

Jber. Abt. Limnol. Innsbruck 7: 288 - 301 (1981)

Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffbestimmung (CHN)

von partikulärem Material auf Glasfaserfiltern mit einem Carlo- Erba- Elemental- Analyzer (Mod. 1106).

(C. PLATTNER)

Abstract: Carbon-, hydrogen- and nitrogen- (CHN) determination of suspended matter on glass fiber filter with a Carlo- Erba- Elemental- Analyzer (Mod. 1106)

A technique for automatic CHN- analysis of seston-samples on glass fiber filters is presented.

In each single analysis- cycle only one half of a 25 mm Ø GF/C- Whatman- filter is determined.

Daily up to 30-35 samples (two filter - halves) can be measured.

Replicate standards gave the same results to within 1 % (values of 326 µg C, 48 µg N, 31 µg H) and 5 % (values of 25 µg C, 4 µg N, 6 µg H).

Replicate seston samples usually agreed within 10 %, the CHN- values of two filter halves of one filter agreed within 20 %.

CHN- Verhältnisse sind für die Interpretation vieler physiologischer und chemischer Zusammenhänge in der Limnologie wertvoll. Mit dem CHN- Analyzer Mod. 1106 von Carlo Erba ist es möglich, von einer Probe gleichzeitig C-, N- und H- Gehalt zu analysieren. Subsamplefehler durch getrennte Analysen der verschiedenen Elemente können so vermieden und der Zeit- und Materialaufwand für die einzelnen Analysen stark reduziert werden.

Funktionsbeschreibung:

Das Funktionsprinzip des CHN- Analyzers zeigt Abb.1.

Die in Zinntiegeln verpackten Proben werden automatisch von der Probentrommel erst in eine Kammer, wo sie ca. 40 sec.

mit Helium gespült werden, dann in die Verbrennungssäule geleitet und dort bei 1050°C in He-O_2 - Atmosphäre verbrannt (während der explosionsartigen Verbrennung steigt die Temperatur kurzzeitig bis auf etwa 1600°C).

Die Verbrennungsgase werden durch einen konstanten Heliumstrom durch den katalytischen Teil der Verbrennungssäule (Füllungsmaterial: Cr_2O_3 und Co_3O_4) im 1. Ofen getragen, um vollständig zu CO_2 , H_2O , N_2 und N_xO_y oxidiert zu werden.

Dieses Gemisch fließt in die mit Kupfer gefüllte Reduktionssäule im 2. Ofen, wo bei 650°C die Reduktion der Stickoxide und die Absorbierung des überschüssigen O_2 stattfindet.

Im nachfolgenden Gaschromatographen wird das Gasgemisch getrennt und mit Hilfe eines Wärmeleitfähigkeitdetektors gemessen. Hierbei ist das Integral der Peakhöhe über die Zeit (Peakfläche) proportional zur Konzentration des betreffenden Gases.

Die Aufzeichnung der Signale wird von einem speziellen Integrator übernommen.

Hierzu wird der Spectro- Physics SP 4100 Computing- Integrator verwendet, welcher für Gas- und Flüssigkeitschromatographie entwickelt wurde. Er hat 5 fixe Programme, die für die meisten chromatographischen Bestimmungen ausreichen, aber mittels Basic erweitert oder ergänzt werden können.

Zum Einwiegen der Standards dient die elektronische Mikrowaage Mod. 4431 von Sartorius. (2 Wägebereiche:

Bereich 1 bis zu $13,999\text{ mg} \pm 1\text{ }\mu\text{g}$

Bereich 2 bis zu $1,3999\text{ mg} \pm 0,1\text{ }\mu\text{g}$)

Verwendete Methode

Normalerweise wird der Elemental Analyzer für die Analyse feingemahlener Proben, wie zum Beispiel Sedimentproben, ein-

