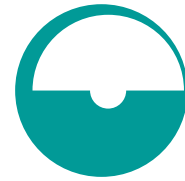
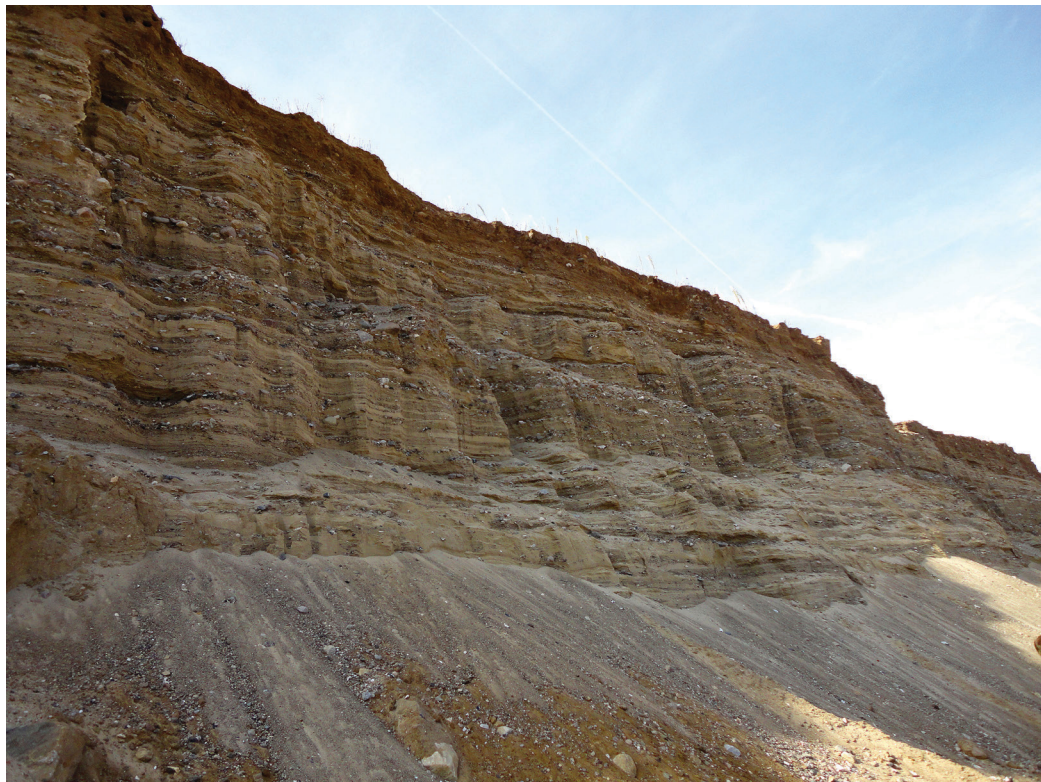


Max-Planck-Institut
für Biogeochemie



TECHNICAL REPORTS

31



Quantitative Bestimmung von organisch und anorganisch gebundenem Kohlenstoff in diversen Böden mit unterschiedlichen Karbonat-Gehalten: Ein Methodenvergleich

by

Katharina Schreider-Goidenko



Technical Reports - Max-Planck-Institut für Biogeochemie 31, 2015

Max-Planck-Institut für Biogeochemie
P.O.Box 10 01 64
07701 Jena/Germany
phone: +49 3641 576-0
fax: + 49 3641 577300
<http://www.bgc-jena.mpg.de>

**Quantitative Bestimmung von organisch und
anorganisch gebundenem Kohlenstoff in diversen
Böden mit unterschiedlichen Karbonat-Gehalten:
Ein Methodenvergleich**

B.Eng. Katharina Schreider-Goidenko,
Studiengang M.Sc. Biogeowissenschaften,
Chemisch-Geowissenschaftliche Fakultät,
Biologisch-Pharmazeutische Fakultät
Friedrich-Schiller-Universität Jena

Inhaltsverzeichnis

| | Seite |
|---|-------|
| 1 Einleitung | 5 |
| 2 Materialien und Methoden | 7 |
| 2.1 Auswahlkriterien und Beschreibung der Beprobungsstandorte | 7 |
| 2.2 Probennahme und Probenvorbereitung | 8 |
| 2.3 Chemikalien und Standardsubstanzen | 8 |
| 2.4 Bestimmungs- und Messmethoden der Kohlenstoffkomponenten | 9 |
| 2.4.1 Bestimmung des gesamten Kohlenstoffs | 9 |
| 2.4.2 Bestimmung des anorganischen Kohlenstoffs nach Veraschung des organischen Kohlenstoffs im Muffelofen | 10 |
| 2.4.3 Bestimmung des anorganischen Kohlenstoffs durch Ansäuern der Probe im TIC-Feststoffmodul unter Verwendung von Salzsäure | 10 |
| 2.4.4 Bestimmung des organischen Kohlenstoffs nach Entfernen des anorganischen Kohlenstoffs unter Verwendung von schwefliger Säure | 12 |
| 2.5 Fehlerbegriff in der Fehlerbetrachtung der Bestimmungs- sowie Messmethoden | 13 |
| 2.6 Statistische Analysen | 14 |
| 3 Ergebnisse | 15 |
| 3.1 Kohlenstoff-Blindwerte | 15 |
| 3.2 Probeneinwaage und Nachweiskriterium | 15 |
| 3.3 Präzision und Richtigkeit | 16 |
| 3.3.1 Bestimmung des gesamten Kohlenstoffgehaltes | 16 |
| 3.3.2 Bestimmung der anorganischen sowie der organischen Kohlenstoffkomponenten | 16 |
| 3.4 Gegenüberstellung der Bestimmungsmethoden | 18 |
| 3.5 Verfahrensspezifische Unsicherheiten | 21 |
| 3.5.1 Beobachtung subjektiver Fehler während der Probenvorbereitung | 21 |
| 3.5.2 Systematische Fehler während der Probenbehandlung zur Bestimmung des organischen Kohlenstoffs mittels der H ₂ SO ₃ -Methode | 22 |
| 3.5.3 Effekt der schwefligen Säure auf die Quantifizierung des organischen Kohlenstoffs mittels Elementaranalysator varioEL | 22 |
| 4 Diskussion | 24 |
| 4.1 Präzision und Richtigkeit der Bestimmungsmethoden | 24 |
| 4.2 Kriterien und Ursachen für die (negative) Beeinflussung der Präzision und Richtigkeit der Bestimmungsmethoden | 24 |
| 4.2.1 Bedeutung der Probenvorbereitung auf das Ergebnis der Bestimmungs- sowie Messmethoden | 24 |
| 4.2.2 Grenzen der Probeneinwaage | 25 |
| 4.2.3 Einfluss des Matrixeffektes auf die Genauigkeit der direkten Bestimmung von anorganisch sowie organisch gebundenem Kohlenstoff | 25 |

| | |
|--|----|
| 4.2.4 Einfluss der schwefligen Säure auf die direkte Bestimmung von organisch gebundenem Kohlenstoff | 26 |
| 4.3 Vergleich bezüglich Zeit- und Materialaufwandes | 27 |
| 5 Zusammenfassung und Fazit | 29 |
| Anhang | 32 |
| Tabellenverzeichnis | 36 |
| Abbildungsverzeichnis | 37 |
| Referenzen | 38 |

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|-------------------|--|
| TC | gesamter Kohlenstoff |
| OC | organischer Kohlenstoff |
| IC | anorganischer Kohlenstoff |
| TIC | gesamter anorganischer Kohlenstoff |
| HTV | Hochtemperaturverbrennung |
| MW | Mittelwert |
| abs.STD | absolute Standardabweichung |
| rel.STD | relative Standardabweichung |
| STD-Fehler | Standardfehler |
| rel.STD-Fehler | relativer Standardfehler |
| abs.STD (Gauß) | absolute Standardabweichung nach Fehlerfortpflanzungsformel von Gauß |
| STD-Fehler (Gauß) | Standardfehler nach Fehlerfortpflanzungsformel von Gauß |
| NWK | Nachweiskriterium |
| TS | Trockensubstanz |

1 Einleitung

Die Erforschung biogeochemischer Kreisläufe und Prozesse beinhaltet die qualitative und quantitative Untersuchung der beteiligten chemischen Elemente und ihrer Verbindungen. In terrestrischen Ökosystemen kann beispielsweise Kohlenstoff in Böden und Biomasse gespeichert oder unter bestimmten Bedingungen freigesetzt werden. Untersuchungen dieser Prozesse sind daher ein wichtiges Instrument zur Bewertung des Kreislaufs klimarelevanter Gase wie Kohlendioxid oder Methan. Eine äußerst genaue Quantifizierung von Kohlenstoff und dessen Verbindungen ist notwendig, um auch geringfügige Änderungen in den Vorräten erfassen und Kohlenstoffflüsse kalkulieren zu können.

Aus analytischer Sicht kann der Gesamtkohlenstoff (TC) in Abhängigkeit seiner chemischen Eigenschaften und Herkunft in organischen (OC) und anorganischen Kohlenstoff (IC) unterteilt werden. Häufig sind beide Parameter, OC und IC, von wissenschaftlichem Interesse, zum Beispiel, um Wechselwirkungen zwischen den IC-Gehalten und der OC-Speicherkapazität in Böden zu erfassen.

Während die TC-Gehalte von Boden-, Sediment- oder anderen Feststoffproben mittels standardisierter Labormessgeräte wie Elementaranalysatoren sehr genau bestimmt werden können, müssen zusätzliche Arbeitsschritte für die Unterscheidung zwischen den OC- und IC-Komponenten und zu deren Quantifizierung angewendet werden. Aufgrund der chemischen Eigenschaften der organischen Bodensubstanz, der mineralischen Zusammensetzung der Karbonate sowie der mengenmäßig unterschiedlichen OC- und IC-Anteile in den Feststoffproben kann es mitunter sehr schwierig sein, diese quantitativ zu trennen und zu analysieren.

Ziel dieser Studienarbeit ist es, eine zuverlässige Analysenmethode zur Quantifizierung von OC und IC in verschiedenen Bodentypen unterschiedlicher Landnutzung zu finden, die auch für umfangreiche Probenserien geeignet ist. Dazu werden drei verschiedene Vorbereitungs- und Messverfahren in Bezug auf Genauigkeit, Aufwand für Verbrauchsmaterial und Arbeitsintensität miteinander verglichen. Die untersuchten Methoden beinhalten entweder die Trennung des OC und IC mittels temperatur-optimierter Verbrennung zur Entfernung der organischen Substanz (Muffelofen-Methode) oder die Anwendung einer nicht-oxidierenden Säure zur Aufspaltung und Entfernung des Karbonats (Säure-Methoden: HCl- und H₂SO₃-Methode). Den genannten Methoden liegt zugrunde, dass jeweils eine der beiden Kohlenstoffkomponenten quantifiziert und die messtechnisch nicht erfasste anhand einer repräsentativen Teilprobe nach TC-Bestimmung rechnerisch ermittelt wird.

Bei der Muffelofenmethode [1] handelt es sich um eine von der Arbeitsgruppe „Routine Messungen & Analysen“ (RoMA) des Max-Planck-Institutes für Biogeochemie (Jena, Deutschland) erprobte und standardmäßig angewendete Methode zur Quantifizierung der Kohlenstoffkomponenten in Bodenproben. Hierbei wird der OC bei einer definierten Temperatur in einem Ofen mit keramischer Brenngutkammer ausgetrieben. Der verbleibende IC wird nachfolgend mittels Elementaranalyse bestimmt und der OC wie oben beschrieben rechnerisch ermittelt. Für Proben, die im Randbereich dieser Anwendung liegen, beispielsweise solche mit einem sehr hohen OC- und gleichzeitig einem sehr niedrigem IC-Gehalt, muss folgender Fragestellung auf den Grund gegangen werden: Wird bei der Anwendung der Muffelofenmethode der gesamte OC zerstört und bleibt dabei das Karbonat

vollkommen erhalten? Werden mit dieser Methode zuverlässige Werte geliefert? Dies soll mit Hilfe einer Komplementär-Methode überprüft werden, bei der der IC mittels Säure, in dieser Anwendung mit verdünnter Salzsäure (HCl), ausgetrieben wird. Unter Verwendung eines speziellen Messmoduls (TIC-Feststoffmodul) kann das aus den Karbonaten resultierende Kohlendioxid (CO₂) direkt in den Elementaranalysator überführt und nachfolgend substanzspezifisch gemessen werden.

Diese Säure-Methode ist ebenso wie die Muffelofenmethode im Hinblick auf die OC-Bestimmung ein indirektes Verfahren, da der OC über eine Differenzbildung aus dem gemessenen TC und IC berechnet werden muss. In der Analytik wird zur Fehlerminimierung jedoch die Anwendung von direkten Verfahren angestrebt. Aus diesem Grund wurde für die OC-Bestimmung eine weitere Methode zum Vergleich herangezogen – die Behandlung der Proben mittels schwefliger Säure (H₂SO₃) in offenen Silber-Schiffchen mit anschließender Analyse der behandelten Proben im Elementaranalysator. Hier wurde der IC ausgetrieben und der verbleibende OC direkt quantifiziert.

Bei der Auswahl der für die Routineanalytik am besten geeigneten Methode kommt es auf genaue und reproduzierbare Messergebnisse, eine schnelle Durchführung ohne unerwünschte Auswirkungen auf die Bodenproben, die Laborinstrumente und das Personal an. Des Weiteren sollte die ausgewählte Methode keinen höheren Aufwand an Verbrauchsmaterialien verursachen, so dass die Analysenkosten auf einem Minimum gehalten werden können. Aus diesem Grund werden die drei genannten Verfahren zur OC- und IC-Bestimmung auf ihre Eignung für Labore mit hohem Probendurchsatz untersucht. Eine sehr gute Richtigkeit und Präzision der Methode sowie die Einsetzbarkeit auch bei Randbedingungen, das heißt für Proben mit sehr hohen oder sehr niedrigen Gehalten einer Kohlenstoffkomponente, sollen dabei gewährleistet sein.

2 Materialien und Methoden

2.1 Auswahlkriterien und Beschreibung der Beprobungsstandorte

Die zur analytischen Untersuchung ausgewählten Proben umfassten Böden mit niedrigen, mittleren und hohen Karbonatgehalten. Für die Variation des OC wurden Bodenproben aus bestehender oder ehemaliger landwirtschaftlicher Nutzung ausgesucht.

Bodenproben mit einem niedrigen IC-Gehalt wurden den Standorten Gülzow, Cahnsdorf, Vipperow und Methau entnommen. Diese Standorte gehören zum DFG-Projekt "Der mykorrhiza-gesteuerte Pfad zur Bildung organischer Bodensubstanzen (OBS) und Konsequenzen für den OBS-Umsatz unter Kurzumtriebsplantagen". Die Böden verfügten über einen TC-Gehalt von 0,5 - 2 %. Dabei belief sich der IC-Gehalt auf nur etwa 4 % des TC-Gehaltes. Bei den Flächen Gülzow und Cahnsdorf handelt es sich um Kurzumtriebsplantagen, welche mit Pappeln bestockt sind und zur Energieholzgewinnung angelegt wurden. Die Standorte Vipperow und Methau sind ehemalige Kurzumtriebsplantagen, die inzwischen wieder als landwirtschaftliche Nutzflächen bewirtschaftet werden [2,3].

