



Herausforderung

Schnelle und kostengünstige Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs über einen weiten Konzentrationsbereich in der Umweltanalytik (Boden, Sedimente usw.).

Lösung

Vollautomatische Bestimmung mit dem multi EA 4000 unter Verwendung des Feststoffprobengebers FPG 48 und des automatischen TIC-Feststoffmoduls. Flexible Auswahl des TOC-Bestimmungsverfahrens für jede Probe.

Vergleich der TOC Bestimmungsverfahren nach DIN EN 15936 in Bodenproben

Einleitung

Der im Boden enthaltene Kohlenstoff (TC = Gesamtkohlenstoff) hat unterschiedliche Quellen und Auswirkungen auf die Qualität des Bodens. Der gesamte anorganische Kohlenstoff (TIC), hauptsächlich in Form von Karbonat und Hydrogenkarbonat, ist ein natürlicher Bestandteil des Bodens, kann aber auch aus künstlichen Zusätzen und anderen Quellen stammen. Der gesamte organische Kohlenstoff (TOC) entsteht hauptsächlich durch organische Stoffe aus natürlichen Quellen (Pflanzen, Tiere, mikrobielle Abbauprozesse), aber auch vom Menschen verursachte Verunreinigungen sowie industrielle und landwirtschaftliche Prozesse (z.B. Ölrückstände, Abfälle, Überdüngung) tragen zum TOC bei. Sein Gehalt wird durch Erosion, biologische Zersetzung (z. B. durch Bakterien) und Landwirtschaft beeinflusst. Der TOC hat Einfluss auf die Bodeneigenschaften, wie z. B. Farbe, Fruchtbarkeit oder Toxizität. Dies macht ihn in der Landwirtschaft, im Umweltschutz, in der Abfallwirtschaft und auf Deponien

zu einem wichtigen Parameter, der regelmäßig überwacht werden muss. Zu diesem Zweck haben sich Techniken der Elementaranalyse bewährt, die auf einer vollständigen Hochtemperaturverbrennung aller Probenbestandteile beruhen, gefolgt von einer Detektion des gebildeten CO₂ mittels nichtdispersiver Infrarotspektroskopie (NDIR) (z. B. nach DIN EN 15936^[1]).

Je nach Art des Bodens und seines TOC/TIC-Verhältnisses stehen zwei verschiedene TOC-Bestimmungsverfahren zur Verfügung. Das direkte Verfahren B wird bei niedrigem TOC im Vergleich zum TIC angewendet. Es erfordert eine umfangreiche Probenvorbereitung, um den störenden TIC vollständig zu entfernen (nasschemischer Säureaufschluss und Trocknung der behandelten Proben). Diese Methode ist außerdem schwer zu automatisieren und wirkt sich negativ auf die Hardware des Analysegeräts in Bezug auf Verbrauchsmaterial und Wartung aus. Daher ist die Differenzmethode (indirektes Verfahren A) vorzuziehen,

wann immer ein gleicher oder höherer TOC-Gehalt im Vergleich zum TIC vorliegt. Diese Methode erfordert zur Ermittlung des Ergebnisses zwei Analysen (TC- und TIC-Bestimmung). Dennoch ist die zusätzliche Messzeit im Vergleich zum Probenvorbereitungsaufwand bei der direkten Bestimmung zu vernachlässigen.

Material und Methoden

Proben und Reagenzien

Es wurden vier verschiedene Bodenproben analysiert. Bei allen handelte es sich um feine Pulver.

Probenvorbereitung

Die Proben wurden direkt analysiert, es war keine weitere Probenvorbereitung nötig.

Kalibrierung

Der multi EA 4000 wurde vor der Analyse kalibriert. Für die Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs (TC) wurde reines CaCO_3 (12 % C) verwendet. Für die Bestimmung des TIC wurde ein Standard mit 0,2 % C verwendet, der durch Feststoffverdünnung von CaCO_3 mit SiO_2 hergestellt wurde. Um einen breiten Konzentrationsbereich abzudecken, wurde jeweils die Menge des verwendeten Kalibrierstandards variiert (Kalibrationsmodell: konstante Konzentration - variable Menge). Die daraus resultierenden Kalibrierungen eignen sich für die Auswertung der verschiedenen Kohlenstoffparameter (TC, TOC, TIC) in anorganischen oder überwiegend anorganischen Probenmatrices wie Böden und Sedimenten. Die Qualität der Kalibrierungen wurde mit Standards überprüft. Die Kalibrierkurven für die TIC- und TC-Bestimmung sind in Abbildung 1 und 2 dargestellt.