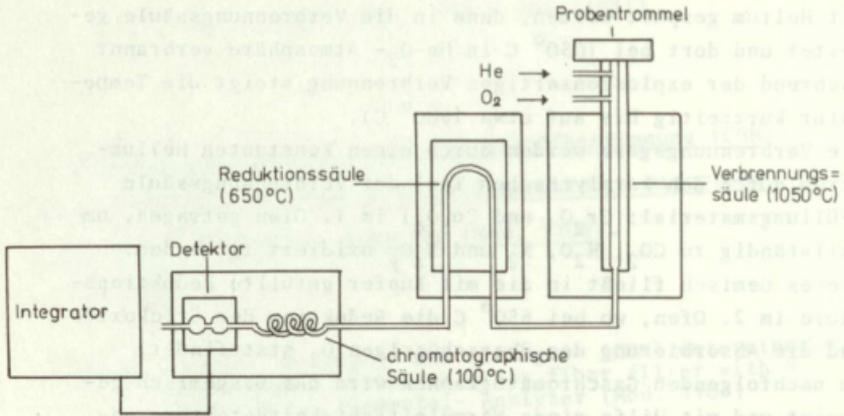


Abb.1: Durchflußschema des CHN- Analyzers

gesetzt. Um Sestonproben auf Glasfaserfiltern analysieren zu können, müssen am Analyzer Modifikationen vorgenommen werden. HAUSER (1973) verändert das Eingabesystem und verzichtet dabei auf die Automatik, BERTONI (1978) modifiziert lediglich die Füllung der Verbrennungssäule (Abb.4). Zur Analyse wurden von ihm 14-mm-Glasfaserfilter verwendet, die aus größeren Filtern ausgestanzt wurden. Uns stellte sich das Problem, zahlreiche durch Tiefrieren konservierte Filter mit 25 mm Durchmesser zu verarbeiten. Ganze Filter können nicht analysiert werden, da sie sehr oft während der Beförderung zur Verbrennungssäule im Eingabesystem stecken bleiben. Andererseits waren die Verbrennungsreaktionen so heftig, daß die Verbrennungssäule schon nach wenigen Analysen Risse bekam, und unbrauchbar wurde. Als Ausweg bot sich an, Filterhälften nach spezieller Vorbereitung zu analysieren. Hierzu wurde ein Schneidegerät (Abb.2) konstruiert, mit dem die Filter zentriert und exakt halbiert werden können.

Der Filterbehälter wurde aus Plexiglas angefertigt, die Klinge in einen schweren Messingdeckel so eingebaut, daß sie auswechselbar und auch kreuzweise zu montieren ist, um Filter mit sehr viel suspendiertem Material zu vierteln.

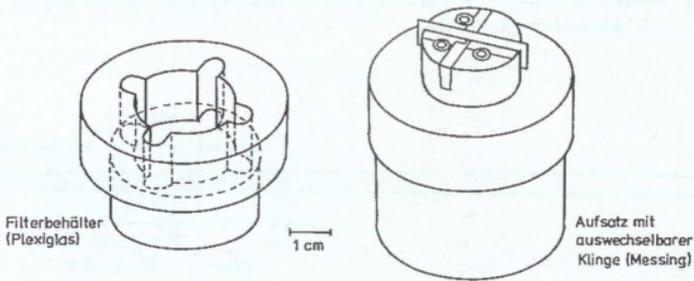


Abb.2: Filterschneidegerät

Nach der Teilung des Filters müssen die Hälften in entsprechender Weise gefaltet werden (Abb.3), damit sie in den größtmöglichen Zinntiegeln (ca. 4 (Ø) x 8 (h) mm, Fa. Carlo Erba, Cod.-Nr.: 240 06400) verpackt werden können.

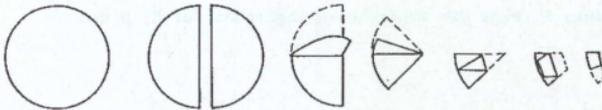


Abb.3: Faltschema der Filterhälften

Da die übliche Füllungsweise der Verbrennungssäule auf Proben kleinen Volumens ausgerichtet ist, würde die Säule durch die viel größeren Filterproben schnell verstopft sein. Abbildung 4 zeigt die Art der Füllung nach BERTONI (1978). Diese Füllung läßt mehr Raum für die Verbrennungsrückstände. Mit einer Säule können bis zu 150 Filterhälften verbrannt werden. Danach muß sie ausgetauscht werden.

