

Tagungsbeitrag zum Thema „Methodische Innovationen zur Analyse von Pools und Flüssen der OBS“

Jahrestagung der DBG  
Symposium II, 03.-09.09.2011, Berlin

Berichte der DBG (nicht begutachtete online Publikation)

<http://www.dbges.de>

## Optimierte Demineralisierung von Bodenproben mittels Flusssäure

Marc Ruppenthal<sup>1</sup>, Yvonne Oelmann<sup>1</sup>  
und Wolfgang Wilcke<sup>2</sup>

### Zusammenfassung

Die Trennung von organischer Bodensubstanz und mineralischer Matrix kann eine wichtige Voraussetzung für die Anwendung vieler analytischer Verfahren der organischen Chemie sein. Durch Optimierung verbreiteter Verfahren zur Demineralisierung mittels Flusssäure (HF) war es uns möglich, einige Nachteile der HF-Demineralisierung zu beseitigen. Wir konnten die  $C_{org}$ -Gehalte (vor allem  $C_{org}$ -armer Proben) um einen Faktor von bis zu 100 steigern sowie die Wiederfindung des organischen Kohlenstoffs ( $C_{org}$ ) im Vergleich zu gängigen Demineralisierungsmethoden teilweise mehr als verdoppeln. Gleichzeitig war es uns möglich, den Zeit- und Materialaufwand zu reduzieren.

**Schlüsselwörter:** Demineralisierung, Flusssäure, HF, Organische Bodensubstanz, Festphasenextraktion

### 1. Einleitung

$\delta^2H$ -Messungen der organischen Bodensubstanz (OBS) in unbehandelten Bodenproben werden durch das Kristallwasser von Tonmineralen erschwert

(Ruppenthal et al. 2010). Des Weiteren kann die mineralische Matrix störend sein bei der Anwendung wichtiger analytischer Methoden wie Kernspinresonanzspektroskopie, Infrarotspektroskopie, oder Rock-Eval-Pyrolyse (Rumpel et al. 2006, Gélinas et al. 2001, Tambach et al. 2009). Eine Möglichkeit zur vergleichsweise schonenden Isolation und Aufkonzentration der OBS ist die Demineralisierung mittels Flusssäure (HF). Die Demineralisierung von Bodenproben kann allerdings mit beträchtlichen Verlusten von OBS (teilweise >50 %) verbunden sein (Rumpel et al. 2006, Gonçalves et al. 2003). Unser Ziel war die Optimierung der Demineralisierung mittels HF in Bezug auf 1) Minimierung der Verluste an OBS, 2) Maximierung der Reinheit der demineralisierten organischen Konzentrate sowie 3) Minimierung von Veränderungen der OBS durch die Demineralisierung.

### 2. Material und Methoden

Es wurden horizontweise Tiefenprofile dreier Böden mit sehr unterschiedlichem Mineralbestand beprobt (Calcaric Arenosol, Leptic Cambisol und Stagnic Luvisol). Zur Demineralisierung wurden  $0.5 \pm 0.01$  g gemahlener Boden in 50 ml-Zentrifugenröhrchen eingewogen und  $40 \pm 1$  ml HF (20 oder 10 % (V/V)) zugegeben. Die Suspension wurde über Nacht geschüttelt, dann zentrifugiert und der HF-Überstand zur späteren Rückgewinnung der gelösten OBS aufgehoben. Zwecks Reinigung der organischen Konzentrate wurden vier verschiedene Protokolle zur Entfernung von Salzen und neugebildeten Fluoriden miteinander verglichen:

- (1) Viermal Resuspension in deionisiertem Wasser, Zentrifugation und Dekantierung

<sup>1</sup> Forschungsbereich Geographie, Eberhard Karls Universität Tübingen, Rümelinstraße 19-23, 72070 Tübingen  
e-mail: marc.ruppenthal@ggi.uni-tuebingen.de

<sup>2</sup> Geographisches Institut, Universität Bern, Hallerstrasse 12, 3012 Bern, Schweiz

- (Eusterhues et al. 2003).
- (2) Resuspension in 4 M HCl gefolgt von dreimal deionisiertem Wasser (Vandenbroucke und Largeau 2007).
  - (3) Resuspension in HF-BF<sub>3</sub>-Lösung gefolgt von dreimal deionisiertem Wasser (Robl und Davis 1993).
  - (4) Dreimal Resuspension in 0,1 M HCl gefolgt von einmal deionisiertem Wasser.

