

DIN EN 15936



ICS 13.030.01; 13.080.10

Einsprüche bis 2020-08-26
Vorgesehen als Ersatz für
DIN EN 15936:2012-11

Entwurf

**Schlamm, behandelter Bioabfall, Boden und Abfall –
Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) mittels
trockener Verbrennung;
Deutsche und Englische Fassung prEN 15936:2020**

Sludge, treated biowaste, soil and waste –
Determination of total organic carbon (TOC) by dry combustion;
German and English version prEN 15936:2020

Boues, bio-déchets traités, sols et déchets –
Détermination de la teneur en carbone organique total (COT) par combustion sèche;
Version allemande et anglaise prEN 15936:2020

Anwendungswarnvermerk

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

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

Stellungnahmen werden erbeten

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

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

Gesamtumfang 49 Seiten

DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN 15936:2020) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 444 „Prüfverfahren für die umweltbezogene Charakterisierung fester Matrices“ erarbeitet, dessen Sekretariat von NEN (Niederlande) gehalten wird.

Das zuständige deutsche Normungsgremium ist der Arbeitskreis NA 119-01-02-02-03 AK „Nährstoffe, Anionen, Summenparameter“ im DIN-Normenausschuss DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW).

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

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

ISO 5725-2	siehe	DIN ISO 5725-2
ISO 10693	siehe	DIN EN ISO 10693

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

Änderungen

Gegenüber DIN EN 15936:2012-11 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) neue Zusammensetzung der Substanzen in Kontrollmischung A (6.10) wurde definiert, und die Anforderung an die Wiederfindungsrate (9.3) wurde an die Ergebnisse eines Laborversuchs angepasst;
- b) Anhang C – „Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) in festen Proben nach dem Suspensionsverfahren“ wurde ausgelassen;
- c) der Text wurde redaktionell überarbeitet.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN ISO 5725-2, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen — Teil 2: Grundlegende Methode für Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens*

DIN EN ISO 10693, *Bodenbeschaffenheit — Bestimmung des Carbonatgehaltes — Volumetrisches Verfahren*

<i>Titel de:</i>	Schlamm, behandelter Bioabfall, Boden und Abfall — Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) mittels trockener Verbrennung
<i>Titel en:</i>	Sludge, treated biowaste, soil and waste — Determination of total organic carbon (TOC) by dry combustion
<i>Titel fr:</i>	Boues, bio-déchets traités, sols et déchets — Détermination de la teneur en carbone organique total (COT) par combustion sèche

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	4
Einleitung	5
1 Anwendungsbereich	6
2 Normative Verweisungen	6
3 Begriffe	6
4 Grundlage des Verfahrens	6
4.1 Verfahren A (indirektes Verfahren)	6
4.2 Verfahren B (direktes Verfahren)	7
4.3 Anwendbarkeit von Verfahren A oder Verfahren B	7
5 Störungen	7
6 Reagenzien	8
7 Geräte	9
8 Probenvorbehandlung	9
9 Durchführung — Verfahren A (indirektes Verfahren)	9
9.1 Bestimmung	9
9.1.1 Allgemeines	9
9.1.2 Bestimmung des TC	9
9.1.3 Bestimmung des TIC	10
9.2 Kalibrierung	10
9.3 Kontrollmessungen	11
9.4 Berechnung und Angabe der Ergebnisse	11
10 Durchführung Verfahren B (direktes Verfahren)	13
10.1 Bestimmung	13
10.1.1 Allgemeines	13
10.1.2 Entfernung von anorganischem Kohlenstoff und Bestimmung des TOC	13
10.2 Kalibrierung	13
10.3 Kontrollmessungen	14
10.4 Berechnung und Angabe der Ergebnisse	14
11 Kenndaten	15
12 Angabe der Ergebnisse	15
13 Analysenbericht	15
Anhang A (informativ) Daten für die Wiederholpräzision und die Vergleichpräzision	16
A.1 Materialien für den Ringversuch	16
A.2 Ergebnisse des Ringversuchs	17
Anhang B (informativ) Faktoren, die trockene Verbrennungsverfahren beeinflussen	19
B.1 Einfluss von Temperatur und Modifikatoren auf die Zersetzung von Bariumcarbonat als ein Beispiel für eine schwierig zu zersetzende Verbindung	19
B.2 Wiederfindungsrate der Kontrollmischung A	19
B.3 Einfluss von Aluminiumoxid oder Natriumsulfat, das für die Probenvorbereitung verwendet wird, auf die Wiederfindungsrate des TOC	20