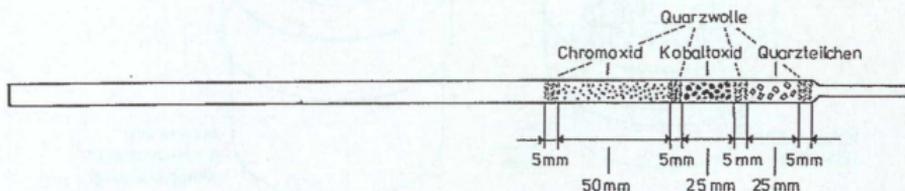


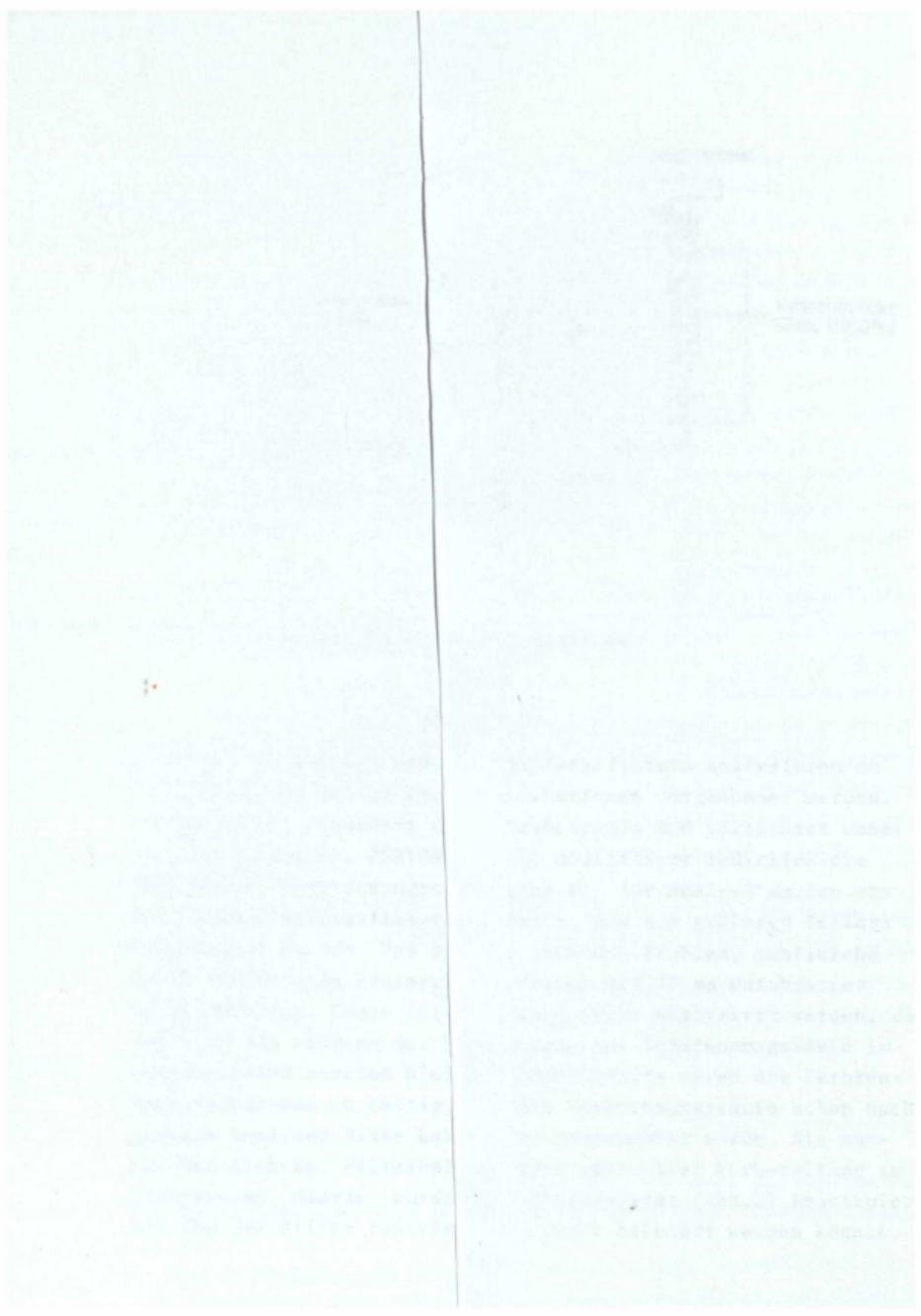
Abb.4: Füllung der Verbrennungssäule nach BERTONI (1978)

Genauigkeit der Methode:

a) Mit künstlichem Standard:

Als Standard wird Acetanilid verwendet. Dieses enthält 10,36 % N, 71,09 % C und 6,71 % H.