Für Böden mit einem mittleren IC-Gehalt wurden Bodenproben der Versuchsfläche „Das Jena-Experiment“ in der Saaleaue am nördlichen Stadtrand von Jena zu den Untersuchungen hinzugezogen. Die Fläche ist charakterisiert durch Muschelkalk als Ausgangsgestein. Der TC-Gehalt liegt im Mittel zwischen 3,5 - 6 % und wird durch einen IC-Gehalt bis > 50 % des TC-Gehaltes charakterisiert. Vor Aufnahme des Jena-Experimentes wurde das Feld landwirtschaftlich genutzt, bis zu 30 cm Tiefe gepflügt und regelmäßig gedüngt [4].

Ein Boden („Abanilla“) mit einem sehr hohen IC-Gehalt wurde aus Spanien, der Provinz Murcia, geliefert. Der Boden verfügte über einen IC-Gehalt von > 90 % des TC-Gehaltes, wobei letzterer etwa 7 % beträgt. Diese Fläche besitzt eine mittelmäßige, hauptsächlich aus *Gramineae* Spezies bestehende Vegetationsdecke, welche vor mehreren Jahrzehnten als landwirtschaftliche Fläche genutzt wurde [5].

Weitere Eigenschaften der Böden der jeweiligen Beprobungsstandorte sind in der *Tabelle 1* zusammengefasst.

Tabelle 1 – Eigenschaften der beprobten Böden

| Standort | Bodentyp | Jahresdurchschnittstemp. [°C] | Jahresniederschlag [mm] | Ton [g/kg] | Schluff [g/kg] | Sand [g/kg] | pH CaCl ₂ |
|--------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|-------------------------|------------|----------------|----------------------------|----------------------|
| Gülzow ^[3] | Eutric Cambisol | 8,2 | 543 | 56 | 238 | 706 | 5,1 |
| Cahnsdorf ^[6] | Cambisol | 9,2 ^[19] | 540 ^[19] | 20 | 230 | 750 | - |
| Vipperow ^[3] | Stagnic Cambisol | 8,0 | 640 | 51 | 219 | 730 | 5,8 |
| Methau II | Stagnic Cambisol ^[20] | 8,1 ^[20] | 692 ^[20] | - | - | - | 6,1 ^[21] |
| Saaleaue | Eutric Fluvisol ^{[7] [22]} | 9,3 ^[8] | 587 ^[8] | 16% 21% | 44% 55% | 40% 24% ^[22] | - |
| Abanilla ^[5] | Calcic Regosol | 18,0 | 304 | 322 | 79 | 599 | 7,7 |

2.2 Probenahme und Probenvorbereitung

Die Beprobung der Standorte Gülzow, Cahnisdorf, Vipperow, Methau sowie Saaleaue erfolgte im April 2011. Es wurden 30 cm tiefe Bohrkerne entnommen und in Tiefenstufen von 0 - 5, 5 - 10, 10 - 15, 15 - 20 und 20 - 30 cm bzw. bei Saaleaue-Proben zusätzlich von 20 - 25 und 25 - 30 cm unterteilt.

Die Bodenproben wurden luftgetrocknet, von Wurzeln, Steinen sowie anderen Besonderheiten (wie Samen, Streu- oder Holzreste) befreit, gesiebt (< 2 mm) und anschließend gemahlen (Dauer: 6 min; Frequenz: 30 s⁻¹).

2.3 Chemikalien und Standardsubstanzen

Chemikalien:

Die Muffelofenmethode als Probenvorbehandlungsschritt erforderte keine Anwendung von Chemikalien.

Zur IC-Entfernung aus Bodenproben mittels Säure-Methoden kamen entweder 5 %-ige Salzsäure (aus 32 %-iger HCl, Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland) oder 6 %-ige schweflige Säure (~ 6 % SO₂ in H₂O, Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland) als nicht-oxidierende Säuren zum Einsatz.

Standardsubstanzen:

Um die Richtigkeit und Präzision der jeweiligen Methode beurteilen zu können, wurden bei allen Kohlenstoff-Bestimmungsverfahren geeignete Referenzstandards mitgeführt. Hierzu gehörten zertifizierte Referenzmaterialien (Boden 1, Boden 2 und Boden 4, IVA-Analysentechnik GmbH & Co. KG, Meerbusch, Deutschland), Bodenmaterialien aus Ringversuchen (VDLUFA FG II RV2008(88)2, RV2009(89)1, RV2009(89)2 und RV2010(90)2) sowie die Standardchemikalie Kalziumkarbonat (CaCO₃, Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland). Die Sollwerte der einzelnen Standards sind in *Tabelle 2* zusammengefasst. Bei den OC-Werten der Böden 1 bis 4 handelte es sich um Richtwerte, welche im Protokoll mit angegeben, jedoch nicht zertifiziert waren. Die IC-Werte wurden über Differenzbildung aus TC minus OC ermittelt.

Tabelle 2 – Übersicht der TC-, OC- und IC-Gehalte der zertifizierten Bodenstandards, der Referenzmaterialien aus Ringversuchen sowie von Kalziumkarbonat (markierte Werte sind Richtwerte)

| | TC [%] | OC [%] | | IC [%] | | | |
|-------------------|--------|-------------|------|--------|-------------|------|------|
| | MW | MW | uG | oG | MW | uG | oG |
| Boden 1 | 3,50 | 2,28 | 2,08 | 2,48 | 1,22 | | |
| Boden 2 | 0,73 | 0,65 | 0,55 | 0,75 | 0,08 | | |
| Boden 4 | 2,42 | 0,28 | 0,21 | 0,35 | 2,14 | | |
| RV 2008 (88) 2 | 1,64 | 1,61 | 1,43 | 1,80 | 0,03 | 0,00 | 0,08 |
| RV 2009 (89) 1 | 3,60 | 1,67 | 1,35 | 2,03 | 1,93 | 1,53 | 2,37 |
| RV 2009 (89) 2 | 2,71 | 2,18 | 1,77 | 2,64 | 0,53 | 0,34 | 0,76 |
| RV 2010 (90) 2 | 1,19 | 1,18 | 1,07 | 1,30 | 0,01 | 0,00 | 0,04 |
| CaCO ₃ | 12,0 | | | | 12,0 | | |

Um die Tagesperformanz der Analysengeräte zu überprüfen, wurden für die Elementaranalyse folgende Standardmaterialien in jeder Messsequenz mitgeführt: Buchenblätter T100 (50,3 % C), Fichtennadeln T101 (51,44 % C) (Commission of the European Communities, Community Bureau of Reference, Brussels, Belgique), Boden 1 (3,500 % C, IVA-Analysentechnik GmbH & Co. KG, Meerbusch, Deutschland) sowie die Standardchemikalien Acetanilid (C_8H_9NO , Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland) und Glutaminsäure ($C_5H_9NO_4$, Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland).

Bei der Bestimmung des IC mittels Muffelofenmethode und anschließender Hochtemperaturverbrennung (HTV) bzw. des TC mittels HTV wurde Wolfram(VI)-oxid-Pulver (WO_3 , elementar Analysensysteme GmbH, Hanau, Deutschland) als Probenzuschlag verwendet. WO_3 diente als Hilfschemikalie zur Immobilisierung von Alkali- und Erdalkalielelementen sowie als zusätzlicher Sauerstofflieferant im Falle der TC-Bestimmung.

2.4 Bestimmungs- und Messmethoden der Kohlenstoffkomponenten

2.4.1 Bestimmung des gesamten Kohlenstoffs

Der TC-Gehalt wurde an einer repräsentativen Teilprobe ermittelt, um den OC- bzw. IC-Anteil, welcher nicht direkt quantifizierbar ist, über Differenzbildung zu berechnen. Die Probeneinwaage für die Elementaranalyse erfolgte in Keramiktöpfchen (elementar Analysensysteme GmbH, Hanau, Deutschland) und betrug etwa 250 mg. Die Proben wurden zusätzlich mit 400 - 500 mg WO_3 beaufschlagt. Die Bestimmung des TC sowie der IC-Komponenten erfolgte am Elementaranalysator varioMAX (elementar Analysensysteme GmbH, Hanau, Deutschland).

Bei der Elementaranalyse wurde die Probe durch katalytische Hochtemperaturverbrennung (HTV) bei 1100 °C unter Zugabe von Sauerstoff verbrannt und der Kohlenstoff zu CO_2 umgesetzt. Eine im Anschluss geschaltete katalytische Nachverbrennung bei 900 °C ermöglichte es, auch schwer oxidierbare oder flüchtige Verbindungen zu CO_2 umzuwandeln. Als Trägergas diente Helium, welches die Reaktionsprodukte nach dem Passieren des Verbrennungs- und Nachverbrennungsrohres in ein Reduktionsrohr transportierte. Dort wurde das Verbrennungsgas von störenden Komponenten wie überflüssigem Sauerstoff und gegebenenfalls flüchtigen Halogenverbindungen gereinigt. Weiterhin wurden die während der Verbrennung der Probe gebildeten Stickoxide zu molekularem Stickstoff reduziert, welcher nun mittels gleicher Messtechnik, wie für CO_2 angewendet, detektiert werden konnte. Damit der Nachweis im verwendeten Wärmeleitfähigkeitsdetektor substanzspezifisch erfolgen konnte, musste das CO_2 aus dem Gasstrom entfernt und nachfolgend nach thermischer Desorption wieder freigesetzt werden. Als Referenzgas zum Basislinienabgleich diente reines Helium. Der Elementgehalt von Kohlenstoff (und Stickstoff) wurde über eine langzeitstabile Kalibrierfunktion ermittelt, mit Hilfe eines aktuellen Tagesfaktors korrigiert und über die jeweilige Probeneinwaage in Masse % errechnet. Der mit Glutaminsäure bestimmte und mit Referenzmaterialien geprüfte Tagesfaktor wurde nach etwa 20 Proben erneut gemessen, um eine mögliche Drift innerhalb der Messsequenz zu berücksichtigen. Zusätzlich wurde der TC in den Bodenproben am Elementar-

analysator varioEL (elementar Analysensysteme GmbH, Hanau, Deutschland) bestimmt, denn die Quantifizierung des OC (siehe 2.4.4, S. 12) musste aus technischen Gründen mit Hilfe des varioEL erfolgen. Dadurch wurde der Einfluss des Messgerätefehlers für die kalkulatorische IC-Bestimmung minimiert. Die Probeneinwaage erfolgte in Zinnschiffchen (elementar Analysensysteme GmbH, Hanau, Deutschland) und betrug etwa 50 mg. Im Messgerät erfolgte eine katalytische HTV bei 1150 °C, jedoch auf Grund der geringeren Probenmengen ohne Nachverbrennung. Der Kohlenstoff wurde unter Sauerstoffzufuhr zu CO₂ umgesetzt, mit einem Reaktions- und Messablauf analog denen des Elementaranalysators varioMAX. Die Messwerteberechnung erfolgte nach Tagesfaktorkorrektur aus Soll- und Messwerten des chemischen Standards Acetanilid.

2.4.2 Bestimmung des anorganischen Kohlenstoffs nach halbautomatischer Veraschung des OC im Muffelofen

Bei Anwendung der Muffelofenmethode [1] wurde die Bodenprobe innerhalb von 16 Stunden bei einer Temperatur von 450 °C in sauerstoffhaltiger Atmosphäre verascht. Der OC entwich in Form von CO₂, während der IC stabil erhalten blieb. Aufgrund des unterschiedlichen Gehaltes an IC wurde die Probenmenge variiert. Die Einwaage erfolgte ebenfalls in Keramiktöpfchen und betrug bei Proben mit voraussichtlich hohem IC-Gehalt etwa 250 mg. Bei Proben mit zu erwartend geringen IC-Gehalten wurden etwa 1000 mg eingewogen. Nach dem Vermuffeln wurden die Proben abgekühlt und mit 400 - 500 mg WO₃ versetzt. Anschließend wurde der IC mittels Elementaranalyse unter thermischer Zersetzung bei 1100 °C quantifiziert (varioMAX, siehe 2.4.1, S. 9) und der OC über Differenz aus TC und IC errechnet.

2.4.3 Bestimmung des anorganischen Kohlenstoffs nach halbautomatischem Ansäuern im TIC-Feststoffmodul unter Verwendung von Salzsäure

Für die Anwendung eines weiteren indirekten Analysenverfahrens zur Bestimmung des OC in Bodenproben wurde das TIC-Feststoffmodul soliTIC (elementar Analysensysteme GmbH, Hanau, Deutschland), ein zusätzliches Gerät, kombinierbar mit dem Elementaranalysator varioMAX, eingesetzt. Auch bei dieser Methode errechnete sich der OC als Differenz aus TC und IC.

Dabei wurde die Probe mit einer Einwaage von 200 bis 2000 mg, je nach zu erwartendem IC-Gehalt, mittels Wägeschiffchen manuell mit bidestilliertem Wasser in den TIC-Reaktor überführt, der Reaktor verschlossen und nachfolgend 5 %-ige Salzsäure automatisch hinzu dosiert. Dadurch wurde der IC entsprechend Gleichung (1) in Form von CO₂ ausgetrieben:



Die Reaktion wurde durch das Aufheizen des Reaktors auf 50 °C beschleunigt. Das CO₂ wurde mit Hilfe des Trägergases Helium in das System des Elementaranalysators varioMAX (siehe 2.4.1, S. 9) geleitet, mit der im Messgerät installierten beheizbaren Adsorptionssäule substanzspezifisch erfasst

und nach Desorption im Wärmeleitfähigkeitsdetektor quantitativ ermittelt. Die Messwerte wurden anhand des Tagesfaktors mit Hilfe des chemischen Standards Kalziumkarbonat an die Tagesbedingungen angeglichen.

Konstruktionsfehler des TIC-Feststoffmodules

Beim Messen mit dem TIC-Modul (*Abb. 2 (links)*, S. 12) am varioMAX wurden folgende herstellerbedingte Konstruktionsfehler festgestellt: Der originale Abfallschlauch aus Santoprene (Durchmesser: 5 mm; elementar Analysensysteme GmbH, Hanau, Deutschland) musste während der Messung durch eine Quetschvorrichtung fest verschlossen werden. Dies erfolgte so ungünstig, dass schon nach etwa 70 Messungen der Schlauch eingeschnitten und somit defekt war. Nach dem Austausch des defekten durch einen durchsichtigen Schlauch gleicher Abmessung konnte ein weiterer Konstruktionsfehler aufgedeckt werden. Während der Überführung der Probe in den Reaktor ist es notwendig gewesen, den Gasfluss zu unterbrechen. Während dieses Prozesses konnte sich jedoch die Probe mit dem Spülwasser bis an die Quetschstelle ausbreiten. Nach Schließen des Reaktors und dem Starten der Messung setzte der Gasfluss geräteseitig wieder ein. Dabei blieben beim Gas-Durchströmen der Probenaufschlämmung einzelne Wassertropfen, welche ungelöste Probe enthielten, im Inneren des Schlauches zurück (*Abb. 2 (rechts oben)*, S. 12). An diesen Stellen konnte das in der Probe enthaltene Karbonat nicht durch die später automatisch hinzu dosierte Salzsäure ausgetrieben werden. Es wurde ein – augenscheinlich geringer – Probenverlust verursacht, der sich jedoch stark auf das Messergebnis auswirken konnte. So wurden sogar bis über 10 % Messwertabweichungen festgestellt. Dieser Effekt konnte beispielsweise nicht auf die innenseitige Oberfläche des Ersatzschlauches zurückgeführt werden, denn mit dem originaleingebauten Santopreneschlauch wurden bereits ähnliche Messwertabweichungen beobachtet, nur dass die Ursache dafür noch unbekannt war.

