



Herausforderung

Komfortable automatisierte Bestimmung verschiedener Kohlenstoffparameter (TC/TOC/TIC) in Gips- und Baustoffproben

Lösung

Elementaranalyse – effiziente Hochtemperaturverbrennung und nasschemische Zersetzung in einem System gekoppelt mit NDIR-Detektion

Zielpublikum

Gipsproduktion und Recycling, Deponien, Zementproduktion, industrielle Qualitätskontrolle, Auftragslabore für die Zement- und Baustoffanalytik

Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) in Gips und artverwandten Proben - Hochtemperaturverbrennung in Kombination mit IR-Detektion gemäß EN 13639

Einleitung

Gips, oder chemisch korrekt Calciumsulfat-Dihydrat, ist ein natürlich vorkommendes Mineral. Es gilt als wichtiger Rohstoff für viele industrielle, medizinische und künstlerische Anwendungen, von denen eine der wichtigsten die Verwendung als Baustoff, z.B. als Anhydrit, Stuckgips, Estrich oder Gipskarton ist. Gips fällt auch in großen Mengen als Nebenprodukt in industriell genutzten technischen Prozessen an. So z.B. bei der Herstellung von organischen und anorganischen Säuren wie Oxalsäure, HF, H_2SO_4 , bei der Neutralisation von sulfathaltigen Prozessabwässern und bei der Rauchgasentschwefelung der Abgase von Kohlekraftwerken als REA-Gips. Abhängig von den enthaltenen Verunreinigungen können diese Materialien in der Baustoffindustrie eingesetzt werden. Ein hohes Aufkommen an REA-Gips macht den Abbau von Naturgips teilweise überflüssig. Fällt mehr davon an als benötigt wird,

kann er für andere Zwecke, z.B. als Füllstoff, verwendet oder einfach auf Deponien entsorgt werden.

Nach der Nutzung ist vor der Wiederverwendung – Recycling nimmt einen wichtigen Platz im Lebenszyklus von Gips ein. Beim industriellen Recycling wird Gips in der Regel gemahlen und zur Herstellung neuer Gipskartonplatten, als Absorber für Trocknungsprozesse oder in der Wasseraufbereitung verwendet. Sowohl die Deponierung als auch das Recycling erfordern die Einhaltung von Grenzwerten (z.B. für die Einstufung in eine Deponieklasse) und die Erfüllung spezifizierter Qualitätsmerkmale. Hierfür sind zahlreiche physikalische und chemische Parameter wichtig, darunter der TOC – ein Summenparameter, der den gesamten organisch gebundenen Kohlenstoffgehalt beschreibt. Nicht alle gipshaltigen Abfälle sind für die Wiederverwertung geeignet. Der Bundesverband der Gipsindustrie legt

Qualitätsanforderungen für Recyclinggips fest. So darf beispielsweise der TOC für Recyclinggips max. 1,00 %^[1] betragen, technisch-bedingte Abweichungen bis zu max. 1,50 % sind nur nach besonderer Vereinbarung möglich. Für die Deponierung von Gipsabfällen sind die Kriterien und Grenzwerte der Deponieverordnung (DepV) zu beachten. Aufgrund des Elutionsverhaltens von Gipsabfällen (Sulfatkonzentrationen im Eluat von bis zu 1.500 mg/l) sind Deponien der Klasse I (DK I) für die Ablagerung von gipshaltigen Baustoffen geeignet. Erhöhte TOC-Gehalte können eine höhere Deponieklasse erfordern. Ein hoher Gehalt an organisch gebundenem Kohlenstoff begünstigt bei hohen Schwefelgehalten die Bildung von Schwefelwasserstoff (H₂S), die es zu vermeiden gilt. Organische Verunreinigungen (TOC) können aus dem Herstellungsprozess stammen (Zitronensäure, Zelluloseleim, Fasermaterial), aber auch aus Verunreinigungen, die sich während der Nutzung anreichern (Adsorption aus der Luft, Pilzwachstum).