Abbildung 5 zeigt die typischen Eichgeraden für C, H und N.



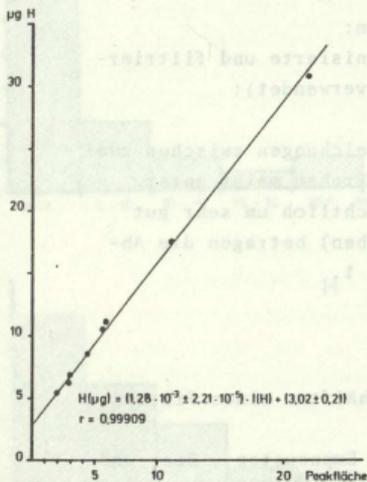
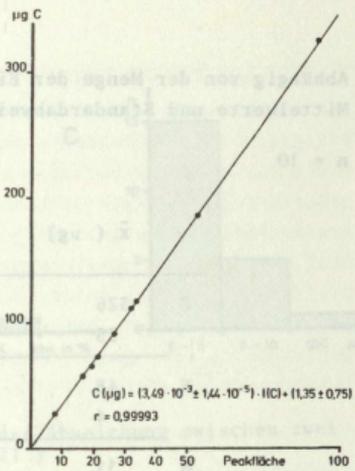
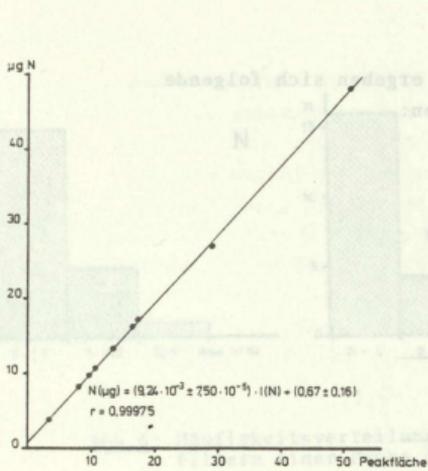


Abb.5:
Eichgerade für Stickstoff (N),
Kohlenstoff (C) und Wasser-
stoff (H).
I = Integral, bzw. Peakfläche

Abhängig von der Menge der Eingabe ergeben sich folgende Mittelwerte und Standardabweichungen:

n = 10

	\bar{x} (μg)	s (%)
C	326	\pm 1
	25	\pm 5
N	48	\pm 1
	4	\pm 6
H	31	\pm 2
	6	\pm 5

b) Bei Stestonproben auf Glasfaserfiltern:

(es wurden zu diesem Vergleich homogenisierte und filtrierte Empneustonproben des Piburgersees verwendet):

Aus Abbildung 6 geht hervor, daß die Abweichungen zwischen zwei Filtern (Subsamples einer Probe) bei 21 Proben meist unter 5 % liegen. Es handelt sich hier offensichtlich um sehr gut homogenisierte Proben. Im Mittel (21 Proben) betragen die Abweichungen bei C 3,6 %, N 3,9 % und H 4,1 %.

c) Vergleich der CHN-Werte beider Filterhälften eines Filters:

Es wurden Proben verschiedener Art (z.B. Empneuston-, See- und Fließgewässerserien) und verschiedener Konzentration (N: 2 - 100 μg , C: 15 - 650 μg , H: 7 - 110 μg / Filterhälfte) verwendet.

