

Verfahren B (Gradientenverfahren)

1 Begriffe

1.1 Gesamtkohlenstoff (TC)

Menge an Kohlenstoff im Probenmaterial, der unter Sauerstoff im Temperaturbereich von 100 bis 1000°C verbrannt wird.

1.2 Gesamter Organischer Kohlenstoff (TOC)

Menge an Kohlenstoff im Probenmaterial, der unter Sauerstoff im Temperaturbereich von 100 bis ca. 370±20°C unter gleichzeitiger Entstehung von Wasser verbrannt wird.

1.3 Restkohlenstoff

Menge an Kohlenstoff im Probenmaterial, der unter Sauerstoff im Temperaturbereich von 100 bis 1000°C verbrannt wird, aber nicht dem TOC zugeordnet werden kann.

2 Prinzip

Zur Analyse des Kohlenstoffs mittels Gradienten -Verfahren wird das Probenmaterial in einem Rohrfen einem Temperaturprogramm ausgesetzt. Durch die Wahl des Trägergases kann die Analyse entweder als Verbrennung oder als Pyrolyse durchgeführt werden. Im Fall der Verbrennung dient Sauerstoff als Trägergas sowie als Oxidationsmittel.

Zur vollständigen Oxidation der Reaktionsprodukte durchläuft das Reaktionsgas ein mit Kupferoxid gefülltes Nachoxidationsrohr, in dem die Temperatur während der gesamten Analyse konstant bei 750°C gehalten wird. Als Detektor dient eine IR-Zelle, die sowohl das entstandene CO₂ erfasst als auch Wasser, welches bei der Zersetzung organischer Bestandteile entsteht. Aufgrund des Erscheinens von CO₂-Peaks bei unterschiedlichen Temperaturen und der Kombination mit gleichzeitig auftretenden Wasser-Peaks kann zwischen organisch und anorganisch gebundenem sowie elementarem Kohlenstoff unterschieden werden. Für die Unterscheidung von elementarem und anorganischem Kohlenstoff (Carbonate) kann eine Analyse im Pyrolysemodus durchgeführt werden. Hierbei wird dasselbe Temperaturprogramm unter Inertgas angewendet, wobei der elementare Kohlenstoff nicht erfasst wird.

3 Störungen

Fehlerhafte Ergebnisse entstehen beim Gradientenverfahren durch die manuelle Auswertung der aufgezeichneten Peaks. Hierbei erschweren hauptsächlich Überlagerungen von CO₂-Peaks die Festlegung der Integrationsgrenzen. Auch die Korrelation von CO₂- und H₂O-Peaks ist nicht immer eindeutig

4 Chemikalien / Gase

- vom Gerätehersteller empfohlene Kalibriersubstanz (z.B. Calciumcarbonat)
- Kupferoxid
- Chemikalien zur Reinigung und Trocknung der Pyrolyse- bzw. Verbrennungsgase (nach Vorgaben der Gerätehersteller)
- Argon und Sauerstoff, frei von Kohlenstoffdioxid und organischen Verunreinigungen, entsprechend den Vorgaben der Gerätehersteller

5 Geräte

5.1 Homogenisierungseinrichtungen

z.B. Mischer, Rührer Mühlen

5.2 Analysenwaage

Wägegenauigkeit mindestens 0,5% der Probenmenge)

5.3 Gerät zur Bestimmung von Kohlenstoff in Feststoffen nach dem Gradientenverfahren

6 Probenlagerung / Probenvorbereitung

Die Proben werden in Glas- oder anderen geeigneten Gefäßen gesammelt.

Für die Messung werden die Proben zunächst bei 40°C getrocknet und anschließend analysenfein aufbereitet.

7 Durchführung

7.1 Bestimmung

Das Probenmaterial wird jeweils in ein Keramikschieffchen eingewogen, welches nach dem Starten des Temperaturprogramms in die beheizte Zone des Quarzrohres geschoben wird.

Temperaturprogramm:

	Anfangstemperatur	Heizrate	Endtemperatur	Haltezeit
Schritt 1:	100°C	-	100°C	120s
Schritt 2:	100°C	70K/min	1000°C	60s

Im ersten Schritt soll zunächst das in der Probe enthaltene Wasser ausgetrieben werden, im zweiten Schritt findet die Verbrennung des Probenmaterials statt.

7.2 Kalibrierung

Wird zur Detektion ein Relativverfahren, z.B. IR-Detektion verwendet, so ist eine Kalibration erforderlich.

Als Kalibriersubstanz eignet sich z.B. Calciumcarbonat (nach Vorgabe des Geräteherstellers).

Bei der Kalibrierung ist wie folgt vorzugehen:

- Festlegung eines vorläufigen Arbeitsbereiches (low level, high level)
- Messung von mindestens fünf (besser zehn) Standardproben pro Arbeitsbereich, mindestens dreifach. Die Konzentration dieser Standardproben muss gleichmäßig über den Arbeitsbereich verteilt sein. Dies wird durch unterschiedliche Einwaagen derselben Kalibriersubstanz erreicht.
- Berechnung der Mittelwerte jeder Konzentration
- Durchführung einer linearen Regression und Überprüfung der Linearität der Kalibrierfunktion.

Die Funktion sollte linear sein. Andernfalls ist der Arbeitsbereich auf den linearen Bereich zu beschränken.

7.3 Driftkorrektur und Kontrollmessungen

Wird zur Detektion ein Relativverfahren, z.B. IR-Detektion verwendet, so ist an jedem Arbeitstag eine Driftkorrektur vorzunehmen. Hierfür wird eine Standardsubstanz (z.B. Calciumcarbonat) mindestens zweifach gemessen. Aus dem Mittelwert der erhaltenen TC-

Werte und dem Gehalt an Kohlenstoff in der Standardsubstanz wird ein Tagesfaktor berechnet, der auf alle Messergebnisse angewendet wird.

Zur Kontrolle der durchgeführten Korrektur werden anschließend drei weitere Messungen der Standardsubstanz vorgenommen.

7.4 Auswertung

Die TOC-Massenanteile werden berechnet aus der Kalibrierfunktion und der Probeneinwaage unter Verwendung des jeweils bestimmten Tagesfaktors.

Die Auswertung erfolgt graphisch anhand der aufgezeichneten Peakmuster für die Kohlenstoffdioxid- und Wassermessung. Die Integrationsgrenzen der durch den Anwender dem organischen Kohlenstoff zugeordneten Peaks sind manuell festzulegen.

Die Ergebnisse sind als Mittelwert aus mindestens je zwei Messungen anzugeben. Die Differenz zwischen den beiden Einzelmessungen sollte $\leq 10\%$ des Mittelwertes sein. Ist dies nicht der Fall, ist mindestens eine weitere Bestimmung notwendig. Dann sollte der Variationskoeffizient $\leq 10\%$ sein. Wenn dies auch nicht der Fall ist, muss der entsprechende Variationskoeffizient mit dem Ergebnis angegeben werden.