

DIN EN 17505



ICS 13.030.10; 13.080.10

Entwurf

Einsprüche bis 2022-09-08
Vorgesehen als Ersatz für
DIN 19539:2016-12;
Ersatz für
E DIN EN 17505:2020-05

**Boden- und Abfallbeschaffenheit –
Temperaturabhängige Unterscheidung von Gesamtkohlenstoff (TOC400,
ROC, TIC900);
Deutsche und Englische Fassung prEN 17505:2022**

Soil and waste characterization –
Temperature dependent differentiation of total carbon (TOC400, ROC, TIC900);
German and English version prEN 17505:2022

Caractérisation des sols et des déchets –
Différentiation en fonction de la température du carbone total (COT400, COR, CIT900);
Version allemande et anglaise prEN 17505:2022

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2022-07-08 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 Am DIN-Platz, Burggrafenstr. 6, 10787 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 59 Seiten

DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN 17505:2022) 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.

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 19539:2016-12 wurden folgenden Änderungen vorgenommen:

- a) keine technischen Änderungen im Verfahren, die Einfluss auf die Ergebnisse haben;
- b) die Haltezeit auf den verschiedenen Temperaturniveaus ist nicht mehr fixiert, sondern variabel durch den Anwender wählbar;
- c) Aufnahme neuer Analyten ROC (ROC600+ROC900) und TIC900 (TIC900A + TIC900B) neben dem TOC400;
- d) Durchführung eines aktuellen internationalen Validierungsringversuchs und Aufnahme der Ergebnisse im Anhang A;
- e) das Alternativverfahren nach Anhang B (normativ) ist nun ein gleichwertiges Verfahren im Hauptteil der Norm (Verfahren A und Verfahren B);
- f) Ergänzung weiterer Beispiele und Lösungsansätze bei schwierigen Matrices bei Verfahren B;
- g) Norm redaktionell überarbeitet.

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

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

Caractérisation des sols et des déchets – Différentiation en fonction de la température du carbone total (COT400, COR, CIT900)

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	4
Einleitung	5
1 Anwendungsbereich	6
2 Normative Verweisungen	6
3 Begriffe	6
4 Kurzbeschreibung	7
5 Störungen	7
5.1 Störungen durch Carbide	7
5.2 Störungen durch Schwefel- und Stickstoffverbindungen	7
5.3 Störungen durch Carbonate	7
5.4 Peak erreicht nicht die Basislinie	10
5.5 Schwierigkeiten bei der Trennung von ROC ₆₀₀ -Peak und TIC _{900A} -Peak	11
5.6 Störungen durch vorzeitige Freisetzungen und Verpuffungen	12
5.7 Störungen durch den Gehalt an katalytisch aktiven Metallen in den Proben	12
6 Reagenzien	12
7 Gerät	13
8 Durchführung	14
8.1 Allgemeines	14
8.2 Probenvorbereitung und -aufarbeitung	14
8.3 Kalibrierung	14
8.4 Messung (Oxidatives Verfahren A)	14
8.5 Messung (gemischtes oxidativ/nicht-oxidatives Verfahren B)	15
9 Auswertung	17
9.1 Allgemeines	17
9.2 Kontrollmessungen	18
10 Angabe der Ergebnisse	19
11 Prüfbericht	19
Anhang A (informativ) Verfahrenskennndaten	20
Anhang B (informativ) Abkühlverfahren für Verfahren B	27
Literaturhinweise	28

Bilder

Bild 1 — Beispieldiagramm FeCO ₃	8
Bild 2 — Beispieldiagramm MnCO ₃ · fH ₂ O	9
Bild 3 — Beispieldiagramm PbCO ₃	9
Bild 4 — Beispieldiagramm für den Fall, wenn Peaks die Basislinie nicht erreichen	10
Bild 5 — Beispieldiagramm für die Verlängerung des Temperaturplateaus, wodurch die Peaks die Basislinie erreichen können	11
Bild 6 — Trennungsschwierigkeiten der ROC ₆₀₀ - und TIC _{900A} Peaks	12
Bild 7 — Beispieldiagramm für die Trennung der Bindungsformen von Kohlenstoff unter oxidativen Bedingungen	15
Bild 8 — Beispieldiagramm für die Trennung der Bindungsformen von Kohlenstoff mit alternativen Trägergas	16
Bild 9 — Beispieldiagramm für die Basislinientrennung der Bindungsformen von Kohlenstoff	18