Aufgrund dessen musste das TIC-Modul modifiziert werden. Der Ersatzschlauch wurde gegen einen Silikonschlauch (*Abb. 1 (rechts unten)*, S. 12) mit einem breiteren Durchmesser (18 mm) ausgetauscht. Anlagerungen von Wassertropfen konnten dadurch vermieden und reproduzierbare Messwerte erzielt werden. Anstelle des Quetschventils wurde vorerst eine einfache, weniger scharfkantige und doch fest schließende Edelstahlklemme eingesetzt.

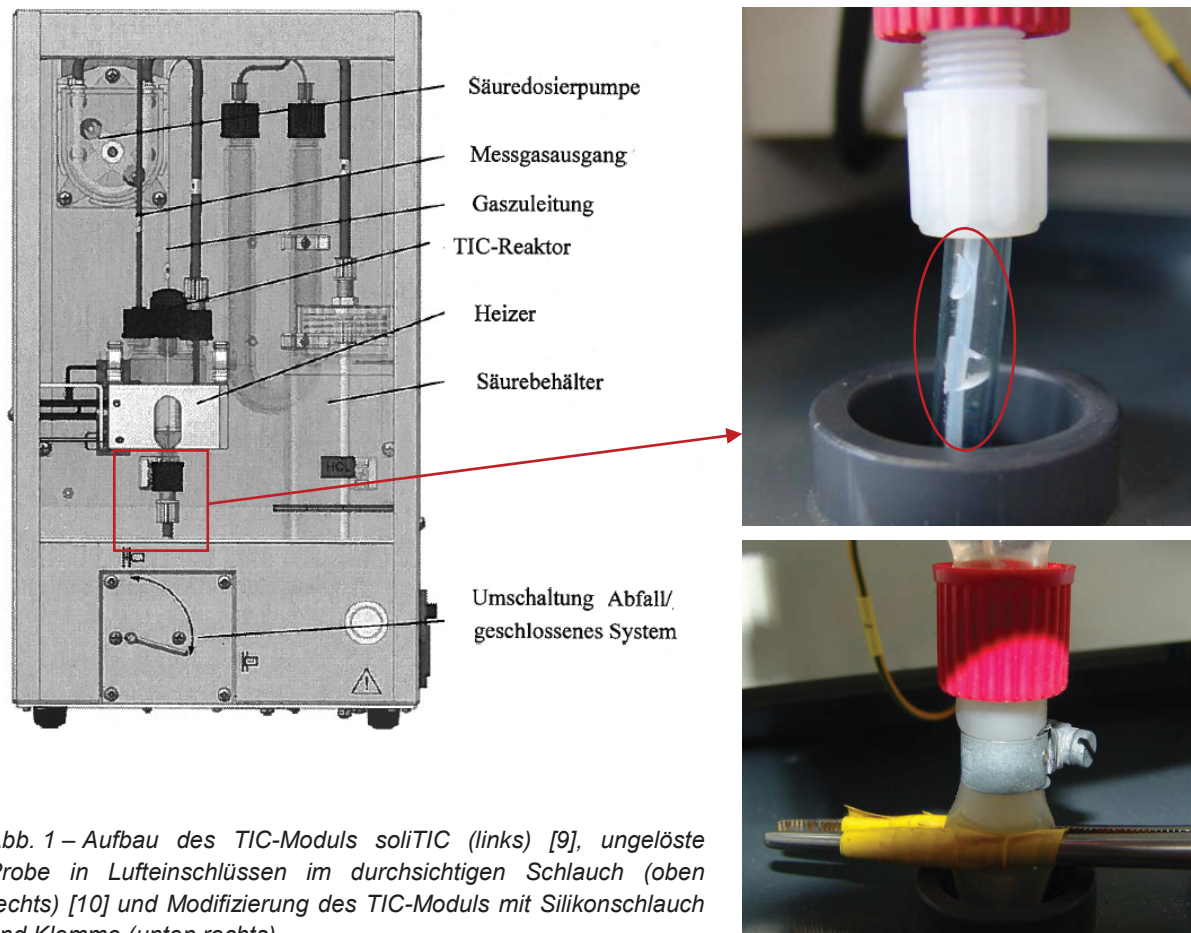
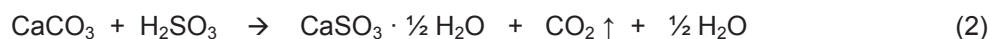


Abb. 1 – Aufbau des TIC-Moduls soliTIC (links) [9], ungelöste Probe in Luftschlüssen im durchsichtigen Schlauch (oben rechts) [10] und Modifizierung des TIC-Moduls mit Silikonschlauch und Klemme (unten rechts)

2.4.4 Bestimmung des organischen Kohlenstoffs nach manuellem Ansäuern zur IC-Entfernung unter Verwendung von schwefliger Säure

Zur direkten Bestimmung des OC wurde das Ansäuern der Probe mit schwefliger Säure als Probenvorbereitungsmethode getestet, wodurch der IC entfernt werden sollte. Die Menge der eingesetzten 6 %-igen schwefligen Säure wurde nach folgender Gleichung (2) berechnet:



Um einen quantitativen Umsatz zu ermöglichen wurde angenommen, dass in der Bodenprobe theoretisch 100 % CaCO_3 vorliegen können. Dies ergab rund 670 μl schweflige Säure auf 50 mg Probe. Die Einwaage erfolgte in ein offenes Silberschiffchen (elementar Analysensysteme GmbH, Hanau, Deutschland). Um eine heftige Initialreaktion der Karbonate mit der Säure zu verhindern, wurde die Probe mit 30 μl destilliertem Wasser angefeuchtet [11]. Daraufhin wurden 70 μl schweflige Säure dazugegeben und die Proben nach zwei Stunden Reaktionszeit bei 70 °C getrocknet. Nachträglich wurde dieser Schritt fünf Mal mit je 120 μl schwefliger Säure wiederholt. Nach dem letzten Schritt wurde die angesäuerte Probe 14 Stunden unter dem Abzug stehen gelassen, um eine möglichst vollständige Reaktion zu ermöglichen. Vor der Elementaranalyse wurde das

Silberschiffchen zusätzlich in ein Zinnschiffchen eingewickelt, da Silber endotherm verbrennt und damit möglicherweise keine quantitative Oxidation des Kohlenstoffs erfolgt. Zinn jedoch induziert durch exotherme Oxidation eine hohe Verbrennungstemperatur unmittelbar an der Probe, so dass auch schwer oxidierbare Verbindungen aufgeschlossen werden können [11]. Das Zinnschiffchen wurde vor der Analyse mit einer Stanzvorrichtung zu einer Tablette gepresst, um Lufteinschlüsse zu vermeiden.

Die Quantifizierung des OC wurde bei dieser Methode mit einem anderen Elementaranalysator, dem Messgerät varioEL (elementar Analysensysteme GmbH, Hanau, Deutschland), durchgeführt. Der Elementaranalysator varioEL verfügte über eine zusätzliche Schwefeldioxid (SO₂)-Adsorptionssäule, die es ermöglichte, das störende SO₂ aus dem Messgas zu entfernen.

2.5 Fehlerbegriff in der Fehlerbetrachtung der Bestimmungs- sowie Messmethoden

Die Genauigkeit von Messergebnissen wird von Fehlern negativ beeinflusst. Fehler werden beschrieben „als die Abweichung von einem genauen bzw. wahren Wert, die auf unvermeidbare, verfahrensspezifische Unsicherheiten bei der Bestimmung von Resultaten von Messungen oder mathematischen Rechnungen zurückzuführen sind“ [12]. Nach der Art ihres Auftretens kann man Fehler in systematische und zufällige, nach der Art ihrer Entstehung in subjektive und objektive Fehler einteilen [13]. Objektive Fehler sind im Allgemeinen durch ein Messverfahren oder Messgerät bedingt und damit gleichzeitig in die Klasse der systematischen Fehler einzuordnen. Subjektive Fehler sind die vom Menschen im Informationsgewinnungsprozess verursachten Fehler [13]. Der systematische Fehler kann nicht durch Wiederholungsmessung, sondern nur durch Optimierung des Verfahrens verringert werden [12]; er verursacht die Unrichtigkeit des Messergebnisses. Der zufällige Fehler hingegen beschreibt die Schwankung um den wahren Wert. Dieser Fehler beruht auf einer eingeschränkten Präzision der Messung, welche durch Wiederholungsmessungen verringert, aber nicht eliminiert werden kann [12]. Durch den zufälligen Fehler wird das Messergebnis dagegen unsicher bzw. unpräzise. Der Gesamtfehler ergibt sich durch die Addition des systematischen und des zufälligen Fehlers.

Der systematische Fehler wurde im Rahmen dieser Arbeit aus mathematischer Sicht nicht betrachtet, sondern nur die beobachteten Schwierigkeiten beim Umgang mit der jeweiligen Methode benannt.

Der zufällige Fehler wurde unter Verwendung des Fehlerfortpflanzungsgesetzes nach Gauß beschrieben. Für Rechenoperationen wie $OC = TC - IC$ und $IC = TC - OC$ wird die gesamte Abweichung der berechneten Größe aus den Abweichungen der beiden anderen Rechengrößen bestimmt (Gleichung (3), S. 14). Daraus geht hervor, dass die Messgröße mit der größten Abweichung den Gesamtfehler am stärksten beeinflusst.

$$s_{ges} = \sqrt{s_{x1}^2 + s_{x2}^2} \quad (3)$$

s_{ges} ... gesamte berechnete Abweichung

s_{x1}^2 ... Abweichung der ersten Rechengröße

s_{x2}^2 ... Abweichung der zweiten Rechengröße

Die Formulierung bei Subtraktionen erfolgt mit absoluten Abweichungen (Standardabweichung, Standardfehler oder Konfidenzintervall).

Dabei wurde im Rahmen dieser Arbeit folgender Fragestellung nachgegangen: Sind die untersuchten Methoden im Stande, für die aus der Differenz-Bildung berechneten indirekten Größen (OC oder IC) zuverlässige (richtige und präzise) Ergebnisse zu produzieren? Dabei sollen bei der Bestimmung der jeweiligen C-Komponenten sowohl mit der direkten als auch mit der indirekten Methode ein relativer Variationskoeffizient sowie eine Richtwertabweichung von $\leq 5\%$ angestrebt werden.

2.6 Statistische Analysen

Die Evaluierung der Präzision sowie der Richtigkeit der verwendeten Bestimmungs- bzw. der Messmethoden erfolgte anhand der linearen Regression zwischen theoretischen und ermittelten OC- und IC- sowie TC-Mittelwerte der mitgeführten Standardmaterialien (Boden 1 bis 4, RV2008(88)2, RV2009(89)1, RV2009(89)2 und RV2010(90)2 sowie CaCO_3 (siehe 2.3, S. 8)).

Desweiteren wurde geprüft, inwieweit die getesteten Methoden miteinander übereinstimmende Mittelwerte liefern. Dies erfolgte anhand des erweiterten t-Tests. Dabei muss die Voraussetzung erfüllt sein, dass die Varianzen der zu vergleichenden Mittelwerte gleich sind (Fischers F-Test). Die Mittelwerte, deren Varianzen jedoch signifikant unterschiedlich sind, wurden mit Hilfe des Allgemeinen t-Tests nach Welch verglichen (Prüfverfahren samt den Formeln zur Berechnung der t-Werte siehe Anhang S. 34). Für die Ausführung der t-Tests wurden Mittelwerte folgender Referenzmaterialien ausgewählt: RV2010(90)2, Boden 1, Boden 4 und das Kalziumkarbonat, sodass diese den Randbereich der Methoden von $0\% < \text{OC} < 2\%$ bzw. $0,5\% < \text{IC} < 12\%$ abdecken. Zusätzlich wurde die Bodenprobe „Abanilla“ mit einem IC-Gehalt von etwa $6,7\%$ getestet, um die große Spanne des IC-Gehalts von 2% bis 12% zu überbrücken.

Der Vergleich der Messwerte der einzelnen Methoden erfolgte, indem OC- bzw. IC-Mittelwerte (a) der Muffelofenmethoden vs. der HCl-Methode, (b) der Muffelofenmethoden vs. der H_2SO_3 -Methode sowie (c) der HCl-Methode vs. der H_2SO_3 -Methode in Streudiagrammen gegenübergestellt wurden.

3 Ergebnisse

3.1 Kohlenstoff-Blindwerte

Um eine mögliche Kontamination mit Kohlenstoff erkennen zu können, wurden bei der Muffelofenmethode Keramiktöpfchen-Blindwerte mit Wolfram(VI)-oxid getestet. Des Weiteren wurden bei der H_2SO_3 -Methode Schiffchen- und Säure-Blindwerte mitbestimmt, und bei der HCl-Methode ebenfalls Säure-Blindwerte erfasst. Alle Blindwerte wurden mit den gleichen Analysenverfahren bestimmt, mit denen auch die jeweilige Kohlenstoffkomponente in den Bodenproben und Standards quantifiziert wurde. Bei den Keramiktöpfchen-Blindwerten ergaben sich Werte von etwa $0,010 \pm 0,006 \%$ C, und bei den HCl-Blindwerten waren sogar etwa $0,016 \pm 0,005 \%$ C quantifizierbar. Bei der Bestimmung der H_2SO_3 - und der Schiffchen-Blanks ergaben sich während der Messung Probleme in Form einer SO_2 -Überbelastung der Adsorptionssäule. Aus Zeitgründen konnten diese Messungen nicht wiederholt werden.

3.2 Probeneinwaage und Nachweiskriterium

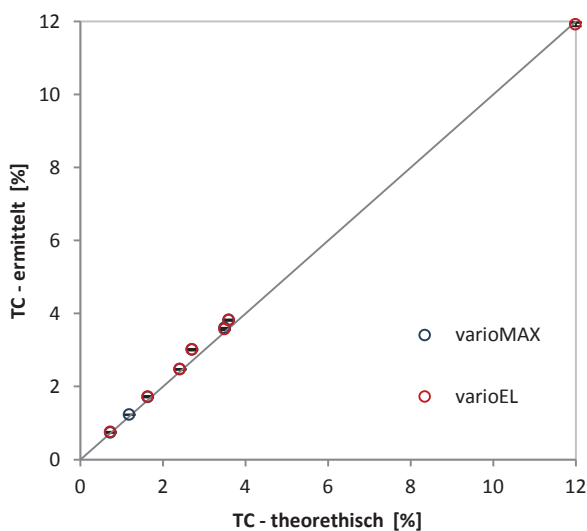
Bei der Bestimmung des IC mittels Muffelofen- bzw. HCl-Methode ergaben sich bei niedrigen Gehalten dieser Kohlenstoffkomponente in den Bodenproben Schwierigkeiten. Mit der herkömmlichen Einwaage (Muffelofenmethode: ca. 1000 mg; HCl-Methode: ca. 200 - 600 mg) einer Probe mit sehr geringem IC-Gehalt konnte dieser entweder im Bereich zwischen der Bestimmungs- und Nachweisgrenze abgeschätzt oder überhaupt nicht nachgewiesen werden. Um das Peak-Rausch-Verhältnis der CO_2 -Peakflächen zu verbessern und um die Messwertstreuung auf einen optimalen Wert von $\leq 5 \%$ minimieren zu können, musste die Einwaage für diese beiden Methoden auf 2000 mg erhöht werden. Die Überprüfung der Methoden mit dem höheren Probengewicht erfolgte mit dem mitgeführten Referenzboden RV2010(90)2, welcher einen sehr niedrigen IC-Gehalt von $\sim 0,01 \%$ aufwies. Durch die höhere Einwaage des Bodenstandards konnte die Genauigkeit der Kohlenstoffbestimmung mit Hilfe der Muffelofenmethode auf 1 % und mit Hilfe des TIC-Feststoffmoduls von 26 % auf 5 % verbessert werden. Des Weiteren wurde durch die Erhöhung der Probeneinwaage auf 2000 mg bei der Muffelofenmethode ein etwas höherer IC-Gehalt von 0,021 % anstelle von 0,018 % IC quantifiziert. Beim Messen des Referenzstandards mit dem TIC-Feststoffmodul unter Verwendung einer höheren Einwaage wurde hingegen ein niedrigerer Gehalt von 0,004 % IC anstelle von 0,014 % IC gefunden.