Des Weiteren verglichen wir drei Protokolle zur Rückgewinnung der in HF gelösten OBS:

- (1) Festphasenextraktion mit Bond Elut PPL Sorbens (Agilent Technologies Inc., USA), eluiert mit Methanol und Aceton (Li und Jia 2011).
- (2) Festphasenextraktion mit Oasis HLB Sorbens (Waters Corp., USA), eluiert mit Methanol und Aceton.
- (3) Dialyse gegen deionisiertes Wasser in einer 1000 Da Membran aus regenerierter Zellulose (Spectra Por 6, Spectrum Lab. Inc., USA), bis die Pufferleitfähigkeit <10 mS war.

Die aus der Flusssäure rückgewonnene OBS wurde mit den demineralisierten und aufgereinigten org. Konzentraten vereinigt, bei 40 °C getrocknet und anschließend gemörsert. Die Gehalte an organischem Kohlenstoff (C<sub>org</sub>) und Stickstoff (N<sub>org</sub>) sowie δ<sup>13</sup>C- und δ<sup>15</sup>N-Werte wurden mit einem vario EL III Elementaranalysator (Elementar Analysensysteme, Deutschland) gekoppelt mit einem Isoprime Isotopenmassenspektrometer (GV Instruments, UK) bestimmt.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Die Entfernung neugebildeter Fluoride mit HF-BF<sub>3</sub>-Lösung oder mit konzentrierter oder verdünnter HCl bewirkte eine deutliche Steigerung der C<sub>org</sub>-Gehalte im Gegensatz zum Waschen nur mit deionisiertem Wasser (Abb. 1). Im Gegensatz zum Waschen mit ausschließlich deionisiertem Wasser hatte

die Entfernung neugebildeter Fluoride allerdings auch eine teilweise deutlich niedrigere C<sub>org</sub>-Wiederfindung zur Folge (Abb. 2). Lediglich das Waschen mit verdünnter HCl resultierte noch in einer vergleichsweise hohen C<sub>org</sub>-Wiederfindung (Abb. 2). Durch Bond Elut PPL Sorbens konnten zwischen 40 und 70 % der im HF-Überstand gelösten OBS rückgewonnen werden, womit diese Rückgewinnungsmethode das beste Ergebnis zeigte (Abb. 3). Durch die Festphasenextraktion konnten zwischen 5 und 45 % des gesamten in den Proben enthaltenen C<sub>org</sub> aus der Flusssäure rückgewonnen werden. Die finale C<sub>org</sub>-Wiederfindung für die demineralisierten org. Konzentrate (bei Waschen mit 0,1 M HCl und Festphasenextraktion des HF-Überstands mit Bond Elut PPL) konnte somit gesteigert werden auf 80 bis 90 % (zuvor ohne Rückgewinnung 70 bis 85 %) für Oberbodenproben und 60 bis 85 % (zuvor ohne Rückgewinnung 35 bis 70 %) für Unterbodenproben (Abb. 2 und 3). Die finalen C<sub>org</sub>-Gehalte der demineralisierten org. Konzentrate (Abb. 4) betragen 400 bis 500 g kg<sup>-1</sup> (vor der Demineralisierung 30 bis 70 g kg<sup>-1</sup>) für Oberbodenproben und 150 bis 300 g kg<sup>-1</sup> (vor der Demineralisierung 2 bis 10 g kg<sup>-1</sup>) für Unterbodenproben. Dies entspricht einer sieben- bis zu über hundertfachen C<sub>org</sub>-Anreicherung in den demineralisierten org. Konzentraten gegenüber den unbehandelten Bodenproben. Die demineralisierten org. Konzentrate zeigten im Vergleich zu den unbehandelten Bodenproben um 0,3 bis 0,9 ‰ erniedrigte δ<sup>13</sup>C-Werte sowie um 0,3 bis 2,8 ‰ erhöhte δ<sup>15</sup>N-Werte, was auf einen Verlust von <sup>13</sup>C- und <sup>14</sup>N-angereicherten Substanzen (Polysaccharide, Proteine, Aminosäuren) durch die Demineralisierung hindeutet (Daten nicht abgebildet). Außerdem zeigten sich relative Veränderungen des C/N-Verhältnisses zwischen ±10 % (Oberbodenproben) und ±30 % (Unterbodenproben).