Methoden zur Bestimmung von TOC und anderen Kohlenstoffsummenparametern in festen Stoffen wie Boden, Gips, Zement, Abfall und ähnliche Materialien sind in vielen Normen, wie zum Beispiel EN 13137, DIN EN 15936 oder EN 13639, beschrieben. Die hier beschriebenen Referenz- und Alternativverfahren beruhen alle auf drei wesentlichen Schritten. Zunächst muss die getrocknete, homogenisierte Probe durch Ansäuern mit einer nicht oxidierenden Mineralsäure von eventuell vorhandenem Carbonat-gebundenem Kohlenstoff (TIC) befreit werden. Der TIC wird

in Form von CO₂ freigesetzt. Anschließend wird der in der Probe enthaltene organisch gebundene Kohlenstoff (TOC) durch chemische oder thermische Oxidation vollständig in CO₂ umgewandelt. Dieses wird im letzten Schritt mit einer geeigneten gravimetrischen oder spektroskopischen Messmethode quantitativ bestimmt. Durch die große Menge an anfallenden Proben und den Bedarf an einer lückenlosen Überwachung, ist eine Automatisierung des Analysenprozesses unerlässlich. Hierfür bestens geeignet sind Elementaranalysatoren, die speziell für die Bestimmung von Kohlenstoffsummenparametern optimiert wurden. Diese Systeme vereinen einen nasschemischen Reaktor zur separaten Bestimmung des anorganisch gebundenen Kohlenstoffs (TIC) und einen Hochtemperaturofen zur Bestimmung des Gesamten (TC) und des organisch gebundenen Kohlenstoffs (TOC). Durch intelligentes Gasmanagement ist sogar die Bestimmung des elementaren Kohlenstoffs (EC), der bei Vorhandensein die TOC-Werte verfälscht, durch einen zusätzlichen Pyrolyse-Schritt möglich. So wird die Bestimmung aller relevanten Parameter mit nur einem Analysesystem, komfortabel und vollautomatisiert möglich. Vorteile sind eine bessere Vergleichbarkeit der einzelnen Parameter, ein merklich gesteigerter Probendurchsatz und die Minimierung von Gefahren- und Störquellen. Der multi EA 4000 ist für die Bestimmung von Kohlenstoffsummenparametern in verschiedensten Matrices ein geeignetes Analysesystem. Dank großer möglicher Probenmengen von bis zu 3 g und robuster Keramik-Technologie sind seinem Einsatz kaum Grenzen geboten.

Material und Methoden

Zur Bestimmung der Parameter TC, TIC und TOC wurde ein Elementaranalysator vom Typ multi EA 4000 mit dem TIC-Feststoffmodul "automatic" eingesetzt. Der Analysator basiert auf dem Prinzip der Hochtemperaturverbrennung zum Probenaufschluss unter Verwendung eines robusten keramischen Verbrennungsrohrs zur direkten Bestimmung von TC- und TOC-Gehalten und einem, dem Verbrennungsofen vorgelagerten nasschemischen Reaktor für die direkte TIC-Bestimmung. Der multi EA 4000 ist ein offenes System, der Verbrennungsofen ist in horizontaler Ausrichtung angeordnet. Die Probenzuführung erfolgt über eine einfache Gasschleuse, dies ermöglicht eine einfache Bedienung und Automatisierung des Analyseprozesses. Für die hier beschriebenen Messungen wurde ein Feststoffprobengeber vom Typ FPG 48 verwendet, um die in Keramikschiffchen gefüllten Proben in den Ofen, bzw. TIC-Reaktor zu überführen und diese Schiffchen mit Rückständen nach der Analyse zur vollautomatischen Entsorgung zu entfernen. Der Gesamtgehalt an organischem Kohlenstoff (TOC) wurde nach der Differenzmethode bestimmt. Dazu

wurden der Gesamtkohlenstoff (TC) und der anorganische Gesamtkohlenstoff (TIC) gemessen, anschließend wurde der TOC als Differenz aus beiden berechnet.

$$\text{TC-TIC} = \text{TOC}$$

Hierfür wurden zwei Teile jeder Probe in jeweils zwei Probenschiffchen eingewogen. Das erste wurde im TIC-Reaktor mit 40 %-iger H₃PO₄ angesäuert, das CO₂ aus enthaltenen Carbonaten wurde freigesetzt und der TIC direkt gemessen. Das zweite Probenaliquot wurde bei 1.200 °C im Widerstandsofen im reinen Sauerstoffstrom verbrannt. Das dabei freigesetzte CO₂ entspricht der Gesamtheit aller Kohlenstoffverbindungen (TC). Bei beiden Aufschlussmethoden wurde das Messgas getrocknet und gereinigt, bevor es dem NDIR-Detektor zur Bestimmung der verschiedenen Kohlenstoffparameter zugeführt wurde. Die Berechnung des TOC erfolgte automatisch durch die multiWin Betriebs- und Datenauswertungssoftware aus den gemessenen TIC- und TC-Gehalten.

