

5. Nachweismethoden

5.3 Elementaranalysatoren

Dana Zimmer, Rhena Schumann,

Entnommen Wikipedia „Elementaranalysatoren“, letzter Zugriff 15.05.2018

Als **Elementaranalysatoren** werden Geräte bezeichnet, die ohne weitere Aufschlussverfahren die Elemente, i. d. R. in einer Feststoffprobe, bestimmen können. Für die Elemente **Kohlenstoff** (C), **Wasserstoff** (H), **Stickstoff** (N), **Sauerstoff** (O) und **Schwefel** (S) wird dies durch die sogenannte **Verbrennungsanalytik** realisiert. Dabei werden für die C, H, N und S-Analytik die fein gemahlene bzw. gemörserte Proben in sogenannte Zinnschiffchen (evtl. Silberschiffchen) eingewogen (bis 10 mg) und im Analysator platziert. Die Proben werden bei 1800 °C mit reinem Sauerstoff verbrannt. Die gebildeten Verbrennungsgase werden mittels eines Trägergases (meist Helium) über ca. 600 bis 900 °C heiße Kupfer- oder Wolframkontakte geleitet. Die enthaltenen Stickoxide (NO_x) werden dabei zu molekularem Stickstoff (N₂) reduziert. Dann werden die Verbrennungsgase (CO₂, H₂O, SO₂, N₂) in spezifischen Trennsäulen (sogenannte Adsorptions-/Desorptions-Säulen) oder gaschromatographisch separiert und nacheinander einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) zugeführt und quantifiziert. Da Wolfram die Messung von Schwefel stören kann, ist es als Reduktionsmittel nur für die CHN-Analytik geeignet. Soll zusätzlich S gemessen werden, wird Kupfer eingesetzt.

Da bei dieser Messmethode die Reihenfolge der Elemente (jeweils als sog. Peaks detektiert) in einer Probenmessung technisch exakt festgelegt ist, erlaubt dies sowohl die eindeutige Identifizierung (qualitative Bestimmung) sowie über die Peakflächen (Integral über die Zeit) der Messsignale auch gleichzeitig die Mengenerfassung (quantitative Bestimmung) der einzelnen Elemente als C, H, N und S. Mit Hilfe der bekannten Einwaage wird dann der jeweilige Massenanteil (in Prozent oder ppm) der Elemente in der analysierten Probe durch das Gerät berechnet.

Eine andere Messmethode arbeitet anstelle der vollständigen Gastrennung mit gasspezifischen Detektoren (meist IR-Detektoren) jeweils für CO₂, H₂O sowie SO₂. Für die Bestimmung des Stickstoffes (N₂) wird auch hier ein WLD eingesetzt.

Im Gegensatz zur CHNS-Bestimmung wird zur Bestimmung des Sauerstoffgehaltes in einer Probe unter inerten bzw. reduktiven Bedingungen (nur reines Helium oder Formiergas als Trägergas) bei hohen Temperaturen (meist ca. 1200 bis 1400 °C) an einem feinverteilten Kohlekontakt (Gasruß)

quantitativ Kohlenstoffmonoxid (CO) gebildet. Dieses CO wird anschließend, wie bei der CHNS-Analyse, über eine spezifische Trennsäule oder GC-Säule vom ebenfalls bei der Pyrolyse entstehenden Stickstoff N₂ getrennt und an einem WLD gemessen und quantifiziert. Alternativ kann die CO-Quantifizierung z. B. auch über einen CO-spezifischen IR-Detektor erfolgen. Im Labor der Professur Bodenkunde (AUF, Universität Rostock) befindet sich ein vario EL cube der Firma Elementar zur Analyse von C, N und S in Feststoffproben wie Boden, Pflanzen, Kohlen u. ä. Umweltproben. Die Nachweisgrenze liegt für diese Elemente < 40 ppm. Die Verbrennung findet bei 1200 °C statt, für besondere Anforderungen sind auch 1400 °C möglich. Die Proben werden gemörsert bzw. feingemahlen in Zinnschiffchen eingewogen: Boden 25-30 mg, Pflanzen 8-12 mg, Knochenkohle u. ä. < 10 mg. Ein Autosampler (80 Plätze) führt die platzierten Proben der Verbrennung und Analyse zu. Es könnten, mit entsprechendem Zubehör, auch flüssige Proben analysiert werden.