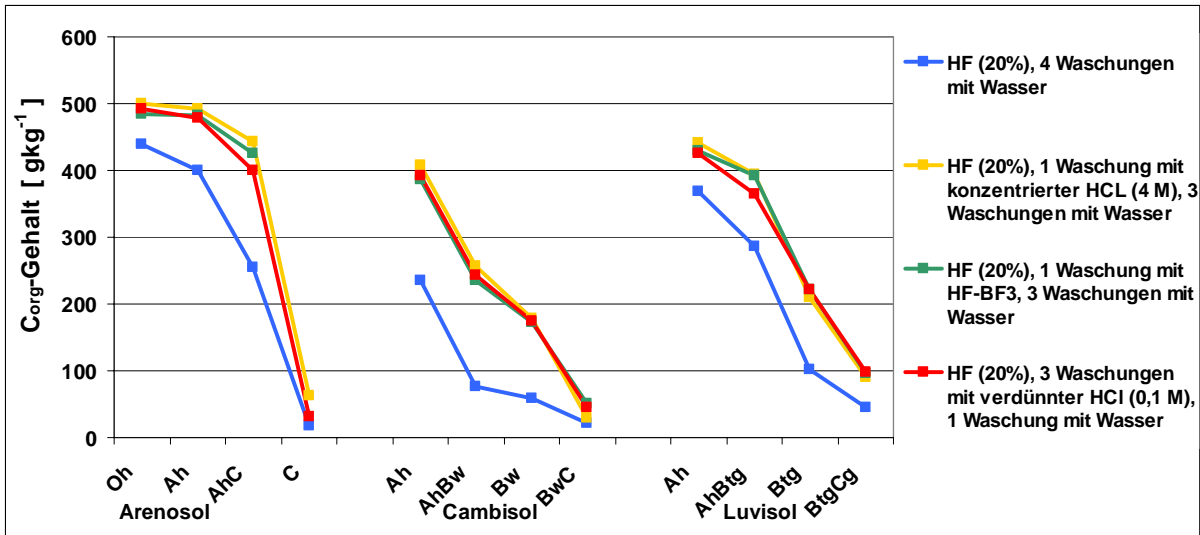


Abb. 1: C<sub>org</sub>-Gehalte der demineralisierten organischen Konzentrate nach Anwendung verschiedener Protokolle zur Entfernung neugebildeter Fluoride.