Tabellen

Tabelle 1 — Validierungsmaterialien	5
Tabelle 2 — Temperaturprogramm für die Probenzone	14
Tabelle 3 — Temperaturprogramm für die Probenzone	16
Tabelle A.1 — Verfahrenskennndaten für TOC ₄₀₀ (Verfahren A + B)	20
Tabelle A.2 — Verfahrenskennndaten für TOC ₄₀₀ (Verfahren A)	20
Tabelle A.3 — Verfahrenskennndaten für TOC ₄₀₀ (Verfahren B)	21
Tabelle A.4 — Verfahrenskennndaten für ROC _{— 600} (Verfahren A)	22
Tabelle A.5 — Verfahrenskennndaten für ROC _{— 900} (Verfahren B)	23
Tabelle A.6 — Verfahrenskennndaten für TIC _{— 900A} (Verfahren A)	23
Tabelle A.7 — Verfahrenskennndaten für TIC _{— 900B} (Verfahren B)	24
Tabelle A.8 — Verfahrenskennndaten für TC (Verfahren A + B)	25
Tabelle A.9 — Verfahrenskennndaten für TC (Verfahren A)	25
Tabelle A.10 — Verfahrenskennndaten für TC (method B)	26
Tabelle B.1 — Alternatives Temperaturprogramm für die Probenzone	27

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN 17505:2022) 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 (Stadtboden)
Bergematerial	Bergematerial aus dem Steinkohlebergbau
Sediment	Sediment
Abfall	Müllverbrennungsasche Gießereisand Bauschutt

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument 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 oder Zersetzung von Kohlenstoff zu CO_2 im Sauerstoffstrom oder unter sauerstofffreien Bedingungen mittels Temperaturgradienten von 150 °C bis 900 °C in trockenen Feststoffproben von Sediment, 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).

ANMERKUNG TIC umfasst den TIC gemessen nach Säurezugabe, z. B. nach ISO 10694 oder EN 15936. TOC_{400} ist der rußfreie Anteil der TOC-Messung, z. B. nach ISO 10694 oder EN 15936.

2 Normative Verweisungen

Es gibt keine normativen Verweisungen in diesem Dokument.

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 <https://www.electropedia.org/>

3.1

gesamter organischer Kohlenstoff, der bis 400 °C freigesetzt wird

TOC₄₀₀, en: total organic carbon

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

Anmerkung 1 zum Begriff: Der TOC_{400} ist der Anteil des TOC, der z. B. nach ISO 10694 oder EN 15936 gemessen wird. Dieser Kohlenstoffanteil ist von Bedeutung in Hinblick auf das Gefahrenpotenzial für die Entsorgung und/oder das Recycling.

3.2

restlicher oxidierbarer Kohlenstoff, gemessen bei 600 °C – ROC₆₀₀

ROC, en: residual oxidizable carbon

Kohlenstoffgehalt, der bei trockener Verbrennung im Sauerstoffstrom zwischen den Signalminima bei (400 ± 20) °C und bei (600 ± 20) °C entsprechend dem Verfahren A (8.4) bestimmt wird

3.3

restlicher oxidierbarer Kohlenstoff, gemessen bei 900 °C – ROC₉₀₀

ROC, en: residual oxidizable carbon

Kohlenstoffgehalt, der bei trockener Verbrennung im Sauerstoffstrom nach der vollständigen Freisetzung von Kohlenstoff nach TOC_{400} - und $\text{TIC}_{900\text{B}}$ -Messung bei (900 ± 20) °C entsprechend dem Verfahren B (8.5) bestimmt wird

3.4

gesamter anorganischer Kohlenstoff, der bis 900 °C im Sauerstoffstrom freigesetzt wird

TIC_{900B}, en: total inorganic carbon

Kohlenstoffgehalt, der unter trockener Verbrennung im Sauerstoffstrom zwischen den Signalminima bei (600 ± 20) °C und bei (900 ± 20) °C nach Verfahren A (8.4) bestimmt wird

3.5

gesamter anorganischer Kohlenstoff, der bis 900 °C unter nicht oxidativen Bedingungen freigesetzt wird

TIC_{900B}, en: total inorganic carbon

Kohlenstoffgehalt, der unter nicht oxidativen Bedingungen zwischen den Signalminima bei (400 ± 20) °C und bei (900 ± 20) °C bevor der Messung von ROC_{900B} nach Verfahren B (8.5) bestimmt wird

3.6

Gesamtkohlenstoff

TC, en: total carbon

Kohlenstoffgehalt in der Probe, der die Summe aus organischem (TOC₄₀₀), anorganischem (TIC_{900A} und TIC_{900B}) und restlichem oxidierbarem Kohlenstoff (ROC₆₀₀ oder ROC₉₀₀) darstellt

4 Kurzbeschreibung

Die Bestimmung von organischem Kohlenstoff (TOC₄₀₀), restlichem oxidierbarem Kohlenstoff (ROC₆₀₀ und ROC₉₀₀) und anorganischem Kohlenstoff (TIC_{900A} und TIC_{900B}) 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.

