

DIN 19539



ICS 13.030.01; 13.080.10

**Untersuchung von Feststoffen –
Temperaturabhängige Differenzierung des Gesamtkohlenstoffs (TOC₄₀₀,
ROC, TIC₉₀₀)**

Investigation of solids –
Temperature-dependent differentiation of total carbon (TOC₄₀₀, ROC, TIC₉₀₀)

Étude des solides –
Différenciation du carbone total dépend de la température (TOC₄₀₀, ROC, TIC₉₀₀)

Gesamtumfang 20 Seiten

DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW)

Inhalt

	Seite
Vorwort	3
Einleitung	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen	5
3 Begriffe	5
4 Kurzbeschreibung	6
5 Störungen	6
5.1 Störungen durch Carbide.....	6
5.2 Störungen durch Schwefel- und Stickstoffverbindungen	6
5.3 Störungen durch Carbonate.....	6
5.4 Peak erreicht nicht die Basislinie.....	9
5.5 Schwierigkeiten bei der Trennung von ROC-Peak und TIC ₉₀₀ -Peak.....	10
5.6 Störungen durch vorzeitige Freisetzungen und Verpuffungen	11
6 Reagenzien.....	12
7 Geräte.....	12
8 Durchführung.....	13
8.1 Allgemeines	13
8.2 Probenvorbereitung und -aufarbeitung	13
8.3 Einwaage	13
8.4 Kalibrierung	13
8.5 Messung.....	13
9 Auswertung.....	14
9.1 Allgemeines	14
9.2 Kontrollmessungen.....	15
10 Angabe der Ergebnisse	15
11 Prüfbericht.....	15
Anhang A (informativ) Verfahrenskennndaten.....	16
Anhang B (normativ) Alternative Trägergase	18
Literaturhinweise.....	20

Vorwort

Dieses Dokument wurde vom Arbeitskreis NA 119-01-02-02-31 AK „Elementarer Kohlenstoff“ des Unterausschusses NA 119-01-02-02 UA „Chemische und physikalische Verfahren“ im DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW) erarbeitet.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. DIN ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

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

WICHTIG — Es ist erforderlich, bei den Untersuchungen nach dieser Norm Fachleute oder Facheinrichtungen einzuschalten.

Einleitung

Kohlenstoff liegt in Böden und bodenähnlichen Materialien in einer Vielzahl von Verbindungen und Formen vor. Bei der Bestimmung von Kohlenstoff in Böden und bodenähnlichen Materialien ist eine summarische Bestimmung unterschiedlicher Massenanteile am praktikabelsten. Die summarische Ausweisung des Kohlenstoffs erfolgt bisher mit einer Unterscheidung von organischem und anorganischem Kohlenstoff (DIN EN 15936). In dem als „organischer Kohlenstoff“ klassifizierten Anteil kann eine Fraktion sehr stabiler hocharomatischer und hochkondensierter Kohlenstoffverbindungen teilweise in erheblichen Massenanteilen vorkommen. Da dieser sogenannte „elementare Kohlenstoff“ nur sehr verzögert um- und freigesetzt wird, ist seine Umweltrelevanz anders zu bewerten als die der schneller chemisch-biologisch umsetzbaren Anteile des organischen Kohlenstoffs. Eine Abschätzung der Umweltrelevanz erfolgt z. B. bei der Beurteilung der Deponiefähigkeit von Böden und bodenähnlichen Materialien. Für eine differenzierte Bewertung ist eine getrennte Ausweisung der unterschiedlichen Massenanteile von organischem, elementarem und anorganischem Kohlenstoff notwendig. Mit dem festgelegten Temperaturgradienten-Verfahren lassen sich unter Zuhilfenahme der Verbrennungskennlinie(n) unterschiedliche Bindungsformen des Kohlenstoffs in Böden und bodenähnlichen Materialien differenzieren.

Der mit dem beschriebenen Verfahren bestimmte Gehalt von ausschließlich organisch-gebundenem Kohlenstoff in Feststoffen kann im Hinblick auf das Gefährdungspotential für eine Entsorgung und/oder Wiederverwertung wichtig sein.

Das Verfahren wurde mit den in Tabelle 1 aufgeführten Materialien validiert, siehe Anhang A.

Tabelle 1 — Validierungsmaterialien

Materialtyp	Für die Validierung verwendete Materialien
Böden aus natürlichem Material	mineralische Böden Boden mit technogenen Beimengungen
Bergematerial	Bergematerial aus dem Steinkohlebergbau
Schlamm	Baggerschlamm/Sediment
Abfall	Müllverbrennungsasche Schlacken aus Verbrennungsprozessen Gießereisande Recycling-Material

1 Anwendungsbereich

Diese Norm legt ein Verfahren zur differenzierten Bestimmung des Gehalts an organischem Kohlenstoff (TOC_{400}), der bis 400 °C freigesetzt wird, restlichem oxidierbarem Kohlenstoff (ROC) (u. a. Braun-, Stein-, Holzkohle, Ruß) und anorganischem Kohlenstoff (TIC_{900}), der bis 900 °C freigesetzt wird, fest.

