



Herausforderung

Sind die bereitgestellten Proben mit hoher Salzmatrix (0,5 M K_2SO_4 -Matrix) für eine Analyse auf dem multi N/C 2300 und multi N/C 3300 geeignet?

Lösung

Schnelle, sichere und reproduzierbare Analyse mit hohem Automatisierungsgrad und sehr guter Langzeitstabilität der Reaktorfüllung.

Bestimmung der mikrobiellen Biomasse in Böden mittels TOC/TN_b-Messung

Einleitung

Bei der Standort-Charakterisierung von Anbauflächen in der Agrarwirtschaft ist ein wichtiger Parameter die Bestimmung der mikrobiellen Biomasse in Böden, sowie der gelösten organischen Substanzen (DOM = dissolved organic matter), welche die Nahrungsgrundlage der Mikroorganismen darstellen.

Dazu werden die Bodenproben gemäß DIN EN ISO 14240-2 „Bestimmung von bodenmikrobieller Biomasse, Teil 2: Begasungs-Extraktionsverfahren“ mit wässrigen Salzlösungen extrahiert. Der EOC (extrahierbarer organischer Kohlenstoff) oder EN (extrahierbarer Stickstoff) wird gemäß DIN EN ISO 20236^[1] mittels einer NPOC/TN-Messung bestimmt.

Um jedoch auch die mikrobielle Biomasse mit zu extrahieren/zu bestimmen ist ein zweites Probenaliquot nach der sogenannten Chloroform-Fumigation-Extraktion (CFE) mit Chloroform zu fumigieren, um die mikrobiellen Zellen zu lysieren, somit den Zellinhalt freizusetzen und extrahierbar zu machen. Auch hier schließt sich die Extraktion mittels Salzlösungen (üblicherweise in Verwendung: 0,01 M $CaCl_2$, 0,025 – 0,5 M K_2SO_4 , 1 M KCl) an. Aus der Differenzrechnung der TOC/TN-Messergebnisse der fumigierten und nicht fumigierten Probe kann der Gehalt des Bodens an mikrobieller Biomasse ermittelt werden. Im weiteren Verlauf dieser Applikationsschrift stehen nun die instrumentelle Analytik der erhaltenen Bodenextrakte und deren besondere Herausforderungen an das Analysensystem im Mittelpunkt.

Material und Methoden

Proben und Reagenzien

- die erhaltenen Begasungs-Extraktionsproben wurden bis zur Analyse bei 4 °C im Kühlschrank aufbewahrt
- 2 M HCl wurde für die automatische Probenansäuerung auf einen pH-Wert < 2 eingesetzt