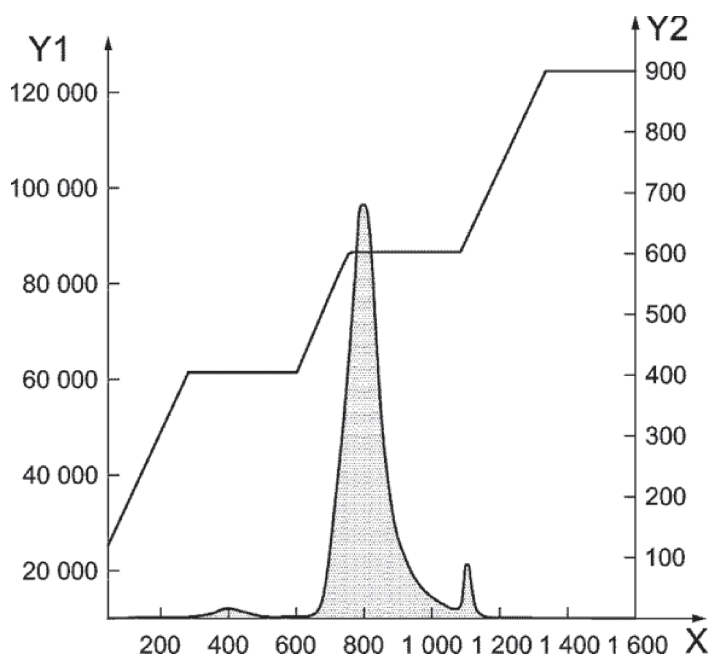
5.2 Störungen durch Schwefel- und Stickstoffverbindungen

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 Bild 1, Bild 2 und Bild 3). Carbonate könnten daher sowohl im TOC₄₀₀-Peak-Bereich als auch im ROC₆₀₀-Bereich nachgewiesen werden. Bei Anwesenheit von bestimmten Carbonaten oder Carbonatgemischen, die sich in niedrigen Temperaturbereichen zersetzen, ist eine TIC_{900A}-Peak-Erkennung unter Umständen schwierig oder nicht möglich. Alternativ kann der Einfluss von Carbonaten auf die TOC₄₀₀-Bestimmung durch Austreiben mittels Säure (z. B. Scheibler Verfahren EN ISO 10693) 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.