Proben und Reagenzien

- Verschiedene Gips-Proben, pulverförmig, aus dem Gipsrecycling
- Kontrollstandard (5 % TIC, 10 % TC, 5 % TOC) (Qualitätskontrolle)
- H_3PO_4 , 40 % (Ansäuren)
- Al_2O_3 (Verdünnungsmittel)
- Glaskohlenstoff (Standardsubstanz)
- $CaCO_3$ (Standardsubstanz)

Probenvorbereitung

Dank guter Probenhomogenität war kein Vorbereitungsschritt erforderlich.

Kalibrierung

Vor den Messungen wurde das Analysesystem kalibriert. Das angewandte Kalibrierungsprinzip ist konstante Konzentration, variable Probenmenge. Um einen weiten Konzentrationsbereich abzudecken, wurden verschiedene Mengen der Standardsubstanzen eingewogen. Zur Bestimmung des Parameters TC wurde eine Verdünnung von Glaskohlenstoff mit 9,91 % C verwendet. Dazu wurde er mit einer entsprechenden Menge Al_2O_3 verdünnt. Für die Bestimmung des TIC wurde $CaCO_3$ verwendet. Dazu wurde das Calciumcarbonat ebenfalls mit Al_2O_3 verdünnt, um eine Konzentration von 1,2 % C zu erzeugen^[2]. In Tabelle 1 sind die Kalibrierparameter zusammengefasst. Die resultierenden Kalibrierkurven sind in Abbildung 1 und 2 dargestellt. Die Qualität und Richtigkeit der Kalibrierung wurde mit Hilfe des Kontrollstandards geprüft.

Tabelle 1: Kalibrierung des multi EA 4000

Standard	Parameter	c_c	Einwaage	Kalibrierter Bereich
$CaCO_3$	TIC	1,2 % C	16–142 mg	0,2–1,7 mg C
Glassy carbon	TC	9,91 % C	14–86 mg	1,4–8,5 mg C

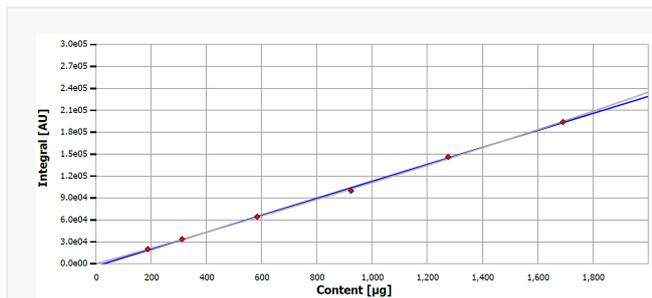


Abb. 1: TIC-Kalibrierung

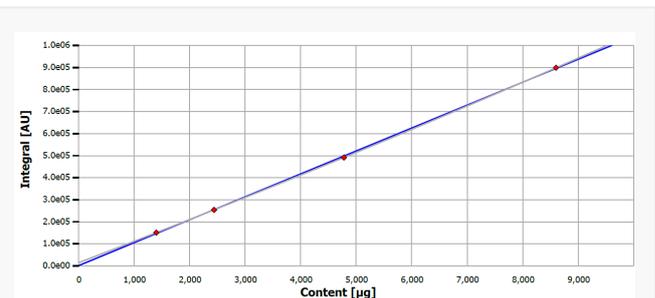


Abb. 2: TC-Kalibrierung

Methodenparameter

Für die Messungen wurde eine Standardmethode aus der Methodenbibliothek der multiWin Software verwendet. Die Einstellungen der Prozessparameter für die Probenzufuhr und den Probenaufschluss sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Prozessparameter multi EA 4000 und FPG 48

Parameter	Einstellung
Temperatur	1.200 °C
Sauerstoff-Fluss	2,5 l/min
Säuremenge – TIC (automatisch)	800 µl
FPG 48 Parameter-Satz	TOC_IC/OC_inorganic

Detektionsparameter

Die verwendeten Parameter für die Detektion sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Sie sind identisch für die TC, TIC und TOC-Bestimmung.

