

DIN EN 17505

ICS 13.030.10; 13.080.10

Einsprüche bis 2020-05-27

Entwurf

**Boden- und Abfallbeschaffenheit –
Temperaturabhängige Unterscheidung von Gesamtkohlenstoff (TOC400,
ROC, TIC900);
Deutsche und Englische Fassung prEN 17505:2020**

Soil and waste characterization –
Temperature dependent differentiation of total carbon (TOC400, ROC, TIC900);
German and English version prEN 17505:2020

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2020-03-27 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 42 Seiten

DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN 17505:2020) 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 Arbeitsausschuss NA 119-01-02-02-03 AK „Nährstoffe, Anionen, Summenparameter“ im 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 internationalen Dokumente wird im Folgenden auf die entsprechenden deutschen Dokumente hingewiesen:

ISO 10694 siehe DIN ISO 10694

ISO 11464 siehe DIN ISO 11464

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN ISO 10694, *Bodenbeschaffenheit — Bestimmung von organischem Kohlenstoff und Gesamtkohlenstoff nach trockener Verbrennung (Elementaranalyse)*

DIN ISO 11464, *Bodenbeschaffenheit — Probenvorbehandlung für physikalisch-chemische Untersuchungen*

Boden- und Abfallbeschaffenheit — Temperaturabhängige Unterscheidung von Gesamtkohlenstoff (TOC400, ROC, TIC900)

Soil and waste characterization — Temperature dependent differentiation of total carbon (TOC400, ROC, TIC900)

ICS:

Deskriptoren

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

STD Version 2.10b

Inhalt

	Seite
Europäisches 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	8
5.5 Schwierigkeiten bei der Trennung von ROC-Peak und TIC ₉₀₀ -Peak	10
5.6 Störungen durch vorzeitige Freisetzungen und Verpuffungen	10
6 Reagenzien	10
7 Gerät	11
8 Durchführung	12
8.1 Allgemeines	12
8.2 Probenvorbereitung und -aufarbeitung	12
8.3 Einwaage	12
8.4 Kalibrierung	12
8.5 Messung	12
9 Auswertung	13
9.1 Allgemeines	13
9.2 Kontrollmessungen	15
10 Angabe der Ergebnisse	15
11 Prüfbericht	15
Anhang A (informativ) Verfahrenskenndaten	16
Anhang B (informativ) Alternative Trägergase	18
Literaturhinweise	20

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN 17505:2020) 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.

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 (EN 15936, ISO 10694). In dem als „organischer Kohlenstoff“ eingestuften Anteil können sehr stabile hocharomatische und hochkondensierte Kohlenstoffverbindungen zuweilen in erheblichen Massenanteilen vorkommen. Da dieser schwarze (pyrogene) 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, schwarzem (pyrogenem) und anorganischem Kohlenstoff notwendig. Mit dem festgelegten Temperaturgradienten-Verfahren können 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 Gefährdungspotenzial 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 anthropogenen Beimengungen
Bergematerial	Bergematerial aus dem Steinkohlebergbau
Schlamm	Baggerschlamm/Sediment
Sediment	Sediment
Abfall	Müllverbrennungsasche Gießereisande Recyclingstoffe

1 Anwendungsbereich

Diese Norm legt ein Verfahren zur differenzierten Bestimmung des Gehalts an organischem Kohlenstoff (TOC_{400}), der bis 400 °C freigesetzt wird, restlichem oxidierbaren Kohlenstoff (ROC) (u. a. Braun-, Stein-, Holzkohle, schwarzer Kohlenstoff, 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 anthropogenen 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

Es gibt keine normativen Verweisungen in diesem Dokument.

3 Begriffe

Es werden keine Begriffe in diesem Dokument angegeben.

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

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

3.1

gesamter organischer Kohlenstoff, der bis 400 °C freigesetzt wird **TOC_{400}**

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 an organisch gebundenem Kohlenstoff ohne ROC. Dieser Kohlenstoffanteil ist von Bedeutung in Hinblick auf das Gefahrenpotenzial für die Entsorgung und/oder das Recycling.

3.2

restlicher oxidierbarer Kohlenstoff **ROC**

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, 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 *schwarze Kohlenstoff* ist im ROC enthalten.