3.3 Präzision und Richtigkeit

Die Beurteilung der Präzision sowie der absoluten Genauigkeit der verwendeten Bestimmungs- bzw. Messmethoden erfolgte anhand der linearen Regression der ermittelten OC- und IC- sowie TC-Mittelwerte der mitgeführten Standardmaterialien (siehe 3.3.1 und 3.3.2 unten).

3.3.1 Bestimmung des gesamten Kohlenstoffgehaltes

Zwischen den zertifizierten und den mittels der beiden Elementaranalysatoren varioMAX bzw. varioEL gemessenen TC-Gehalten der untersuchten Standards bestand ein sehr guter linearer Zusammenhang (Abb. 2). Der Anstieg der Regressionsgeraden betrug nahezu 1, womit sich die theoretische Wiederfindung des TC-Gehaltes der untersuchten Standardchemikalien mittels der beiden Elementaranalysatoren ergab. Der Bestimmtheitsmaß betrug ebenfalls nahezu 1.



| Messgerät | TC-Bestimmung |
|-----------|---------------------------------------|
| varioMAX | $y = 0,984x - 0,157$ $R^2 = 0,999$ |
| varioEL | $y = 0,995x - 0,118$ $R^2 = 0,999$ |

Abb. 2 – Linearer Zusammenhang zwischen zertifizierten und mittels der Elementaranalysatoren varioMAX und varioEL ermittelten TC-Gehalten der untersuchten Standards. Dargestellt sind Mittelwerte mit Standardabweichungen ($n = 3$). Die linearen Regressionen (y) sowie deren Bestimmtheitsmaße (R^2) sind in Tabelle (rechts) zusammengefasst.

Die beiden Elementaranalysatoren lieferten in der TC-Bestimmung konforme Messwerte. Die Präzision der TC-Bestimmung beider Elementaranalysatoren betrug $< 1\%$. Die Richtigkeit der mittels dieser Elementaranalysatoren ermittelten TC-Gehalte bezogen auf die Referenzwerte belief sich auf 6% , wobei der Mittelwert des Bodens RV2009(89)2 um 11% vom Soll-Wert abwich.

3.3.2 Bestimmung der anorganischen sowie der organischen Kohlenstoffkomponenten

Ein sehr guter linearer Zusammenhang (Abb. 3, Tabelle 3, S. 17) bestand ebenfalls zwischen den theoretischen und den mittels der Muffelofen- und HCl-Methode ermittelten IC- sowie auch OC-

Gehalten der mitgeführten Standards. Der Anstieg der Regressionsgerade betrug nahezu 1, womit sich die theoretische Wiederfindung des OC- sowie IC-Gehaltes der untersuchten Standardchemikalien von nahezu 100 % ergab. Der Bestimmtheitsmaß betrug ebenfalls nahezu 1. Dagegen standen die theoretischen und mittels der H₂SO₃-Methode ermittelten OC- bzw. IC-Werte in einem nicht sehr guten linearen Zusammenhang (Abb. 3, Tabelle 3). Der Anstieg betrug bei der IC-Bestimmung 0,74 und bei der OC-Bestimmung 0,36.

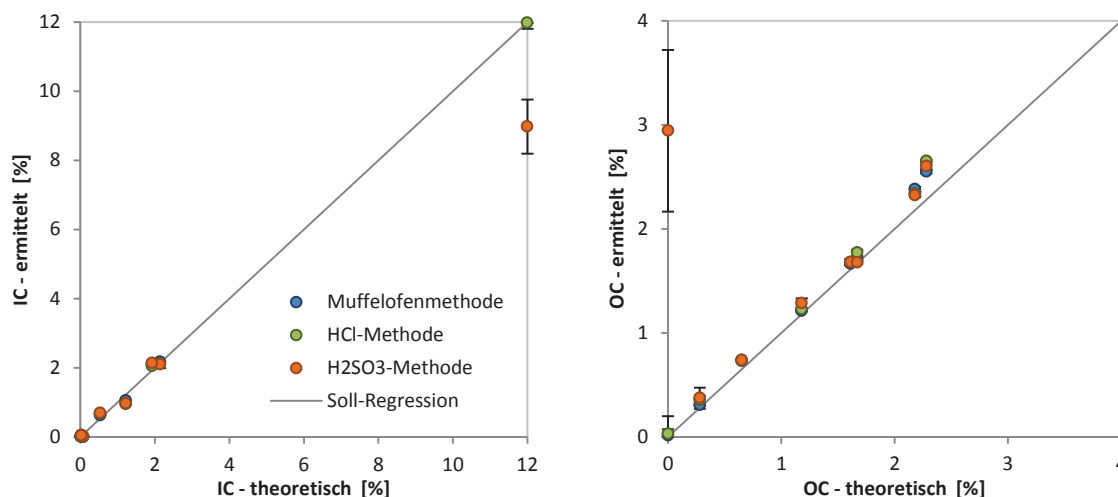


Abb. 3 – linearer Zusammenhang zwischen theoretischen und ermittelten IC- (links) und OC-Gehalten (rechts) der untersuchten Standards. Dargestellt sind Mittelwerte mit Standardabweichungen ($n = 3$) der Muffelofen-, HCl- sowie H₂SO₃-Methode. Die linearen Regressionen (y) sowie deren Bestimmtheitsmaße (R^2) sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3 – Zusammenfassung der linearen Regressionen (y) zwischen theoretischen und ermittelten Mittelwerten ($n = 3$) der TC-, IC- und OC-Bestimmung sowie derer Bestimmtheitsmaße (R^2).

| Methode | Muffelofenmethode | HCl-Methode | H ₂ SO ₃ -Methode |
|---------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---|
| IC-Bestimmung | $y = 1,002x - 0,010$ $R^2 = 0,999$ | $y = 0,999x - 0,012$ $R^2 = 0,999$ | $y = 0,742x - 0,196$ $R^2 = 0,991$ |
| OC-Bestimmung | $y = 1,081x - 0,010$ $R^2 = 0,995$ | $y = 1,090x - 0,003$ $R^2 = 0,993$ | $y = 0,359x - 1,259$ $R^2 = 0,117$ |

Der hauptsächliche Grund für das Abweichen der Regressionsgerade der mittels H₂SO₃-Methode bestimmten OC-Werte von der Soll-Regressionsgerade lag darin, dass nach der Behandlung des CaCO₃ (IC: 12 %; OC: 0 %) mit H₂SO₃ immer noch 3 % C als „OC“ detektiert (Abb. 3 (rechts)) und somit nur etwa 9 % IC ermittelt werden konnten (Abb. 3 (links)). Bei der Muffelofen- bzw. der HCl-

Methode stimmten die Messwerte mit den Referenzwerten sehr gut überein (Abweichung < 0,3 %). Die Präzision betrug bei diesen beiden Verfahren 0,4 % bzw. 1,4 %.

Die relative Standardabweichung der mittels Muffelofen- bzw. HCl-Methode ermittelten IC-Messwerte der Bodenstandards lag bei ca. 2 %. Bei Bodenstandards mit geringen IC-Gehalten von < 0,08 % konnte mit der herkömmlichen Einwaage (Muffelofenmethode: 250 mg; HCl-Methode: 300 mg) nur eine Präzision von 10 % erzielt werden, da die Messwerte zwischen Bestimmungsgrenze und Nachweiskriterium lagen.

Die relative Messwertstreuung bei der H₂SO₃-Methode als direkte OC-Bestimmungsmethode betrug mit Ausnahme des Standards CaCO₃ bei allen Bodenstandards ca. 2 %. Die Mittelwerte entsprachen mit 1,5 - 11 % den vorgegebenen Richtwerten. Eine Ausnahme davon bildete der Boden 4. Hierbei betrug diese Abweichung mehr als 20 % vom vorgegebenen Richtwert, wobei auch die relative Messwertstreuung des Bodens 4 (mit Gehalten von < 0,3 % OC und > 2 % IC) mit etwa 26 % sehr hoch war.

Mehr von Bedeutung war allerdings die Überprüfung der indirekten Methoden, da hier die Richtigkeit von der Differenzbildung und der Fehler über die Fehlerfortpflanzungsformel nach Gauß beeinflusst werden. Bei der indirekten Bestimmung des OC mittels Muffelofen- bzw. HCl-Methode stimmten die Messwerte mit den Referenzwerten bei den Böden der Ringversuche mit etwa 5 % Abweichung überein, bei den Bodenstandards 1 bis 4 mit 6 % - 21 % Abweichung. Die Präzision dieser beiden indirekten Methoden war sehr gut und betrug weniger als 2 %. Eine Ausnahme bildeten die mit der HCl-Methode ermittelten Messwerte des Bodenstandards 4. Hier konnte nur eine Präzision von etwa 13 % erreicht werden.

3.4 Gegenüberstellung der Bestimmungsmethoden

Die Mittelwerte des OC bzw. des IC der Muffelofenmethode vs. HCl-Methode bzw. H₂SO₃-Methode und schließlich auch HCl-Methode vs. H₂SO₃-Methode wurden in Streudiagrammen (*Abb. 4*, S. 19 ff.) gegenübergestellt (Werte siehe *Tabellen A-6* und *A-7*, S. 32 ff. zusammengefasst). Der Zusammenhang der Mittelwerte der zu vergleichenden Methoden wurde durch lineare Regression sowie Bestimmtheitsmaß (R^2) angegeben (*Tabelle 4*, S. 20).

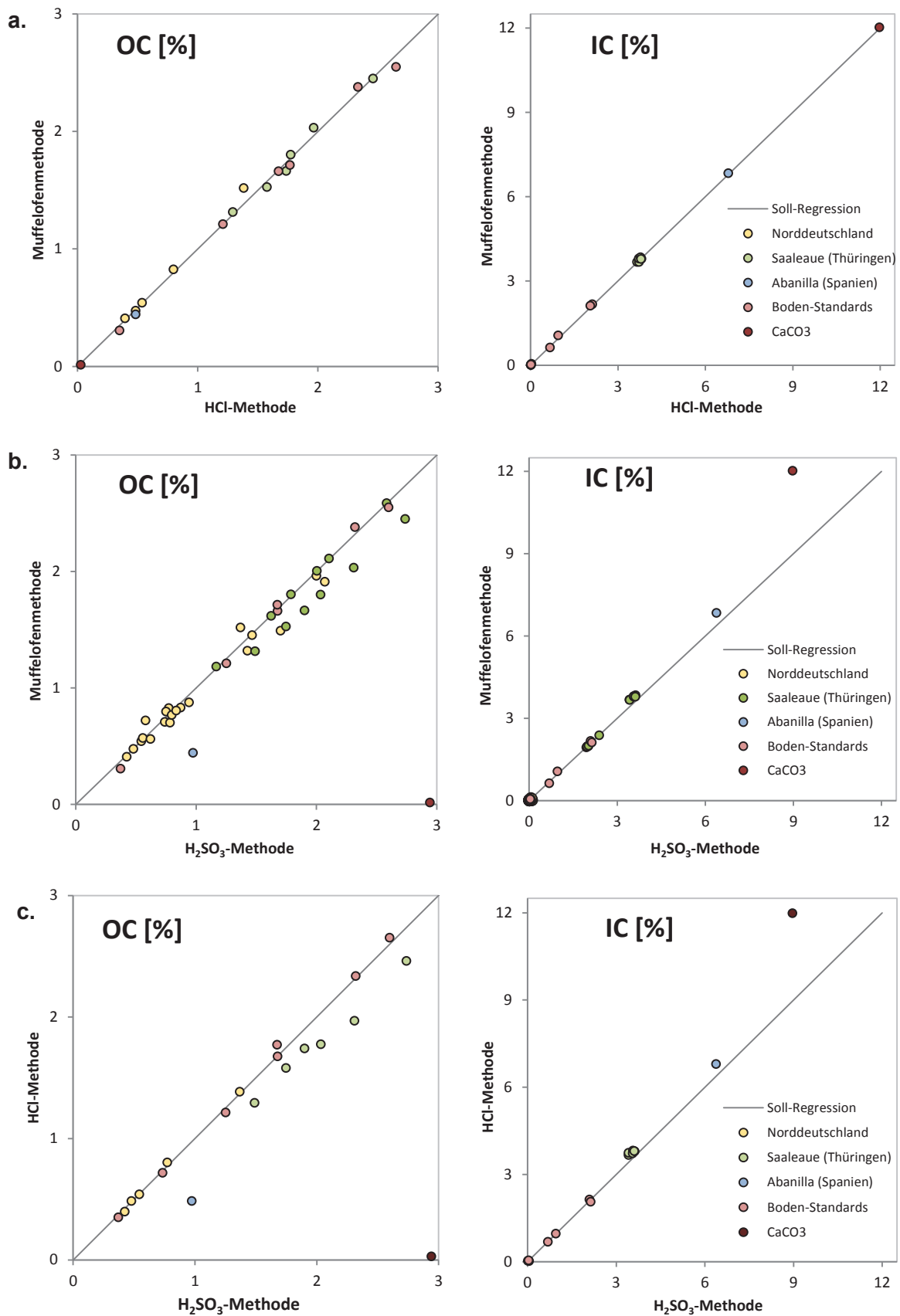


Abb 4 – Gegenüberstellung der a. Muffelofenmethode vs. HCl-Methode; b. Muffelofenmethode vs. HCl-Methode sowie c. HCl-Methode vs. H₂SO₃-Methode: OC- (links) und IC-Gehalt (rechts) (MW [% in TS], n=3) der Referenzmaterialien sowie der Testbodenproben. Dargestellt sind Mittelwerte (n = 3).

Tabelle 4 – Zusammenfassung des linearen Zusammenhangs (Regression 1. Ordnung) sowie der Bestimmtheitsmaße (R^2) der Mittelwerte ($n = 3$) der zu vergleichenden Methoden

| | OC-Bestimmung | IC-Bestimmung |
|---|---------------------------------------|---------------------------------------|
| Muffelofen- vs. HCl-Methode | $y = 0,997x - 0,001$ $R^2 = 0,995$ | $y = 1,003x + 0,006$ $R^2 = 0,999$ |
| Muffelofen- vs. H ₂ SO ₃ -Methode | $y = 0,739x + 0,232$ $R^2 = 0,598$ | $y = 1,178x - 0,129$ $R^2 = 0,980$ |
| HCl-Methode vs. H ₂ SO ₃ -Methode | $y = 0,639x + 0,303$ $R^2 = 0,447$ | $y = 2,212x - 0,236$ $R^2 = 0,979$ |

Die Muffelofenmethode lieferte beinahe identische Werte mit der HCl-Methode (Abb.4 a., S. 19). Zwischen den Mittelwerten dieser beiden Methoden bestand ein sehr guter linearer Zusammenhang, so dass das Bestimmtheitsmaß nahezu 1,0 (Tabelle 4) betrug, und die Regressionsgeraden sowohl beim Vergleich der Mittelwerte des OC als auch des IC der beiden Methoden nahe der 1:1-Ausgleichsgerade (Soll-Regressionsgerade) verliefen.