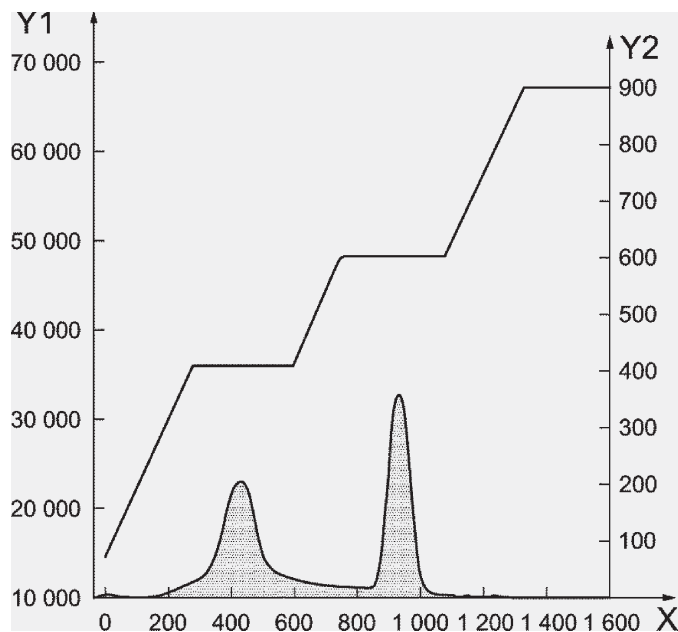
Legende

X Zeit

Y1 Signalintensitäten

Y2 Temperatur in °C

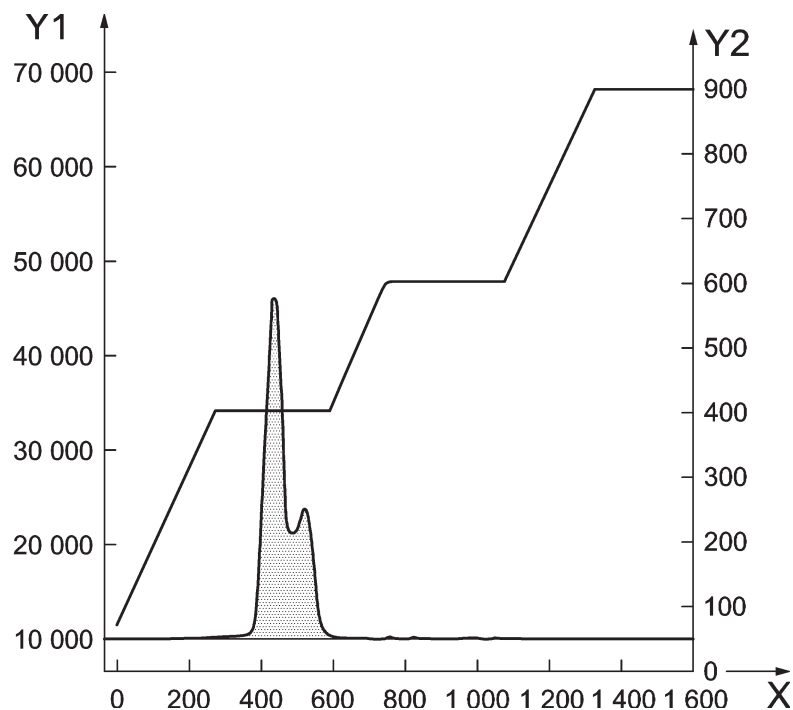
Bild 1 — Beispieldiagramm FeCO_3



Legende

X Zeit
Y1 Signalintensitäten
Y2 Temperatur in °C

Bild 2 — Beispieldiagramm $\text{MnCO}_3 \cdot f\text{H}_2\text{O}$



Legende

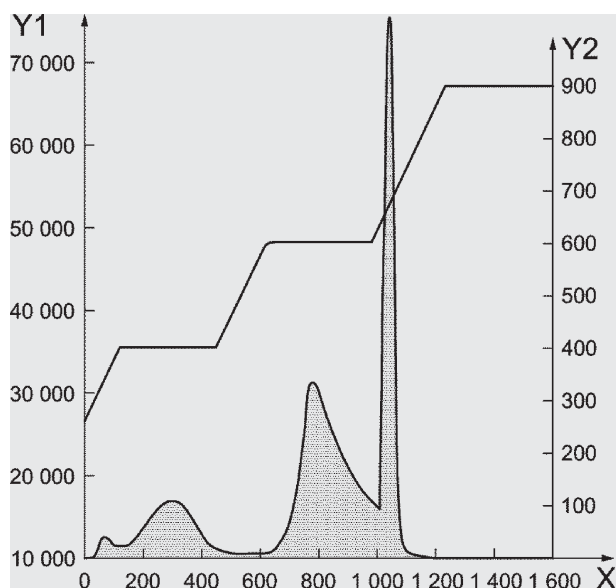
X Zeit
Y1 Signalintensitäten
Y2 Temperatur in °C

Bild 3 — Beispieldiagramm PbCO_3

5.4 Peak erreicht nicht die Basislinie

Bei einigen Materialien dauert das Temperaturplateau entsprechende der Temperaturrampe nicht lang genug an, 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).

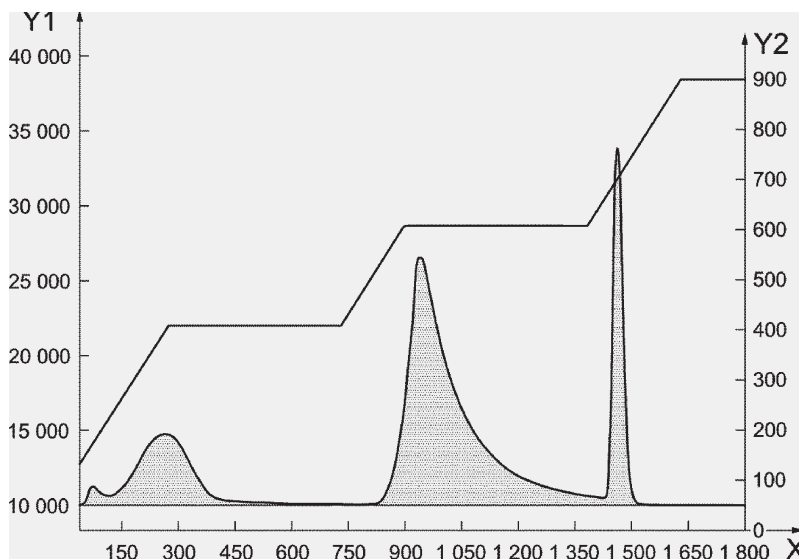
ANMERKUNG Durch eine gleichmäßige Verteilung der Probe im Verbrennungsgefäß wird die Reaktion mit Sauerstoff optimiert.