3.3

gesamter anorganischer Kohlenstoff, der bis 900 °C freigesetzt wird

TIC₉₀₀

Kohlenstoffmenge in der Probe in Form von organischem (TOC₄₀₀), anorganischem (TIC₉₀₀) und schwarzem Kohlenstoff (ROC)

3.4

Gesamtkohlenstoff

TC

Kohlenstoffmenge in der Probe in Form von organischem (TOC₄₀₀), anorganischem (TIC₉₀₀) und schwarzem Kohlenstoff (ROC)

4 Kurzbeschreibung

Die Bestimmung von organischem Kohlenstoff (TOC₄₀₀), restlichem oxidierbarem Kohlenstoff (ROC) und anorganischem Kohlenstoff (TIC₉₀₀) in Feststoffen erfolgt durch thermische Oxidation bzw. Zersetzung der unterschiedlichen Bindungsformen des Kohlenstoffs bei unterschiedlichen Temperaturen zu CO₂, 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 (TOC₄₀₀), restlichem oxidierbarem Kohlenstoff (ROC) und anorganischem Kohlenstoff (TIC₉₀₀) sowie die Berechnung des Gesamtkohlenstoffs (TC) durch Addieren dieser Gehalte möglich.

Die Endbestimmung des CO₂ kann mit verschiedenen Verfahren durchgeführt werden, z. B. durch Infrarot-Detektion oder durch CO₂-empfindliche Sensoren.

5 Störungen

5.1 Störungen durch Carbide

Einige Carbide können dieses Verfahren stören.

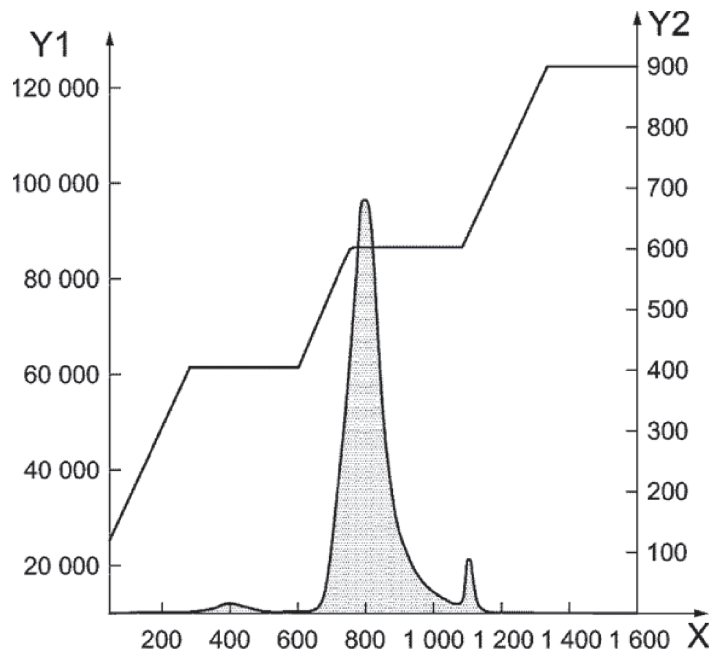
5.2 Störungen durch Schwefel- und Stickstoffverbindungen

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 müssen die Angaben der Gerätehersteller beachtet werden.

5.3 Störungen durch Carbonate

Die thermische Stabilität von Carbonaten weist eine hohe Bandbreite auf (Beispiele siehe Bilder 1, 2 und 3). Carbonate könnten daher sowohl im TOC₄₀₀-Peak-Bereich als auch im ROC-Bereich nachgewiesen werden. Bei Anwesenheit von bestimmten Carbonaten oder Carbonatgemischen, die sich in niedrigen Temperaturbereichen zersetzen, ist eine TIC₉₀₀-Peak-Erkennung unter Umständen schwierig oder nicht möglich. Alternativ kann der Einfluss von Carbonaten auf die TOC₄₀₀-Bestimmung durch Austreiben mittels Säure bestimmt werden.