Dagegen stehen die Mittelwerte der H₂SO₃-Methode im Vergleich zu den Mittelwerten der Muffelofen- bzw. der HCl-Methode in einem schwächeren linearen Zusammenhang (Abb. 4 b. und c., S. 19). Dieser Effekt ist vor allem bei der Bestimmung des OC deutlich erkennbar. Hierbei betragen die Bestimmtheitsmaße 0,60 bzw. 0,45. Die beiden Regressionsgeraden verlaufen unterhalb der Soll-Regressionsgeraden (Tabelle 4). Die Regressionsgeraden des IC verlaufen dagegen oberhalb der Soll-Regressionsgeraden (Tabelle 4). Je höher der IC-Gehalt der Probe, desto mehr wich der Messwert von der Soll-Regression ab.

Die Abweichung des Mittelwertzusammenhangs der Bestimmung des IC mittels der H₂SO₃-Methode vs. der Muffelofenmethode bzw. der HCl-Methode wurde ab einem IC-Gehalt von > 3 % deutlich. Dies betraf die Bodenproben der Saaleaue Jena, welche einen IC-Gehalt von rund 3,7 % aufwiesen und für die relativ große Streuung der Mittelwerte unterhalb der Soll-Regression der Streudiagramme des OC sorgten (sehr gut an Abb. 4 (links), S. 19) zu erkennen). Verheerender wirkten sich jedoch die Mittelwerte der Standardchemikalie CaCO₃ und des Abanilla-Bodens auf den linearen Zusammenhang der Mittelwerte des OC aus. Wie bereits erwähnt (siehe 3.3.2, S. 16 ff.), wurden beim reinen CaCO₃ etwa 3 % als „OC“ quantifiziert. Beim Abanilla-Boden mit 6,7 % IC wird durch die H₂SO₃-Methode etwa das Doppelte des OC (1 %) bestimmt als im Vergleich zu den indirekten Methoden (Muffelofenmethode: 0,4 % bzw. HCl-Methode: 0,5 %). Auch mit einer Zugabe der H₂SO₃ im Überschuss (berechnet für etwa 130 % theoretisch angenommenen Karbonatgehaltes in der Probe) konnte kein zufriedenstellendes Ergebnis erzielt werden: beim Kalziumkarbonat-Standard wurden immer noch 1,9 % und beim Abanilla-Boden etwa 0,9 % als OC quantifiziert.

Anhand der Mittelwertvergleichstests wurde ebenfalls festgestellt (Tabelle A-8, S. 35), dass die Muffelofenmethode mit der HCl-Methode bei der IC-Bestimmung vergleichbare Werte liefert, was dementsprechend auch für die indirekte OC-Bestimmung der beiden Methoden gilt. Eine Ausnahme

davon bildete der Boden 4 (> 2 % IC), wobei dieser auch bei allen Methodengegenüberstellungen signifikant unterschiedliche Mittelwerte sowie signifikant unterschiedliche Varianzen besaß. Beim Vergleich der OC-Mittelwerte aller Standards konnte festgestellt werden, dass die Mittelwerte der H₂SO₃-Methode im Vergleich zu der Muffelofen- bzw. HCl-Methode signifikant unterschiedlich waren. Eine Ausnahme stellte der Standard Boden 1 mit ~ 1 % IC dar.

3.5 Verfahrensspezifische Unsicherheiten

3.5.1 Beobachtung subjektiver Fehler während der Probenvorbereitung

Beginnend mit der Probenvorbereitung können beim Sieben und Mahlen des Bodens das Analysenergebnis beeinflussende Fehler entstehen, vor allem wenn die Bodenprobe viele Wurzeln oder in den Oberboden eingearbeitetes Streumaterial enthält. Das Aussortieren dieser Bestandteile wird per Hand durchgeführt und unterliegt somit einem subjektiven Fehler. Kleine, nicht aussortierte Teile gelangen durch das Sieb und beeinflussen den Gehalt an TC bzw. OC. Vor dem Mahlprozess werden deshalb in der Regel noch einmal sichtbare Wurzelteile sowie Streureste entfernt. Wurde die Probe in einer nicht für alle vorgesehenen Analysen ausreichenden Menge vorbereitet, muss der Boden später nachgemahlen werden. Wenn eine weitere Teilprobe von einer anderen Person bearbeitet wird, ist es möglich, dass je nach Augenmaß des Anderen mehr oder weniger Wurzeln und Streu aussortiert werden. Damit kann der Kohlenstoffgehalt der Probe allein durch einen subjektiven Fehler variieren. Im Rahmen der Untersuchungen dieser Studienarbeit mussten die Böden der Standorte Gülzow, Vipperow, Cahnsdorf sowie Methau noch einmal nachgemahlen werden. Dabei zeigten die Ergebnisse der TC-Bestimmung, dass dadurch subjektive Fehler von bis zu 18 % des absoluten Kohlenstoffgehaltes auftreten können (Abb. 5). Davon waren vor allem Oberböden bis 5 cm Tiefe, im Fall von sandigen Böden, beispielsweise die Standorte Cahnsdorf und Vipperow, auch Bereiche bis 30 cm Tiefe betroffen.

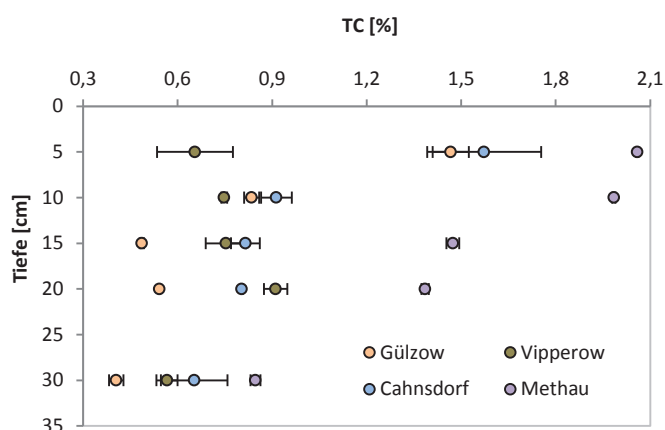


Abb. 5 – TC-Gehalte [%] der Teilproben und der nachgemahlten Teilproben (Messgerät: varioEL). Dargestellt sind Mittelwerte und Standardabweichungen.

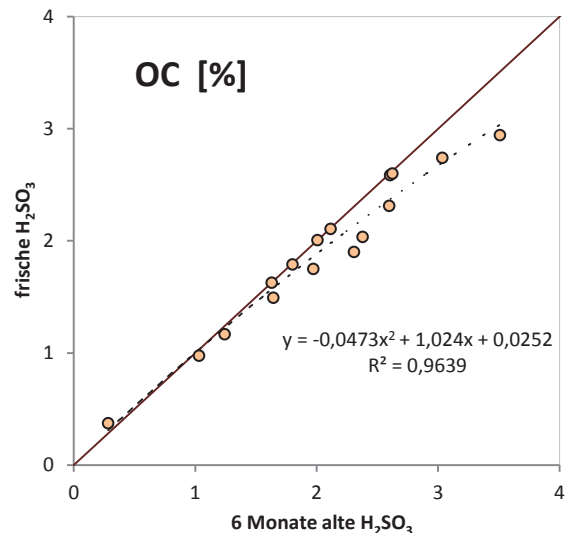
3.5.2 Systematische Fehler während der Probenbehandlung zur Bestimmung des organischen Kohlenstoffs mittels der H_2SO_3 -Methode

Die Haltbarkeitsdauer der schwefligen Säure ist aufgrund ihrer Unbeständigkeit eingeschränkt. Inwieweit die Lagerungsdauer der schwefligen Säure die OC-Messergebnisse von Bodenproben beeinflussen kann, ist in *Abb. 6* dargestellt. Es trat ein systematischer Fehler auf, der zu Mehrbefunden in der OC-Bestimmung führte.

Dieser Effekt war vor allem bei säurebehandelten Proben sichtbar, die einen ursprünglich hohen Karbonatgehalt aufwiesen.

Bodenproben mit mehr als 3,6 % IC zeigten nach der Applikation der gealterten schwefligen Säure OC-Messwerte mit einer relativen Standardabweichung von bis zu 9 %.

Abb. 6 – Streudiagramm zum Vergleich der Messwerte des OC [%] (MW aus $n = 3$) der Bodenproben, behandelt mit frischer vs. vor 6 Monaten geöffneten schwefligen Säure.



3.5.3 Effekt der schwefligen Säure auf die Quantifizierung des organischen Kohlenstoffs mittels Elementaranalysator varioEL

Die schweflige Säure schien für das Messgerät varioEL trotz Schwefeldioxid (SO_2)-Adsorptionssäule problematisch zu sein. SO_2 -Gase greifen vor der Adsorption Geräte-Komponenten wie das Verbrennungsrohr an. Die Säure frisst sich in das Glasrohr ein, so dass dieses brüchig wird (*Abb. 7*, S. 23) und nur für zwei Messtage bzw. maximal 150 angesäuerte Bodenproben anstelle von 2000 herkömmlichen nicht angesäuerten Proben reicht, wonach es entsorgt werden muss. Auch das Reduktionsrohr musste nach jeweils 42 Proben (plus 21 Standards) ausgetauscht werden, obwohl es für ca. 500 nicht angesäuerte Proben verwendbar wäre. Dadurch steigen die Analysenkosten stark an. Wie bereits beschrieben, entsteht bei der Verbrennung der angesäuerten Proben SO_2 , welches von der substanzspezifischen Adsorptionssäule, die bei diesem Verfahren als sogenannter Schmutzfänger fungiert, aus dem Verbrennungsgas abgefangen und nach der Detektion von CO_2 wieder desorbiert wird. Wenn jedoch mehr als 670 μl Säure pro 50 mg Bodenprobe verwendet werden, wird die Säule überlastet, so dass der Basislinienabgleich im Detektor des Messgerätes gestört wird. Das Messgerät gibt einen Messmodulfehler aus, wonach die Adsorptionssäule mit Blindwerten wieder konditioniert werden muss. Außerdem wurde dieser Effekt bei Proben mit hohem Karbonatgehalt festgestellt. Je mehr Karbonat in der Probe enthalten war, desto mehr SO_2 reagierte mit dem Karbonat und desto

mehr CaSO_3 wurde gebildet, welches dann bei der Kohlenstoffbestimmung zu SO_2 verbrannt wurde und entsprechende Schäden im varioEL anrichtete. Auch deshalb konnte das H_2SO_3 -Volumen bei der Probenbehandlung nicht weiter erhöht werden (Maximum: 130 % des theoretisch angenommenen Karbonatgehalts), um die vollständige Umsetzung des Karbonats in CO_2 zu überprüfen. Aufgrund der oben benannten Nachteile ist das Messgerät varioEL nicht dafür geeignet, umfangreiche Probenserien, welche mit H_2SO_3 behandelt wurden, zu analysieren.



Abb. 7 – Verbrennungrohr des Elementaranalysators varioEL, vor (links) und nach (rechts) dem Verbrennen der mit H_2SO_3 behandelten Proben.

4 Diskussion

4.1 Präzision und Richtigkeit der Bestimmungsmethoden

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigen, dass bei Anwendung der Muffelofenmethode im Vergleich zu den anderen Bestimmungsmethoden Messwerte mit höherer Präzision und Richtigkeit erzielt werden können. Obwohl die Methode ein indirektes Verfahren zur Quantifizierung des OC darstellt und damit ihre absolute und ihre innere Genauigkeit zusätzlich von der TC-Bestimmung abhängen, kann sie auch für Proben in Konzentrationsbereichen mit geringen OC-Gehalten angewendet werden. Für diesen Fall wurden Proben mit 0,3 - 2 % OC und 1 - 12 % IC getestet.

Alle drei untersuchten Bestimmungsmethoden lieferten für Proben mit einem IC-Gehalt von rund 1 % vergleichbare Varianzen und Mittelwerte. Dagegen waren sowohl für Proben mit IC-Gehalten < 1 % als auch > 2 % die Mittelwert-Unterschiede der H₂SO₃-Methode im Vergleich zur Muffelofen- bzw. HCl-Methode signifikant. Die HCl-Methode war dabei bezüglich der Präzision vergleichbar mit der Muffelofenmethode, zurückzuführen auf die CO₂-spezifische Detektion mit dem Elementaranalysator varioMAX. Ab einem Gehalt von < 1 % IC lieferte diese sogar präzisere und ab < 0,5 % IC signifikant richtigere Messwerte im Vergleich zu den Referenzdaten. Die Muffelofenmethode produzierte dagegen ab IC-Gehalten > 0,5 % die richtigeren Werte. Die H₂SO₃-Methode schien für das Zerstören der Karbonate in Proben mit hohem IC-Gehalt überhaupt nicht geeignet zu sein. Mehrbefunde bei der OC-Bestimmung wurden im Vergleich zu den beiden indirekten OC-Bestimmungsverfahren schon ab einem IC-Gehalt > 2 % beobachtet.

4.2 Kriterien und Ursachen für die (negative) Beeinflussung der Präzision und Richtigkeit der Bestimmungsmethoden

4.2.1 Bedeutung der Probenvorbereitung für das Ergebnis der Bestimmungs- sowie Messmethoden

Bereits bei der Probenvorbereitung kann der Kohlenstoffgehalt der Probe beeinflusst werden. Der Grund hierfür ist, dass das manuelle Aussortieren von Wurzeln, Steinen und Streuresten sowie das nachfolgende Sieben und Mahlen des Bodens nach subjektiver Einschätzung des Durchzuführenden geschieht (siehe 3.5.1, S. 21). Bei der Ermittlung indirekter Messgrößen, wie beispielsweise die Bestimmung des OC oder IC mittels der Differenzberechnung ($OC = TC - IC$ bzw. $IC = TC - OC$), muss daher darauf geachtet werden, dass die Menge der gemahlene Probe für alle geplanten Analysen ausreicht. Anderenfalls wird die Auswertung des indirekt bestimmten Parameters von einem zusätzlichen, nicht quantifizierbaren Fehler beeinflusst und somit die Gegenüberstellung der einzelnen Methoden erschwert.

4.2.2 Grenzen der Probeneinwaage

Um eine ausreichende Präzision und Richtigkeit bei der Bestimmung von Proben mit geringen IC-Gehalten gewährleisten zu können, ist es möglich, die Einwaage entsprechend zu erhöhen. Die maximal mögliche Einwaage wird jedoch durch technische Eigenschaften der Messgeräte bzw. -verfahren begrenzt. Für das TIC-Feststoffmodul der HCl-Methode betrug das vom Hersteller empfohlene Einwaage-Maximum für Bodenproben 2000 mg. Durch den Modul-Umbau (siehe 2.4.3, S. 10 ff.) konnte der Arbeitsbereich bis auf etwa 4000 mg erhöht und damit die Volumenkapazität des TIC-Reaktors voll ausgeschöpft werden. Im Falle der Muffelofenmethode betrug die maximale Einwaage etwa 2000 mg. Aufgrund der zylindrischen Form der als Probengefäße vorgesehenen Keramiktöpfchen konnte bei einer höheren Einwaage und damit einem höheren Probenvolumen nicht garantiert werden, dass der Sauerstoff bis zum Boden des Töpfchens durch die Probe hindurch diffundiert und der OC vollständig zu CO₂ umgewandelt wird. Dadurch ist es möglich, dass sich Pyrolyseprodukte bilden, die bei der nachfolgenden Elementaranalyse einen Mehrbefund des IC zur Folge haben. Dieser Effekt, der die Muffelofenmethode beeinflusst, wurde bei einer höheren Einwaage des Bodens RV2010(90)2 mit einem gemessenen IC-Gehalt von 0,021 % anstelle von 0,018 % beobachtet. Beim Test des gleichen Bodens mittels HCl-Methode unter Verwendung einer höheren Einwaage wurde hingegen ein wesentlich niedrigerer IC-Gehalt von 0,004 % (sonst 0,014 %) bestimmt.