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

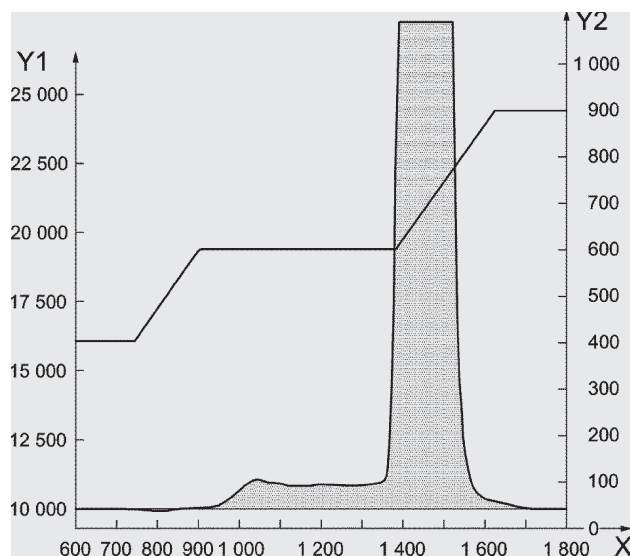
Y2 Temperatur in °C

Bild 5 — Beispieldiagramm für die Verlängerung des Temperaturplateaus, wodurch die Peaks die Basislinie erreichen können

5.5 Schwierigkeiten bei der Trennung von ROC₆₀₀-Peak und TIC_{900A}-Peak

Sollte aufgrund der Temperaturrampe eine Trennung (Auflösung) des ROC₆₀₀-Peaks vom TIC_{900A}-Peak nicht möglich sein (siehe Bild 6), kann der Einfluss von Carbonaten auf die ROC₆₀₀-Bestimmung bzw. von ROC auf die TIC_{900A}-Messung durch Austreiben mittels Säure bestimmt werden (z. B. Scheibler EN ISO 10693). Alternativ kann auch das Verfahren nach 8.6 angewendet werden. Dies muss im Messergebnis vermerkt werden.

Bei abweichender Bestimmung des TIC_{900A} mittels Säure sollten die Angaben der Gerätehersteller zurate gezogen werden.



Legende

X Zeit
Y1 Signalintensitäten
Y2 Temperatur in °C

Bild 6 — Trennungsschwierigkeiten der ROC₆₀₀- und TIC_{900A} Peaks

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.

5.7 Störungen durch den Gehalt an katalytisch aktiven Metallen in den Proben

In Abfallproben aus der Hochtemperaturbehandlung mit katalytisch aktiven Metallgehalten kann es zu überschätzten TOC₄₀₀-Werten kommen.

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 $\varphi > 99,7 \%$ oder synthetische Luft, Reinheit $\varphi > 99,7 \%$.

6.3 Inertgas, z. B. Stickstoff, N₂ (nur für das alternative Verfahren nach 8.6).

6.4 Calciumcarbonat, CaCO₃.

6.5 Aktivkohle

ANMERKUNG Die Aktivkohle besteht in der Regel nicht aus 100 % elementarem Kohlenstoff.

6.6 Mikrokristalline Cellulose

6.7 Aluminiumoxid, Al_2O_3 .

6.8 Graphit

ANMERKUNG Graphit enthält nicht 100 % elementaren Kohlenstoff.

6.9 Standard zur Systemkontrolle

Zur Herstellung eines Kontrollstandards für Verfahren A (8.5), der 2 % TOC_{400} , 2 % ROC_{600} und 2 % $\text{TIC}_{900\text{A}}$ enthält, werden geeignete Mengen an Mikrokristalline Cellulose (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 Mikrokristalline Cellulose (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 Mikrokristalline Cellulose (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 Mikrokristalline Cellulose (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_{600} und 2 % $\text{TIC}_{900\text{A}}$.

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_{600} , TIC_{900}) in dem betreffenden Gemisch enthalten sein. Diese Gemische müssen die Qualitätsanforderungen aus 9.2 erfüllen.

