



## Herausforderung

Bestimmung des TOC in inhomogenen Abfällen nach der Direktmethode

## Lösung

Mit TOC-Analysatoren wie den multi N/C duo Systemen kann der TOC in Abfallproben schnell, automatisiert, kostengünstig und zuverlässig über die TOC-Direktmethode bestimmt werden.

## Bestimmung des TOC in festen Abfällen

### Einleitung

Die Zusammensetzung von Abfall kann je nach Herkunft sehr unterschiedlich sein. Auch gibt es zahlreiche Verwertungsmöglichkeiten für Abfälle, von der einfachen Deponierung über die Verbrennung zur Energiegewinnung bis hin zum wertstofflichen Recycling von Materialien. Zur Bestimmung relevanter Parameter werden verschiedene Analysemethoden eingesetzt: Bei Haushalts- oder Industrieabfällen, Klärschlamm, Bauschutt, kontaminiertem Bodenaushub, Straßenaufbruch (bitumen- und teerhaltig) und vielen anderen Materialien ist der Gesamtgehalt an organischem Kohlenstoff (TOC) ein wichtiges Maß für die Abfallklassifizierung. Nach der europäischen Deponierichtlinie bestimmt dieser z.B. die Zuordnung des Abfalls zu einer Deponieklasse.

Organische Abfallbestandteile werden auf Deponien mikrobiell zersetzt. Dadurch entstehen einerseits Deponiegase, die Geruchsbelästigung verursachen und zum Treibhauseffekt beitragen. Andererseits tragen Zersetzungsprodukte wie organische Säuren durch

Komplexierungsreaktionen erheblich zur Mobilisierung von Schwermetallen bei, die sich dadurch in tiefere Bodenschichten verlagern und erhebliche Sicker- oder Grundwasserkontamination verursachen. Um dies zu verhindern, müssen Abfälle mit erhöhtem TOC-Gehalt speziell behandelt werden.

Die Grundlagen für die Bestimmung des TOC in Feststoffen sind in der DIN EN 15936 (auch: DIN EN 13137) beschrieben. Verschiedene Techniken können angewendet werden, bei allen erfolgt im ersten Schritt eine Behandlung der Probe mit einer anorganischen, nicht oxidierenden Säure. Die Karbonate reagieren mit der Säure und bilden  $\text{CO}_2$ , welches entweder nach der sogenannten *indirekten* Methode ( $\text{TOC} = \text{TC} - \text{TIC}$ , auch bekannt als Differenzmethode) quantitativ bestimmt wird, oder das  $\text{CO}_2$  wird aus der Probe entfernt und anschließend der TOC *direkt* gemessen.

## Material und Methoden

Für alle Abfallproben wurde die TOC-Bestimmung nach der direkten Methode gemäß DIN EN 15936 bzw. DIN EN 13137 durchgeführt. Dazu wurden alle Proben in Keramik-Probenschiffchen eingewogen, wobei unterschiedliche Probenmengen je nach Homogenität der jeweiligen Probe gewählt wurden. Je inhomogener das Erscheinungsbild der Probe war, desto höher wurde die Einwaage gewählt. Nach dem Wiegen wurde die Probe angesäuert, um Karbonate/Hydrogenkarbonate (TIC) zu entfernen, und anschließend getrocknet. Der Probengeber FPG 48 wurde mit den Probenschiffchen bestückt und diese anschließend automatisch in den Ofen des Analysators überführt. Für die verschiedenen Abfallmatrizes wurden unterschiedliche Methodeneinstellungen (Temperatur, Probenzufuhrgeschwindigkeit, Haltepositionen) verwendet, wie in Tabelle 3 beschrieben. Die Verbrennung fand in einem robusten und katalysatorfreien keramischen Verbrennungsrohr bei Temperaturen  $\geq 1.000\text{ °C}$  in einer reinen Sauerstoffatmosphäre statt. Die quantitative Oxidation aller vorhandenen organischen Verbindungen nach der TIC-Eliminierung wurde zum Einen durch die hohe Verbrennungstemperatur und zum Anderen durch einen Sauerstoffüberschuss gewährleistet. Das bei der Verbrennung entstandene  $\text{CO}_2$  wurde durch das Trägergas in den Focus Radiation NDIR-Detektor geleitet und quantitativ erfasst. Auf dem Weg vom Ofen zum Detektionssystem wurden die Verbrennungsgase über mehrere Stufen wie Partikelabscheidung, Trocknung und Halogenabsorption gereinigt.