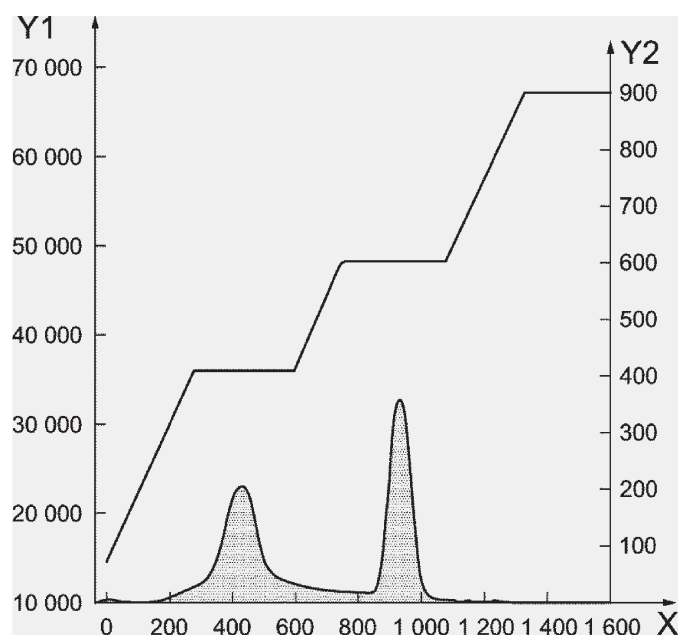
Bei Proben, die thermisch stabilere Carbonate enthalten, z. B. Bariumcarbonat, kann die Freisetzung des Kohlenstoffdioxids durch Erhöhung der Temperatur oder durch den Einsatz von Zuschlagstoffen wie z. B. Wolframoxid verbessert werden.



Legende

X Zeit
Y1 Signalintensitäten
Y2 Temperatur in °C

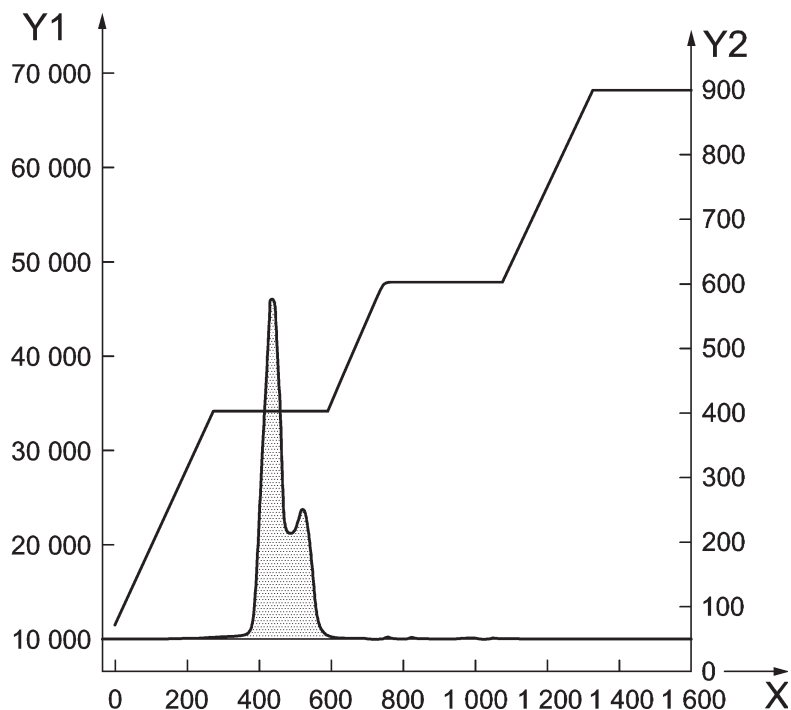
Bild 1 — Beispieldiagramm FeCO₃



Legende

X Zeit
Y1 Signalintensitäten
Y2 Temperatur in °C

Bild 2 — Beispieldiagramm MnCO₃ · fH₂O



Legende

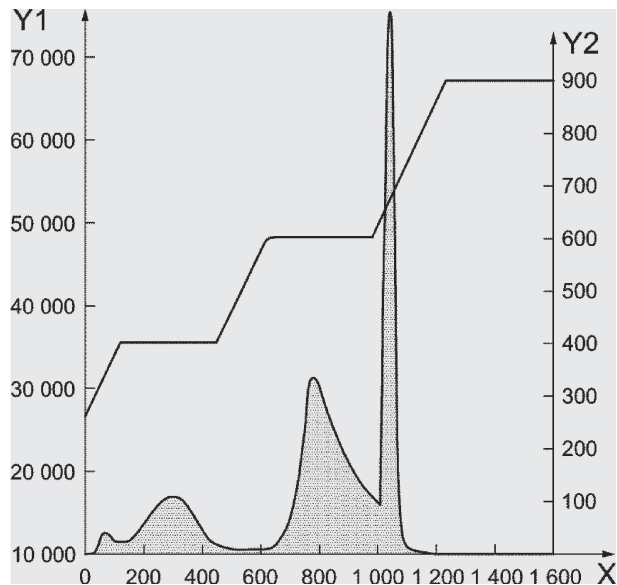
X Zeit
Y1 Signalintensitäten
Y2 Temperatur in °C

Bild 3 — Beispieldiagramm PbCO_3

5.4 Peak erreicht nicht die Basislinie

In manchen Materialien reicht die der Temperaturrampe entsprechende Haltezeit nicht aus, und der Peak erreicht nicht die Basislinie (siehe Bild 4). Eine sinnvolle Verlängerung der Haltezeit auf dem Temperaturniveau kann das Ergebnis durch eine deutlich bessere Rückkehr des Signals zur Basislinie verbessern (siehe Bild 5).

