9</b>	<b>10</b>	
<b>Probe 1 % WF_Basis Gesamt-MW</b>	<b>86</b>						
<b>Probe 1 % WF_Basis MW (LC002, LC003)</b>	<b>58</b>						
<b>Gesamt-MW Probe 1 (LC001, LC002, LC003)</b>	<b>13</b>						
<b>%RSD Probe 1 (LC001, LC002, LC003)</b>	<b>100</b>						
<b>MW Probe 1 (LC002, LC003)</b>	<b>19</b>						
<b>%RSD Probe 1 (LC002, LC003)</b>	<b>59</b>						

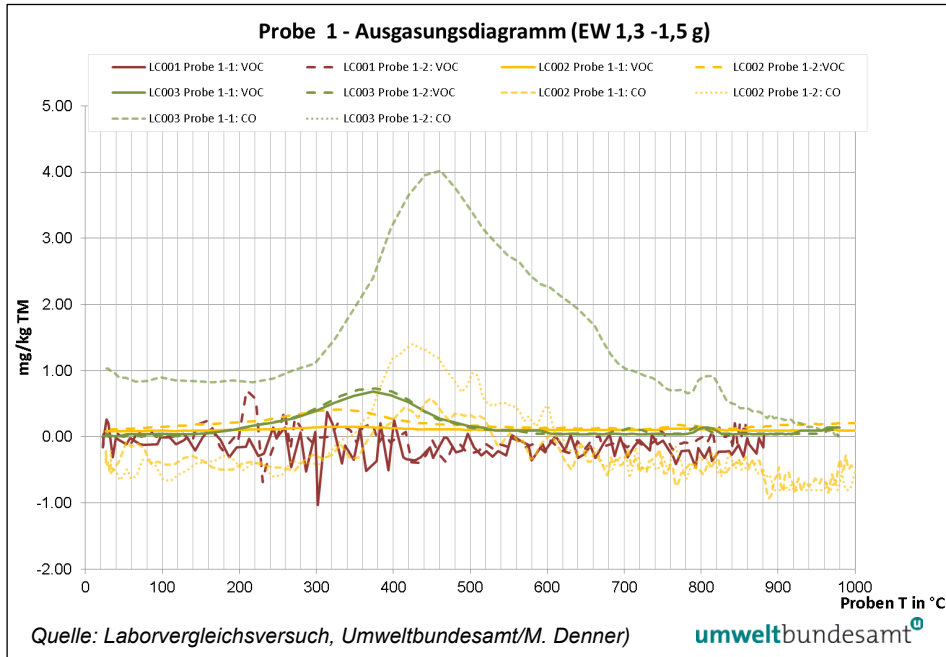


Abbildung 6:  
Ausgasungsdiagramm  
Probe 1.

VOC alle Labors LC001, LC002 und LC003 sowie CO Labors LC002 und LC003  
(Gaszusammensetzung 3 Vol.-% O<sub>2</sub>, 30 Vol.-% CO<sub>2</sub>, 67 Vol.-% N<sub>2</sub>); Abszisse Temperatur über der  
Probe, Ordinate VOC (als C1) bzw. CO in mg/kg TM, bezogen auf eine Einwaage von 1,3 bzw. 1,5 g.

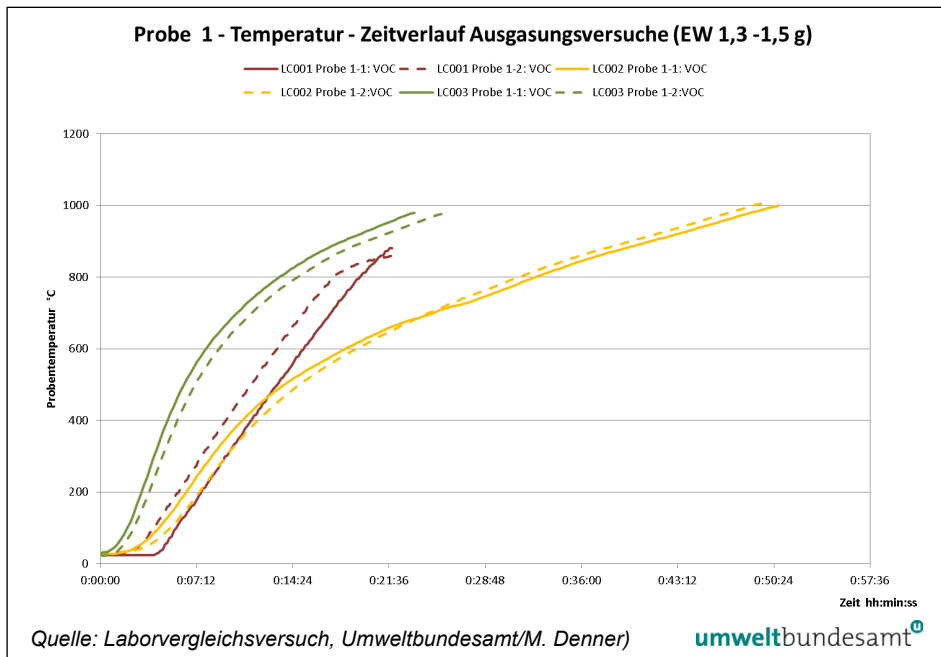
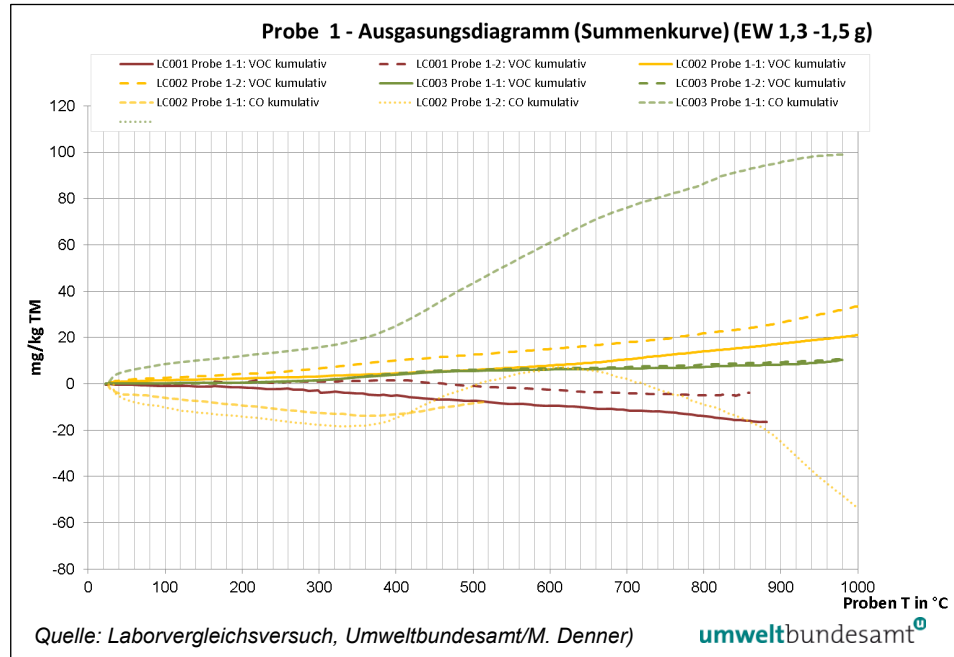


Abbildung 7:  
Probentemperatur/  
Zeitverlauf Probe 1.

Alle Labors LC001, LC002 und LC003 (Gaszusammensetzung 3 Vol.-% O<sub>2</sub>, 30 Vol.-% CO<sub>2</sub>,  
67 Vol.-% N<sub>2</sub>).

Abbildung 8:  
Ausgasungsdiagramm  
Summenkurve Probe 1.