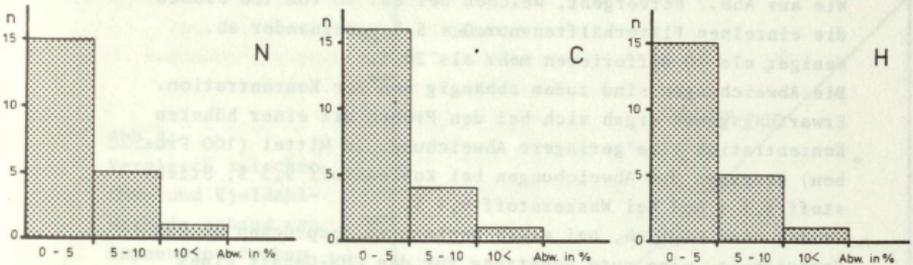


Abb.6: Häufigkeitsverteilung für die Abweichung zwischen zwei Filtern einer Probe (n = 21)

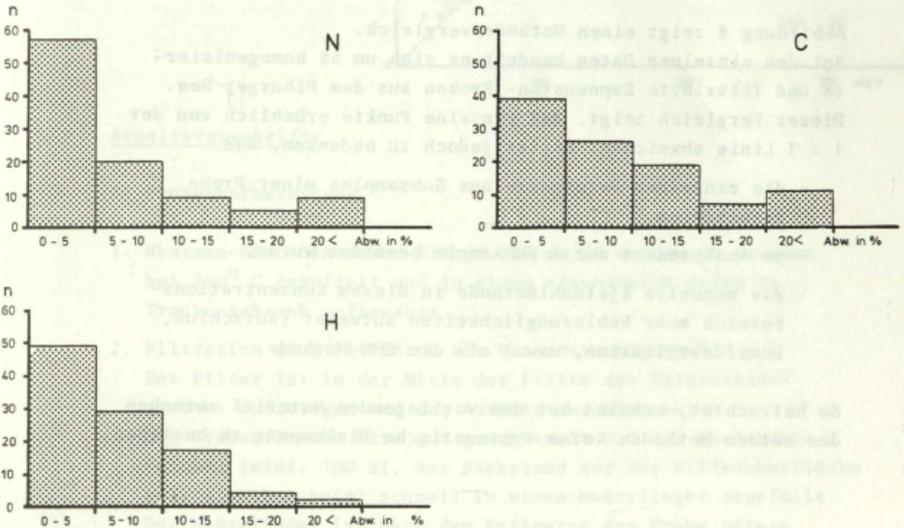


Abb.7: Häufigkeitsverteilung für die Abweichung zwischen zwei Filterhälften eines Filters (n = 100)

Wie aus Abb.7 hervorgeht, weichen bei ca. 50 von 100 Proben die einzelnen Filterhälften nur 0 - 5 % voneinander ab.

Weniger als 10 differieren mehr als 20 %.

Die Abweichungen sind zudem abhängig von der Konzentration. Erwartungsgemäß ergab sich bei den Proben mit einer höheren Konzentration eine geringere Abweichung. Im Mittel (100 Proben) betragen die Abweichungen bei Kohlenstoff 9,3 %, Stickstoff 8,1 % und bei Wasserstoff 6,1 %.

Es ist also möglich, bei etwas geringeren Ansprüchen an die Genauigkeit, eine gute Schätzung für den CHN-Gehalt eines Filters anhand einer Filterhälfte anzugeben.

d) Vergleich zwischen der N-Bestimmung mit dem CHN- Analyser und der Kjeldahl-Methode nach SCHMID (1968):

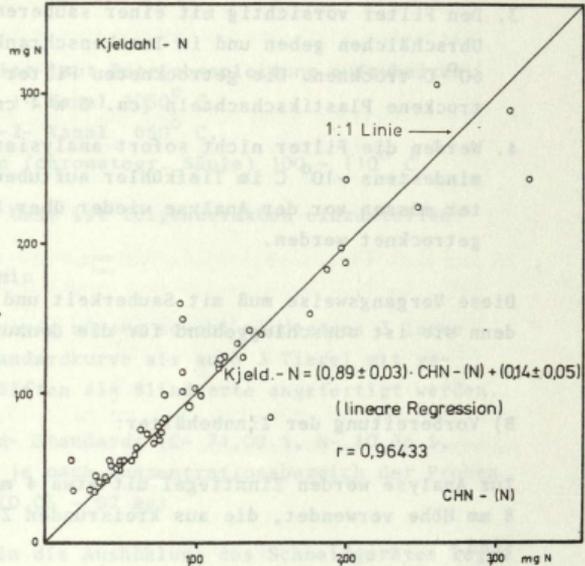
Abbildung 8 zeigt einen Methodenvergleich.