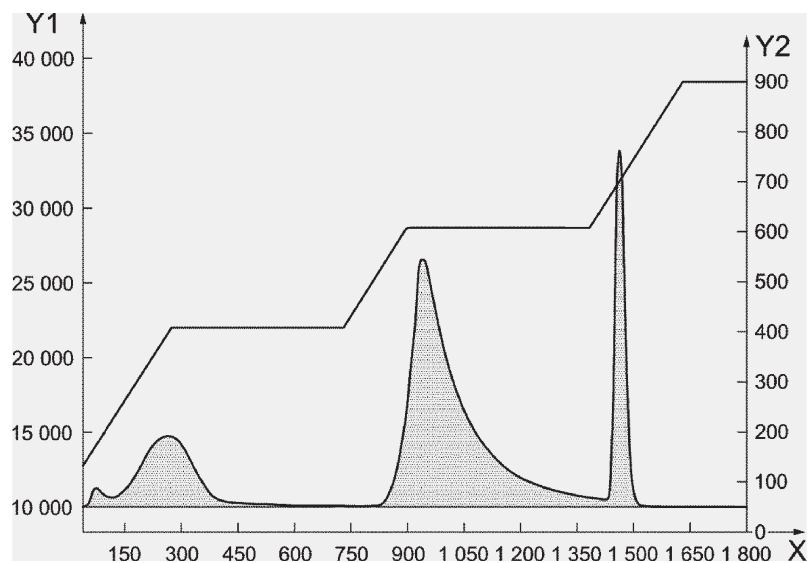
ANMERKUNG Durch eine gleichmäßige Verteilung im Verbrennungsgefäß wird die Reaktion mit Sauerstoff optimiert.



Legende

X Zeit in s
Y1 Signalintensitäten
Y2 Temperatur in °C

Bild 4 — Beispieldiagramm für den Fall, wenn Peaks die Basislinie nicht erreichen



Legende

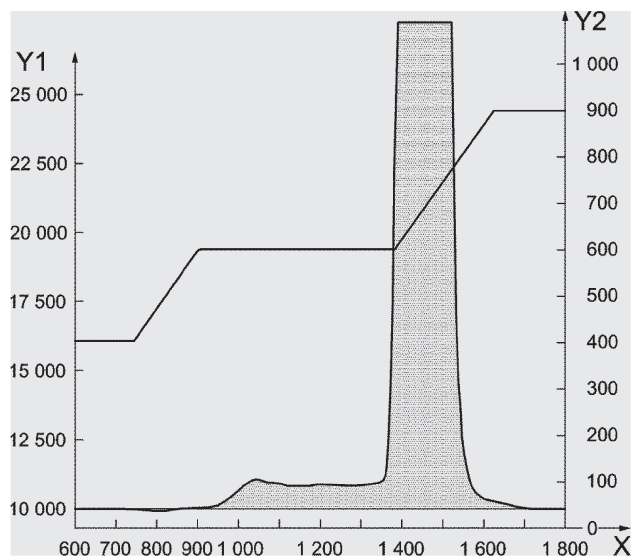
X Zeit in s
Y1 Signalintensitäten
Y2 Temperatur in °C

Bild 5 — Beispieldiagramm für die Verlängerung der Haltezeit, wenn Peaks die Basislinie nicht erreichen

5.5 Schwierigkeiten bei der Trennung von ROC-Peak und TIC₉₀₀-Peak

Sollte aufgrund der Temperaturrampe eine Trennung des ROC-Peaks vom TIC₉₀₀-Peak nicht möglich sein (siehe Bild 6), kann der Einfluss von Carbonaten auf die ROC-Bestimmung bzw. von ROC auf die TIC₉₀₀-Messung durch Austreiben mittels Säure bestimmt werden. Alternativ kann auch das Verfahren nach Anhang B angewendet werden. Dies muss im Messergebnis vermerkt werden.

Bei abweichender Bestimmung des TIC₉₀₀ mittels Säure sollten die Angaben der Gerätehersteller zurate gezogen werden.