B.4	Einfluss des Verhältnisses TIC : TOC auf die Wiederfindungsrate und den Variationskoeffizienten	20
B.5	Verfahren B: Einfluss der Temperatur während der Entfernung des anorganischen Kohlenstoffs auf die Wiederfindungsrate des TOC	22
	Literaturhinweise.....	23

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN 15936:2020) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 444 „Prüfverfahren für die umweltbezogene Charakterisierung fester Matrices“ erarbeitet, dessen Sekretariat von NEN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

Dieses Dokument wird EN 15936:2012 ersetzen.

Dieses Dokument kombiniert Verfahren aus EN 15936:2012 und EN 13137:2001.

Die wichtigsten Änderungen im Vergleich zur vorherigen Ausgabe sind die folgenden:

- neue Zusammensetzung der Substanzen in Kontrollmischung A [6.10] wurde definiert, und die Anforderung an die Wiederfindungsrate [9.3] wurde an die Ergebnisse eines Laborversuchs angepasst;
- Anhang C – „Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) in festen Proben nach dem Suspensionsverfahren“ wurde ausgelassen;
- der Text wurde redaktionell überarbeitet.

Einleitung

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

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

Matrix	Für die Validierung verwendete Materialien
Schlamm	kommunaler Klärschlamm
Bioabfall	Kompost frischer Kompost
Boden	mit Schlamm beaufschlagter Boden landwirtschaftlich genutzter Boden
Abfall	Filterkuchen Filterasche Galvanikschlamm Baggerschlamm Schüttgut

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

WICHTIG — Es ist unbedingt notwendig, dass Untersuchungen nach diesem Dokument von entsprechend ausgebildetem Personal durchgeführt werden.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt zwei Verfahren zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) in Schlamm, behandeltem Bioabfall, Boden, Abfall und Sedimentproben fest, die mehr als 1 g Kohlenstoff je Kilogramm Trockenmasse (0,1 %) enthalten.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente werden im Text in solcher Weise in Bezug genommen, dass einige Teile davon oder ihr gesamter Inhalt Anforderungen des vorliegenden Dokuments darstellen. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

EN 15002, *Charakterisierung von Abfällen — Herstellung von Prüfmengen aus der Laborprobe*

EN 15934, *Schlamm, behandelter Bioabfall, Boden und Abfall — Berechnung des Trockenmassenanteils nach Bestimmung des Trockenrückstands oder des Wassergehalts*

EN 16179, *Schlamm, behandelter Bioabfall und Boden — Anleitung zur Probenvorbehandlung*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

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

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

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

3.1 gesamter Kohlenstoff

TC, en: total carbon

Menge an Kohlenstoff, die in der Probe in Form von organischem, anorganischem und elementarem Kohlenstoff vorhanden ist

3.2 gesamter anorganischer Kohlenstoff

TIC, en: total inorganic carbon

Menge an Kohlenstoff, die durch Behandlung mit Säure als Kohlenstoffdioxid freigesetzt wird. Der TIC stellt üblicherweise die in einer Probe vorhandenen Carbonate dar

3.3 gesamter organischer Kohlenstoff

TOC, en: total organic carbon

Menge an Kohlenstoff, die durch Verbrennung in Kohlenstoffdioxid umgewandelt und nicht durch Behandlung mit Säure als Kohlenstoffdioxid freigesetzt wird

4 Grundlage des Verfahrens

4.1 Verfahren A (indirektes Verfahren)

Bei diesem Verfahren wird der TOC als Differenz der Ergebnisse von Messungen des TC und des TIC bestimmt.

Der in einer Probe enthaltene gesamte Kohlenstoff (TC) wird durch Verbrennung in einem sauerstoffhaltigen, kohlenstoffdioxidfreien Gasstrom in Kohlenstoffdioxid umgewandelt. Um eine vollständige Verbrennung sicherzustellen, können Katalysatoren und/oder Modifikatoren angewendet werden. Die freigesetzte Menge des Kohlenstoffdioxids wird z. B. mittels Infrarotspektrometrie, Detektion durch thermische Konduktivität oder anderer geeigneter Verfahren gemessen.

Der TIC wird unabhängig vom TC an einer weiteren Teilprobe durch Ansäuern und Ausblasen des freigesetzten Kohlenstoffdioxids bestimmt. Das Kohlenstoffdioxid muss mit Hilfe eines der oben aufgeführten Verfahren gemessen werden.