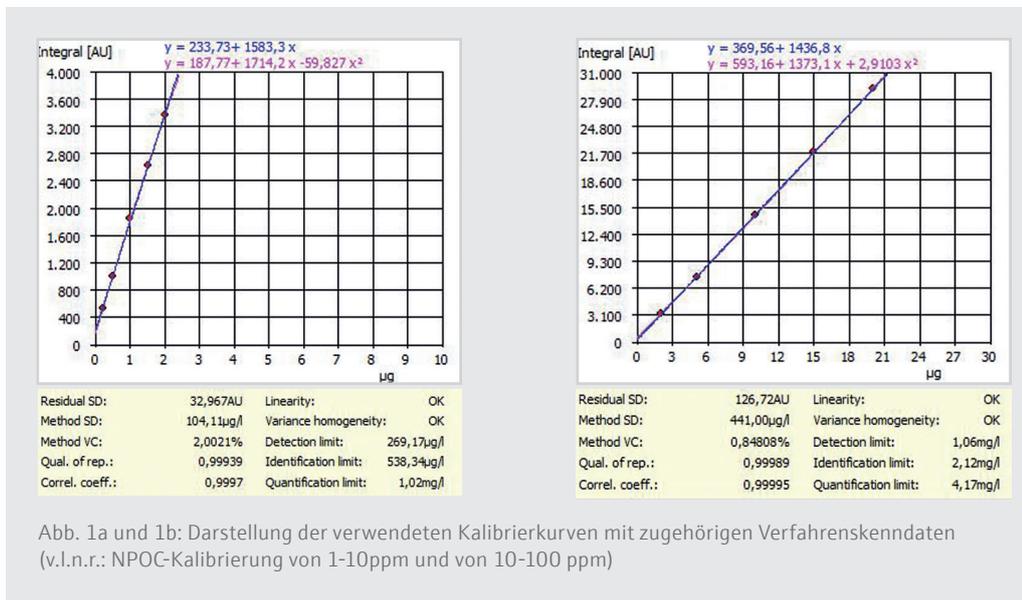
Probenmessung

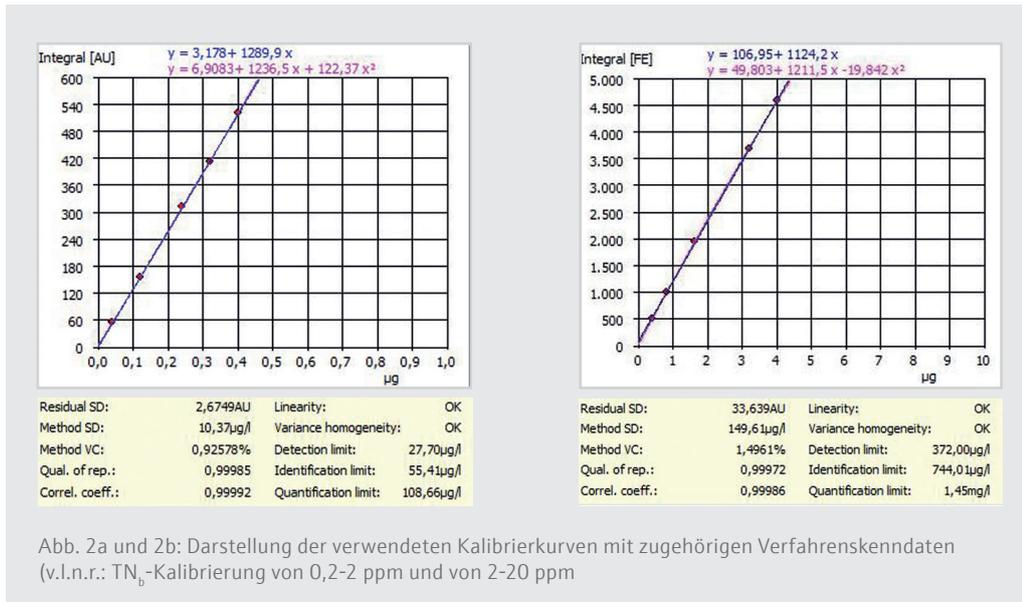
Zur Messung wurden die Proben in geeignete Autosamplерfläschchen überführt. Alle Proben wurden mit der NPOC/TN-Methode analysiert. Dazu wurde der pH-Wert durch Zugabe von 2N HCl auf < 2 eingestellt. Dies kann manuell während der Probenvorbereitung/Probenahme oder automatisch durch den Autosamplер erfolgen. Dieser pH-Wert gewährleistet die Umwandlung der anorganischen Kohlenstoffspezies (Karbonate und Bicarbonate) zu CO₂, welches in der Probe in gelöster Form vorliegt. Das CO₂ wurde durch den Autosamplер mit Hilfe des verwendeten Trägergases automatisch ausgeblasen und somit aus der Probe entfernt. Anschließend wurde ein Probenaliquot von 200 µl direkt in das Verbrennungsrohr injiziert. Die Kohlenstoffverbindungen wurden bei 800 °C mit Hilfe eines Platinkatalysators vollständig zu CO₂ oxidiert. Das CO₂ wurde mittels Trägergasstrom zum Detektor transportiert.

Die Quantifizierung erfolgte mit Hilfe der nicht-dispersiven Infrarotspektrometrie im Fokus Radiation NDIR-Detektor. Die Bestimmung des gesamten gebundenen Stickstoffes (TN_b) wurde simultan bei jeder NPOC Messung durchgeführt. Das durch die katalytische Verbrennung entstandene NO-Gas wurde in einen CLD (Chemolumineszenz-Detektor) geleitet und dort ausgewertet. Alternativ kann ein elektrochemischer Detektor (ChD) zur NO-Quantifizierung verwendet werden.