Legende

X Zeit
Y1 Signalintensitäten
Y2 Temperatur in °C

Bild 6 — Beispieldiagramm für die Verlängerung der Haltezeit, wenn Peaks die Basislinie nicht erreichen

5.6 Störungen durch vorzeitige Freisetzungen und Verpuffungen

Während der Verbrennung von reaktiven Proben kann es zu Verpuffung oder Rußbildung kommen, auch vorzeitige Entzündung des restlichen Kohlenstoffes ist bekannt, welche zu Überlagerungen und Fehlbefunden führen könnte. Dies kann verhindert werden, indem die Probe mit inertem Material, z. B. Quarzsand oder Aluminiumoxid, überschichtet wird.

6 Reagenzien

6.1 Allgemeines

Alle verwendeten Reagenzien müssen mindestens dem Reinheitsgrad „zur Analyse“ entsprechen und für den speziellen Zweck geeignet sein.

6.2 Sauerstoff, O₂, Reinheit > 99,7 % Volumenanteile, oder synthetische Luft, Reinheit > 99,7 %.

6.3 Inertgas, z. B. Stickstoff, N₂ (nur für das alternative Verfahren nach Anhang B).

6.4 Calciumcarbonat, CaCO_3 .

6.5 Aktivkohle

ANMERKUNG Die Aktivkohle enthält nicht 100 % elementaren Kohlenstoff.

6.6 Mikrocellulose

6.7 Aluminiumoxid, Al_2O_3 .

6.8 Standard zur Systemkontrolle

Zur Herstellung eines Kontrollstandards, der 2 % TOC_{400} , 2 % ROC und 2 % TIC_{900} enthält, werden geeignete Mengen an Mikrocellulose (6.6), CaCO_3 (6.4), Aktivkohle (6.5) und Al_2O_3 (6.7) sorgfältig homogenisiert. Zuerst werden die Aktivkohle (6.5) und Al_2O_3 (6.7) in einem geeigneten Gerät zerkleinert. Dann werden die Mikrocellulose (6.6) und CaCO_3 (6.4) hinzugefügt, und alles wird gemischt. Für die Herstellung des Standards sollten geeignete Homogenisierungsgeräte (7.1) verwendet werden. Der Standard sollte in einem Glasgefäß an einem trockenen Ort gelagert werden. Die Stabilität des Standards sollte in regelmäßigen Abständen durch eine Analyse des Gesamtkohlenstoffs (TC) überprüft werden.

BEISPIEL Für 10 g des Kontrollstandards werden 0,45 g Mikrocellulose (6.6), 1,67 g CaCO_3 (6.4), 0,22 g Aktivkohle (6.5; Kohlenstoffgehalt bei 90 % C) und 7,66 g Al_2O_3 (6.7) sorgfältig homogenisiert. Zuerst werden die Aktivkohle (6.5) und Al_2O_3 (6.7) in einem geeigneten Gerät zerkleinert. Dann werden die Mikrocellulose (6.6) und CaCO_3 (6.4) hinzugefügt, und alles wird gemischt. Die Aktivkohle enthält nicht 100 % elementaren Kohlenstoff. Der vorstehend beschriebene Standard enthält 2 % TOC_{400} , 2 % ROC und 2 % TIC_{900} .

Abhängig von den Matrices der im Labor gemessenen Proben oder den Richtlinien des Herstellers des Analysegeräts können andere Kontrollstandards eines zertifizierten Systems mit abweichenden Kohlenstoffgehalten verwendet werden. Zur Überprüfung des Systems muss jeder Kohlenstoffanteil (TOC_{400} , ROC, TIC_{900}) in der betreffenden Mischung enthalten sein. Diese Mischungen müssen die Qualitätsanforderungen aus 9.2 erfüllen.

7 Gerät

7.1 Homogenisierungsgeräte, z. B. Mischer, Rührer, Mühlen.

7.2 Analysenwaage (Fehlergrenze 0,5 % des Messprobengewichts).

7.3 Gerät zur Bestimmung von unterschiedlichen Kohlenstoffarten in Feststoffen, bestehend aus

- a) einer Probenzone, die die Anforderungen an das Temperaturprogramm nach 8.5 erfüllt, und
- b) einer Nachverbrennungszone, die je nach verwendetem Katalysator oder Füllmaterial auf eine Temperatur von mindestens 850 °C geheizt werden kann, und
- c) einer Strecke zur Aufbereitung des Messgases (z. B. Trocknung, Absorption von korrodierenden Bestandteilen), und
- d) einer geeigneten Detektoreinheit zur zeitaufgelösten Messung des im Messgas enthaltenen CO_2 (z. B. ein IR-Detektor).