Tabelle 1: Kalibrierung der verschiedenen Kohlenstoffparameter

| Parameter | Standard | Kohlenstoffgehalt | Einwaage | Kalibrierbereich |
|-----------|-----------------------------------|-------------------|----------|------------------------|
| TIC | CaCO_3 in SiO_2 | 0,20 % | 7-200 mg | 0,02-0,40 mg C absolut |
| TC | CaCO_3 (rein) | 12,0 % | 10-70 mg | 1,2-8,4 mg C absolut |

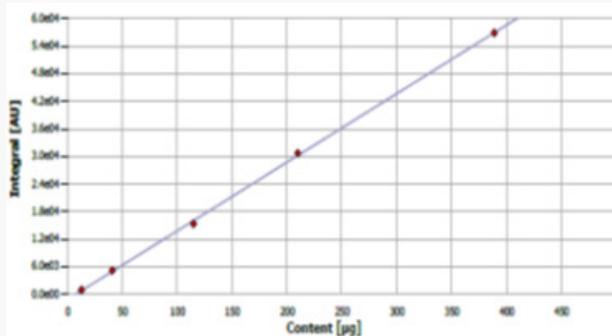


Abb. 1: TIC-Kalibrierung mit 0,2 % C Standard

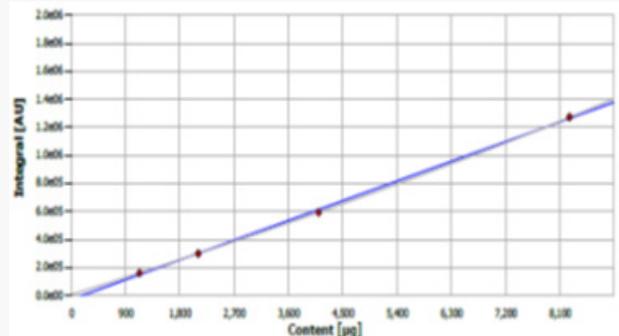


Abb. 2: TC Kalibrierung mit 12 % C Standard

Geräteparameter

Die Bodenproben wurden mit dem Elementaranalysator multi EA 4000 analysiert, der mit dem automatischen TIC-Feststoffmodul ausgestattet war. Die Probenzuführung wurde mit dem Feststoffprobengeber FPG 48 ausgeführt. Diese Konfiguration ermöglicht die vollautomatische Bestimmung der verschiedenen Kohlenstoffparameter (TC, TOC, TOC). Die TOC-Bestimmung wurde mit zwei unterschiedlichen Verfahren durchgeführt.

Differenzmethode (indirektes Verfahren A)

Hier wird der TOC nicht direkt gemessen, sondern durch Subtraktion des TIC vom TC berechnet. Die Messungen von TIC und TC wurden mit einem multi EA 4000 durchgeführt, welcher mit dem automatischen TIC-Feststoffmodul ausgestattet war. Für jede Analyse wurden zwei Teilmengen der gleichen Probe in zwei Probenschiffchen eingewogen. Das erste Probenschiffchen wurde im Reaktor des TIC-Moduls automatisch mit 40 % H_3PO_4 angesäuert und das aus dem Karbonat freigesetzte CO_2 als TIC direkt gemessen. Das zweite Schiffchen wurde direkt in den Widerstandsofen eingeführt. Darin wurden alle Kohlenstoffverbindungen bei 1.200 °C in einer reinen Sauerstoffatmosphäre verbrannt und aus dem freigesetzten CO_2 der TC bestimmt. In beiden Messungen wurde zuerst das Messgas getrocknet und gereinigt und das freigesetzte CO_2 dann mit dem Weitbereichs-NDIR-Detektor detektiert. Die TOC-Berechnung erfolgte automatisch durch die multiWin Software.