Tabelle 3: Parameter für die Kohlenstoffdetektion (NDIR)

Parameter	Einstellung
Max. Integrationszeit	600 s
Start	0,12 ppm
Basisannäherung	5 ppm
Block	3

Ergebnisse und Diskussion

Verschiedene Proben aus Gipsherstellung und Recycling wurden auf ihren Gehalt an TOC, TIC und TC untersucht. Hierfür wurden Probenmengen im Bereich von 50 bis 300 mg für Proben und Standards verwendet. In Tabelle 4 sind die Ergebnisse der Messungen von Gipsproben und Kontrollstandards zusammengefasst. Sie sind Mittelwerte aus jeweils drei Wiederholmessungen. Der TC und der TIC wurden direkt gemessen, der TOC wurde mittels Differenzmethode durch die Software automatisch aus diesen zwei Ergebnissen berechnet. Alternativ ist auch eine direkte Bestimmung des TOC möglich. Das TIC-Feststoffmodul „automatic“ ermöglicht dies ebenfalls vollautomatisiert. Die Messergebnisse sind gut reproduzierbar. Durchschnittliche Messzeiten liegen in Abhängigkeit von Bestimmungsmethode und Probenmenge bei 3 bis 4 Minuten. Beispiele für die Messkurven sind in den Abbildungen 3 bis 4 für die Probe Gips 1 gezeigt

Tabelle 4: Ergebnisse für die Bestimmung verschiedener Kohlenstoffsummenparameter (TC, TIC, TOC) in Gips- und Referenzproben

Standard	TIC ± SD [%]**	TC ± SD [%]**	TOC _{diff} *
Gips 1	3,88 ± 0,11	4,36 ± 0,15	0,48
Gips 2	0,09 ± 0,00	0,20 ± 0,01	0,11
Gips 3	0,22 ± 0,04	0,49 ± 0,04	0,27
Gips 4	1,21 ± 0,01	1,37 ± 0,08	0,16
CaCO ₃ (1.20% C)	1,22 ± 0,01	1,25 ± 0,01	
Kontrollstandard (5 % TIC, 10 % TC, 5 % TOC)	4,93 ± 0,10	10,38 ± 0,26	5,45

** direkt, gemessen, * berechnet, nach Differenzmethode TC – TIC

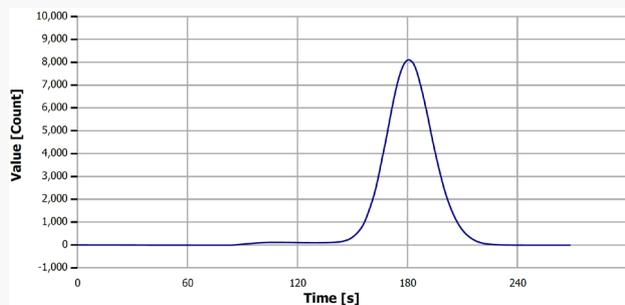


Abb. 3: TC Messkurve des Probe "Gips 1"

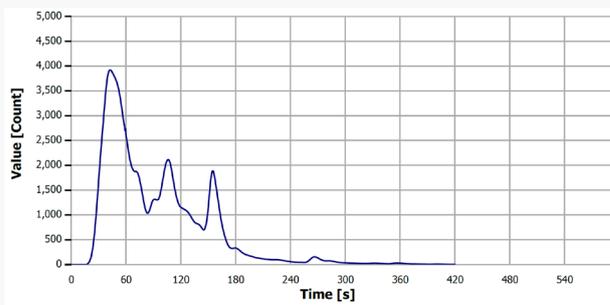


Abb. 4: TIC Messkurve des Probe "Gips 1"