Kalibrierung

Die NPOC/TN-Kalibration wurde mit Mischstandards verschiedener Konzentrationen hergestellt. Diese bestand aus dem klassischen TOC-Kalibrierstandard Kaliumhydrogenphthalat. Als Stickstoff Kalibriersubstanz wurde ebenfalls ein Mischstandard, bestehend aus Ammoniumsulfat und Natriumnitrat, verwendet. In der Methode können bei der multiWin Software je Parameter bis zu drei Kalibrierbereiche hinterlegt werden, die zur Auswertung der Messsignale automatisch je nach integrierter Peakfläche Verwendung finden. In den Abbildungen 1a und 1b sowie 2a und 2b sind die einzelnen Kalibrierkurven inklusive der dazugehörigen Verfahrenskenndaten zusammengefasst.





Geräteparameter

Zur Bestimmung des TOC/TN-Gehaltes wurden folgende Methodeneinstellungen vorgenommen:

Tabelle 1: Methodeneinstellungen

Parameter	multi N/C 2300, multi N/C 3300
Messparameter	NPOC/ TN
Aufschluss	Hochtemperaturaufschluss bei 800 °C mit Platinkatalysator
Anzahl der Wiederholmessungen	min. 4, max. 5
Spülung mit Probe vor der 1. Injektion	3 mal
Injektionsvolumen	200 µl
Verdünnung	1:1

Ergebnisse und Diskussion

Zwei unterschiedliche Kundenproben wurden in einem Dauertest mittels NPOC/TN-Methode gemessen. Nach jeder fünften Probe wurde ein Vial mit Reinstwasser in die Sequenz eingebaut um über regelmäßige Spülinjektionen die Salzablagerungen im Verbrennungsrohr zu reduzieren. Die Messergebnisse sind beispielhaft in Tabelle 3 dargestellt. Beispiele für typische Messkurven sind für beide Proben in Abbildung 3a-3d dargestellt.

Tabelle 2: Messergebnisse

Probenbezeichnung	NPOC [mg/l]	NPOC RSD [%]	TN [mg/l]	TN RSD [%]
Probe 1	1,56	2,2	0,497	1,1
Probe 2	11,6	1,3	4,8	0,9

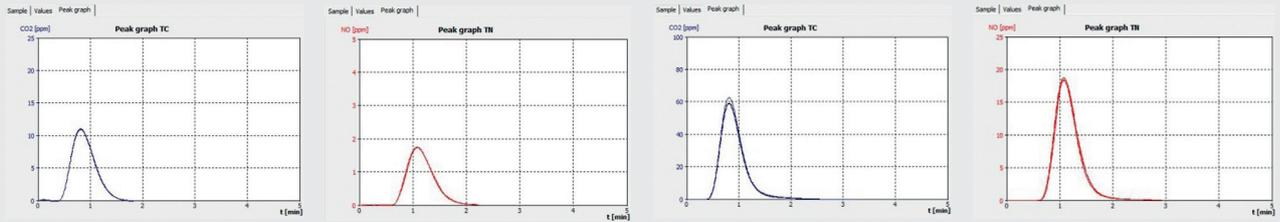


Abb. 3a-3d: Typische Messkurven für die Parameter NPOC und TN der Proben 1 und 2

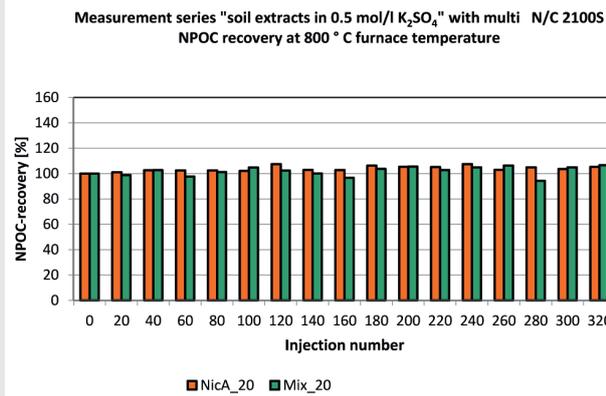


Abb. 4: Wiederfindung im Vergleich von Nikotinsäure zu KHP/NH₄/NO₃ Mischstandard über 320 Injektionen