ANMERKUNG Alternativ kann für Bodenuntersuchungen der in Form von Carbonat vorhandene Kohlenstoff (TIC) z. B. nach ISO 10693 (volumetrisches Verfahren) bestimmt werden.

4.2 Verfahren B (direktes Verfahren)

Bei diesem Verfahren wird der in der Probe vorhandene TIC zuvor entfernt, indem die Probe mit Säure behandelt wird. Das bei der folgenden Verbrennung freigesetzte Kohlenstoffdioxid wird mit Hilfe eines der Verfahren gemessen, die unter 4.1 aufgeführt sind und den TOC direkt angeben.

4.3 Anwendbarkeit von Verfahren A oder Verfahren B

Die Verfahren A und B sind zur Bestimmung des TOC-Gehalts und/oder des Verhältnisses TIC zu TOC in gleicher Weise anwendbar. Für Proben mit relativ hohen Anteilen an TIC sollte Verfahren B angewendet werden.

Verfahren B kann zu unkorrekten Ergebnissen führen, wenn

- die Probe flüchtige Substanzen enthält, die beim Ansäuern verdampfen (z. B. flüchtige Kohlenwasserstoffe aus Schlamm von Ölabscheidern),
- Nebenreaktionen zwischen Probe und Säure stattfinden (z. B. Decarboxylierung, flüchtige Reaktionsprodukte).

ANMERKUNG Die Zuverlässigkeit der nach Verfahren B ermittelten Ergebnisse hängt von den vorhandenen Erfahrungen und den angewendeten Praktiken ab, besonders bei den Schritten, die vor der TOC-Bestimmung durchzuführen sind. Die Anwendung automatischer Dosiereinrichtungen bei der Entfernung von TIC vor der TOC-Bestimmung kann die Leistungsfähigkeit des Verfahrens B verbessern.

5 Störungen

Flüchtige organische Substanzen können bei der Probenvorbereitung verloren gehen. Erforderlichenfalls muss der Kohlenstoffgehalt, der auf flüchtige organische Substanzen zurückzuführen ist, gesondert bestimmt werden.

In Abhängigkeit von den Erfahrungen des Prüflaboratoriums bei der Analyse von Proben mit hohen TIC-Gehalten können die Verfahren zu unzuverlässigen TOC-Ergebnissen führen, wenn das Verhältnis TIC zu TOC sehr hoch ist (z. B. ≥ 10).

Je nach dem angewendeten Nachweisverfahren können unterschiedliche Störungen auftreten, z. B.:

- Cyanide können bei der coulometrischen Detektion des TIC stören, durch die Änderung des pH-Werts (Lösen von HCN);
- ein hoher Anteil halogener Verbindungen kann bei Anwendung der coulometrischen Detektion zu Überbefunden für den TOC führen; in einigen Fällen kann die klassische Silber- oder Kupfer-Falle nicht ausreichen, um alle Halogenide zu absorbieren.

Falls vorhanden, werden bei Anwendung der beschriebenen Verfahren in diesem Dokument elementarer Kohlenstoff, Carbide, Cyanide, Cyanate, Isocyanate, Isothiocyanate und Thiocyanate als organischer Kohlenstoff bestimmt. Eine Auswertung der gemessenen Werte kann daher in den Fällen problematisch sein, in denen die Probe die oben aufgeführten Verbindungen in relevanten Mengen enthält. Falls notwendig, müssen diese Verbindungen gesondert nach einem geeigneten validierten Verfahren bestimmt und im Analysenbericht angegeben werden.

6 Reagenzien

Sofern nicht anders festgelegt, sind nur Reagenzien anerkannter Analysenreinheit zu verwenden.

Hygroskopische Substanzen müssen in einem Exsikkator aufbewahrt werden.

6.1 Calciumcarbonat, CaCO_3 .

6.2 Natriumcarbonat, Na_2CO_3 , wasserfrei.

6.3 Ethylendinitrilotetraessigsäure-Tetranatriumsalz-Tetrahydrat, $\text{Na}_4\text{-EDTA} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$), für 2 h auf 80 °C erhitzt.

Andere Formen von $\text{Na}_4\text{-EDTA}$ -Hydraten dürfen verwendet werden, wenn ihr Wassergehalt genau bekannt ist. In diesen Fällen muss die Zusammensetzung der Kontrollmischungen neu berechnet werden (siehe auch 6.10 und 6.11).