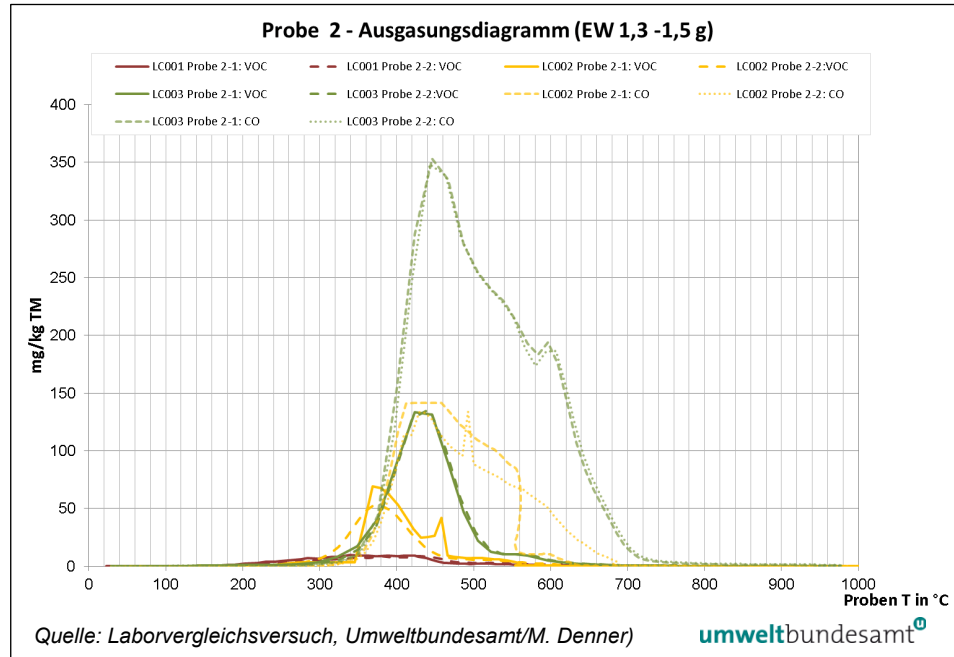
VOC alle Labors LC001, LC002 und LC003 sowie CO Labors LC002 und LC003  
(Gaszusammensetzung 3 Vol.-% O<sub>2</sub>, 30 Vol.-% CO<sub>2</sub>, 67 Vol.-% N<sub>2</sub>); Abszisse Temperatur über der Probe, Ordinate VOC (als C1) bzw. CO in mg/kg TM, bezogen auf eine Einwaage von 1,3 bzw. 1,5 g.

**Ergebnisse und Ausgasungsdiagramme Probe 2 – Vorabinformation Kontaminationsgrad: mittel**

Tabelle 5: Ergebnisse und statistische Kenndaten VOC Probe 2 (LC001, LC002, LC003;  
 Laborergebnisse ungerundet; berechneter Gesamt-Mittelwert und Mittelwert, gerundet auf 2 sign. Stellen)  
 (Quelle: Laborvergleichsversuch, Umweltbundesamt/M. Denner).

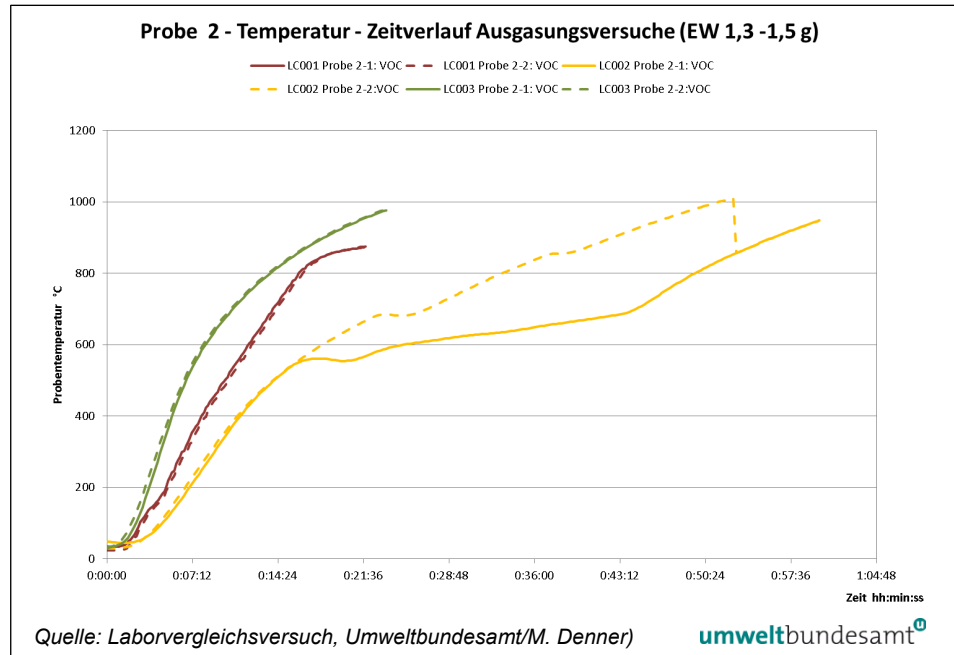
Parameter →	VOC	Einwaage	% TM	Gasfluss	Verhältnis Gasvolumen : Probeneinwaage	Aufheizrate	Labor
Einheit →	mg C/kg TM	g lutro	%	l/min	m <sup>3</sup> /kg (= dm <sup>3</sup> /g)	°C/min	Laborcode
Probe 2 Bestimmung 1	219	1,29	87,90	1,7	28	38	LC001
Probe 2 Bestimmung 2	220	1,30	87,90	1,7	28	39	
<b>Probe 2 Mittelwert</b>	<b>220</b>				<b>28</b>	<b>38</b>	
<b>Probe 2 % RSD</b>	<b>0,3</b>				<b>0,4</b>	<b>0,4</b>	
<b>Probe 2 % WF_Basis Gesamt-MW</b>	<b>43</b>						
<b>Probe 2 % WF_Basis MW (LC002, LC003)</b>	<b>33</b>						
Probe 2 Bestimmung 2	657	1,49	88,26	1,2	54	15	LC002
Probe 2 Bestimmung 3	631	1,53	88,26	1,2	41	19	
<b>Probe 2 Mittelwert</b>	<b>644</b>				<b>47</b>	<b>17</b>	
<b>Probe 2 % RSD</b>	<b>3,0</b>				<b>20</b>	<b>18</b>	
<b>Probe 2 % WF_Basis Gesamt-MW</b>	<b>125</b>						
<b>Probe 2 % WF_Basis MW (LC002, LC003)</b>	<b>97</b>						
Probe 2 Bestimmung 1	673	1,30	85,50	1,4	25	40	LC003
Probe 2 Bestimmung 2	694	1,30	85,50	1,4	25	40	
<b>Probe 2 Mittelwert</b>	<b>683</b>				<b>25</b>	<b>40</b>	
<b>Probe 2 % RSD</b>	<b>2,1</b>				<b>1,5</b>	<b>0,6</b>	
<b>Probe 2 % WF_Basis Gesamt-MW</b>	<b>134</b>						
<b>Probe 2 % WF_Basis MW (LC002, LC003)</b>	<b>103</b>						
<b>Gesamt-MW Probe 2 (LC001, LC002, LC003)</b>	<b>520</b>						
<b>%RSD Probe 2 (LC001, LC002, LC003)</b>	<b>45</b>						
<b>MW Probe 2 (LC002, LC003)</b>	<b>660</b>						
<b>%RSD Probe 2 (LC002, LC003)</b>	<b>4,0</b>						

Abbildung 9:  
Ausgasungsdiagramm  
Probe 2.



VOC alle Labors LC001, LC002 und LC003 sowie CO Labors LC002 und LC003  
(Gaszusammensetzung 3 Vol.-% O<sub>2</sub>, 30 Vol.-% CO<sub>2</sub>, 67 Vol.-% N<sub>2</sub>); Abszisse Temperatur über der Probe, Ordinate VOC (als C1) bzw. CO in mg/kg TM, bezogen auf eine Einwaage von 1,3 bzw. 1,5 g.

Abbildung 10:  
Probentemperatur/  
Zeitverlauf Probe 2.



Alle Labors LC001, LC002 und LC003 (Gaszusammensetzung 3 Vol.-% O<sub>2</sub>, 30 Vol.-% CO<sub>2</sub>, 67 Vol.-% N<sub>2</sub>).