Grundlage ist die trockene Verbrennung im Sauerstoffstrom zu CO_2 mittels Temperaturgradienten von 150 °C bis 900 °C in trockenen Feststoffproben von Boden, Boden mit technogenen Beimengungen sowie festen Abfällen (siehe Tabelle 1) mit Gehalten von mehr als 1 g Kohlenstoff je kg (0,1 % C) (je Kohlenstoffart in der Messprobe).

Alternativ darf das Verfahren nach Anhang B verwendet werden.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente, die in diesem Dokument teilweise oder als Ganzes zitiert werden, sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

DIN 19747, *Untersuchung von Feststoffen — Probenvorbehandlung, -vorbereitung und -aufarbeitung für chemische, biologische und physikalische Untersuchungen*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

3.1

gesamter organischer Kohlenstoff, der bis 400 °C freigesetzt wird

TOC_{400}

(en: total organic carbon, which is released up to 400° C)

Kohlenstoff bei trockener Verbrennung im Sauerstoffstrom, der im Bereich von 150 °C bis zum 1. Signalminimum bei (400 ± 20) °C bestimmt wird

Anmerkung 1 zum Begriff: Der TOC_{400} entspricht dem Gehalt von organisch-gebundenem Kohlenstoff, der im Hinblick auf das Gefährdungspotential für eine Entsorgung und/oder Wiederverwertung wichtig ist.

3.2

restlicher oxidierbarer Kohlenstoff

ROC

(en: residual oxidizable carbon)

Kohlenstoff bei trockener Verbrennung im Sauerstoffstrom, der zwischen den Signalminima bei (400 ± 20) °C und bei (600 ± 20) °C bestimmt wird

Anmerkung 1 zum Begriff: Wenn das alternative Verfahren nach Anhang B angewendet wird, dann wird der ROC als der bei trockener Verbrennung im Sauerstoffstrom bestimmte Kohlenstoff nach der TIC_{900} -Messung bei (900 ± 20) °C definiert.

Anmerkung 2 zum Begriff: Der *Elementare Kohlenstoff* ist im ROC enthalten.

3.3

gesamter anorganischer Kohlenstoff, der bis 900 °C freigesetzt wird

TIC_{900}

(en: total inorganic carbon, which is released up to 900° C)

Kohlenstoff bei trockener Verbrennung im Sauerstoffstrom, der zwischen dem Signalminimum bei (600 ± 20) °C und dem Endpunkt von (900 ± 20) °C bestimmt wird

Anmerkung 1 zum Begriff: Wenn das alternative Verfahren nach Anhang B angewendet wird, dann wird der TIC_{900} als der im Inertgasstrom bestimmte Kohlenstoff zwischen den Signalminima bei (400 ± 20) °C und (900 ± 20) °C definiert.

4 Kurzbeschreibung

Die Bestimmung von organischem Kohlenstoff (TOC_{400}), restlichem oxidierbarem Kohlenstoff (ROC) und anorganischem Kohlenstoff (TIC_{900}) in Feststoffen erfolgt durch thermische Oxidation bzw. Zersetzung der unterschiedlichen Bindungsformen des Kohlenstoffs bei unterschiedlichen Temperaturen zu CO_2 , gegebenenfalls unterstützt durch den Wechsel zwischen oxidativen und nicht-oxidativen Trägergasen.

Mit dem Gradienten-Verfahren ist bei Anwendung eines geeigneten Temperatur-Programms die Bestimmung von organischem Kohlenstoff (TOC_{400}), restlichem oxidierbarem Kohlenstoff (ROC) und anorganischen Kohlenstoff (TIC_{900}) und, durch Bildung der Summe, Gesamt-Kohlenstoff (TC) möglich.

Die Endbestimmung des CO_2 kann mit verschiedenen Verfahren durchgeführt werden, z. B. durch Infrarot-Detektion oder durch CO_2 -empfindliche Sensoren.

5 Störungen

5.1 Störungen durch Carbide

Einige Carbide können dieses Verfahren stören.

5.2 Störungen durch Schwefel- und Stickstoffverbindungen

Hohe Gehalte an Schwefel- oder Stickstoffverbindungen können in Abhängigkeit von der verwendeten Messtechnik zu Mehr- oder Minderbefunden führen. Dies kann durch ausgewählte Standardproben (z. B. Kaliumsulfat, Kaliumnitrat) kontrolliert werden. Darüber hinaus sind die Angaben der Gerätehersteller zu beachten.

5.3 Störungen durch Carbonate

Die thermische Stabilität von Carbonaten weist eine hohe Bandbreite auf (Beispiele siehe Bilder 1, 2 und 3). Carbonate können daher sowohl im Bereich des TOC_{400} -Peaks als auch beim ROC mit aufgeschlossen werden. Bei Anwesenheit von bestimmten Carbonaten oder Carbonatgemischen, die sich in niedrigen Temperaturbereichen zersetzen, ist eine TIC_{900} -Peak-Erkennung unter Umständen schwierig oder nicht möglich. Alternativ kann der Einfluss von Carbonaten auf die TOC_{400} -Bestimmung durch Austreiben mittels Säure bestimmt werden.

Bei Proben, die schwer zersetzliche Carbonate enthalten, z. B. Bariumcarbonat, kann die Freisetzung des Kohlenstoffdioxids durch Erhöhung der Temperatur oder durch den Einsatz von Zuschlagstoffen wie z. B. Wolframoxid verbessert werden.