6.4 Kaliumhydrogenphthalat, $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$.

6.5 Acetanilid, $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}$.

6.6 Atropin, $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_3$.

6.7 Spektrographisches Graphitpulver, C.

6.8 Natriumsalicylat, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{Na}$.

6.9 Aluminiumoxid, Al_2O_3 , neutral, Korngröße < 200 µm, gegläht bei 600 °C.

6.10 Kontrollmischung A, hergestellt aus Natriumcarbonat (6.2), $\text{Na}_4\text{-EDTA} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (6.3) und Aluminiumoxid (6.9) in einem Massenverhältnis 2,34 : 1,00 : 7,28.

Die Mischung muss homogenisiert werden. Sie sollte 25,00 g/kg TIC und 25,00 g/kg TOC enthalten (z. B. 22,06 g Natriumcarbonat, 9,41 g $\text{Na}_4\text{-EDTA} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, 68,53 g Aluminiumoxid).

6.11 Kontrollmischung B, hergestellt aus Natriumsalicylat (6.8), Calciumcarbonat (6.1), $\text{Na}_4\text{-EDTA} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (6.3) und Aluminiumoxid (6.9) in einem Massenverhältnis 1,00 : 4,36 : 1,97 : 8,40.

Die Mischung muss homogenisiert werden. Sie sollte 33,3 g/kg TIC und 66,6 g/kg TOC enthalten (z. B. 6,36 g Natriumsalicylat, 27,78 g Calciumcarbonat, 12,50 g $\text{Na}_4\text{-EDTA} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, 53,36 g Aluminiumoxid).

6.12 Nicht oxidierende Mineralsäure, zum Austreiben von Kohlenstoffdioxid, z. B. Phosphorsäure H_3PO_4 ($w = 85 \%$).

ANMERKUNG Auf Grund der möglichen Korrosion durch Salzsäure sollte für die TIC-Bestimmung bei Verfahren A (9.1.3) vorzugsweise Phosphorsäure verwendet werden. Da es während der Verbrennung zur Bildung von P_4O_{10} kommen kann, wird für die Entfernung des anorganischen Kohlenstoffs in Verfahren B (10.1.2) vorzugsweise Salzsäure verwendet.

6.13 Trägergas, z. B. synthetische Luft, Stickstoff, Sauerstoff oder Argon, frei von Kohlenstoffdioxid und organischen Verunreinigungen entsprechend den Anweisungen der Hersteller.

7 Geräte

7.1 Präzisionswaage, mit einer Fehlergrenze $\leq 0,5$ % der Masse der Analysenteilprobe.

7.2 Gerät zur Bestimmung von Kohlenstoff in Festkörpern, mit relevantem Zubehör.

7.3 Gerät zum Ausblasen für die TIC-Bestimmung, nur für Verfahren A.

7.4 Gefäße, z. B. aus Keramik, Kieselsäure, Quarz, Silber oder Platin.

ANMERKUNG Gefäße aus Zinn und Nickel sind nicht säurefest. Zinngefäße sind nur für Verfahren A geeignet.

8 Probenvorbehandlung

Die Proben nach EN 16179 oder EN 15002 vorbehandeln, sofern nicht anders festgelegt.

Für Feststoffe müssen trockene Proben verwendet werden.

ANMERKUNG 1 Das Trocknungsverfahren kann sich auf das Ergebnis auswirken.

Feuchte oder pastöse Abfallproben dürfen mit Aluminiumoxid (6.9) gemischt werden, bis eine körnige Masse erhalten wird, die dann gemahlen wird. In diesem Fall muss bei der Berechnung des TOC (nach 9.4 oder 10.4) das Verhältnis von Aluminiumoxid zur Probe berücksichtigt werden.

Falls die Proben, abhängig von der Genauigkeit des Verfahrens, vernachlässigbare Mengen an flüchtigen Verbindungen mit Ausnahme von Wasser enthalten, dürfen die Proben getrocknet werden.

ANMERKUNG 2 Bei Abfallproben ist die Homogenität wichtig, und häufig ist der Aluminiumoxidschritt hilfreich. Anhang B enthält weitere Informationen.

9 Durchführung — Verfahren A (indirektes Verfahren)

9.1 Bestimmung

9.1.1 Allgemeines

Die Masse der Prüfmenge sollte so groß wie möglich sein und ist so auszuwählen, dass die freigesetzte Menge des Kohlenstoffdioxids innerhalb des Arbeitsbereichs der Prüfeinrichtung/Kalibrierung liegt.