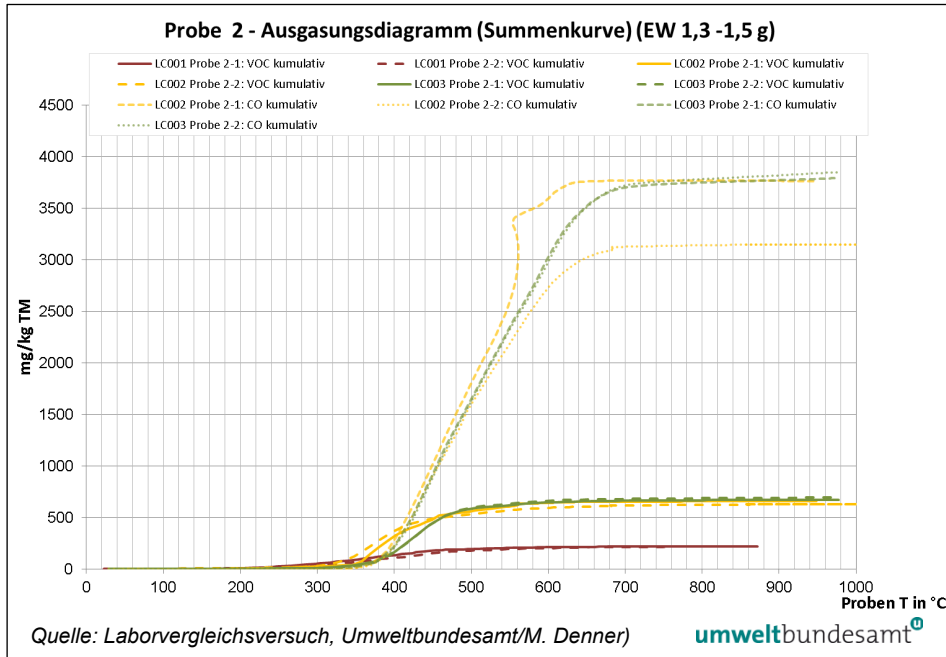


Abbildung 11:  
Ausgasungsdiagramm  
Summenkurve Probe 2.

VOC alle Labors LC001, LC002 und LC003 sowie CO Labors LC002 und LC003  
(Gaszusammensetzung 3 Vol.-% O<sub>2</sub>, 30 Vol.-% CO<sub>2</sub>, 67 Vol.-% N<sub>2</sub>); Abszisse Temperatur über der Probe, Ordinate VOC (als C1) bzw. CO in mg/kg TM, bezogen auf eine Einwaage von 1,3 bzw. 1,5 g.

**Ergebnisse und Ausgasungsdiagramme Probe 3 – Vorabinformation Kontaminationsgrad: sehr hoch**

Tabelle 6: Ergebnisse und statistische Kenndaten VOC Probe 3 (LC001, LC002, LC003;  
 Laborergebnisse ungerundet; berechneter Gesamt-Mittelwert und Mittelwert, gerundet auf 2 sign. Stellen)  
 (Quelle: Laborvergleichsversuch, Umweltbundesamt/M. Denner).

Parameter →	VOC	Einwaage	% TM	Gasfluss	Verhältnis Gasvolumen: Probeneinwaage	Aufheizrate	Labor
Einheit →	mg C/kg TM	g lutro	%	l/min	m <sup>3</sup> /kg (= dm <sup>3</sup> /g)	°C/min	Laborcode
Probe 3 Bestimmung 1	6.287	0,31	98,28	1,7	116	38	LC001
Probe 3 Bestimmung 2	26.629	1,34	98,28	1,7	27	38	
Probe 3 Bestimmung 3	5.219	0,24	98,28	1,7	155	39	
Probe 3 Bestimmung 4	3.837	0,10	98,28	1,7	357	39	
Probe 3 Bestimmung 5	7.081	0,51	98,28	1,7	72	39	
<b>Probe 3 Mittelwert</b>	<b>9.810</b>				<b>146</b>	<b>39</b>	
<b>Probe 3 % RSD</b>	<b>97</b>				<b>87</b>	<b>1</b>	
<b>Probe 3 % WF_Basis Gesamt-MW</b>	<b>74</b>						
<b>Probe 3 % WF_Basis MW (LC002, LC003)</b>	<b>84</b>						
Probe 3 Bestimmung 1	12.911	1,50	98,55	1,2	42	18	LC002
Probe 3 Bestimmung 2	12.982	1,49	98,55	1,2	39	20	
<b>Probe 3 Mittelwert</b>	<b>12.950</b>				<b>41</b>	<b>19</b>	
<b>Probe 3 % RSD</b>	<b>0,4</b>				<b>6</b>	<b>7</b>	
<b>Probe 3 % WF_Basis Gesamt-MW</b>	<b>97</b>						
<b>Probe 3 % WF_Basis MW (LC002, LC003)</b>	<b>111</b>						
Probe 3 Bestimmung 1 (EW 0.2g)	10.420	0,20	98,57	1,4	192	34	LC003
Probe 3 Bestimmung 2 (EW 0.2g)	10.514	0,20	98,57	1,4	180	37	
<b>Probe 3 Mittelwert</b>	<b>10.470</b>				<b>186</b>	<b>36</b>	
<b>Probe 3 % RSD</b>	<b>0,6</b>				<b>5</b>	<b>5</b>	
<b>Probe 3 % WF_Basis Gesamt-MW</b>	<b>79</b>						
<b>Probe 3 % WF_Basis MW (LC002, LC003)</b>	<b>89</b>						
<b>Gesamt-MW Probe 3 (LC001, LC002, LC003)</b>	<b>13.000</b>						
<b>%RSD Probe 3 (LC001, LC002, LC003)</b>	<b>52</b>						
<b>MW Probe 3 (LC002, LC003)</b>	<b>12.000</b>						
<b>%RSD Probe 3 (LC002, LC003)</b>	<b>12</b>						

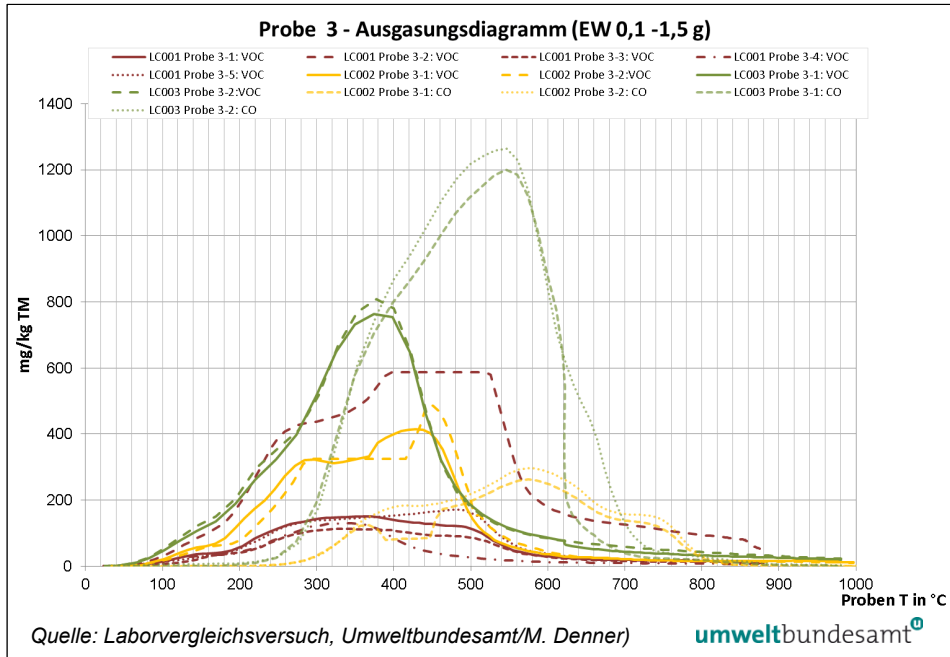


Abbildung 12:  
Ausgasungsdiagramm  
Probe 3  
(alle Bestimmungen).

VOC alle Labors LC001, LC002 und LC003 sowie CO Labors LC002 und LC003  
(Gaszusammensetzung 3 Vol.-% O<sub>2</sub>, 30 Vol.-% CO<sub>2</sub>, 67 Vol.-% N<sub>2</sub>); Abszisse Temperatur über der Probe, Ordinate VOC (als C1) bzw. CO in mg/kg TM, bezogen auf eine Einwaage von 0,1 bis 1,5 g.

