

# **Verfahren A (Pyrolyse-Verfahren)**

## **1 Begriffe**

### **1.1 Abbaubarer Organischer Kohlenstoff (AOC)**

Menge an Kohlenstoff im Probenmaterial, der bei einer vorher festgelegten Temperatur im Inertgasstrom (z.B. Stickstoff) freigesetzt und an Kupferoxid zu Kohlenstoffdioxid aufoxidiert werden kann.

### **1.2 Elementarer Kohlenstoff (EC)**

Menge an Kohlenstoff im Probenmaterial, der nach der Bestimmung des AOC noch im Probenmaterial vorhanden ist und bei derselben Temperatur im Sauerstoffstrom verbrannt werden kann.

### **1.3 Gesamtkohlenstoff (TC)**

Summe aus AOC und EC.

### **1.4 Gesamter Organischer Kohlenstoff (TOC)**

Menge an Abbaubarem Organischem Kohlenstoff im Probenmaterial, die bei einer Temperatur gemessen wurde, bei der die unter Punkt 3 beschriebenen Störungen weitestgehend ausgeschlossen werden können.

## **2 Prinzip**

Beim Pyrolyse-Verfahren erfolgt die Analyse des Kohlenstoffs im Rohofen durch eine Pyrolyse mit anschließender Verbrennung. Die Ofentemperatur wird festgelegt und bleibt während der gesamten Analyse konstant.

Im ersten Schritt wird im Stickstoffstrom der organisch gebundene Kohlenstoff ausgetrieben. Die Pyrolyseprodukte werden in einem zweiten Ofenrohr an Kupferoxid zu CO<sub>2</sub> aufoxidiert. Anschließend erfolgt die Verbrennung des Restkohlenstoffs in der Probe im Sauerstoffstrom. Das in den beiden Schritten entstandene CO<sub>2</sub> wird nach Entfernung von störenden Bestandteilen jeweils mittels IR-Spektrometrie erfasst. Dabei wird der bei der Pyrolyse gemessene Kohlenstoffanteil als AOC (abbaubarer organischer Kohlenstoff), der unter Sauerstoff verbrannte Anteil als EC (elementarer Kohlenstoff) bezeichnet.

### **3 Störungen**

Das Pyrolyse-Verfahren kann in folgenden Fällen zu fehlerhaften Ergebnissen führen:

- Die Probe enthält Sauerstoff, beispielsweise in Form von Metalloxiden, welcher zu einer Oxidation des elementaren Kohlenstoffs während der Pyrolyse-Phase führt.
- Die Probe enthält Carbonate, die während der Pyrolyse-Phase ersetzt werden.
- Der in der Probe enthaltene organisch gebundene Kohlenstoff wird während der Pyrolyse-Phase nicht vollständig freigesetzt, sondern durch Verkokung in elementaren Kohlenstoff umgewandelt.

### **4 Chemikalien / Gase**

- vom Gerätehersteller empfohlene Kalibriersubstanz (z.B. L-Glutaminsäure)
- Kupferoxid
- Chemikalien zur Reinigung und Trocknung der Pyrolyse- bzw. Verbrennungsgase (nach Vorgaben der Gerätehersteller)
- Stickstoff 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**

Wäagegenauigkeit mindestens 0,5% der Probenmenge)

#### **5.3 Gerät zur Bestimmung von AOC, EC und TC in Feststoffen nach dem Pyrolyse-Verfahren**

### **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**

Die festen Probenmaterialien werden in geeignete Probenträger eingewogen und analysiert. Die Probenzufuhr erfolgt dabei über einen automatischen Probengeber.

Je nach Probenmaterial sind für die Bestimmung von TOC und TC jeweils Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen nötig. Für die TOC-Bestimmung sollte eine Temperatur gewählt werden, bei der die unter Punkt 3 aufgeführten Störungen ausgeschlossen werden können. Diese Temperatur ist aber in vielen Fällen zu niedrig, um den Gesamtkohlenstoff im Material quantitativ zu erfassen.

### **7.2 Kalibrierung**

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

Als Kalibriersubstanz eignet sich z.B. L-Glutaminsäure (nach Vorgabe des Geräteherstellers).

Bei der Kalibrierung ist wie folgt vorzugehen:

- Festlegung eines vorläufigen Arbeitsbereiches
- Messung von mindestens fünf (besser zehn) Standardproben mindestens dreifach. Die Konzentration dieser Standardproben muß gleichmäßig über den Arbeitsbereich verteilt sein.
- 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. L-Glutaminsäure) mindestens zweifach gemessen. Aus dem Mittelwert der erhaltenen TC-Werte, der Einwaage und dem Gehalt an Kohlenstoff 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.

Als TOC-Wert wird hierbei der AOC-Wert angesehen, der bei einer (zuvor bestimmten) Temperatur gemessen wurde, bei welcher die bekannten Störungen des Verfahrens minimal sind.

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.