9.1.2 Bestimmung des TC

Die nach Abschnitt 8 vorbereitete Probe in ein geeignetes Gefäß (7.4) einwiegen. Um die Blindwerte für Kohlenstoff zu verringern, darf das Aufnahmegefäß durch Erhitzen (in einem Muffelofen oder in der TC-Apparatur) vorbehandelt werden.

Die Probe in einem sauerstoffhaltigen Trägergasstrom (6.13) verbrennen oder zersetzen.

Die Verbrennungstemperatur sollte hoch genug sein, um den gesamten Kohlenstoff vollständig in Kohlenstoffdioxid umzuwandeln.

ANMERKUNG Für carbonathaltige Proben, die schwierig zu zersetzen sind, z. B. Bariumcarbonat, kann die Freisetzung des Kohlenstoffdioxids verbessert werden, indem die Temperatur erhöht oder Modifikatoren verwendet werden, z. B. Zinn, Kupfer (siehe B.1).

Die handelsüblichen Geräte arbeiten in einem Temperaturbereich von 900 °C bis 1 500 °C.

Bei der Verbrennung von reaktiven Proben kann eine Explosion oder Rauchentwicklung verhindert werden, indem die Probe mit inertem Material, z. B. Quarzsand, abgedeckt wird.

Die Menge des bei der Verbrennung freigesetzten Kohlenstoffdioxids z. B. mittels Infrarotspektrometrie, Detektion durch thermische Konduktivität oder andere geeignete Verfahren messen und als gesamten Kohlenstoff (TC) angeben.

9.1.3 Bestimmung des TIC

Die nach Abschnitt 8 vorbereitete Probe in das Gerät zum Ausblasen (7.3) oder in das Probengefäß (7.4) einwiegen.

Das System gasdicht verschließen und mit Trägergas spülen, bis kein Kohlenstoffdioxid aus der Umgebungsluft mehr vorhanden ist. Anschließend Säure (6.12) zufügen, und das Kohlenstoffdioxid durch Ausblasen oder Rühren und/oder Erhitzen austreiben. Das freigesetzte Kohlenstoffdioxid wird vom Trägergas zum Detektor transportiert.

Die Zugabe von Netzmitteln, z. B. von Tensiden, kann das Benetzen der Probenoberfläche verbessern.

Bei der Untersuchung stark schäumender Proben kann die Zugabe von Entschäumern, z. B. Siliconöl, hilfreich sein.

Die Menge des während der Gasentwicklung freigesetzten Kohlenstoffdioxids z. B. durch Infrarotspektrometrie, Detektion durch thermische Konduktivität oder andere geeignete Verfahren messen und als gesamten anorganischen Kohlenstoff (TIC) angeben.

ANMERKUNG Alternativ kann der TIC z. B. nach ISO 10693 bestimmt werden.

Proben, die beständige Carbonate (z. B. Zement) enthalten, müssen mit heißer Säure behandelt werden, um eine vollständige Freisetzung von Kohlenstoffdioxid nach den Anweisungen der Hersteller sicherzustellen.

9.2 Kalibrierung

Falls für die Detektion ein Verfahren mit einer relativen Bestimmung angewendet wird, z. B. die Infrarotdetektion, ist eine Kalibrierung erforderlich.

Die Kalibrierung ist nach den Anweisungen des Herstellers durchzuführen.

Beispiele für Kalibriersubstanzen, die für die Bestimmung des TC geeignet sind: Calciumcarbonat (6.1) Kaliumhydrogenphthalat (6.4), Acetanilid (6.5), Atropin (6.6), spektrographisches Graphitpulver (6.7).

Bei der Kalibrierung sollte das folgende Verfahren angewendet werden:

- den vorläufigen Arbeitsbereich festlegen;
- mindestens fünf Standardproben messen. In der Regel werden verschiedene Probengewichte einer Kalibriersubstanz verwendet, um den Kalibrierbereich abzudecken. Die absolute Kohlenstoffmenge dieser Standardproben muss den gesamten Arbeitsbereich gleichmäßig abdecken;
- eine lineare Regressionsanalyse durchführen, und die Linearität der Kalibrierfunktion prüfen (siehe auch ISO 8466-1);
- die Kalibrierfunktion zur Berechnung der Mittelwerte der Wiederfindungsrate jeder Standardprobe verwenden.