Bei der H₂SO₃-Methode bestand demgegenüber das Problem, dass die Bodenproben mit einem hohen IC-Gehalt bei Säure-Zugabe aus dem Silber-Schiffchen überschäumen können. Auf diese Weise ist ein Probenverlust leicht möglich. Bei Verdacht auf einen hohen IC-Gehalt der Probe sollten deshalb die Schiffchen groß genug gewählt oder die Menge der zu behandelnden Bodenprobe reduziert werden. Die Säure muss dabei in jedem Fall äußerst vorsichtig zugegeben werden.

4.2.3 Einfluss des Matrixeffektes auf die Genauigkeit der direkten Bestimmung von anorganisch sowie organisch gebundenem Kohlenstoff

Präzision und Richtigkeit der Muffelofen- sowie der HCl-Methode werden ebenfalls von der Matrix des zu untersuchenden Bodens beeinflusst. Bei der Muffelofenmethode bleiben Minerale wie Calcit, Siderit und Dolomit bei der verwendeten Temperatur ≤ 450 °C stabil [14]. Liegt jedoch das Karbonat in Form von Magnesit vor, können Minderbefunde auftreten, da sich dieses schon bei Temperaturen < 400 °C zersetzt [14]. Je höher also der Anteil von Magnesit in Kalkgesteinen ist, desto mehr intensiviert sich der Effekt in diesen Proben.

Salzsäure dagegen kann nur Karbonate wie Calcit und Aragonit schnell und quantitativ umsetzen [14]. Siderit bildet eine Ausnahme und reagiert wie Dolomit nur langsam mit HCl. Dem gegenüber kann Salzsäure jedoch auch organische Substanz angreifen, vor allem wenn die Probe zusätzlich erwärmt wird, um die Reaktion zu beschleunigen [14]. Dies muss bei Anwendung der HCl-Methode berücksichtigt werden, wenn das Erhitzen der Probe im TIC-Reaktor vorgesehen ist. Da im Falle des von uns verwendeten TIC-Moduls der angeschlossene Elementaranalysator varioMAX jedoch

substanzspezifisch arbeitet und nur das entstandene CO₂ und keine flüchtigen organischen Verbindungen detektiert, musste in diesem Fall ein solcher Fehler nicht berücksichtigt werden.

Bei der Muffelofenmethode ist wiederum zu beachten, dass hitzebeständiges organisches Material erst ab Temperaturen > 500 °C verbrannt wird [14].

Aus diesen Gründen können die Muffelofenmethode und die HCl-Methode abweichende Messergebnisse produzieren, insbesondere wenn Proben magnesitische und / oder schwer verbrennbare organische Bestandteile enthalten.

Im Falle der H₂SO₃-Methode wurde dokumentiert, dass durch Erhitzen der angesäuerten Probe Decarboxylierung des OC möglich ist, wobei H₂SO₃ auch schon bei Raumtemperatur einen geringen Anteil an organischer Substanz zerstören kann [14,15]. Dieser Zusammenhang könnte zu einem Problem führen, wenn beim Ansäuern flüchtige organische C-Verbindungen entstehen würden [14]. Die Ergebnisse dieser Studienarbeit zeigen jedoch, dass durch die H₂SO₃-Zugabe eher OC-Mehrfunde verursacht werden, weshalb diese Fehlerquelle für unsere Ergebnisse ausgeschlossen werden konnte.

Einen Matrixeffekt könnte beim Referenzstandard Boden 4 aufgetreten sein, denn bei diesem lieferten alle drei Bestimmungsmethoden unterschiedliche Messergebnisse. Bei der HCl-Methode und vor allem bei der H₂SO₃-Methode wurden Mehrbefunde an OC verbunden mit einer geringen Präzision ermittelt (*Tabelle A-6* bzw. *Tabelle A-7*, S. 32 ff.). Ursache dafür könnte sein, dass das Karbonat aufgrund des relativ hohen IC-Gehaltes nicht vollständig durch die Säuren zerstört wurde oder / und dass der Boden einen bei 450 °C schwer umsetzbaren organischen Kohlenstoffanteil enthält. Der Bodenstandard 4 wird als P-Horizont eines Pelosols aus Pelit beschrieben. Das Ausgangsmaterial ist damit Tonstein, welcher in diesem Fall mergelig ist, also Kalkstein enthält. Der P-Horizont selbst zeichnet sich durch das verwitterte, tonreiche Ausgangsmaterial aus, mit einem sehr hohen Tongehalt von ≥ 45 Gew %. Dadurch können Probleme bei der jeweiligen Vorbehandlungsmethode auftreten, da Ton organische Substanz und Kalkpartikel okkludieren und damit stabilisieren kann. Dies zeigt, dass die Auswahl der geeigneten Messmethoden, die Interpretation der Messergebnisse und die Fehlerdiskussion durch Kenntnis der Eigenschaften der zu untersuchenden Böden erleichtert werden können.

4.2.4 Einfluss der schwefligen Säure auf die direkte Bestimmung von organisch gebundenem Kohlenstoff

Die Karbonatentfernung mittels schwefliger Säure zur direkten OC-Bestimmung in Bodenproben mit einem Karbonatgehalt > 2 % erwies sich als nicht effektiv. Es wurden Mehrbefunde an OC festgestellt, und ab einem IC-Gehalt der Probe von 3 % auch Minderbefunde an IC. Je höher der Karbonatgehalt der Probe war, desto höher war auch der Unterschied in den OC- bzw. den IC-Messwerten der verglichenen Methoden. Nach HEINTZ und REINHARDT [16] kann das bereits gebildete Kalziumsulfid

(siehe Gl. (2), S. 12) in der Lösung mit H_2SO_3 weiter zu Kalziumhydrogensulfit, siehe Gl. (4)) reagieren:



Da in unserem Fall die Proben nach der H_2SO_3 -Zugabe und vor dem Trocknen für etwa zwei Stunden zum Abrauchen unter dem Abzug gelagert wurden, könnte sich in der noch feuchten Probe $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ gebildet haben. Da zur Reaktion zu $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ ein weiteres Mol H_2SO_3 benötigt wird, steht in diesem Fall zur vollständigen IC-Entfernung in der angesäuerten Probe weniger H_2SO_3 zur Verfügung. Um OC-Mehrfunden vorzubeugen, müsste noch mehr Säure hinzugefügt werden. Jedoch auch mit einer H_2SO_3 -Zugabe im Überschuss (siehe 3.4, S.18 ff) konnte kein genaues Ergebnis erzielt werden, was vor allem bei dem reinen CaCO_3 -Standard festzustellen war.

Neben der chemischen Reaktion kann auch ein physikalisch-chemischer Prozess betrachtet werden: Beim Erwärmen der angesäuerten Proben auf 70°C kristallisiert Kalziumsulfid, welches bei der Reaktion des Kalziumkarbonats mit H_2SO_3 entsteht (siehe Gl. (2), S. 12), aus. Durch Chemisorption des Sulfids an der Oberfläche [23] wird die Probe ummantelt, so dass nach weiterer Säurezugabe die Reaktion der schwefligen Säure mit dem Karbonat vorerst inhibiert werden kann.

CHANG und DEMPSEY [24] erklären unterschiedliche Reaktionsumsätze von aufgeschlämmtem Kalkstein mit SO_2 mit einem Massentransfermodell. Sie fanden, dass geologische Unterschiede von gemahlenem Kalkstein nicht notwendigerweise zu Unterschieden in der relativen Reaktivität führen müssen, sondern dass Differenzen in der Größenverteilung bei sehr kleinen Partikeln $< 50\mu\text{m}$ ebenfalls einen Einfluss haben können.

Bei Proben mit geringem Karbonat- bzw. mit geringem OC-Gehalt wurde festgestellt, dass nach der Behandlung der Bodenproben mit H_2SO_3 der OC-Gehalt angestiegen ist und die Messwerte um mehr als 2 % höher lagen als der TC-Gehalt. Deshalb wurde eine Kontamination der Säure mit Kohlenstoff vermutet. Detektierbare Mehrbefunde der organischen Substanz, welche durch die Kontamination der H_2SO_3 mit OC verursacht werden, wurden bereits von CAUGHEY et al. [17] dokumentiert.

Effekt der beschränkten Haltbarkeit der schwefligen Säure auf die direkte Bestimmung des organischen Kohlenstoffs

Bei der schwefligen Säure (Lösung von SO_2 in H_2O) handelt es sich um eine unbeständige Säure. Wenn die Säure-Vorratsflasche über einen längeren Zeitraum geöffnet ist, geht das SO_2 in den gasförmigen Zustand über und dadurch nimmt die Konzentration von SO_2 in der Lösung ab [25]. Das Karbonat in der Bodenprobe kann durch die gealterte schweflige Säure nicht vollständig umgesetzt werden. Dadurch können OC-Mehrfunde und somit systematische Fehler verursacht werden. Dieser Effekt war vor allem bei Proben mit hohem Gehalt an Kalziumkarbonat sichtbar. Außerdem wird schweflige Säure durch Luftsauerstoff zu Schwefelsäure oxidiert [25], welche neben dem IC auch den OC angreifen kann [18]. Dadurch können sogar OC-Minderbefunde zustande kommen; die Fehler sind damit in ihrer Gesamtheit nicht reproduzierbar. Die niedrige Haltbarkeit der schwefligen Säure bewirkt nicht nur Mehr- oder Minderbefunde des OC, sondern beeinflusst auch die Präzision der

Messwerte negativ. Aus diesem Grund muss vor dem Ansäuern der Proben immer darauf geachtet werden, dass die verwendete schweflige Säure nicht gealtert ist.

4.3 Vergleich bezüglich Zeit- und Materialaufwandes

Obwohl die Richtigkeit und die Präzision als wichtige Kriterien bei der Auswahl der bestmöglichen Methode ausschlaggebend sind, dürfen die des Zeit- und Materialaufwandes sowie der Eignung für Routine-Laboranalysen nicht vernachlässigt werden.

Die Methode der H_2SO_3 -Ansäuerung verursacht den höchsten Materialaufwand, da hier die Probeneinwaage in Silberschiffchen erfolgt, die zusätzlich in Zinnschiffchen eingepackt werden müssen. Außerdem wird hier mit Säure gearbeitet, die nicht lange haltbar ist und durch welche auch ein relativ schneller Verbrauch der Verbrennungs- und Reduktionsrohre des Elementaranalysators varioEL verursacht wird (siehe *Abschnitt 3.5.3*, S. 22 ff.). Dadurch steigen die Analysenkosten stark an, was ein deutlicher Nachteil dieser Methode ist.

Der höchste Zeitaufwand ergibt sich bei Anwendung der HCl-Methode unter Verwendung des TIC-Feststoffmodules. Die Beschickung des TIC-Reaktors mit der Probe sowie das Starten und das Beenden der Einzelmessung erfolgen manuell, so dass während der gesamten Analysenzeit eine Person anwesend sein muss. Dabei können pro Stunde nur vier Proben gemessen werden. Daraus resultiert, dass das TIC-Feststoffmodul für Analysen in Routine-Laboratorien mit hohem Probendurchsatz überhaupt nicht geeignet ist.

Bei der Muffelofenmethode beläuft sich der Zeitaufwand auf ein Minimum, denn die Proben werden in Keramiktöpfchen eingewogen und danach automatisch vermuffelt. Nach der Abkühlung wird Wolfram(VI)-oxid zugegeben, dessen Verbrauch als einziger Materialaufwand gewertet werden kann. Danach ist die Probe messbereit. Es ist kein Umgang mit ätzenden Säuren notwendig. Die Keramiktöpfchen werden während der Analyse im varioMAX bei der Verbrennung der Probe bei 1100 °C gleichzeitig ausgeglüht und können nach Ascheentfernung wiederverwendet werden. Auch im Vergleich der Methoden bezüglich ihres Zeit- bzw. Materialaufwandes schneidet die Muffelofenmethode sehr gut ab und ist deshalb für Routine-Bestimmungen am Besten geeignet.

6 Zusammenfassung und Fazit

Im Rahmen dieser Arbeit wurden natürliche Böden verschiedener Bodentypen (*Tabelle 1*, S. 7) sowie zertifizierte Bodenstandards (*Tabelle 2*, S. 8) mit unterschiedlichen IC- und OC-Gehalten zwischen < 0,1 % bis 12 % IC und 0 % bis 3 % OC mit drei Methoden auf OC und IC bestimmt. Zu den untersuchten Methoden gehörten die Muffelofenmethode, die HCl-Methode (halbautomatisches Ansäuern der Proben mit HCl im TIC-Feststoffmodul des Elementaranalysators varioMAX) sowie die H₂SO₃-Methode (manuelles Ansäuern der Proben mit H₂SO₃ in offenen Silber-Schiffchen). Die Methoden wurden hinsichtlich ihrer Präzision, ihrer Genauigkeit sowie ihrer Eignung für Routine-Anwendungen im Labor verglichen (Bewertungskriterien siehe *Tabelle 5*). Außerdem wurde geprüft, ob alle drei Methoden übereinstimmende Messergebnisse liefern.

Tabelle 5 – Zusammenfassung der Bewertungskriterien der Methoden (☺ gering, ☹ hoch; ☹☹ sehr hoch; ++ sehr gut, + gut, - mangelhaft; -- schlecht)

| Methode | Präzision | Genauigkeit | Zeit-aufwand | Material-aufwand | Chemikalien-verbrauch |
|---|------------------|--------------------|---------------------|-------------------------|------------------------------|
| Muffelofenmethode | ++ | + | ☺ | ☺ | ☺ |
| HCl-Methode | + | ++ | ☹☹ | ☺ | ☺ |
| H ₂ SO ₃ -Methode | - | -- | ☹ | ☹☹ | ☹ |

Anhand der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit wurde festgestellt, dass die Muffelofenmethode und HCl-Methode bei der OC-Bestimmung überwiegend übereinstimmende Werte liefern. Die absolute und innere Genauigkeit der Muffelofenmethode war in einem Randbereich der Kohlenstoffgehalte zwischen 0,3 % bis 2 % OC und > 0,5 % bis 12 % IC sehr hoch, und das obwohl sie nur ein indirektes Verfahren zur Quantifizierung von organischem Kohlenstoff darstellt. Bei niedrigeren IC-Gehalten werden oft mit der Muffelofenmethode geringfügige Mehrbefunde quantifiziert, welche durch die Pyrolyseprodukte verursacht werden könnten. Diese entstehen bei Erhöhung der Probeneinwaage auf 2000 mg. Die Einwaage erfolgt aus messtechnischen Gründen in ein zylindrisch geformtes Keramiköpfchen, in dem das untere Probenmaterial schlechter vom Luftsauerstoff erreicht wird als obere Schichten. Dieser Zusammenhang stellt also eine Grenze der Muffelofenmethode bei IC-Gehalten < 0,5 % und bei einem Einwaagemaximum von 2000 mg dar. Ein sehr wichtiger Vorteil der Muffelofenmethode war der sehr niedrige Zeit- und Materialaufwand. Hierbei mussten nur die Proben und später auch das Wolfram(VI)-oxid eingewogen werden. Die Keramiköpfchen sind nach jeder Messung wiederverwendbar.