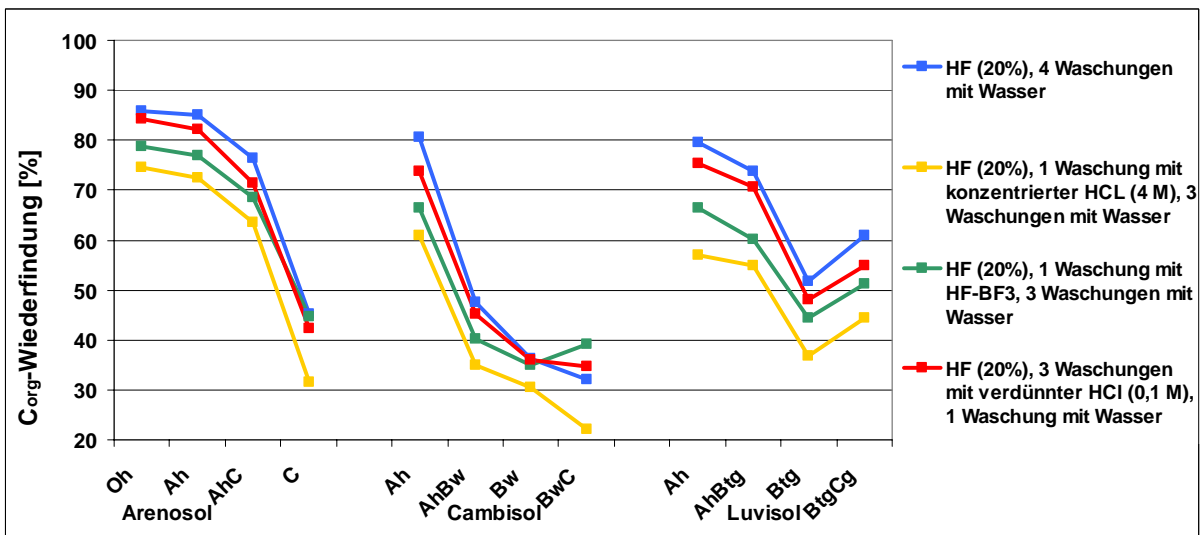


Abb. 2: C<sub>org</sub>-Wiederfindung für die demineralisierten organischen Konzentrate nach Anwendung verschiedener Protokolle zur Entfernung neugebildeter Fluoride.

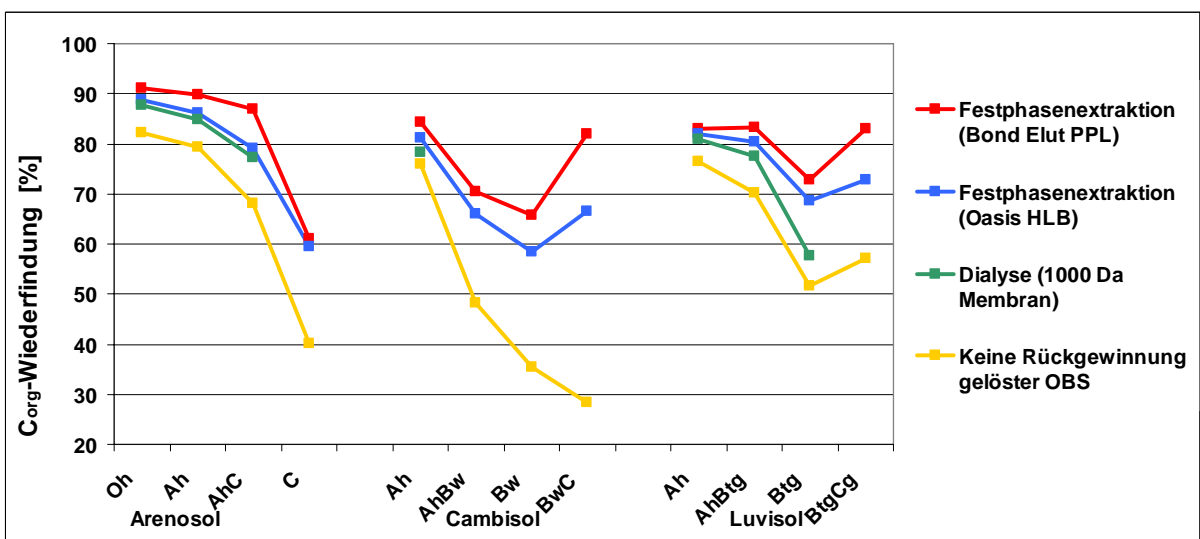


Abb. 3: Finale C<sub>org</sub>-Wiederfindung für die demineralisierten org. Konzentrate nach Anwendung verschiedener Protokolle zur Rückgewinnung der in HF gelösten OBS.