Für einen **Kontrollstandard für Verfahren B** (8.6), der 2 % TOC_{400} , 2 % ROC_{900} und 2 % $\text{TIC}_{900\text{B}}$ enthält, werden die entsprechende Mengen an mikrokristalliner Cellulose (6.6), CaCO_3 (6.4), Graphit (6.8) und Al_2O_3 (6.7) sorgfältig homogenisiert. Zunächst wird der Graphit (6.8) und das Al_2O_3 (6.7) in einem geeigneten Gefäß zerkleinert. Dann sind die mikrokristalline Cellulose (6.6) und CaCO_3 (6.4) hinzuzufügen und zu vermischen. Für die Herstellung dieses Standards sollte ein geeignetes Homogenisierungsgerät (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 TC-Analyse überprüft werden.

BEISPIEL Für 10 g des Kontrollstandards werden 0,45 g mikrokristalline Cellulose (6.6), 1,67 g CaCO_3 (6.4), 0,206 g Graphit (6.8; Kohlenstoffgehalt 97 % C) und 7,674 g Al_2O_3 (6.7) sorgfältig homogenisiert. Zunächst werden Graphit (6.8) und Al_2O_3 (6.7) in einem geeigneten Gefäß zerkleinert. Dann die mikrokristalline Zellulose (6.6) und das CaCO_3 (6.4) hinzufügen und vermischen. Graphit enthält nicht 100 % elementaren Kohlenstoff. Der wie oben hergestellte Standard enthält 2 % TOC_{400} , 2 % ROC_{900} und 2 % $\text{TIC}_{900\text{B}}$.

Je nach Matrix der im Labor gemessenen Proben oder nach den Anweisungen des Herstellers des Analysegeräts können auch andere zertifizierte Systemkontrollstandards mit unterschiedlichen Kohlenstoffgehalten verwendet werden. Zur Systemkontrolle muss jede Kohlenstofffraktion (TOC_{400} , ROC_{900} , $\text{TIC}_{900\text{B}}$) Bestandteil dieses Gemisch sein. Diese Gemische müssen die Qualitätsanforderungen nach Abschnitt 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 CO₂ (z. B. ein IR-Detektor).

8 Durchführung

8.1 Allgemeines

Diese Norm gibt keine Empfehlungen bezüglich der Bauart und der Betriebsweise der einzusetzenden Apparaturen. Die Betriebsdaten sollten entsprechend den Angaben der Gerätehersteller gewählt und geprüft werden.

Die Einwaage der Analysenprobe sollte möglichst groß sein und muss so gewählt werden, dass die freigesetzte Menge an Kohlenstoffdioxid innerhalb des Kalibrierbereiches liegt.

8.2 Probenvorbereitung und -aufarbeitung

Sofern nicht anderweitig festgelegt, erfolgt die Probenvorbereitung nach EN 16179 oder EN 15002.

Wenn die Proben – je nach Genauigkeit des Verfahrens – vernachlässigbare Mengen flüchtiger Verbindungen außer Wasser enthalten, dürfen die Proben getrocknet werden.

ANMERKUNG Das Verfahren zur Trocknung kann das Ergebnis der Einwaage beeinflussen.

Die aufgearbeitete Probe (Korngröße < 250 µm) wird in einen geeigneten Probenträger (Schiffchen oder Tiegel, z. B. aus nichtrostendem Stahl, Nickel, Keramik, Quarzglas oder Platin) eingewogen. Bei vielen Messgeräten ist die Einwaage abhängig vom Kohlenstoffgehalt; eine Einwaage von mindestens 20 mg ist empfehlenswert. Es muss sichergestellt sein, dass der Kohlenstoffgehalt innerhalb des Kalibrierbereiches liegt.

8.3 Kalibrierung

Das Messgerät muss nach den Vorgaben des Geräteherstellers kalibriert werden.

8.4 Messung (Oxidatives Verfahren A)

Bei der Messung wird der in der Probe enthaltene Kohlenstoff in einer oxidierenden Atmosphäre in einem Temperaturbereich von 150 °C bis 900 °C ausgetrieben und in der Nachverbrennung in CO₂ umgewandelt. Die Detektion erfolgt z. B. durch Infrarot-Detektion oder durch CO₂-empfindliche Sensoren.