Der Einsatzbereich der HCl-Methode belief sich auf eine maximale Probeneinwaage von etwa 4000 mg, wodurch Bodenproben mit einem IC-Gehalt < 0,5 % trendmäßig präziser und auch genauer auf IC bestimmt werden konnten. Dies war jedoch der einzige Vorteil der HCl-Methode gegenüber der Muffelofenmethode. Die HCl-Methode verursachte aufgrund der manuellen Bedienung des TIC-Feststoffmodules den höchsten Zeitaufwand. Es konnten nur vier Proben pro Stunde gemessen

werden, wodurch diese Methode für Analysen in Laboren mit hohem Probendurchsatz überhaupt nicht geeignet ist.

Im Vergleich zu der Muffelofen- bzw. HCl-Methode wurden mit der H_2SO_3 -Methode überwiegend signifikant unterschiedliche Messwerte erzielt (siehe *Tabelle A-8*, S. 35). Je größer der Karbonat-Gehalt der Probe war, desto mehr wichen die Messergebnisse der H_2SO_3 -Methode von denen der Muffelofen- bzw. der HCl-Methode ab. Sie äußerten sich bei der Verwendung der H_2SO_3 -Methode in einem OC-Mehrfund. Dieser Effekt zeigte sich ab einem IC-Gehalt von $> 2\%$. Es wurde in Erwägung gezogen, dass das nach der Probenansäuerung gebildete CaSO_3 (siehe Gl. (2), S. 12) zu $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ (siehe Gl. (4), S. 27) weiterreagieren kann und somit noch mehr H_2SO_3 für die vollständige IC-Entfernung benötigt wird, welche ohnehin schon im Überschuss zugegeben wurde. Das Ummanteln der Probe mit kristallisiertem CaSO_3 , welches die Reaktion der Säure mit dem Karbonat der Probe inhibiert, kann ebenso wie eine unterschiedliche Partikelgrößenverteilung in den feingemahlten Proben zu Abweichungen vom Erwartungswert beitragen. Für geringe Kohlenstoffgehalte (ca. 1 %) wurde ein OC-Mehrfund quantifiziert, welcher durch hersteller- und lagerungsbedingte Kohlenstoff-Kontaminationen der schwefligen Säure erklärt werden kann. Aufgrund dessen wurde nicht nur die Richtigkeit sondern auch die Präzision der Messwerte negativ beeinflusst. Die H_2SO_3 -Methode verursachte aber auch den höchsten Materialaufwand. Hier wurden neben der schwefligen Säure auch Silber- und Zinn-Schiffchen verbraucht. Außerdem hatte die H_2SO_3 negative Auswirkungen auf das Messsystem des Elementaranalysators varioEL, welche sich in Messfehlern und schnellem Verbrauch der Verbrennungs- und Reduktionsrohre auswirkten, wodurch die Analysenkosten stark erhöht wurden.

Schlussfolgernd wird festgestellt, dass die Muffelofenmethode im Vergleich zu den Ansäuerungsmethoden der Bodenproben mit H_2SO_3 oder HCl in beinahe allen zuvor ausgeführten Kategorien als beste Methode zur Bestimmung des organischen Kohlenstoffs abschneidet. Die HCl-Methode kann zur Überprüfung der mittels Muffelofenmethode ermittelten Messwerte von Proben mit geringem IC-Gehalt $< 0,5\%$ herangezogen werden.

Die H_2SO_3 -Methode ist in allen Betrachtungspunkten gescheitert. Von ihrer Anwendung wird vor allem bei Proben mit einem IC-Gehalt $> 2\%$ abgeraten, da sich diese im Vergleich zu der Muffelofen- und HCl-Methode in erhöhten OC-Mehrfunden äußern können.

Bei der Gegenüberstellung der Muffelofenmethode vs. HCl-Ansäuerungsmethode mittels TIC-Feststoffmodul wurde vorerst folgender Sachverhalt aus Gründen der Ungewissheit über die im Boden vorliegende Form des Kohlenstoffs vernachlässigt: Bei den jeweiligen Bedingungen der beiden verwendeten Methoden bleiben Karbonatminerale wie Siderit und Dolomit relativ stabil, während Magnesit bei der eingesetzten Temperatur von 450 °C der Muffelofenmethode bereits angegriffen wird. Hochkondensierte organische Verbindungen werden dagegen möglicherweise noch nicht vollständig umgesetzt.

Andererseits verhält sich Magnesit im Vergleich zu anderen Karbonaten säureresistenter, die Umsetzung zu CO_2 verläuft wesentlich langsamer. Folglich können sowohl bei der Muffelofenmethode als auch bei der HCl-Methode IC-Minderbefunde auftreten, die dann rechnerisch zu OC-Mehrfunden führen. Dieser Sachverhalt sollte näher untersucht werden.

Des Weiteren konnte im Rahmen dieser Projektarbeit keine Beeinflussung der Kohlenstoffbestimmung der untersuchten Methoden durch den Bodentyp des getesteten Bodens festgestellt werden. Untersuchungsbedarf besteht für eine größere Bandbreite an Bodentypen und Bewirtschaftungsformen.

Anhang

Tabelle A-6 – Zusammenfassung der Mittelwerte der TC- und IC-Bestimmung mit dem durchschnittlichen Standardfehler [%] (grau markierten Standardfehler > 5 %; kursiv grau markierte Werte mit Vertrauensbereich > C-Gehalt; NWK = Nachweiskriterium)

| | varioMAX | | varioEL | | Muffelofenm. | | HCl-Methode | | H ₂ SO ₃ -Meth. | |
|-------------------|----------|----------------|---------|----------------|--------------|----------------|-------------|----------------|---------------------------------------|----------------|
| | TC [%] | STD-Fehler [%] | TC [%] | STD-Fehler [%] | IC [%] | STD-Fehler [%] | IC [%] | STD-Fehler [%] | IC [%] | STD-Fehler [%] |
| Gül_05 | 1,40 | 0,02 | 1,43 | | 0,02 | 0,00 | 0,01 | 0,00 | 0,06 | 0,03 |
| Gül_10 | 0,80 | 0,02 | 0,82 | | 0,01 | 0,00 | < NWK | | 0,04 | 0,01 |
| Gül_15 | 0,48 | 0,01 | 0,49 | | 0,01 | 0,00 | < NWK | | 0,01 | 0,00 |
| Gül_20 | 0,55 | 0,02 | 0,54 | | 0,01 | 0,00 | 0,01 | 0,00 | 0,00 | 0,01 |
| Gül_30 | 0,40 | 0,00 | 0,39 | | 0,01 | 0,00 | < NWK | | > 0 | |
| Vip_05 | 0,56 | 0,01 | 0,57 | | 0,01 | 0,00 | | | > 0 | |
| Vip_10 | 0,75 | 0,01 | 0,75 | | 0,01 | 0,00 | | | 0,01 | 0,02 |
| Vip_15 | 0,79 | 0,01 | 0,80 | | 0,01 | 0,00 | | | 0,01 | 0,05 |
| Vip_20 | 0,93 | 0,01 | 0,94 | | 0,01 | 0,00 | | | 0,00 | 0,01 |
| Vip_30 | 0,57 | 0,01 | 0,54 | | 0,01 | 0,00 | | | > 0 | |
| Cah_05 | 1,64 | 0,02 | 1,70 | | 0,01 | 0,00 | | | 0,00 | 0,14 |
| Cah_10 | 0,88 | 0,01 | 0,95 | | 0,01 | 0,00 | | | 0,08 | 0,06 |
| Cah_15 | 0,76 | 0,02 | 0,85 | | 0,01 | 0,00 | | | 0,10 | 0,05 |
| Cah_20 | 0,78 | 0,01 | 0,80 | | 0,01 | 0,00 | | | 0,00 | 0,02 |
| Cah_30 | 0,63 | 0,00 | 0,73 | | 0,01 | 0,00 | | | 0,11 | 0,04 |
| Met_05 | 2,03 | 0,01 | 2,06 | | 0,09 | 0,00 | | | 0,06 | 0,02 |
| Met_10 | 2,01 | 0,01 | 1,99 | | 0,07 | 0,00 | | | > 0 | |
| Met_15 | 1,47 | 0,01 | 1,46 | | 0,02 | 0,00 | | | > 0 | |
| Met_20 | 1,38 | 0,01 | 1,39 | | 0,02 | 0,00 | | | > 0 | |
| Met_30 | 0,83 | 0,01 | 0,86 | | 0,02 | 0,00 | | | 0,02 | 0,04 |
| Saale1_05 | 6,12 | 0,01 | 6,16 | 0,03 | 3,67 | 0,02 | 3,66 | 0,02 | 3,42 | 0,09 |
| Saale1_10 | 5,70 | 0,03 | 5,74 | 0,08 | 3,67 | 0,03 | 3,73 | 0,04 | 3,43 | 0,08 |
| Saale1_15 | 5,58 | 0,02 | 5,60 | 0,01 | 3,78 | 0,02 | 3,81 | 0,02 | 3,57 | 0,04 |
| Saale1_20 | 5,46 | 0,01 | 5,46 | 0,05 | 3,80 | 0,01 | 3,72 | 0,04 | 3,56 | 0,09 |
| Saale1_25 | 5,36 | 0,01 | 5,38 | 0,03 | 3,83 | 0,01 | 3,78 | 0,03 | 3,63 | 0,07 |
| Saale1_30 | 5,09 | 0,02 | 5,11 | 0,04 | 3,78 | 0,01 | 3,80 | 0,01 | 3,62 | 0,06 |
| Saale2_05 | 4,51 | 0,03 | 4,54 | 0,00 | 1,93 | 0,00 | | | 1,96 | 0,02 |
| Saale2_10 | 4,09 | 0,02 | 4,13 | 0,02 | 1,98 | 0,01 | | | 2,02 | 0,03 |
| Saale2_15 | 3,98 | 0,01 | 3,99 | 0,02 | 1,98 | 0,00 | | | 1,99 | 0,02 |
| Saale2_20 | 3,76 | 0,01 | 3,77 | 0,04 | 1,96 | 0,00 | | | 1,98 | 0,04 |
| Saale2_25 | 3,61 | 0,02 | 3,66 | 0,08 | 1,99 | 0,00 | | | 2,03 | 0,08 |
| Saale2_30 | 3,55 | 0,01 | 3,56 | 0,00 | 2,37 | 0,01 | | | 2,39 | 0,01 |
| Abanilla | 7,27 | 0,03 | 7,36 | 0,11 | 6,83 | 0,04 | 6,79 | 0,04 | 6,39 | 0,12 |
| Boden 1 | 3,61 | 0,00 | 3,57 | 0,02 | 1,06 | 0,02 | 0,96 | 0,00 | 0,97 | 0,03 |
| Boden 2 | 0,74 | 0,00 | 0,76 | 0,00 | < NWK | | 0,01 | 0,00 | 0,02 | 0,00 |
| Boden 4 | 2,48 | 0,00 | 2,47 | 0,01 | 2,17 | 0,00 | 2,13 | 0,03 | 2,10 | 0,10 |
| RV2008(88)2 | 1,71 | 0,01 | 1,72 | 0,02 | 0,05 | 0,00 | 0,03 | 0,00 | 0,05 | 0,04 |
| RV2009(89)1 | 3,82 | 0,01 | 3,81 | 0,01 | 2,11 | 0,01 | 2,05 | 0,02 | 2,14 | 0,02 |
| RV2009(89)2 | 3,01 | 0,00 | 3,01 | 0,01 | 0,63 | 0,01 | 0,67 | 0,00 | 0,69 | 0,02 |
| RV2010(90)2 | 1,23 | 0,01 | 1,23 | 0,00 | 0,02 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | > 0 | |
| CaCO ₃ | 12,00 | 0,03 | 11,92 | 0,05 | 12,02 | 0,05 | 11,98 | 0,10 | 8,98 | 0,78 |

Tabelle A-7 – Zusammenfassung der Mittelwerte der OC-Bestimmung mit dem durchschnittlichen Standardfehler [%] (grau markierten Standardfehler > 5 %; kursiv grau markierte Werte mit Vertrauensbereich > C-Gehalt)

| | H ₂ SO ₃ -Ans. | | Muffelofenm. | | TICModul | |
|-------------------|--------------------------------------|-----------------------------|--------------|-----------------------------|----------|-----------------------------|
| | OC [%] | STD-Fehler n.Gaus [%] | OC [%] | STD-Fehler n.Gaus [%] | OC [%] | STD-Fehler n.Gaus [%] |
| Gül_05 | 1,37 | 0,03 | 1,52 | 0,02 | 1,38 | 0,02 |
| Gül_10 | 0,77 | 0,01 | 0,83 | 0,02 | 0,80 | 0,02 |
| Gül_15 | 0,48 | 0,00 | 0,47 | 0,01 | 0,48 | 0,01 |
| Gül_20 | 0,54 | 0,01 | 0,54 | 0,02 | 0,54 | 0,02 |
| Gül_30 | 0,43 | 0,05 | 0,41 | 0,00 | 0,40 | 0,00 |
| Vip_05 | 0,58 | 0,03 | 0,72 | 0,01 | | |
| Vip_10 | 0,74 | 0,02 | 0,71 | 0,01 | | |
| Vip_15 | 0,78 | 0,05 | 0,70 | 0,01 | | |
| Vip_20 | 0,94 | 0,01 | 0,87 | 0,01 | | |
| Vip_30 | 0,56 | 0,02 | 0,57 | 0,01 | | |
| Cah_05 | 1,70 | 0,14 | 1,49 | 0,02 | | |
| Cah_10 | 0,87 | 0,06 | 0,83 | 0,01 | | |
| Cah_15 | 0,75 | 0,05 | 0,80 | 0,02 | | |
| Cah_20 | 0,80 | 0,02 | 0,77 | 0,01 | | |
| Cah_30 | 0,62 | 0,04 | 0,56 | 0,00 | | |
| Met_05 | 2,00 | 0,02 | 1,96 | 0,01 | | |
| Met_10 | 2,07 | 0,09 | 1,91 | 0,01 | | |
| Met_15 | 1,47 | 0,03 | 1,45 | 0,01 | | |
| Met_20 | 1,43 | 0,01 | 1,32 | 0,01 | | |
| Met_30 | 0,83 | 0,04 | 0,80 | 0,01 | | |
| Saale1_05 | 2,74 | 0,08 | 2,45 | 0,02 | 2,46 | 0,02 |
| Saale1_10 | 2,31 | 0,02 | 2,03 | 0,04 | 1,97 | 0,05 |
| Saale1_15 | 2,03 | 0,04 | 1,80 | 0,02 | 1,77 | 0,03 |
| Saale1_20 | 1,90 | 0,07 | 1,66 | 0,01 | 1,74 | 0,04 |
| Saale1_25 | 1,75 | 0,06 | 1,53 | 0,01 | 1,58 | 0,03 |
| Saale1_30 | 1,49 | 0,05 | 1,31 | 0,02 | 1,29 | 0,02 |
| Saale2_05 | 2,58 | 0,02 | 2,59 | 0,03 | | |
| Saale2_10 | 2,11 | 0,02 | 2,11 | 0,02 | | |
| Saale2_15 | 2,01 | 0,00 | 2,00 | 0,02 | | |
| Saale2_20 | 1,79 | 0,01 | 1,80 | 0,01 | | |
| Saale2_25 | 1,62 | 0,01 | 1,62 | 0,02 | | |
| Saale2_30 | 1,17 | 0,01 | 1,18 | 0,01 | | |
| Abanilla | 0,97 | 0,04 | 0,44 | 0,05 | 0,48 | 0,05 |
| Boden 1 | 2,60 | 0,02 | 2,55 | 0,02 | 2,65 | 0,00 |
| Boden 2 | 0,74 | 0,00 | 0,74 | 0,00 | 0,73 | 0,03 |
| Boden 4 | 0,37 | 0,10 | 0,31 | 0,01 | 0,35 | 0,00 |
| RV2008(88)2 | 1,68 | 0,03 | 1,66 | 0,01 | 1,68 | 0,02 |
| RV2009(89)1 | 1,68 | 0,01 | 1,71 | 0,02 | 1,77 | 0,01 |
| RV2009(89)2 | 2,32 | 0,02 | 2,38 | 0,01 | 2,33 | 0,00 |
| RV2010(90)2 | | | 1,21 | 0,02 | 1,23 | 0,10 |
| CaCO ₃ | 2,94 | 0,78 | 0,01 | 0,06 | 0,03 | 0,03 |