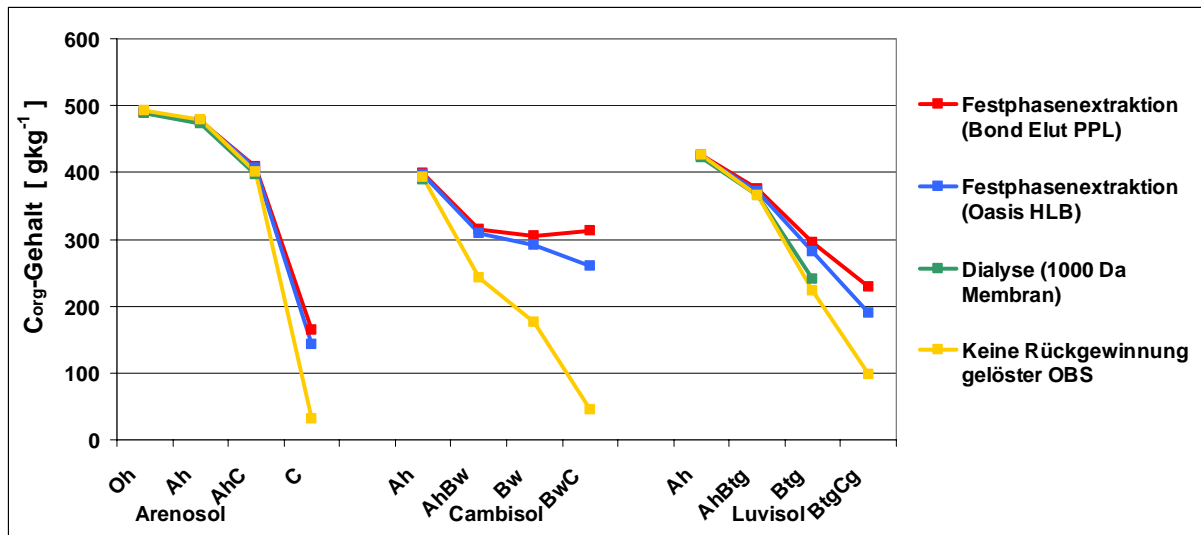


Abb. 4: Finale  $C_{org}$ -Gehalte der demineralisierten organischen Konzentrate nach Anwendung verschiedener Protokolle zur Rückgewinnung der in HF gelösten OBS.

#### 4. Schlussfolgerungen

Die Entfernung neugebildeter Fluoride mit verdünnter HCl (0,1 M) ermöglicht eine hohe  $C_{org}$ -Wiederfindung bei gleichzeitig hoher Reinheit des demineralisierten organischen Konzentrats. Durch Festphasenextraktion mit Bond Elut PPL kann bis zu 70% der in HF gelösten OBS rückgewonnen werden, wodurch die finale  $C_{org}$ -Wiederfindung teilweise mehr als verdoppelt werden kann. Besonders bedeutend ist die Rückgewinnung der gelösten OBS für  $C_{org}$ -arme Proben des Unterbodens. Die  $C_{org}$ -Gehalte  $C_{org}$ -armer Proben können durch die optimierte Demineralisierungsmethode um einen Faktor von bis zu 100 gesteigert werden. Allerdings kommt es bei der Prozedur zu erkennbaren Veränderungen von Eigenschaften der organischen Substanz (Zusammensetzung, Isotopensignale), deren Ausmaß weiterer Untersuchungen bedarf.

#### 5. Danksagungen

Wir danken Prof. Dr. M. Kersten und N. Groschopf für die Bereitstellung von Laborräumlichkeiten sowie W. Dindorf, B. Müller und M. Müller für Unterstützung bei den EA-IRMS Analysen.

#### 6. Literatur

- Eusterhues K., Rumpel C., Kleber M., Koegel-Knabner I. 2003. *Organic Geochemistry* 34: 1591-1600.
- Gélinas Y., Baldock J. A., Hedges J. I. 2001. *Organic Geochemistry* 32: 677-693.
- Gonçalves C. N., Dalmolina R. S. D., Dick D. P., Knicker H., Klamt E., Koegel-Knabner I. 2003. *Geoderma* 116: 373-392.
- Li Z., Jia G. 2011. *Organic Geochemistry* 42: 296-299.
- Robl T. L., Davis B.H. 1993. *Organic Geochemistry* 20: 249-255.
- Rumpel C., Rabia N., Derenne S., Quenea K., Eusterhues K., Kögel-Knabner I., Mariotti A. 2006. *Organic Geochemistry* 37: 1437-1451.
- Ruppenthal M., Oelmann Y., Wilcke W. 2010. *Geoderma* 155: 231-241.
- Tambach T. J., Veld H., Griffioen J. 2009. *Applied Geochemistry* 24: 2144-2151.
- Vandenbroucke M., Largeau C. 2007. *Organic Geochemistry* 38: 719-833.