Tabelle 2: Prozessparameter für die TC/TOC/TIC-Bestimmung

| Parameter | Einstellung |
|-----------------------|---|
| Temperatur | 1.200 °C |
| Probenzufuhrprogramm | anorganisch |
| O ₂ -Fluss | 2,5 l/min |
| Säuremenge | 2 (Differenzmethode) 1 (Direktmethode) |

Direktmethode (direktes Verfahren B)

Bei diesem Ansatz wird der TOC direkt bestimmt. Vor der Analyse muss der störende TIC mit einer nicht oxidierenden Säure (z. B. HCl) entfernt werden. Dazu wurde ein Aliquot der Probe direkt auf dem Keramikschiffchen mit 500 µl einer 10 %igen Salzsäure angesäuert. Um die Probe zu trocknen, wurden die Schiffchen auf eine Heizplatte bei 40 °C gelegt. Die vollständige Reaktion des Karbonats wurde durch vorsichtiges zusätzliches Ansäuern überprüft, bis kein Gas mehr erzeugt wurde. Die TOC-Bestimmung erfolgte dann durch direkte Verbrennung der vorbehandelten Probe bei 1.200 °C. Die entstehenden Verbrennungsgase wurden wie oben beschrieben getrocknet und gereinigt und das freigesetzte CO_2 detektiert.

Methodenparameter

Es wurden Standardmethodeeinstellungen aus der Methodenbibliothek verwendet. Die Parametereinstellungen für den Verbrennungsprozess (TOC, TC), den Aufschluss (TIC) und den Probentransfer sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die Auswerteparameter für die Detektion von Kohlenstoff sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3: Parameter zur CO_2 -Detektion.

| Parameter | Einstellung |
|-----------------------|-------------|
| Max. Integrationszeit | 600 s |
| Stabilität | 3 |
| Start | 0,12 |
| Schwellenwert | 5 |

Ergebnisse und Diskussion

Die in Tabelle 4 zusammengefassten Ergebnisse der vier Bodenproben und des Qualitätskontrollstandards stellen den Durchschnitt von zwei Wiederholungsanalysen dar. Aufgrund der hohen Reproduzierbarkeit waren Doppelbestimmungen ausreichend, um zuverlässige Ergebnisse zu erhalten. Dies wird auch durch die sehr geringe Standardabweichung (SD) der Messungen deutlich. Typische Messkurven sind in den Abbildungen 3 bis 6 gezeigt.

Tabelle 4: Ergebnisse der TC-, TIC- und TOC-Bestimmungen (Direkt- und Differenzmethode)

| Probe | TIC \pm SD [%] | TC \pm SD [%] | TOC \pm SD [%] Differenzmethode | TOC \pm SD [%] Direktmethode |
|-------------------------------------|------------------|------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|
| AT-1 | 0,07 \pm 0,03 | 10,33 \pm 0,09 | 10,26 \pm 0,06 | 10,35 \pm 0,02 |
| AT-2 | 0,26 \pm 0,01 | 1,37 \pm 0,01 | 1,11 \pm 0,02 | 1,12 \pm 0,03 |
| AT-3 | 0,23 \pm 0,00 | 3,95 \pm 0,02 | 3,72 \pm 0,02 | 3,62 \pm 0,08 |
| AT-6 | 0,09 \pm 0,02 | 1,81 \pm 0,03 | 1,72 \pm 0,04 | 1,62 \pm 0,00 |
| QC Standard CaCO ₃ 1.2 % | 1,16 \pm 0,003 | 1,23 \pm 0,009 | - | - |