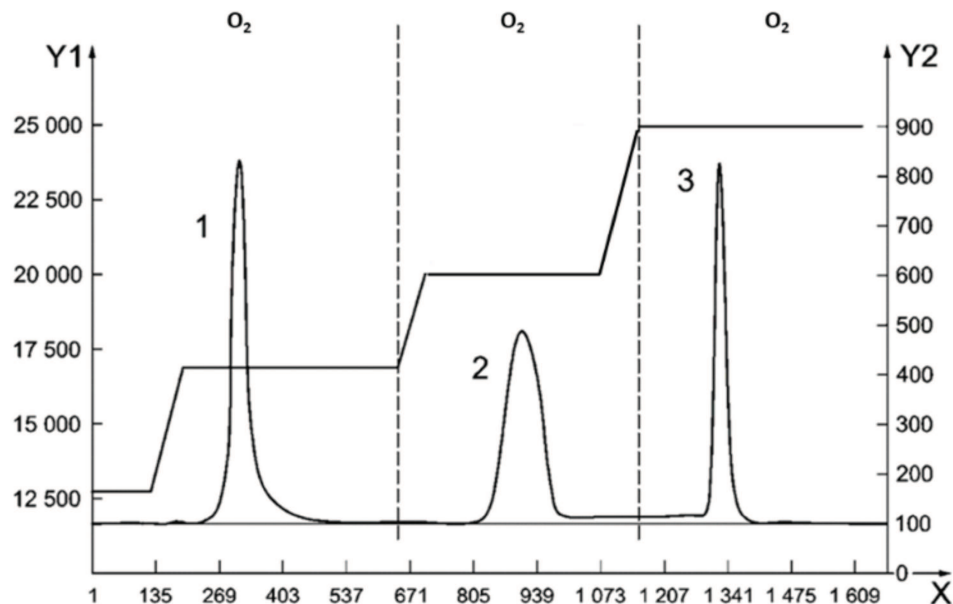
Das Temperaturprogramm für die Probenzone startet bei einer Temperatur von 150 °C und wird mit einem linearen Anstieg und Verweilzeiten nach Tabelle 2 gefahren. In Bild 7 ist ein Beispiel für die Trennung der verschiedenen Kohlenstoffbindungen unter oxidativen Bedingungen dargestellt.

Tabelle 2 — Temperaturprogramm für die Probenzone

Parameter	Ausgangstemperatur °C	Temperaturerhöhungsrate °C/min	Endtemperatur °C	Mindestverweilzeit s	Trärgas (Beispiele)
TOC ₄₀₀	150	70	400	120	O ₂
ROC ₆₀₀	400	70	600	100	O ₂
TIC _{900A}	600	70	900	100	O ₂

Ist nur der TOC₄₀₀-Gehalt von Interesse, kann der Durchgang nach der ersten Aufheizrate beim 1. Signalminimum bei (400 ± 20) °C nach einer Mindestverweilzeit von 120 s beendet werden.

ANMERKUNG Wird das Verfahren bei (400 ± 20) °C beendet, könnte es zweckmäßig sein, einen Nachheizvorgang zur Reinigung des Systems und zur Minimierung der Kontaminationsgefahr durchzuführen.



Legende

X	Zeit in s	1	TOC ₄₀₀
Y1	Signalintensitäten (nach Tabelle 2)	2	ROC ₆₀₀
Y2	Temperatur in °C	3	TIC _{900A}

Bild 7 — Beispieldiagramm für die Trennung der Bindungsformen von Kohlenstoff unter oxidativen Bedingungen

Bei heterogenen Materialien wie Abfall, z. B. Gießereisand, Bergbauabfall oder Stadtböden, ist es erforderlich, den TOC₄₀₀ mindestens zweimal zu messen. Die jeweilige Differenz der beiden Werte muss $\leq 10\%$ des Mittelwerts betragen. Ist dies nicht der Fall, ist mindestens eine weitere Messung erforderlich; dann muss der Variationskoeffizient $\leq 10\%$ sein. Ist dies nicht der Fall, so ist der entsprechende Variationskoeffizient zusammen mit dem Ergebnis anzugeben oder es sind alle Ergebnisse der jeweiligen Messungen anzugeben.