Die Funktion muss linear sein. Anderenfalls muss der Arbeitsbereich auf den linearen Bereich eingegrenzt werden.

Falls ein absolutes Detektionsverfahren angewendet wird, z. B. Coulometrie, dürfen nur Kontrollmessungen nach 9.3 durchgeführt werden.

Die Kalibrierung sollte für die Anfangsvalidierung oder nach wesentlichen Änderungen der Prüfeinrichtung durchgeführt werden.

9.3 Kontrollmessungen

Kontrollmessungen sollten unter Verwendung der Kontrollmischung A (6.10) für die unter 9.1.2 (TC) und 9.1.3 (TIC) angegebenen Verfahren regelmäßig durchgeführt werden. Die Messung einer Konzentration, gegebenenfalls Doppelt-, Dreifachbestimmung, im mittleren Arbeitsbereich ist ausreichend. Für den TC und den TIC muss die mittlere Wiederfindungsrate zwischen 80 % und 120 % liegen, bei einem Variationskoeffizienten ≤ 5 %.

Blindwerte müssen gegebenenfalls berücksichtigt werden.

Falls die geforderten Wiederfindungsraten nicht erreicht werden, können folgende Maßnahmen hilfreich sein.

Für die TC-Analyse:

- Prüfen der Homogenität der Kontrollmischung;
- Prüfen der Kalibrierung;
- Erhöhen der Temperatur während der Freisetzung des Kohlenstoffdioxids;
- Verringern der Trägergasströmung;
- Anstreben einer turbulenten Strömung im Verbrennungsrohr;
- Verwenden von Modifikatoren;
- Verwenden von Katalysatoren für die Nachoxidation der Verbrennungsgase.

Für die TIC-Analyse:

- Optimieren der Rührgeschwindigkeit und/oder des Gasstroms im Ausblasgefäß;
- Verbessern des Gasaustausches im Ausblasgefäß;
- Vermeiden von Kondensation im Gefäß.

9.4 Berechnung und Angabe der Ergebnisse

Die Massengehalte für den TC und den TIC werden berechnet aus

- der Kalibrierfunktion und der Probenmasse, wenn relative Detektionsverfahren angewendet werden,
- den spezifischen Konstanten und der Probenmasse, wenn absolute Detektionsverfahren angewendet werden.

Die Berechnung des TOC ist aus der Differenz der Mittelwerte des TC und des TIC nach Gleichung (1) möglich:

$$m_{\text{TOC}} = F(m_{\text{TC}} - m_{\text{TIC}}) \quad (1)$$

Falls die Probe mit Aluminiumoxid gemischt wurde (siehe Abschnitt 8), muss ein nach Gleichung (2) bestimmter Verdünnungsfaktor berücksichtigt werden:

$$F = \frac{m_s + m_a}{m_s} \quad (2)$$

Dabei ist

- m_{TOC} der TOC-Gehalt als Kohlenstoff in der ursprünglichen Probe, angegeben in Gramm je Kilogramm (g/kg);
- m_{TC} der Mittelwert für den TC-Gehalt als Kohlenstoff in der nach Abschnitt 8 vorbereiteten Probe, angegeben in Gramm je Kilogramm (g/kg);
- m_{TIC} der Mittelwert für den TIC-Gehalt als Kohlenstoff in der nach Abschnitt 8 vorbereiteten Probe, angegeben in Gramm je Kilogramm (g/kg);
- F der Verdünnungsfaktor entsprechend der Probenvorbereitung der ursprünglichen Probe nach Abschnitt 8;
- m_s die Masse der ursprünglichen Probe, angegeben in Gramm (g);
- m_a die Masse des Aluminiumoxids, angegeben in Gramm (g).

Den TOC-Wert nach Gleichung (1) unter Anwendung von Gleichung (3) für die Trockenmasse berechnen. Dazu den gesondert nach z. B. EN 15934 oder ISO 11465 bestimmten Wassergehalt verwenden:

$$m_{\text{TOC, dm}} = m_{\text{TOC}} \times \frac{100}{100 - w} \quad (3)$$

Dabei ist

- $m_{\text{TOC, dm}}$ der TOC-Gehalt als Kohlenstoff, berechnet auf Grundlage der Trockenmasse, angegeben in Gramm je Kilogramm (g/kg);
- m_{TOC} der TOC-Gehalt als Kohlenstoff in der ursprünglichen Probe, angegeben in Gramm je Kilogramm (g/kg);
- w der Wassergehalt der ursprünglichen Probe, angegeben als Massenanteil in Prozent (%).