Bei den einzelnen Daten handelt es sich um 56 homogenisierte und filtrierte Empneuston- Proben aus dem Piburger See. Dieser Vergleich zeigt, daß einzelne Punkte erheblich von der 1 : 1 Linie abweichen. Es ist jedoch zu bedenken, daß

- die einzelnen Datenpaare aus Subsamples einer Probe resultieren,
- je Analysenart nur 1 Subsample bestimmt wurde,
- die manuelle Kjeldahlmethode in diesem Konzentrationsbereich mehr Fehlermöglichkeiten aufweist (Aufschluß, Dampfdestillation, usw.) als die CHN-Methode.

So betrachtet, scheint bei dem vorliegenden Material zwischen den beiden Methoden keine systematische Diskrepanz zu bestehen.

Abb.8:
Vergleich zwischen
CHN- und Kjeldahl-
Methode anhand von
Empneuston-Proben
aus dem Piburger See.
(n = 56)



Arbeitsvorschrift:

A) Probenvorbereitung

1. Whatman-GF/C-Glasfaser-Filter (25 mm Ø) werden 16 Stunden bei 550° C gemuffelt und in einem staubfreien Gefäß im Trockenschrank aufbewahrt.
2. Filtration (Sogfiltration mit Wasserstrahlpumpe):
Der Filter ist in der Mitte der Fritte des Filtrationsgerätes aufzulegen und der Aufsatz anzuklemmen.
Die Probenflasche wird gut geschüttelt und das gewünschte Volumen (mind. 100 ml, der Rückstand auf der Filteroberfläche soll sichtbar sein) schnell in einem Meßzylinder abgefüllt.
Der Meßzylinder ist nach dem Entleeren der Probe öfters mit destilliertem Wasser nachzuspülen.

Kurz bevor das Wasser abgesaugt ist, wird auch die Innenwand des Aufsatzes mehrmals mit a.dest. nachgespült.

3. Den Filter vorsichtig mit einer sauberen Pinzette in ein Uhrschälchen geben und im Trockenschrank über Nacht bei 60°C trocknen. Die getrockneten Filter werden in saubere, trockene Plastiksachteln (ca. $3 \times 4\text{ cm}$) gegeben.
4. Werden die Filter nicht sofort analysiert, so sind sie bei mindestens -10°C im Tiefkühler aufzubewahren. Solche Filter müssen vor der Analyse wieder über Nacht bei 60°C getrocknet werden.

Diese Vorgangsweise muß mit Sauberkeit und Sorgfalt erfolgen, denn sie ist ausschlaggebend für die Genauigkeit der Analyse!

B) Vorbereitung der Zinnbehälter:

Zur Analyse werden Zinntiegel mit etwa 4 mm Durchmesser und 8 mm Höhe verwendet, die aus kreisrunden Zinnfolien gefaltet sind.

1. Reinigung: Die Tiegel werden je 2 x erst mit CCl_4 oder CHCl_3 , anschließend mit Aceton gewaschen.
2. Trocknung: Laut Vorschrift werden die Tiegel nach dem Waschen 1 Stunde bei 150°C getrocknet.
Es hat sich jedoch herausgestellt, daß die Blindwerte nach 1 Stunde Trocknung noch sehr streuen und hoch sind. Trotz Reinigung bleiben Spuren des Lösungsmittels in den Falten der Tiegel zurück, verdunsten aber nach längerer Trocknungszeit.
Es ist vorteilhaft, die Tiegel ständig bei 150°C im Trockenschrank aufzubewahren. Die Mindesttrocknungszeit sollte 24 Stunden betragen.