Prüfverfahren zum Vergleich von Mittelwerten

Erweiterter t-Test mit Nullhypothese $H_0: x_1 = x_2$ und Alternativhypothese $H_1: x_1 \neq x_2$

→ Berechnen des t-Wertes

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s_d} \cdot \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}} \quad s_d = \sqrt{\frac{(n_1 - 1) \cdot s_1 + (n_2 - 1) \cdot s_2}{n_1 + n_2 - 2}}$$

n_1, n_2 ... Anzahl Wiederholungsbestimmungen
 s_d ... gewichtete Durchschnittsstandardabweichung

→ Wert $t < \text{Tafelwert } t(1-\alpha/2; f = n_1 + n_2 - 2)$, dann ist $H_0: x_1 = x_2$ anzunehmen

→ Voraussetzung für die Anwendung des t-Tests: bestehen des Fischers F-Tests ($s_1 = s_2$)

Fischers F-Test mit Nullhypothese $H_0: s_1 = s_2$ und Alternativhypothese $H_1: s_1 \neq s_2$

→ Berechnen des F-Wertes

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} \quad s_1^2 > s_2^2$$

→ $F(s_1, s_2) < F_{\text{ref}}(1-\alpha; n_1, n_2)$, dann ist $H_0: s_1 = s_2$ anzunehmen und erweiterter t-Test wird durchgeführt

→ $F(s_1, s_2) > F_{\text{ref}}(1-\alpha; n_1, n_2)$, dann ist $H_1: s_1 \neq s_2$ anzunehmen und allgemeiner t-Test nach Welch wird durchgeführt

Allgemeiner t-Test nach Welch mit Nullhypothese $H_0: x_1 = x_2$ und Alternativhypothese $H_1: x_1 \neq x_2$

→ Berechnen des t-Wertes

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}} \quad f = \frac{\left(\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}\right)}{\left(\frac{s_1^2/n_1}{n_1-1} + \frac{s_2^2/n_2}{n_2-1}\right)}$$

n_1, n_2 ... Anzahl Wiederholungsbestimmungen

→ Wert $t < \text{Tafelwert } t(1-\alpha/2; f = n_1 + n_2 - 2)$, dann ist $H_0: x_1 = x_2$ anzunehmen

Tabelle A-8 – Zusammenfassung der mittels des erweiterten t-Tests bzw. des allgemeinen t-Tests nach Welch (mit Nullhypothese $H_0: x_1 = x_2$ und Alternativhypothese $H_1: x_1 \neq x_2$) ermittelten Ergebnisse des Vergleich von Mittelwerten der IC- sowie OC-Bestimmung ausgewählter Standards (MW \pm Standardfehler nach Fehlerfortpflanzungsgesetz von Gaus [%]; grau markierte Werte wurden nicht miteinander Verglichen, da der Unterschied signifikant ist)

| IC-Mittelwerte | RV2010(90)2 | Boden 1 | Boden 4 | Abanilla | CaCO ₃ |
|---|---|--|---|---|--|
| Muffelofenm. + TIC-Modul | | | | | |
| x ₁ [%] | 0,021 \pm 0,00 | 1,02 \pm 0,01 | 2,11 \pm 0,01 | 6,67 \pm 0,02 | 12,02 \pm 0,03 |
| x ₂ [%] | 0,004 \pm 0,00 | 0,95 \pm 0,01 | 2,08 \pm 0,04 | 6,69 \pm 0,04 | 11,98 \pm 0,10 |
| t-Test | H ₀ : x ₁ = x ₂ | H ₀ : x ₁ = x ₂ | - | - | H ₀ : x ₁ = x ₂ |
| t-Test nach Welch | - | - | H ₁ : x ₁ \neq x ₂ | H ₀ : x ₁ = x ₂ | - |
| OC-Mittelwerte | RV2010(90)2 | Boden 1 | Boden 4 | Abanilla | CaCO ₃ |
| Muffelofenm. + TIC-Modul | | | | | |
| x ₁ [%] | 1,19 \pm 0,00 | 2,49 \pm 0,01 | 0,29 \pm 0,00 | 0,41 \pm 0,01 | 0,01 \pm 0,03 |
| x ₂ [%] | 1,21 \pm 0,00 | 2,55 \pm 0,01 | 0,32 \pm 0,01 | 0,39 \pm 0,04 | 0,03 \pm 0,10 |
| t-Test | H ₀ : x ₁ = x ₂ | H ₀ : x ₁ = x ₂ | - | - | H ₀ : x ₁ = x ₂ |
| t-Test nach Welch | - | - | H ₁ : x ₁ \neq x ₂ | H ₀ : x ₁ = x ₂ | - |
| Muffelofenm. + H₂SO₃ | | | | | |
| x ₁ [%] | 1,19 \pm 0,00 | 2,49 \pm 0,01 | 0,29 \pm 0,00 | 0,41 \pm 0,01 | 0,01 \pm 0,03 |
| x ₂ [%] | 1,25 \pm 0,01 | 2,53 \pm 0,01 | 0,48 \pm 0,03 | 0,95 \pm 0,06 | 2,94 \pm 0,45 |
| t-Test | - | H ₀ : x ₁ = x ₂ | - | H ₁ : x ₁ \neq x ₂ | - |
| t-Test nach Welch | H ₁ : x ₁ \neq x ₂ | - | H ₁ : x ₁ \neq x ₂ | - | - |
| TIC-Modul + H₂SO₃ | | | | | |
| x ₁ [%] | 1,21 \pm 0,00 | 2,55 \pm 0,01 | 0,32 \pm 0,01 | 0,39 \pm 0,04 | 0,03 \pm 0,10 |
| x ₂ [%] | 1,25 \pm 0,01 | 2,53 \pm 0,01 | 0,48 \pm 0,03 | 0,95 \pm 0,06 | 2,94 \pm 0,45 |
| t-Test | - | H ₀ : x ₁ = x ₂ | - | - | - |
| t-Test nach Welch | H ₁ : x ₁ \neq x ₂ | - | H ₁ : x ₁ \neq x ₂ | H ₁ : x ₁ \neq x ₂ | - |

Tabellenverzeichnis

| | Seite |
|--|-------|
| <i>Tabelle 1 – Eigenschaften der beprobten Böden</i> | 7 |
| <i>Tabelle 2 – Übersicht über TC-, OC- und IC-Gehalten der verwendeten Referenzmaterialien aus Ringversuchen, von Kalziumkarbonat sowie der zertifizierten Bodenstandards (markierte Werte sind Richtwerte)</i> | 8 |
| <i>Tabelle 3 – Zusammenfassung der linearen Regression (y) zwischen theoretischen und ermittelten Mittelwerte (n = 3) der TC-, IC- und OC-Bestimmung sowie deren Bestimmtheitsmaße (R²).</i> | 17 |
| <i>Tabelle 4 – Zusammenfassung des linearen Zusammenhangs (Regression 1. Ordnung) sowie der Bestimmtheitsmaße (R²) der Mittelwerte (n = 3) der zu vergleichenden Methoden</i> | 20 |
| <i>Tabelle 5 – Zusammenfassung der Bewertungskriterien der Methoden (☺ gering, ☹ hoch; ☹☹ sehr hoch; ++ sehr gut, + gut, - mangelhaft; -- schlecht)</i> | 29 |
| <i>Tabelle A-6 – Zusammenfassung der Mittelwerte der TC- und IC-Bestimmung mit dem durchschnittlichen Standardfehler [%] (grau markierten Standardfehler > 5 %; kursiv grau markierte Werte mit Vertrauensbereich > C-Gehalt; NWK = Nachweiskriterium)</i> | 32 |
| <i>Tabelle A-7 – Zusammenfassung der Mittelwerte der OC-Bestimmung mit dem durchschnittlichen Standardfehler [%] (grau markierten Standardfehler > 5 %; kursiv grau markierte Werte mit Vertrauensbereich > C-Gehalt)</i> | 33 |
| <i>Tabelle A-8 – Zusammenfassung der mittels des erweiterten t-Tests bzw. des allgemeinen t-Tests nach Welch (mit Nullhypothese H₀: x₁ = x₂ und Alternativhypothese H₁: x₁ ≠ x₂) ermittelten Ergebnisse des Vergleich von Mittelwerten der IC- sowie OC-Bestimmung ausgewählter Standards (MW ± Standardfehler nach Fehlerfortpflanzungsgesetz von Gaus [%]; grau markierte Werte wurden nicht miteinander Verglichen, da der Unterschied signifikant ist)</i> | 35 |

Abbildungsverzeichnis

| | Seite |
|---|-------|
| <i>Abb. 1 – Aufbau des TIC-Moduls des varioMAX (links) [9], ungelöste Probe in Lufteinschlüssen im durchsichtigen Schlauch (oben rechts) [10] und Modifizierung des TIC-Moduls mit Silikonschlauch und Klemme (unten rechts)</i> | 12 |
| <i>Abb. 2 – Linearer Zusammenhang zwischen zertifizierten und mittels der Elementaranalysatoren varioMAX und varioEL ermittelten TC-Gehalten der untersuchten Standards. Dargestellt sind Mittelwerte mit Standardabweichungen ($n = 3$). Die linearen Regressionen (y) sowie deren Bestimmtheitsmaße (R^2) sind in Tabelle (rechts) zusammengefasst.</i> | 16 |
| <i>Abb. 3 – linearer Zusammenhang zwischen theoretischen und ermittelten IC- (links) und OC-Gehalten (rechts) der untersuchten Standards. Dargestellt sind Mittelwerte mit Standardabweichungen ($n = 3$) der Muffelofen-, HCl- sowie H_2SO_3-Methode. Die linearen Regressionen (y) sowie deren Bestimmtheitsmaße (R^2) sind in Tabelle 3 zusammengefasst.</i> | 17 |
| <i>Abb 4 – Gegeüberstellung der a. Muffelofenmethode vs. HCl-Methode; b. Muffelofenmethode vs. HCl-Methode sowie c. HCl-Methode vs. H_2SO_3-Methode: OC- (links) und IC-Gehalt (rechts) (MW [% in TS], $n=3$) der Referenzmaterialien sowie der Testbodenproben. Dargestellt sind Mittelwerte ($n = 3$).</i> | 19 |
| <i>Abb. 5 – TC-Gehalt [%] als Mittelwert (mit Standardabweichung) des TC-Gehaltes einer Teilprobe und der nachgemahlene Teilprobe (Messgerät: varioEL.).</i> | 21 |
| <i>Abb. 6 – Streudiagramm zum Vergleich der Messwerte des OC [%] (MW aus $n = 3$) der Bodenproben, behandelt mit frischer vs. vor 6 Monaten geöffneten schwefligen Säure.</i> | 22 |
| <i>Abb. 7 – Verbrennungsrohr des Elementaranalysators varioEL, vor (links) und nach dem Verbrennen der mit H_2SO_3 behandelten Proben (rechts).</i> | 23 |

Referenzen

- [1] Hilke I [2015] Technical reports – Max-Planck-Institute for Biogeochemistry, Vol 30
- [2] Kahle P, Hildebrand E, Baum C, Boelcke B [2007] Archives of Agron. and Soil Sci. 53/6, 673-682
- [3] Kahle P, Baum C, Boelcke B, Kohl J, Ulrich R [2010] J. Plant Nutr. Soil Sci., 173, 737-746.
- [4] Roscher C, Schumacher J, Baade J, Wilcke W, Gleixner G, Weisser WW, Schmid B, Schulze ED [2004] Basic Appl. Ecol. 5, 107-121.
- [5] Bastida F, Moreno JL, Hernandez T, Garcia C [2006] Soil Biol. & Biochem. 38, 3463-3473.
- [6] Baum C, Eckhardt KU, Hahn J, Weih M, Dimitriou I, Leinweber P [2011] unveröffentlicht. Corresponding author: C. Baum, (+49)-381-4983100, christel.baum@uni-rostock.de
- [7] FAO-Unesco, 1997: Soil map of the world. ISRIC, Wageningen.
- [8] Kluge G, Müller-Westermeier G [2000] Berichte des Deutschen Wetterdienstes 213. Offenbach/Main.
- [9] Elementar Analysensysteme GmbH: Bedienungsanleitung SoliTIC. Ident-Nr. 36.00-5001. Hanau, Germany
- [10] Ziermann M, Max-Planck-Institut für Biogeochemie Jena, Germany: Fotos
- [11] Brodie CR, Leng MJ, Casford JSL, Kendrick CP, Lloyd JM, Yongqiang Z, Bird MI [2011] Chemical Geology 282, 67-83
- [12] Totsche KU [2011] Vorlesungsskript – Ökometrie I, Lehrstuhl Hydrogeologie, Friedrich-Schiller-Universität Jena
- [13] Gräber PW [2011] Automatisierungstechnik in der Wasserwirtschaft. In „Praxiswissen in Messen, Steuern, Regeln.“ Oldenburg Verlag, Hrsg. Christiane Ziegler, S.16-37
- [14] Bisutti I, Hilke I, Raessler M [2004] Trends in Anal. Chem. 23/10-11, 716-726.
- [15] Nelson DW, Sommers LE [1996] Soil Sci. Soc. Am. Madison, Wisconsin, USA 5
- [16] Heitz A, Reinhardt GA [1996] Vieweg, 4.Aufl., Wiesbaden
- [17] Caughey ME, Barcelona MJ, Powell RM, Cahill RA, Gron C, Lawrenz D, Meschi PL [1995] Envi. Geol. 26, 211-219
- [18] Gibbs RJ. [1977] J. Sediment. Petrol. 47, 547
- [19] Bemann A, Knust C [2010] AGROWOOD - Kurzumtriebsplantagen in Deutschland und europäische Perspektiven. Weißensee Verlag, Berlin
- [20] AGROWOOD – Exkursionsführer zu den Kurzumtriebsplantagen Methau I und Methau II
- [21] Wolf H, Böhnisch B [2004] Modellvorhaben StoraEnso/Verbundvorhaben - Pappelanbau für die Papierherstellung: Abschlussbericht, Verlag Landesforstpräsidium
- [22] Steinbeiss S, Beßler H, Engels, C, Temperton, VM, Buchmann, N, Roscher, C, Kreuziger, Y, Baade, J, Habekost, M, Gleixner, G [2008] Global Change Biology 14, 2937–2949
- [23] Elfving P, Panas I, Lindqvist O [1994] Appl. Surf. Sci., 74, 91–98
- [24] Chang CS, Dempsey JH, Borgwardt RH, Toprac AJ, Rochelle GT [1982] Environm. Progress 1, 59-65
- [25] Hollemann-Wiberg [1995] de Gruyter, 101. Aufl., Berlin, New York