### Probenvorbereitung

Die verschiedenen Abfallproben waren bereits homogenisiert (zerkleinert oder gemahlen) und wiesen eine zufriedenstellende Partikelgröße von 1 bis 3 mm auf. Insbesondere Straßenaufbruch und Industrieabfälle wiesen eine uneinheitliche Probenstruktur mit ungleichmäßiger Partikelgröße und Färbung auf. Alle Proben wurden ohne weitere Homogenisierung in keramische Probenschiffchen eingewogen. Die Ansäuerung erfolgte mit Hilfe eines Säuredispensers, wobei jeder Probe  $500\ \mu\text{l}$  10%ige HCl zugesetzt wurde. Die Vollständigkeit der TIC-Abtrennung wurde durch Zugabe einiger Tropfen 25 %iger HCl überprüft, bis kein Gas ( $\text{CO}_2$ ) mehr gebildet wurde. Alle Probenschiffchen wurden dann auf einer Heizplatte ( $40\text{ °C}$ ) über Nacht für ca. 14 Stunden getrocknet. Ein Satz von drei Schiffchen für jede Probe und ein zusätzliches zertifiziertes Referenzmaterial wurden auf die oben beschriebene Weise hergestellt.

### Kalibrierung

Die Kalibrierung des Feststoff-TOC-Analysators erfolgte durch die Analyse einer einzigen Standardsubstanz (Kohle-CRM) mit verschiedenen Probeneinwaagen. Die resultierende Kalibrierkurve deckt einen weiten Konzentrationsbereich ab. Der Kohlestandard ( $\text{TC} = 62,53\%$ ) wurde in verschiedenen Einwaagen, beginnend mit ca. 20 mg, direkt in keramische Probenschiffchen eingewogen, welche dann mit dem Autosampler FPG 48 in den Ofen eingeführt wurden. Die Kalibrierkurve ist in Abbildung 1 dargestellt.

Tabelle 1: Kalibrierung

Parameter	Kalibrierstandard	Kohlenstoffgehalt [%]	Einwaage [%]	Kalibrierter Bereich [ $\text{mg C}_{\text{absolute}}$ ]
TC	Kohlestandard (CRM)	62,53	24 – 200	15 – 125

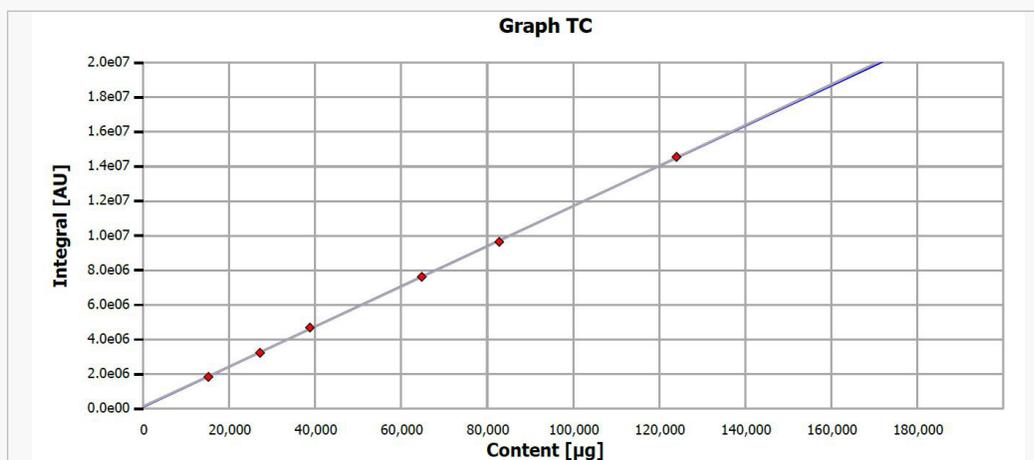


Abb. 1: Kalibrierkurve

## Geräteeinstellungen

Die Messungen wurden mit dem multi N/C 2100S duo durchgeführt, welches aus dem Grundgerät multi N/C 2100S mit dem Probengeber AS 60 und dem Feststoffofen HT 1300 in Kombination mit dem Feststoffprobengeber FPG 48 besteht. Die folgenden Gerätekonfigurationen können alternativ für die Bestimmung des TOC in Abfallproben unterschiedlicher Herkunft durch direkte oder Differenzmethode verwendet werden:

Tabelle 2: Weitere Instrumentenkonfigurationen

Instrumentenkonfiguration	Betriebsmodus (Feststoffanalytik)	Zusätzliche Parameter /Vorteile
multi N/C 3100 duo (multi N/C 3100 + AS vario ER + HT1300 + FPG 48)	Automatische Bestimmung von TOC, Direktmethode	NPOC/TOC/TIC/TC-Bestimmung in Wasserproben, erweiterbar mit TN <sub>b</sub> -Option (CLD, ChD) für Wasserproben
multi N/C 2100S + HT 1300 multi N/C 3100 + HT 1300	Manuelle Bestimmung von TOC, Direktmethode	NPOC/TOC/TIC/TC-Bestimmung in Wasserproben, erweiterbar mit TN <sub>b</sub> -Option (CLD, ChD) für Wasserproben
multi EA 4000 + FPG 48	Automatische Bestimmung von TOC, Direktmethode	Erweiterbar für TS (Gesamtschwefel) und TCI (Gesamtchlor-)Bestimmung in Feststoffproben
multi EA 4000 + FPG 48 + TIC auto	Automatische Bestimmung von TOC und/oder TIC, Differenz- oder Direktmethode, automatische Ansäuerung	Erweiterbar für TS (Gesamtschwefel) und TCI (Gesamtchlor-)Bestimmung in Feststoffproben

Alle oben genannten Geräte sind mit einem robusten keramischen Verbrennungsrohr ausgestattet, das durch hohe Mengen an Alkali- oder Erdalkalimetallen oder Säuredämpfen nicht beeinträchtigt wird. Verbrennungstemperaturen von bis zu 1300 °C (multi N/C duo Systeme) bzw. 1500 °C (multi EA 4000 Konfigurationen) gewährleisten einen quantitativen Aufschluss aller Kohlenstoffverbindungen.

## Methodenparameter

Da Abfallproben unterschiedlicher Herkunft in ihrer Zusammensetzung erheblich variieren können, zeigen sie ein unterschiedliches Verbrennungsverhalten. Bei Proben mit einem hohen Gehalt an organischen Stoffen (wie z.B. Bioabfall) muss der zu erwartende heftige Verbrennungsprozess kontrolliert werden, um verfälschte Ergebnisse zu vermeiden. Dies geschieht durch eine langsamere Zuführung der Probe in die heiße Ofenzone und zusätzlich durch Abdecken der Probe mit einem inerten, verzögernden Material (z. B. geglähter Quarzsand). Die Parametereinstellungen für die Verbrennung und Probeneinführung der verschiedenen Abfallproben sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Methodeneinstellungen multi N/C 2100S duo

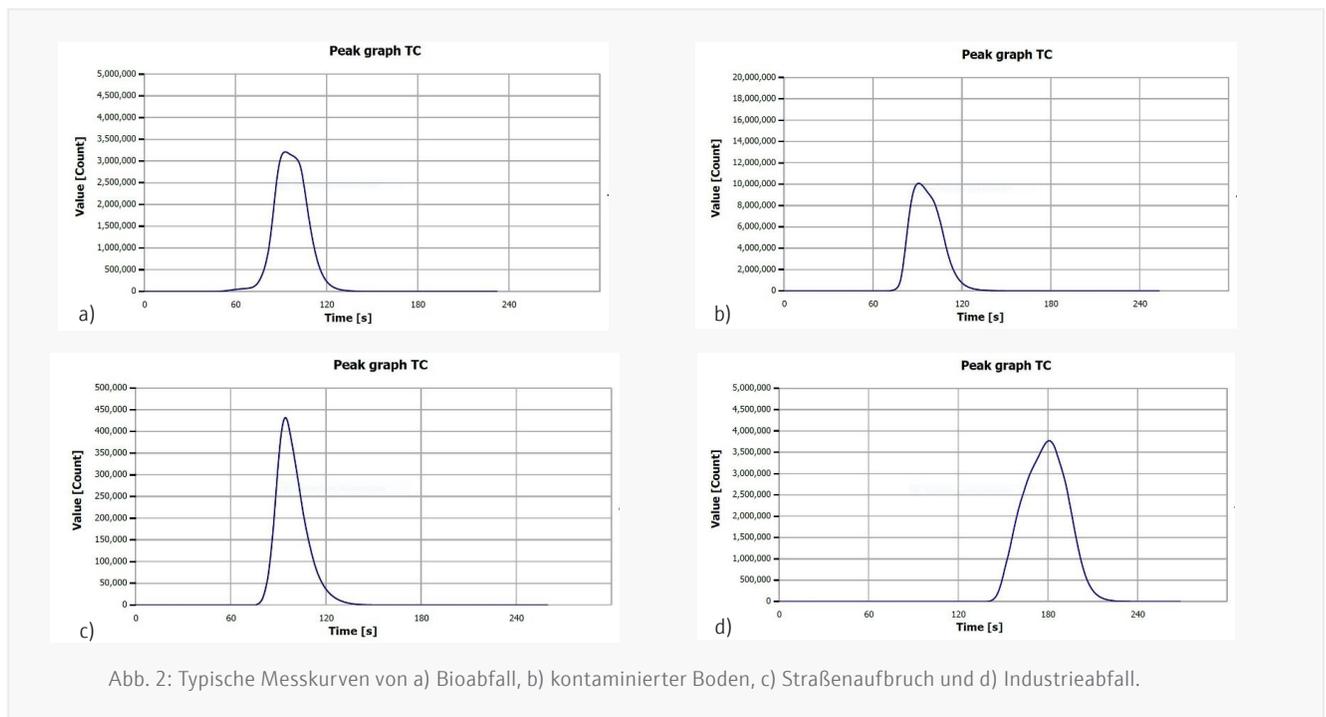
Matrix	Parameter	Verbrennungstemperatur [°C]	Probenezuführungsgeschwindigkeit [mm/min]	Halteposition Probengeber [mm]	Wartezeit in Halteposition [s]	Additive
Bioabfall	TC	1.000	300	100	60	Quarzsand
Kontaminierter Boden	TC	1.200	500	-	0	-
Straßenaufbruch	TC	1.200	100	100	60	Quarzsand
Industrieabfall	TC	1.200	300	-	0	-