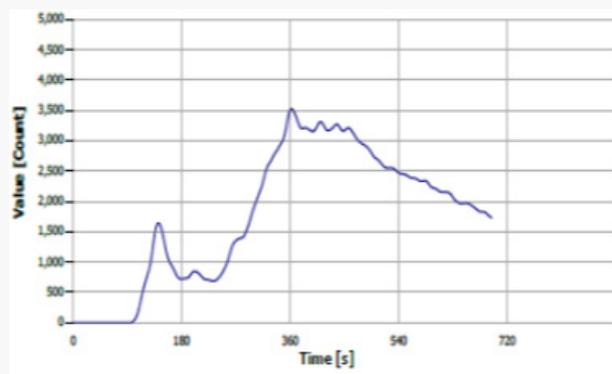


Abb. 3: TIC-Messkurve für Probe AT-1

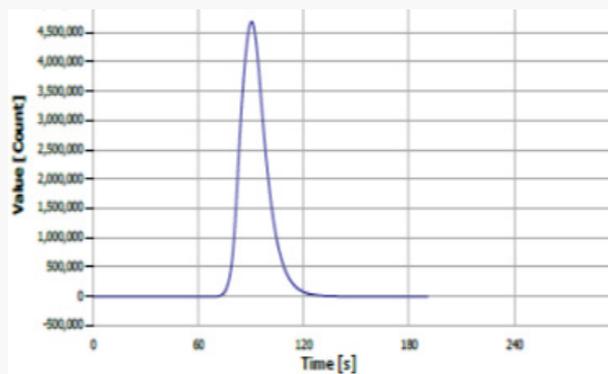


Abb. 4: TC-Messkurve für Probe AT-1

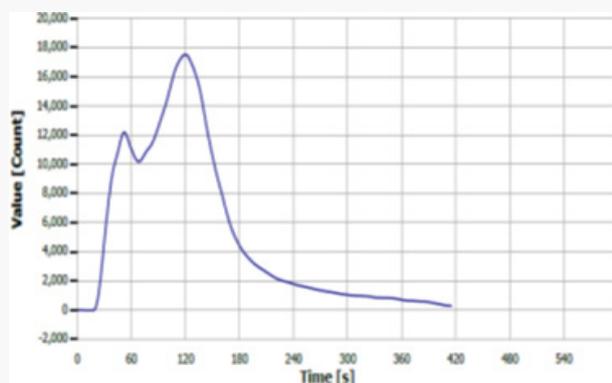


Abb. 5: TIC-Messkurve für Probe AT-2

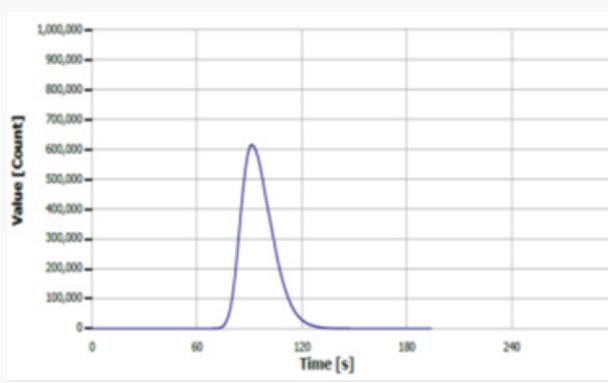


Abb. 6: TC-Messkurve für Probe AT-2

Bei beiden Verfahren, der Differenz- und der Direktmethode, waren die ermittelten Standardabweichungen gering und es wurde eine gute Reproduzierbarkeit erzielt. Zur Unterstützung der TIC-Messung (als Teil der TOC-Differenzmethode) wurden die jeweiligen Teilproben vor dem Ansäuern mit einer Tensidlösung versetzt. Dies verhinderte ein hydrophobes Verhalten der Bodenproben und ermöglichte schnelle Analysezeiten. Durch die Schaffung einer homogenen Aufschlämmung wurde der TIC-Aufschluss beschleunigt und das CO₂ schneller freigesetzt. Unterschiede zwischen der TOC-Differenzmethode und der TOC-Direktmethode sind nur bei der Probe AT-6 zu erkennen und auch diese sind nur sehr gering.

Zusammenfassung

Der multi EA 4000 ermöglicht die schnelle und effiziente Bestimmung verschiedener Kohlenstoffparameter in Boden- und Sedimentproben. Je nach den Anforderungen in Bezug auf die Probenmatrix und den Probendurchsatz ist für die TOC-Bestimmung entweder die Direkt- oder die Differenzmethode möglich. Die Analyse kann manuell oder vollautomatisch mit dem Feststoffprobengeber FPG 48 durchgeführt werden. Dank der flexiblen Software können Differenz- und Direktmethode bei Bedarf frei kombiniert werden. Beide Methoden liefern gleichwertige Ergebnisse. Allerdings ist die Differenzmethode wegen der geringeren Belastung der Verbrauchsmaterialien (Trockner, Filter, Verbrennungsröhr) wenn möglich zu bevorzugen. Die hohe maximale Probenmenge von bis zu 3 g (abhängig von der spezifischen Dichte) ermöglicht beste Ergebnisse auch bei der Spurenanalyse oder für inhomogenere Probenmaterialien. Zusätzlich kann das System zur Bestimmung des elementaren Kohlenstoffs (EC) nach dem Pyrolyseverfahren verwendet werden oder mit optionalen Detektoren für Schwefel und Chlor aufgerüstet werden, wodurch sich die Anwendungsmöglichkeiten des multi EA 4000 entsprechend erweitern lassen.



Abb. 7: multi EA 4000 mit automatischem TIC Feststoffmodul und Autosampler FPG 48

Referenzen

- [1] DIN EN 15936:2022 Boden, Abfall, behandelter Bioabfall und Schlamm - 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.