C) Analyse:

1. Der CHN-Analyzer ist laut Betriebsanleitung aufzuheizen.
Temperaturen: CHN-1- Kanal 1050°C ,
CHN-2- Kanal 650°C ,
Ofen (chromatogr. Säule) $100 - 110^{\circ}\text{C}$
2. Der Durchfluß der Gase ist folgendermaßen einzustellen:
Helium 30 ml/min
Sauerstoff 15 ml/min
3. Für jede Analysenserie müssen sowohl mindestens 3 leere Tiegel für die Standardkurve als auch 3 Tiegel mit gemuffelten Filterhälften als Blindwerte angefertigt werden.
4. Mehrere Acetanilid- Standards (C- 71,09 %, N- 10,36 %, H- 6,71 %) müssen je nach Konzentrationsbereich der Proben abgewogen werden (0,05 - 07 mg)
5. Filter zentrisch in die Aushöhlung des Schneidergerätes legen und den Deckel mit der Klinge fest hineindrücken.
6. Nun werden die Filterhälften schnell mit Hilfe von zwei Pinzetten gefaltet (Abb.3) und in den etwas auseinandergezogenen Tiegel gestopft, und dieser sofort oben zusammengedrückt. Anschließend muß der Tiegel mit breiten Pinzetten von allen Seiten fest zusammengeknetet werden, sodaß der Durchmesser der entstehenden Kugel nur noch maximal 3 mm beträgt.
7. Die Proben in die Probentrommel (für 50 Proben) einfüllen (erst die Blindwerte, dann die Standards, anschließend die Proben). Um den Verlauf der Analyse besser verfolgen zu können, sollten nach 15 - 20 Proben 1 - 2 Standards und zum Schluß ein Blindwert eingefüllt werden.

8. Sobald der Analyzer die vorgeschriebenen Temperaturen erreicht hat wird, um das System zu spülen, mindestens 3 x leer gestartet.
9. Der Integrator wird vorbereitet, d.h. Nulllinie, Papiervorschub, Attenuation, Peakhöhe, usw. eingestellt und das Programm eingegeben (bei SP 4100 ist die volle Auswertung und Dokumentation der Daten programmierbar).
10. Nun kann die Probentrommel auf das Eingabesystem aufgesetzt werden und Analyzer und Integrator gleichzeitig gestartet werden (der Integrator übernimmt den Startimpuls automatisch direkt vom Analyzer).

Der CHN-Analyzer schaltet sich bei sehr niedrigen Konzentrationen automatisch ab. Aus diesem Grund muß bei Blindwerten jede Analyse händisch gestartet werden.

Auswertung:

1. Die Berechnung der Steigung der Eichgeraden erfolgt über die Methode der kleinsten Fehlerquadrate (lineare Regression).
2. Von den Probenwerten (Integrale) wird der Blindwert (Filter + Tiegel) abgezogen.
Multipliziert man diese korrigierten Werte mit der Steigung der Eichgeraden, so erhält man die C-, N- und H-Werte der Proben in μg .
3. Da nur Filterhälften analysiert werden, müssen, um die CHN-Proben des suspendierten Materials der ursprünglichen Wasserprobe zu erhalten, die entsprechenden Werte für die Filterhälften addiert werden und auf die ursprüngliche Filtrationsmenge bezogen werden.

Das heißt: $\text{mg C, H, oder N} \times \frac{1000}{V} = \mu\text{g} / \text{l C, H oder N}$
in der Wasserprobe, wobei V das filtrierte Volumen in
Millilitern darstellt.

Zitierte Literatur:

- BERTONI, R. (1978): Automatic determination of carbon and nitrogen in suspended matter of natural water with Carlo Erba 1106 Elemental analyzer.- Mem Ist. Ital. Idrobiol. 36: 297 - 301
- HAUSER, B.W. (1973): Modifications to Carlo Erba elemental analyzer for rapid determination of carbon and nitrogen in suspended matter of natural water.- Fish. Res. Board Can. Tech. Rep. 412:1-11
- SCHMID, M. (1968): Die Bestimmung kleiner Mengen von organischem Stickstoff im Wasser von Binnenseen.- Schweiz. Z. Hydrol. 30:244-266

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Jahresbericht der Abteilung für Limnologie am Institut für Zoologie der Universität Innsbruck](#)

Jahr/Year: 1980

Band/Volume: [1980](#)

Autor(en)/Author(s): Plattner C.

Artikel/Article: [Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffbestimmung \(CHN\) von partikulärem Material auf Glasfaserfiltern mit einem Carlo- Erba- Elemental- Analyzer 288-](#)

301