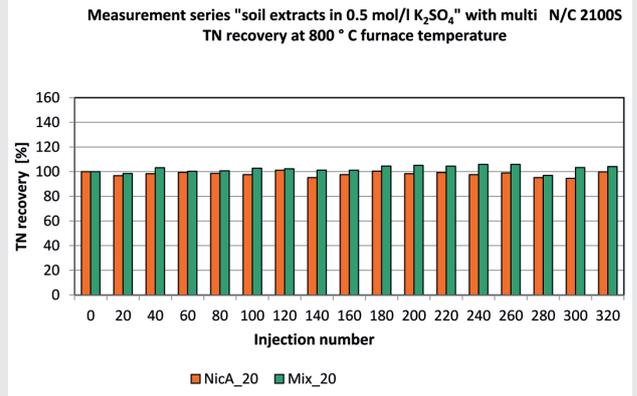


Abb. 5: TN-Wiederfindung im Vergleich von Nikotinsäure zu KHP/NH₄/NO₃ Mischstandard über 320 Injektionen



Abb. 6a



Abb. 6b



Abb. 6c

Abb. 6a: Neu befülltes Verbrennungsrohr (Hochtemperaturmatte, Pt-Katalysator und Pt-Netz)

Abb. 6b: Verbrennungsrohr nach 320 Injektionen (Salzablagerungen am kälteren Abgangsstück des Verbrennungsrohres)

Abb. 6c: Ablagerungen von Salzkristallen am Verbrennungsrohrausgang lassen sich durch eintauchen in Wasser gut ablösen

Die oben dargestellten Bilder 6a-6c illustrieren eindrucksvoll die Salzdurchlässigkeit der Verbrennungsrohrfüllung. Salzaerosole, welche während der Probenoxidation entstehen werden durch das mit Wasserdampf angereicherte Trägergas Großteiles durch die Verbrennungsrohrfüllung transportiert, kondensieren dann am kälteren Abgangsstück des Verbrennungsrohres, wo sie dann sehr einfach ausgewaschen werden können. Dadurch kann die Blockierung des Gasweges durch sich ansammelnde Salzablagerungen im Verbrennungsrohr vermieden und verlängerte Wartungszyklen erreicht werden.

Zusammenfassung

Sowohl die Dauertests mit Kundenproben als auch mit den synthetisch hergestellten gespikten Kaliumsulfat Lösungen haben eine sehr gute Langzeitstabilität und Reproduzierbarkeit der Messwerte bei der NPOC/TN-Analyse von Bodenextraktproben gezeigt. Das eingesetzte 16 mm Quarzverbrennungsrohr zeigt dabei ein gutes Durchlassverhalten für die injizierten Salzfrachten. Einzige Wartungsmaßnahme nach Abschluss der gemessenen Probensequenz ist das Erneuern der Katalysatorabdeckung (Hochtemperaturmatte) sowie das Auswaschen der Salzkristalle am Abgangstück des Verbrennungsrohres.

Sowohl multi N/C 2300 als auch multi N/C 3300 sind hervorragend geeignet für die geforderte Messaufgabe eingesetzt zu werden. Die geringen Katalysatormengen und weiteren Füllmaterialien im 16 mm Verbrennungsrohr tragen maßgeblich zur Reduktion der laufenden Kosten bei dieser grundsätzlich herausfordernden Probenmatrix bei.

Beide Analysatoren können wahlweise mit dem Chemolumineszenzdetektor oder Chemodetektor für die simultane TN-Bestimmung ausgerüstet werden. Weiterhin stehen mit AS 60 bzw. AS vario leistungsstarke Autosampler zur automatischen Probenhomogenisierung, automatischem Ansäuern und Ausblasen des TIC und einen reibungslosen und schnellen Probendurchsatz zur Verfügung.



Abb. 7: multi N/C 2300 mit AS 60 Autosampler

Referenzen

- [1] DIN EN ISO 20236:2023-04 Wasserbeschaffenheit - Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC), des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC), des gebundenen Stickstoffs (TNb) und des gelösten gebundenen Stickstoffs (DNb) nach katalytischer oxidativer Hochtemperaturverbrennung (ISO 20236:2018)

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.