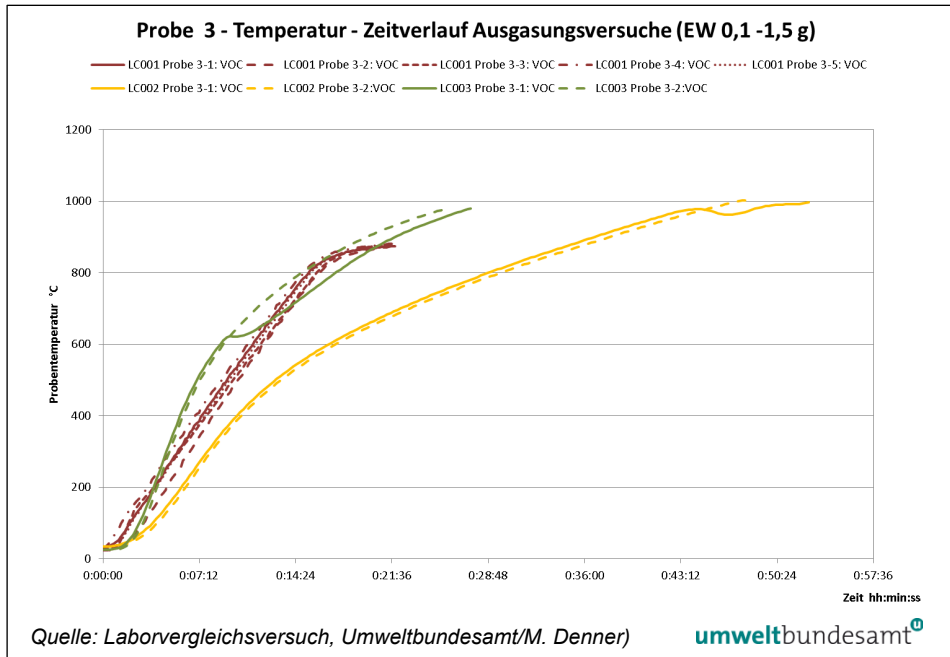
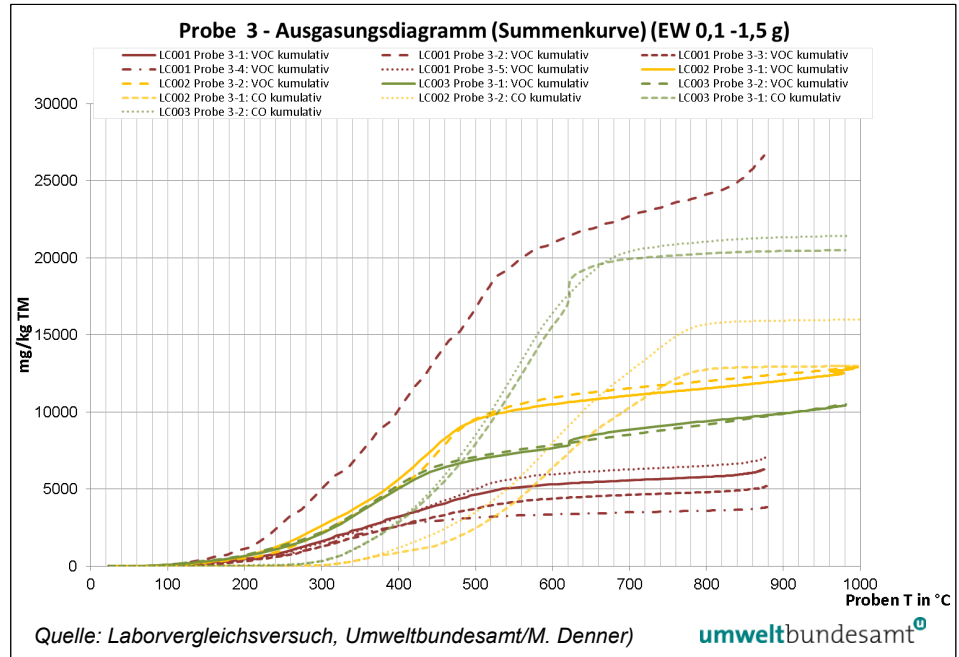


Abbildung 13:  
Probentemperatur/  
Zeitverlauf Probe 3  
(alle Bestimmungen).

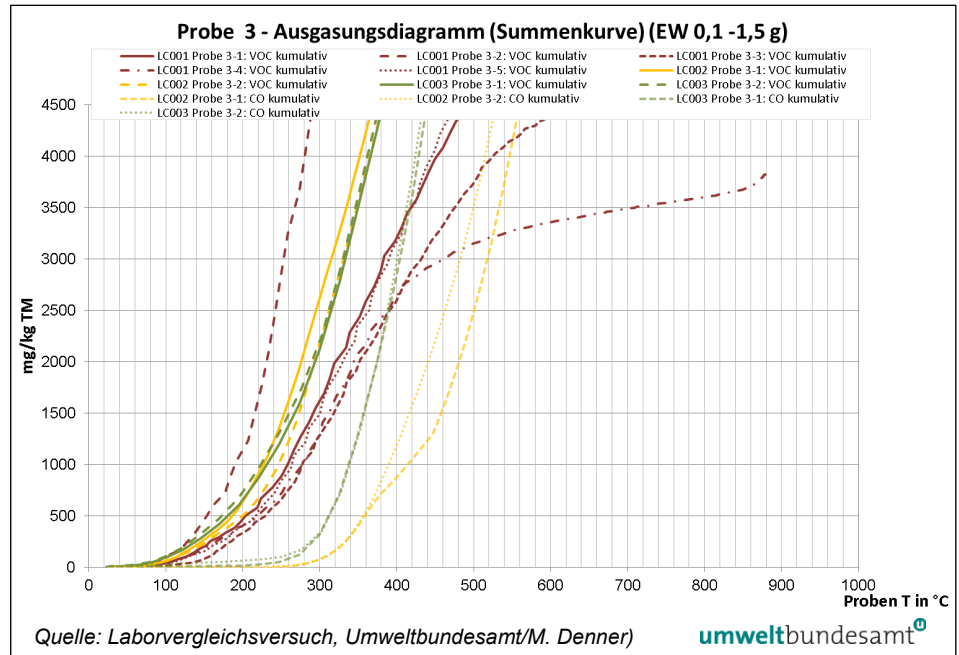
Alle Labors LC001, LC002 und LC003 (Gaszusammensetzung 3 Vol.-% O<sub>2</sub>, 30 Vol.-% CO<sub>2</sub>, 67 Vol.-% N<sub>2</sub>).

Abbildung 14:  
Ausgasungsdiagramm  
Summenkurve Probe 3.



VOC alle Labors LC001, LC002 und LC003 sowie CO Labors LC002 und LC003  
(Gaszusammensetzung 3 Vol.-% O<sub>2</sub>, 30 Vol.-% CO<sub>2</sub>, 67 Vol.-% N<sub>2</sub>); Abszisse Temperatur über der Probe, Ordinate VOC (als C1) bzw. CO in mg/kg TM, bezogen auf eine Einwaage von 0,1 bis 1,5 g.

Abbildung 15:  
Ausgasungsdiagramm  
Summenkurve Probe 3  
– vergrößerter Maßstab  
Anstieg VOC.



VOC alle Labors LC001, LC002 und LC003 sowie CO Labors LC002 und LC003  
(Gaszusammensetzung 3 Vol.-% O<sub>2</sub>, 30 Vol.-% CO<sub>2</sub>, 67 Vol.-% N<sub>2</sub>); Abszisse Temperatur über der Probe, Ordinate VOC (als C1) bzw. CO in mg/kg TM, bezogen auf eine Einwaage von 0,1 bis 1,5 g.

**Ergebnisse und Ausgasungsdiagramme Probe 4 – Vorabinformation Kontaminationsgrad: gering**

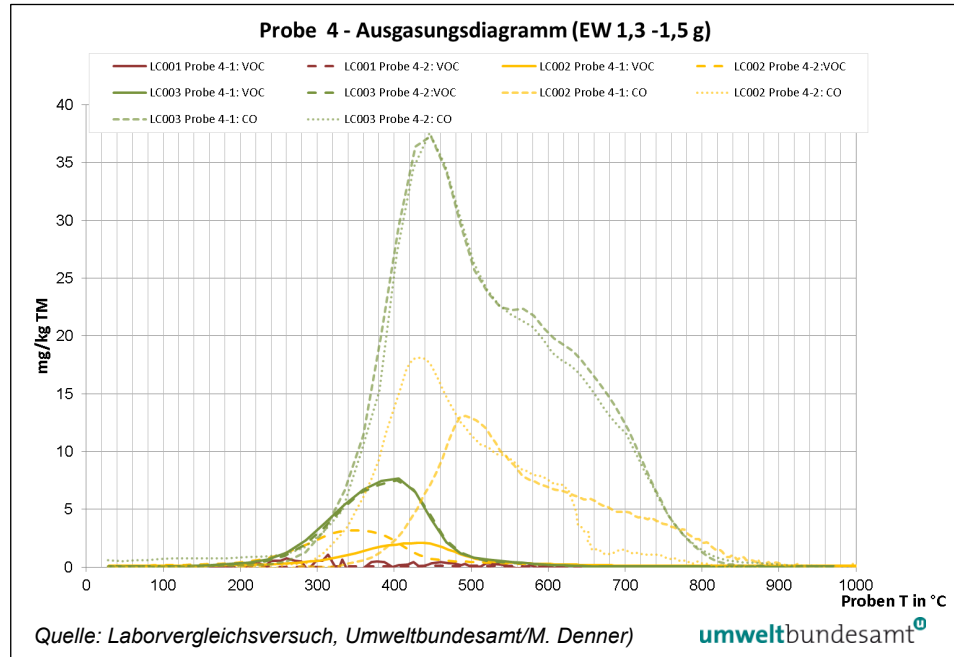
Tabelle 7: Ergebnisse und statistische Kenndaten VOC Probe 4 (LC001, LC002, LC003;