Den TOC-Gehalt als Kohlenstoff auf Grundlage der Trockenmasse angeben. Die nach Gleichung (3) ermittelten Ergebnisse werden in Gramm je Kilogramm (g/kg) erhalten, jedoch dürfen auch andere Einheiten verwendet werden.

Bei Abfall- und Schlammproben müssen TC und TIC mindestens zweimal gemessen werden. Die jeweilige Differenz der beiden Werte sollte $\leq 10\%$ des Mittelwertes betragen. Ist dies nicht der Fall, ist mindestens eine weitere Bestimmung notwendig; der Variationskoeffizient sollte dann $\leq 10\%$ betragen. Ist dies nicht der Fall, muss der relevante Variationskoeffizient zusammen mit dem Ergebnis oder allen Ergebnissen der abweichenden Bestimmung berichtet werden.

10 Durchführung Verfahren B (direktes Verfahren)

10.1 Bestimmung

10.1.1 Allgemeines

Die Masse der Prüfmenge sollte so groß wie möglich sein und ist so auszuwählen, dass die freigesetzte Menge des Kohlenstoffdioxids innerhalb des Arbeitsbereichs der Prüfeinrichtung/Kalibrierung liegt.

10.1.2 Entfernung von anorganischem Kohlenstoff und Bestimmung des TOC

Die nach Abschnitt 8 vorbereitete Probe in ein geeignetes Gefäß (7.4) einwiegen. Um die Blindwerte für Kohlenstoff zu minimieren, darf das Aufnahmegefäß durch geeignetes Erhitzen (in einem Muffelofen oder in der Verbrennungseinrichtung) vorbehandelt werden.

Um vor der TOC-Bestimmung den anorganischen Kohlenstoff zu entfernen, die Probe sorgfältig mit einem kleinen Volumen einer nicht oxidierenden Mineralsäure (6.12) behandeln. Die Säure sehr langsam (tropfenweise) zugeben, um Schaumbildung und Verspritzen der Probe zu vermeiden. So wenig Säure wie möglich zugeben, aber genug, um die gesamte Probe zu tränken und den anorganischen Kohlenstoff vollständig zu entfernen.

Für die vollständige Entfernung des Kohlenstoffdioxids mindestens 4 h vorsehen. Durch Rühren der Probe kann die Zeit verkürzt werden, die für die Oxidation benötigt wird.

Falls das Anfeuchten mit Säure schwierig ist, darf die Probe zuvor mit möglichst wenig Wasser benetzt werden.

Die Feuchtigkeit darf vor der Verbrennung teilweise beseitigt werden. Während dieser Behandlung der Probe darf die Temperatur 40 °C nicht überschreiten.

Die Probe in sauerstoffhaltigem Trägergas (6.13) verbrennen.

Die Verbrennungstemperatur sollte hoch genug sein, um den organischen Kohlenstoff vollständig in Kohlenstoffdioxid umzuwandeln. Die Wiederfindungsrate kann durch Verwendung von Modifikatoren, z. B. Zinn, Kupfer, erhöht werden.

Die handelsüblichen Geräte verwenden einen Temperaturbereich zwischen 900 °C und 1 500 °C.

Während der Verbrennung reaktiver Proben können Explosion oder Rauchbildung verhindert werden, wenn die Probe nach Entfernung des anorganischen Kohlenstoffs mit inertem Material, z. B. Quarzsand, abgedeckt wird.

Die Menge des bei der Verbrennung freigesetzten Kohlenstoffdioxids z. B. mittels Infrarotspektrometrie, Detektion durch thermische Konduktivität oder andere geeignete Verfahren messen und als gesamten organischen Kohlenstoff (TOC) angeben.

ANMERKUNG Durch die noch in der Probe verbliebene Säure kann die Verbrennungseinrichtung korrodieren. Dieser Effekt kann durch zusätzliche Trocknungszeit verringert werden. Salzabscheidungen können zu Verunreinigungen des Systems führen.

10.2 Kalibrierung

Die Kalibrierung für die TOC-Bestimmung ist entsprechend der Kalibrierung für die TC-Bestimmung (9.2) durchzuführen. Es können dieselben Kalibriersubstanzen verwendet werden.