8.5 Messung (gemischtes oxidativ/nicht-oxidatives Verfahren B)

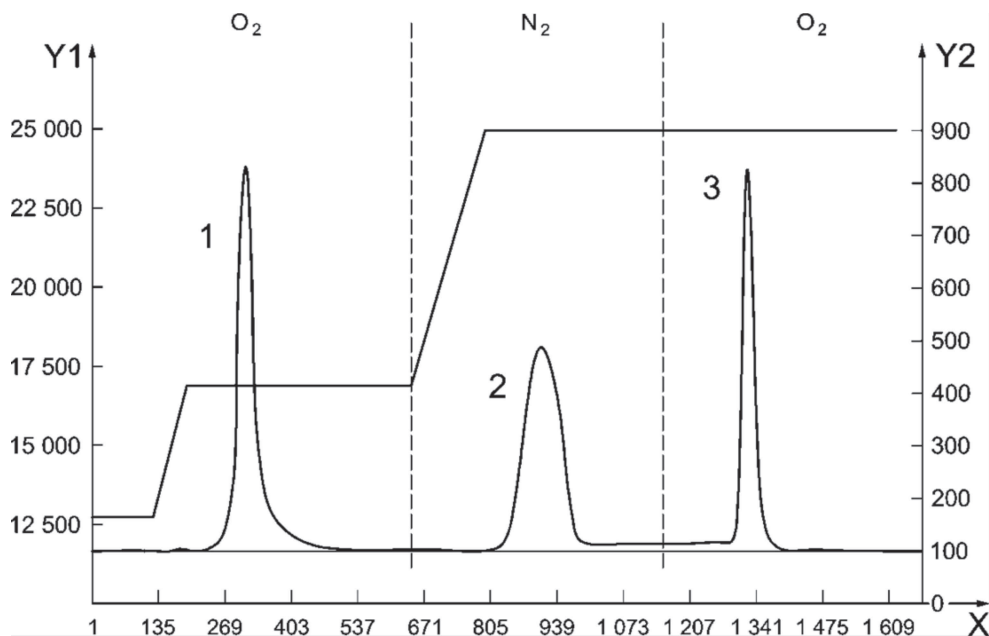
Alternativ zu dem beschriebenen oxidativen Verfahren kann die Kombination von oxidativen und nicht oxidativen Trägergasen in einem Analysegang zur Trennung der Bindungsformen von Kohlenstoff angewandt werden. Hierbei wird die Probe zunächst bei 400 °C unter Sauerstoffstrom zur Bestimmung des TOC₄₀₀ umgesetzt. Anschließend wird das Trägergas auf ein Inertgas umgestellt (Abschnitt 6.3) und gleichzeitig die Temperatur auf 900 °C erhöht. Unter diesen Bedingungen wird der in der Probe enthaltene TIC zu CO₂ umgesetzt. In einer 3. Stufe wird unter Beibehaltung der Temperatur von 900 °C das Trägergas wieder auf O₂ umgeschaltet. Hierbei wird der noch in der Probe enthaltene restliche oxidierbarer Kohlenstoff (ROC₉₀₀) zu CO₂ oxidiert. Das Temperaturprogramm wird gemäß Tabelle 3 gefahren. Bild 8 zeigt ein Beispiel für die Trennung der der Bindungsformen von Kohlenstoff mit alternativem Trägergas.

Tabelle 3 — Temperaturprogramm für die Probenzone

Parameter	Ausgangstempertur °C	Temperaturerhöhungsrate °C/min	Endtemperatur °C	Mindest-Verweilzeit s	Trärgas (Beispiele)
TOC ₄₀₀	150	70	400	120	O ₂
TIC _{900B}	400	> 70	900	250	N ₂
ROC ₉₀₀	900	—	900	100	O ₂

Ist nur der TOC₄₀₀-Gehalt von Interesse, kann der Durchgang nach der ersten Aufheizrate beim 1. Signalminimum bei (400 ± 20) °C nach einer Mindestverweilzeit von 120 s beendet werden.

ANMERKUNG Wird das Verfahren bei (400 ± 20) °C beendet, könnte es zweckmäßig sein, einen Nachheizvorgang zur Reinigung des Systems und zur Minimierung der Kontaminationsgefahr durchzuführen.



Legende

X Zeit in s
Y1 Signalintensitäten (nach Tabelle 3)
Y2 Temperatur in °C

1 TOC₄₀₀
2 TIC_{900B}
3 ROC₆₀₀

Bild 8 — Beispieldiagramm für die Trennung der Bindungsformen von Kohlenstoff mit alternativen Trärgas

Bei heterogenen Materialien wie Abfall, z. B. Gießereisand, Bergbauabfall oder Stadtböden, ist es erforderlich, den TOC₄₀₀ mindestens zweimal zu messen. Die jeweilige Differenz der beiden Werte muss ≤ 10 % des Mittelwerts betragen. Ist dies nicht der Fall, ist mindestens eine weitere Messung erforderlich; dann muss der Variationskoeffizient ≤ 10 % sein. Ist dies nicht der Fall, so ist der entsprechende Variationskoeffizient zusammen mit dem Ergebnis anzugeben oder es sind alle Ergebnisse der jeweiligen Messungen anzugeben.

Wenn sich die Probe explosionsartig entzündet, kann ein Abkühlungsschritt diesen Effekt verringern (siehe Anhang B).