Zusammenfassung

Insbesondere im Bereich der Baustoffproduktion, des Recyclings und der Entsorgung sind viele verschiedene Methoden zur Bestimmung des TOC anerkannt. Die EN 13639 verweist zum Beispiel auf gravimetrische Methoden nach nasschemischer Oxidation der Proben als Referenzmethode. Solche manuellen Methoden sind zeitaufwendig und können nicht automatisiert werden. Alternative Methoden sind anwendbar, wenn ihre Eignung und die Vergleichbarkeit der Ergebnisse belegt ist. Der Kohlenstoffanalysator multi EA 4000 mit TIC-Feststoffmodul „automatic“ ist solch eine Alternative, die die vollautomatische Bestimmung verschiedener Kohlenstoffparameter in Gips und artverwandten Materialien ermöglicht. Im Vergleich zu anderen Referenzmethoden ist die Hochtemperaturverbrennung mit Infrarot-Detektion aufgrund ihres hohen Probendurchsatzes und der Flexibilität bei der Unterscheidung verschiedener Kohlenstoffspezies deutlich überlegen. Dank des automatischen TIC-Feststoffmoduls kann der TOC direkt oder nach der Differenzmethode bestimmt werden. Dies ermöglicht eine einfache Anpassung des Analyseprozesses an die Bedürfnisse der Probenmatrix oder spezifische Anforderungen aus Normen. Die Analyse ist von der

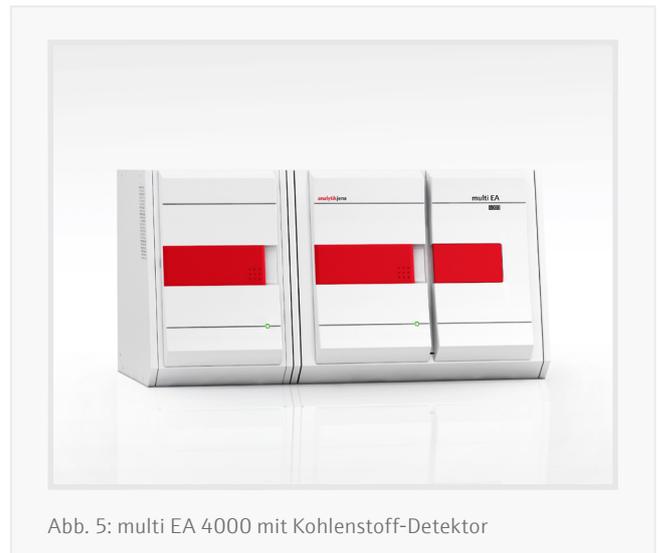


Abb. 5: multi EA 4000 mit Kohlenstoff-Detektor

Probenaufgabe bis zur Entsorgung der mit Säure kontaminierten Probenschiffchen vollautomatisch, dies verhindert potentielle Risiken für den Bediener und die Hardware, durch eine Minimierung des Säurekontakts und ermöglicht einfachste Bedienung. Der multi EA 4000 kann mit Zubehörmodulen für die Bestimmung von Schwefelgehalten und organisch gebundenem Chlor erweitert werden.

Empfohlene Gerätekonfiguration

Tabelle 5: Übersicht benötigter Geräte, Zubehöre und Verbrauchsmaterialien

Artikel	Artikelnummer	Beschreibung
multi EA 4000 C	450-126.564	Elementaranalysator zur Bestimmung von Kohlenstoff in Feststoffen
FPG 48	450-126.574	Feststoffprobengeber für multi EA 4000
TIC Feststoffmodul "automatic"	450-126.576	Zubehörmodul für multi EA 4000, ermöglicht die automatisierte Bestimmung der Parameter TIC und TOC (direkt und Differenzmethode)

Referenzen

- [1] Umweltbundesamt, Gips – Factsheet, Seite 8, https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/3521/dokumente/factsheet_gips_fi_barrierefrei.pdf
- [2] Analytik Jena – LabGuide Sample Preparation Strategies, Seite 14 ff, <https://www.analytik-jena.de/wissen/whitepaper/labguide-sample-preparation/>

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.

Markenrechtlicher Hinweis: Die in der Applikationsschrift genannten Markennamen von Drittprodukten sind in der Regel eingetragene Marken der jeweiligen Unternehmen.

Unternehmenshauptsitz

Analytik Jena GmbH+Co. KG
 Konrad-Zuse-Straße 1
 07745 Jena · Deutschland

Tel. +49 3641 77 70
 Fax +49 3641 77 9279

info@analytik-jena.com
 www.analytik-jena.com

Version 1.0 · Autor: AnGr
 de · 06/2023

© Analytik Jena | Bilder ©: iStock/Juan-Enrique (S. 1)