## Ergebnisse und Diskussion

Die Analyseergebnisse für die verschiedenen Abfallproben sind in Tabelle 4 aufgeführt. Die Messungen wurden als Dreifachbestimmung durchgeführt, die erzielten Standardabweichungen (SD) liegen im erwarteten Bereich für heterogene Matrices wie Abfall. Die Reproduzierbarkeit kann verbessert werden, indem mehr Aufwand in die Probenhomogenisierung gesteckt wird (z. B. Mahlen mit gekühlten Mühlen für Proben wie teerhaltiger Straßenaufbruch). Routinelabors verzichten oft auf aufwendige Homogenisierungsverfahren und akzeptieren RSD-Werte bis zu 5 %. Typische Messkurven sind in Abbildung 2 dargestellt.

Tabelle 4: Ergebnisse

Probe	Einwaage [mg]	TOC Mittelwert $\pm$ Std. Abw. [%]	RSD [%]
Bioabfall	ca. 300	7,46 $\pm$ 0,21	2,8
Kontaminierter Boden	ca. 500	5,23 $\pm$ 0,10	1,9
Straßenaufbruch	ca. 500	27,1 $\pm$ 0,81	3,0
Industrieabfall	ca. 500	14,4 $\pm$ 0,49	3,4
CRM (Kohle) 56,23 % TC NCS FC 28009J	ca. 50	55,9 $\pm$ 0,45	0,8



## Zusammenfassung

Die multi N/C duo Systeme sind sehr gut geeignet, um Abfallproben unterschiedlicher Herkunft schnell und zuverlässig mit der Direktmethode auf ihren TOC-Gehalt zu untersuchen. Die Probenvorbereitung kann für eine ganze Reihe von Proben direkt in den Probenschiffchen durchgeführt werden, wodurch die Vorbereitungszeit und der Personalaufwand auf ein Minimum reduziert werden. Die anschließende Analyse der Proben erfolgt vollautomatisch; der Probengeber FPG 48 kann eine Sequenz von bis zu 48 Proben abarbeiten, wobei verschiedene Methodeneinstellungen für unterschiedliche Probenmatrices genutzt werden können. Einfache Kalibrierungsroutinen und der eingebaute Weitbereichs-Focus-Radiation-NDIR-Detektor ermöglichen einen weiten Messbereich von bis zu 500 mg C absolut für alle multi N/C duo Geräte und multi EA 4000. Dies macht Wiederholmessungen von Proben mit unerwartet hohen Konzentrationen überflüssig.

Die Probenvorbereitungs- und Messverfahren entsprechen uneingeschränkt der DIN EN 15936. Darüber hinaus eignen sich die multi N/C duo Systeme für die automatisierte Analyse von TOC (TIC, TC), NPOC, POC und TNb in Wasserproben ohne aufwändige Hardware-Modifikationen am Gerät. Das Ändern der Konfiguration in der Software und das Laden der gewünschten Methode erfolgen einfach mit ein paar Mausklicks und der Feststoff-TOC-Analysator wird in einen vollautomatischen Flüssiganalysator umgewandelt oder umgekehrt.



Abb. 3: multi NC 2100S duo

### Referenzen

DIN EN 13137:2001-12: Charakterisierung von Abfall – Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) in Abfall, Schlämmen und Sedimenten

DIN EN 15936:2012-11: Schlamm, behandelter Bioabfall, Boden und Abfall – Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) mittels trockener Verbrennung

Dieses Dokument ist zum Zeitpunkt der Veröffentlichung wahr und korrekt; die darin enthaltenen Informationen können sich ändern. Dieses Dokument kann durch andere Dokumente ersetzt werden, einschließlich technischer Änderungen und Korrekturen.