Laborergebnisse ungerundet; berechneter Gesamt-Mittelwert und Mittelwert, gerundet auf 2 sign. Stellen)

(Quelle: Laborvergleichsversuch, Umweltbundesamt/M. Denner).

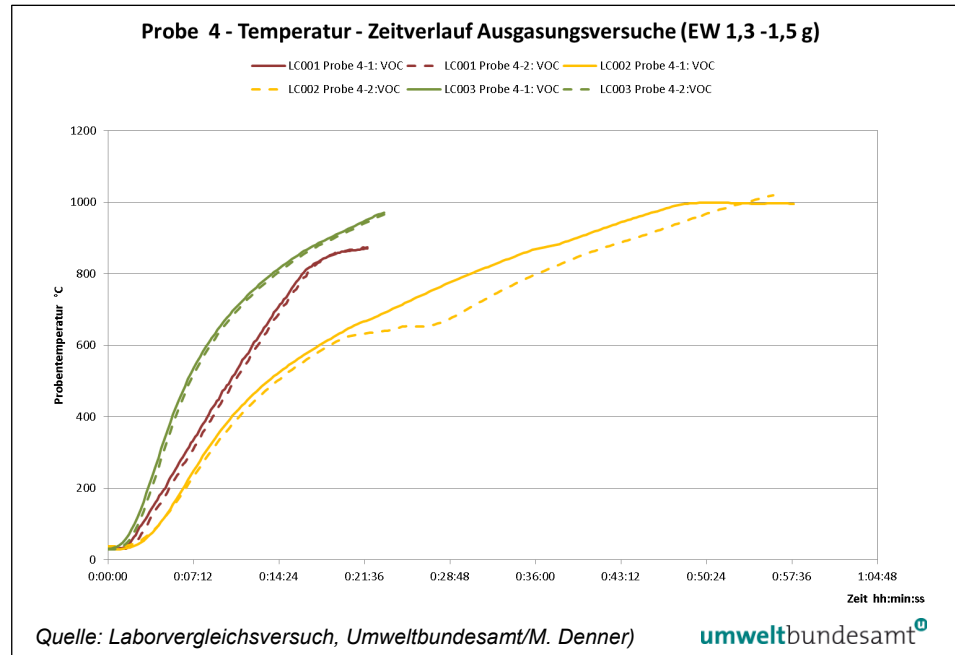
Parameter →	VOC	Einwaage	% TM	Gasfluss	Verhältnis Gasvolumen : Probeneinwaage	Aufheizrate	Labor
Einheit →	mg C/kg TM	g lutro	%	l/min	m <sup>3</sup> /kg (= dm <sup>3</sup> /g)	°C/min	Laborcode
Probe 4 Bestimmung 1	< NG (7)	1,39	99,72	1,7	26	38	LC001
Probe 4 Bestimmung 2	< NG (4)	1,31	99,72	1,7	28	38	
<b>Probe 4 Mittelwert</b>	<b>5</b>				<b>27</b>	<b>38</b>	
<b>Probe 4 % RSD</b>	<b>35,8</b>				<b>4,3</b>	<b>0,4</b>	
<b>Probe 4 % WF_Basis Gesamt-MW</b>	<b>11</b>						
<b>Probe 4 % WF_Basis MW (LC002, LC003)</b>	<b>8</b>						
Probe 4 Bestimmung 1	< NG (64)	1,50	99,95	1,2	47	17	LC002
Probe 4 Bestimmung 2	< NG (82)	1,48	99,95	1,2	45	18	
<b>Probe 4 Mittelwert</b>	<b>73</b>				<b>46</b>	<b>17</b>	
<b>Probe 4 % RSD</b>	<b>17</b>				<b>2</b>	<b>4</b>	
<b>Probe 4 % WF_Basis Gesamt-MW</b>	<b>163</b>						
<b>Probe 4 % WF_Basis MW (LC002, LC003)</b>	<b>113</b>						
Probe 4 Bestimmung 1	58	1,30	99,82	1,4	25	40	LC003
Probe 4 Bestimmung 2	55	1,30	99,82	1,4	26	39	
<b>Probe 4 Mittelwert</b>	<b>56</b>				<b>25</b>	<b>40</b>	
<b>Probe 4 % RSD</b>	<b>3</b>				<b>1</b>	<b>1</b>	
<b>Probe 4 % WF_Basis Gesamt-MW</b>	<b>122</b>						
<b>Probe 4 % WF_Basis MW (LC002, LC003)</b>	<b>87</b>						
<b>Gesamt-MW Probe 4 (LC001, LC002, LC003)</b>	<b>45</b>						
<b>%RSD Probe 4 (LC001, LC002, LC003)</b>	<b>71</b>						
<b>MW Probe 4 (LC002, LC003)</b>	<b>65</b>						
<b>%RSD Probe 4 (LC002, LC003)</b>	<b>19</b>						

Abbildung 16:  
Ausgasungsdiagramm  
Probe 4.



VOC alle Labors LC001, LC002 und LC003 sowie CO Labors LC002 und LC003  
(Gaszusammensetzung 3 Vol.-% O<sub>2</sub>, 30 Vol.-% CO<sub>2</sub>, 67 Vol.-% N<sub>2</sub>); Abszisse Temperatur über der Probe, Ordinate VOC (als C1) bzw. CO in mg/kg TM, bezogen auf eine Einwaage von 1,3 bzw. 1,5 g.

Abbildung 17:  
Probentemperatur/  
Zeitverlauf Probe 4.



Alle Labors LC001, LC002 und LC003 (Gaszusammensetzung 3 Vol.-% O<sub>2</sub>, 30 Vol.-% CO<sub>2</sub>, 67 Vol.-% N<sub>2</sub>).

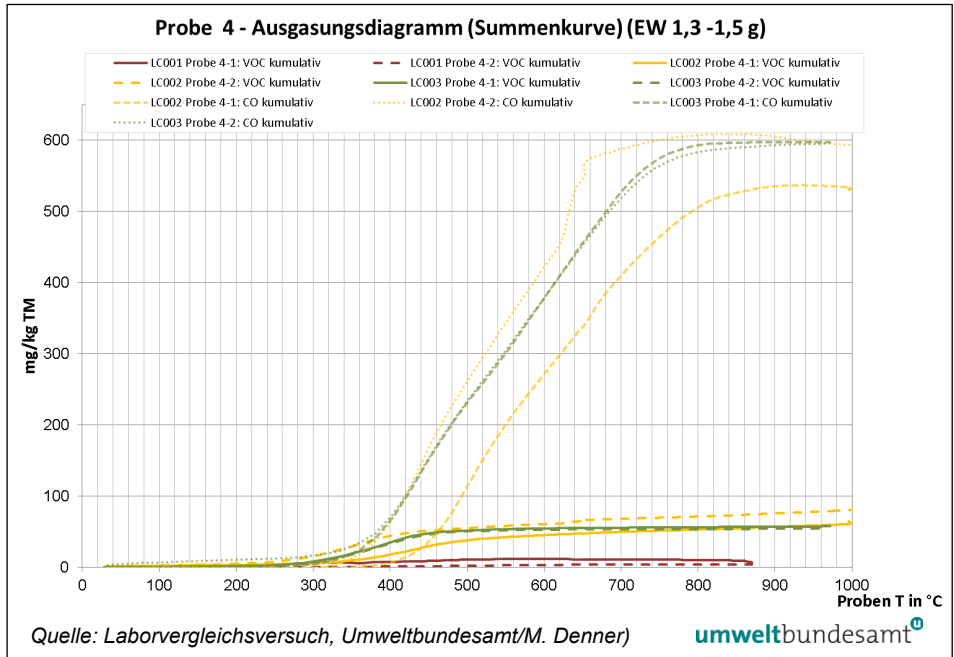


Abbildung 18:  
Ausgasungsdiagramm  
Summenkurve Probe 4.

VOC alle Labors LC001, LC002 und LC003 sowie CO Labors LC002 und LC003  
(Gaszusammensetzung 3 Vol.-% O<sub>2</sub>, 30 Vol.-% CO<sub>2</sub>, 67 Vol.-% N<sub>2</sub>); Abszisse Temperatur über der Probe, Ordinate VOC (als C1) bzw. CO in mg/kg TM, bezogen auf eine Einwaage von 1,3 bzw. 1,5 g.

**Ergebnisse und Ausgasungsdiagramme Probe 5 – Vorabinformation Kontaminationsgrad: mittel**

Tabelle 8: Ergebnisse und statistische Kenndaten VOC Probe 5 (LC001, LC002, LC003;  
 Laborergebnisse ungerundet; berechneter Gesamt-Mittelwert und Mittelwert, gerundet auf 2 sign. Stellen)  
 (Quelle: Laborvergleichsversuch, Umweltbundesamt/M. Denner).

Parameter →	VOC	Einwaage	% TM	Gasfluss	Verhältnis Gasvolumen : Probeneinwaage	Aufheizrate	Labor
Einheit →	mg C/kg TM	g lutro	%	l/min	m <sup>3</sup> /kg (= dm <sup>3</sup> /g)	°C/min	Laborcode
Probe 5 Bestimmung 1	44	1,30	98,90	1,7	28	38	LC001
Probe 5 Bestimmung 2	33	1,28	98,90	1,7	29	38	
<b>Probe 5 Mittelwert</b>	<b>39</b>				<b>29</b>	<b>38</b>	
<b>Probe 5 % RSD</b>	<b>20</b>				<b>1,4</b>	<b>0,1</b>	
<b>Probe 5 % WF_Basis Gesamt-MW</b>	<b>47</b>						
<b>Probe 5 % WF_Basis MW (LC002, LC003)</b>	<b>38</b>						
Probe 5 Bestimmung 1	106	1,50	99,37	1,2	40	19	LC002
Probe 5 Bestimmung 2	96	1,49	99,37	1,2	44	18	
<b>Probe 5 Mittelwert</b>	<b>101</b>				<b>42</b>	<b>19</b>	
<b>Probe 5 % RSD</b>	<b>7</b>				<b>7</b>	<b>4</b>	
<b>Probe 5 % WF_Basis Gesamt-MW</b>	<b>123</b>						
<b>Probe 5 % WF_Basis MW (LC002, LC003)</b>	<b>97</b>						
Probe 5 Bestimmung 1	106	1,30	99,18	1,4	26	39	LC003
Probe 5 Bestimmung 2	107	1,30	99,18	1,4	26	39	
<b>Probe 5 Mittelwert</b>	<b>106</b>				<b>26</b>	<b>39</b>	
<b>Probe 5 % RSD</b>	<b>1</b>				<b>1</b>	<b>1</b>	
<b>Probe 5 % WF_Basis Gesamt-MW</b>	<b>130</b>						
<b>Probe 5 % WF_Basis MW (LC002, LC003)</b>	<b>102</b>						
<b>Gesamt-MW Probe 5 (LC001, LC002, LC003)</b>	<b>82</b>						
<b>%RSD Probe 5 (LC001, LC002, LC003)</b>	<b>41</b>						
<b>MW Probe 5 (LC002, LC003)</b>	<b>100</b>						
<b>%RSD Probe 5 (LC002, LC003)</b>	<b>5,1</b>						



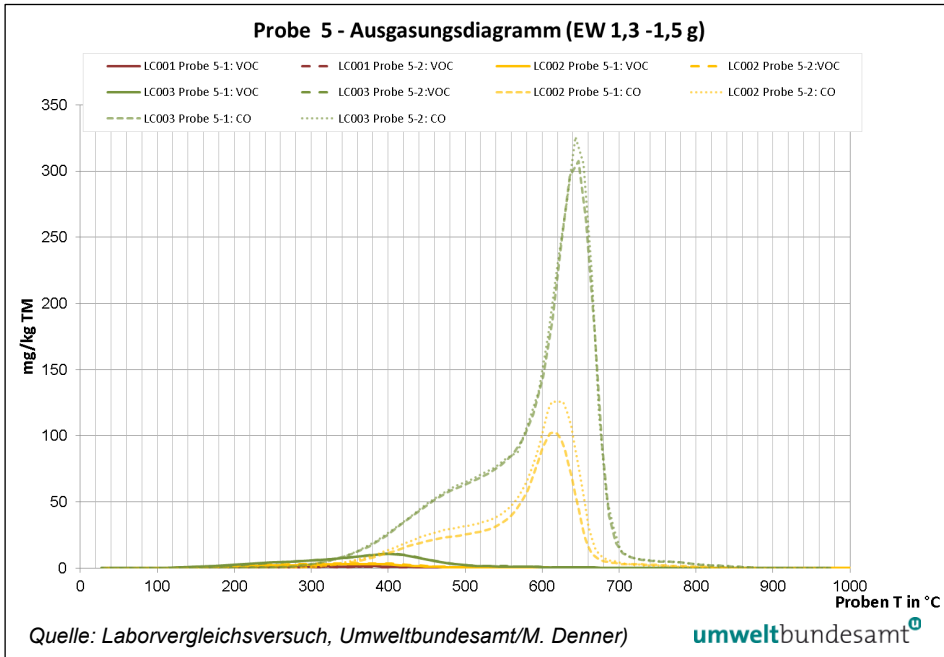


Abbildung 19:  
Ausgasungsdiagramm  
Probe 5.

VOC alle Labors LC001, LC002 und LC003 sowie CO Labors LC002 und LC003  
(Gaszusammensetzung 3 Vol.-% O<sub>2</sub>, 30 Vol.-% CO<sub>2</sub>, 67 Vol.-% N<sub>2</sub>); Abszisse Temperatur über der Probe, Ordinate VOC (als C1) bzw. CO in mg/kg TM, bezogen auf eine Einwaage von 1,3 bzw. 1,5 g.

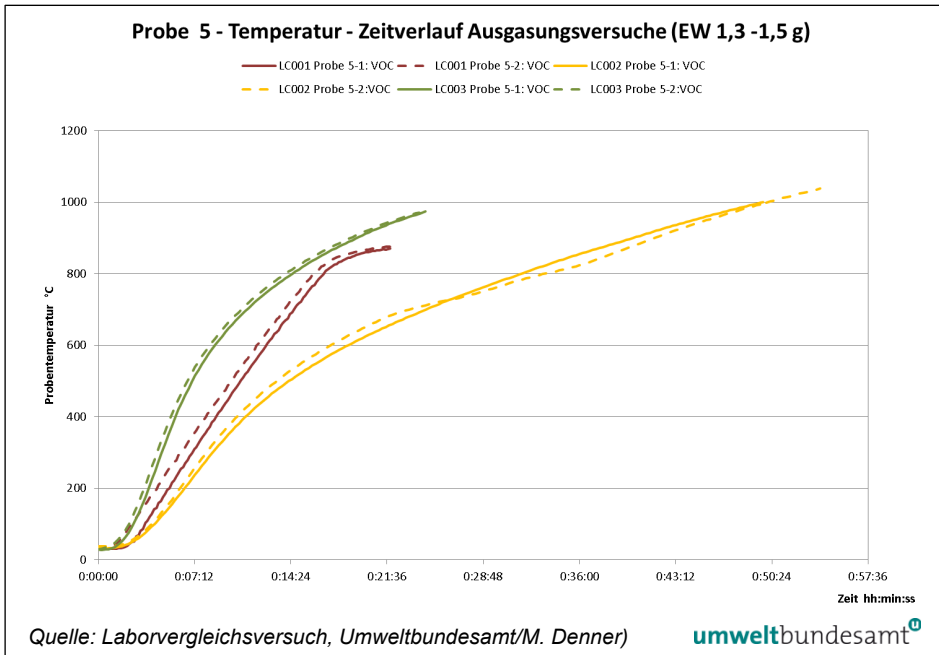
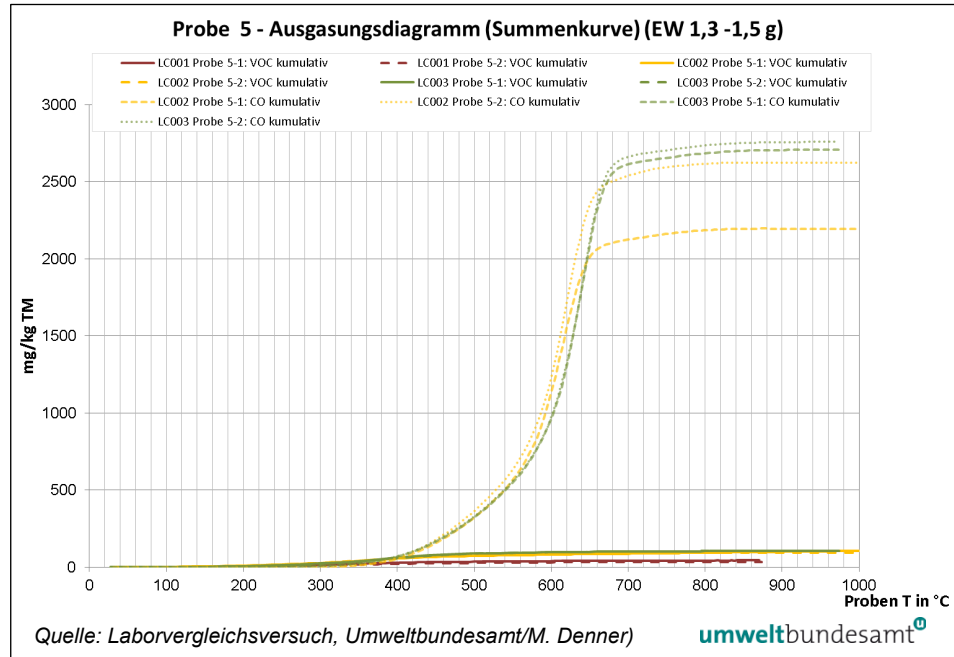


Abbildung 20:  
Probentemperatur/  
Zeitverlauf Probe 5.

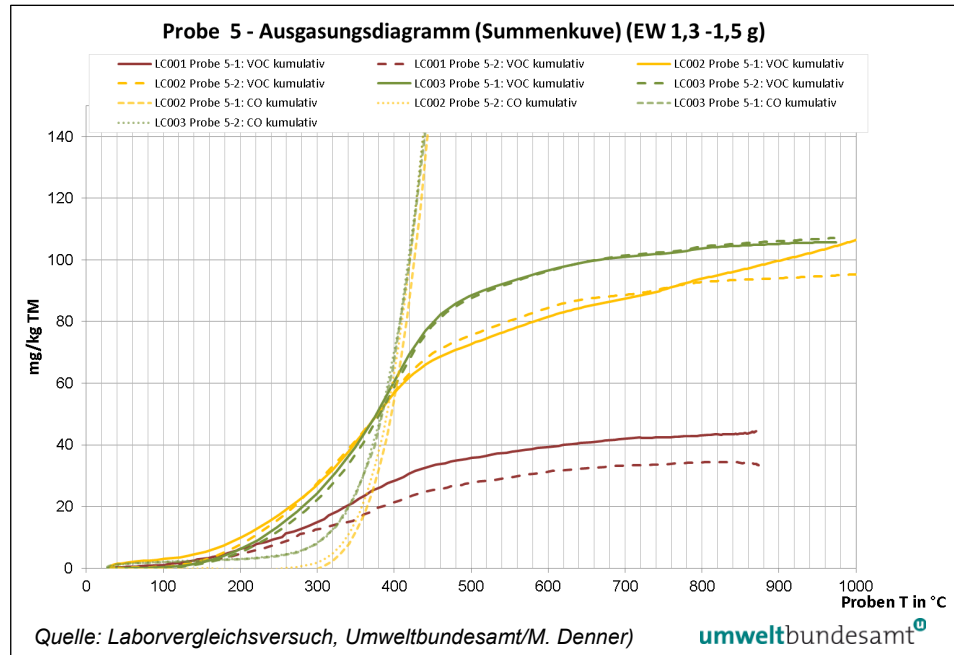
Alle Labors LC001, LC002 und LC003 (Gaszusammensetzung 3 Vol.-% O<sub>2</sub>, 30 Vol.-% CO<sub>2</sub>, 67 Vol.-% N<sub>2</sub>).

Abbildung 21:  
Ausgasungsdiagramm  
Summenkurve Probe 5.



VOC alle Labors LC001, LC002 und LC003 sowie CO Labors LC002 und LC003  
(Gaszusammensetzung 3 Vol.-% O<sub>2</sub>, 30 Vol.-% CO<sub>2</sub>, 67 Vol.-% N<sub>2</sub>); Abszisse Temperatur über der Probe, Ordinate VOC (als C1) bzw. CO in mg/kg TM, bezogen auf eine Einwaage von 1,3 bzw. 1,5 g.

Abbildung 22:  
Ausgasungsdiagramm  
Summenkurve Probe 5  
– vergrößerter Maßstab  
für VOC.



VOC alle Labors LC001, LC002 und LC003 sowie CO Labors LC002 und LC003  
(Gaszusammensetzung 3 Vol.-% O<sub>2</sub>, 30 Vol.-% CO<sub>2</sub>, 67 Vol.-% N<sub>2</sub>); Abszisse Temperatur über der Probe, Ordinate VOC (als C1) bzw. CO in mg/kg TM, bezogen auf eine Einwaage von 1,3 bzw. 1,5 g.

Tabelle 9: Charakterisierung der Proben – Ergebnisse EPA-Screening  
(Quelle: Umweltbundesamt, Prüfstelle 2018).

<b>Probe 1</b> <b>gering</b> <b>belastet</b>	0,046 mg/kg als Summe über Substanzen	Isopropylbenzol (Cumol); Di-n-butylphthalat.	EPA-Screening 2018; <b>Hinweis:</b> Vergleich mit TOC Umweltbundesamt: Analysen 2017: TOC: 5.100 mg/kg TM
<b>Probe 2</b> <b>mittel</b> <b>belastet</b>	3,2 mg/kg als Summe über Substanzen	Octylphenol; Nonylphenol techn.; Bisphenol A; <b>Fluoranthen</b> ; Chrysen; Anthracen; <b>Phenanthren</b> ; Fluoren; Benzo(a)anthracen; Benzo(b)fluoranthen; Benzo(k)fluoranthen; Benzo(a)pyren; Indeno(1,2,3-c,d)pyren; Benzo(g,h,i)perylene; <b>Pyren</b> ; Carbazol; Benzylbutylphthalat; <b>DEHP</b> (Bis(2-ethylhexyl)phthalat); Diethylphthalat; <b>Dimethylphthalat</b> ; <b>Di-n-butylphthalat</b> ; Di-n-octylphthalat; TBoEP (Tris(2-butoxyethyl)phosphat); TBP (Tributylphosphat); TCEP (Tris(2-chlorethyl)phosphat); <b>TCPP</b> (Tris(2-chlorpropyl)phosphat); TEP (Triethylphosphat); Phenol; Pentachlorphenol; Omethoate.	EPA-Screening 2018; <b>Hinweis:</b> Vergleich mit TOC Umweltbundesamt: Analysen 2017: TOC: 63.000 mg/kg TM
<b>Probe 3</b> <b>sehr</b> <b>hoch</b> <b>belastet</b>	57 mg/kg als Summe über Substanzen	n-Butylbenzol; sec-Butylbenzol; tert-Butylbenzol; 1,2,4-Trimethylbenzol; <b>1,3,5-Trimethylbenzol</b> ; p-Isopropyltoluol; Benzaldehyd; <b>Octylphenol</b> ; <b>Nonylphenol techn.</b> ; <b>Bisphenol A</b> ; <b>PCB 28</b> ; PCB 52; <b>PCB 101</b> ; <b>PCB 138</b> ; <b>PCB 153</b> ; <b>PCB 180</b> ; PCB 194; <b>Naphthalin</b> ; <b>Fluoranthen</b> ; <b>Chrysen</b> ; <b>Anthracen</b> ; <b>Phenanthren</b> ; <b>Fluoren</b> ; <b>Benzo(a)anthracen</b> ; <b>Benzo(b)fluoranthen</b> ; <b>Benzo(k)fluoranthen</b> ; <b>Benzo(a)pyren</b> ; <b>Indeno(1,2,3-c,d)pyren</b> ; Dibenzo(a,h)anthracen; <b>Benzo(g,h,i)perylene</b> ; <b>Pyren</b> ; <b>Acenaphthylen</b> ; <b>Acenaphthen</b> ; <b>Permethrin-2</b> ; <b>Tetramethrin-1</b> ; Bioallethrin-1+2; <b>DEHP</b> (Bis(2-ethylhexyl)phthalat); Diethylphthalat; Dimethylphthalat; <b>Di-n-octylphthalat</b> ; <b>TBoEP</b> (Tris(2-butoxyethyl)phosphat); <b>TCPP</b> (Tris(2-chlorpropyl)phosphat); <b>TEHP</b> (Tris(2-ethylhexyl)phosphat); <b>TEP</b> (Triethylphosphat); TKP (Tri-m-cresylphosphat); <b>TPP</b> (Triphenylphosphat); Phenol; 2,4-Dichlorphenol; 2-Nitrophenol; 2-Methylphenol (o-Kresol); 3-,4-Methylphenol (m-, p-Kresol); 2,4-Dimethylphenol; 4,4'-DDE; <b>Endosulfansulfat</b> ; Azobenzol.	EPA-Screening 2018; <b>Hinweis:</b> Vergleich mit TOC Umweltbundesamt: Analysen 2017: TOC 67.500 mg/kg TM
<b>Probe 4</b> <b>gering</b> <b>belastet</b>	0,6 mg/kg als Summe über Substanzen	Benzaldehyd; Triclosan; Nonylphenol techn.; Bisphenol A; Naphthalin; Fluoranthen; Chrysen; Anthracen; <b>Phenanthren</b> ; Benzo(a)anthracen; Benzo(b)fluoranthen; Benzo(k)fluoranthen; Benzo(a)pyren; Pyren; Carbazol; Benzylbutylphthalat; <b>DEHP</b> (Bis(2-ethylhexyl)phthalat); Di-n-butylphthalat; TBoEP (Tris(2-butoxyethyl)phosphat); Phenol.	EPA-Screening 2018; <b>Hinweis:</b> Vergleich mit TOC Umweltbundesamt: Analysen 2017: TOC 8.350 mg/kg TM
<b>Probe 5</b> <b>mittel</b> <b>belastet</b>	13 mg/kg als Summe über Substanzen	n-Propylbenzol; Isopropylbenzol (Cumol); 1,2,4-Trimethylbenzol; <b>1,3,5-Trimethylbenzol</b> ; <b>Benzaldehyd</b> ; Octylphenol; <b>Nonylphenol</b> <b>techn.</b> ; <b>Bisphenol A</b> ; <b>Naphthalin</b> ; <b>Fluoranthen</b> ; <b>Chrysen</b> ; <b>Anthracen</b> ; <b>Phenanthren</b> ; Fluoren; <b>Benzo(a)anthracen</b> ; <b>Benzo(b)fluoranthen</b> ; Benzo(k)fluoranthen; <b>Benzo(a)pyren</b> ; <b>Indeno(1,2,3-c,d)pyren</b> ; Dibenzo(a,h)anthracen; <b>Benzo(g,h,i)perylene</b> ; <b>Pyren</b> ; Acenaphthen; Carbazol; DEHP (Bis(2-ethylhexyl)phthalat); Di-n-butylphthalat; <b>TBoEP</b> (Tris(2-butoxyethyl)phosphat); <b>TCPP</b> (Tris(2-chlorpropyl)phosphat); TEHP (Tris(2-ethylhexyl)phosphat); Phenol; 2,3,4,6- Tetrachlorphenol; Pentachlorphenol; 2-Methylphenol (o-Kresol).	EPA-Screening 2018; <b>Hinweis:</b> Vergleich mit TOC Umweltbundesamt: Analysen 2017: TOC 9.600 mg/kg TM

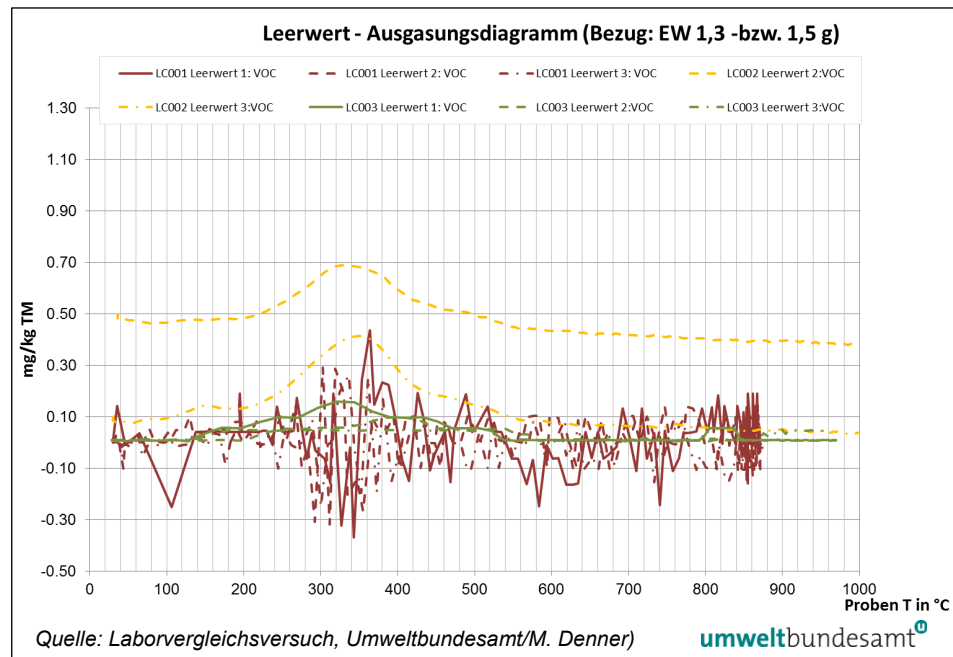
**fett markiert** > 0,1 mg/kg

## 11.2 Ausgasungsdiagramme – Leerwertbestimmung

In der nachfolgenden Abbildung sind die Leerwerte (Schiffchen ohne Probenmaterial) für VOC dargestellt (LC001, LC002 und LC003).

Beim Verlauf des Ausgasungsdiagrammes Leerwert 2 (LC002) (gelb strichliert) ist eine systematische Abweichung zu verzeichnen (Verschub in positiven Bereich, d. h. Basislinie zu hoch, Nullabgleich wäre erneut erforderlich). Bei LC003 (grün) sind keine Auffälligkeiten im Diagramm festzustellen.

Abbildung 23:  
Ausgasungsdiagramm  
Leerwerte.



VOC, alle Labors LC001, LC002, LC003 (Gaszusammensetzung 3 Vol.-% O<sub>2</sub>, 30 Vol.-% CO<sub>2</sub>, 67 Vol.-% N<sub>2</sub>); Abszisse Temperatur über der Probe, Ordinate VOC in mg/kg TM als C1, bezogen auf eine Einwaage von 1,3 bzw. 1,5 g.



**Umweltbundesamt GmbH**

Spittelauer Lände 5  
1090 Wien/Österreich

Tel.: +43-(0)1-313 04

Fax: +43-(0)1-313 04/5400

[office@umweltbundesamt.at](mailto:office@umweltbundesamt.at)

[www.umweltbundesamt.at](http://www.umweltbundesamt.at)

Die vorliegende Arbeitsanweisung (2. Ausgabe) ersetzt die 1. Ausgabe vom September 2017 und beschreibt die Durchführung der Ausgasungsversuche für Ersatzrohstoffe für den Einsatz in Anlagen zur Zementerzeugung. Mittels Ausgasungsversuch wird der Gehalt an flüchtigen organischen Verbindungen ermittelt, die während des Aufheizens einer Festprobe freigesetzt werden. Dabei werden die Vorgänge bei der Vorwärmung des Rohmehls in der Zementanlage im Labor simuliert. Die Ergebnisse geben Hinweise auf den geeigneten Aufgabeort des Ersatzrohstoffes und die spezifische Emission im Abgas. Die Ergebnisse des im Jahr 2018 durchgeführten Laborvergleichsversuchs finden sich im Anhang.