CNS-Analysatoren wie der vario El cube (<https://www.elementar.de/de/inhalte-produktseiten/vario-el-cube.html>) oder der UNICUBE der Firma Elementar lassen sich beispielsweise für die Analyse von O und Chlor (Cl), durch spezielle Aufrüstsätze aufrüsten (<https://www.elementar.de/de/produkte/organische-elementaranalyse/unicube.html>). Der Sauerstoff wird bei einer Pyrolysetemperatur von 1150 °C zu CO umgesetzt und kann dann mittels WLD oder IR-Detektor analysiert werden. Für die Cl-Bestimmung wird die Probe ebenfalls bei 1150 °C verbrannt und das gebildete HCl wird in einer elektrochemischen Messzelle detektiert. Phosphor (P) ist mit diesen Geräten nicht detektierbar. Außerdem kann für besonders niedrige S-Bestimmungen statt des herkömmlichen Detektors ein IR-Detektor nachgerüstet werden. Die Nachweisgrenze für S liegt dann bei < 2 ppm.

Zur **Detektion von P** stehen unterschiedliche Geräte zur Verfügung; die Detektion erfolgt z. B. mittels **wellenlängendispersiver Röntgenfluoreszenz** (WDRFA, engl. wavelength dispersive X-Ray fluorescence, WDXRF). Die Firma Rigaku bietet z. B. den Analysator Primini Biofuel an (<http://www.directindustry.de/prod/rigaku/product-31512-886449.html>), mit dem P, Cl und S in Biodiesel u. ä. detektiert werden können

Entnommen Wikipedia „Röntgenfluoreszenzanalyse“, letzter Zugriff 15.05.2018

Das Messprinzip beruht auf der Anregung der Proben mittels Röntgenstrahlung und Messung der entstehenden Fluoreszenz. Es kann grundsätzlich zwischen der energie-dispersen Detektion der Fluoreszenz (engl. energy dispersive X-Ray fluorescence; **EDXRF**) und der

wellenlängen-dispersen Detektion der Fluoreszenz (**WDXRF**) unterschieden werden. Beim EDXRF wird die Energie der ausgestrahlten Fluoreszenzquanten gemessen. Bei der WDXRF wird die emittierte Fluoreszenzstrahlung durch einen Kollimator parallel ausgerichtet, in einem Analysatorkristall gebeugt und durch einen geeigneten Detektor registriert. Der Kristall dient dabei dazu, durch Beugung das Spektrum der von der Probe ausgehenden polychromatischen Sekundärstrahlung nach Wellenlängen aufzuspalten und anhand des Beugungswinkels der Röntgenstrahlung die qualitative Bestimmung des Elementes und durch Messung der Intensität der Röntgenstrahlung eine quantitative Bestimmung zu ermöglichen. Die unterschiedlichen Detektoren haben Auswirkung auf die Auflösung, die Messzeit, die notwendige Leistung der Röntgenquelle, die notwendigen Kosten und die Fehleranfälligkeit des Systems.

Die Auflösung eines WDXRF-Systems hängt vom Kristall und dem Design der Optik ab. Es können Auflösungen von 20 eV bis 5 eV erreicht werden. Dagegen erreicht die Auflösung eines EDXRF-Systems nur Werte von 600 eV bis 120 eV. Damit ist ein WDXRF-System deutlich genauer, so dass auch nahe beieinander liegende Peaks noch getrennt werden können. Allerdings sind die hochgenauen Kristalle und Optiken teuer und fehleranfällig. Zudem erfordern WDXRF-Systeme deutlich längere Messzeiten. Das WDXRF ist hinsichtlich der Energieeffizienz deutlich im Nachteil, da beim EDXRF mit direkter Anregung so gut wie keine Energie verloren geht, wohingegen beim WDXRF fast die hundertfache Leistung eingesetzt werden muss, um die gleiche Ausbeute an Röntgenquanten zu erreichen. Das EDXRF stellt eine deutlich kostengünstigere Variante dar, die allerdings auch eine deutlich geringere Energieauflösung bietet, so dass je nach Anwendung entschieden werden muss, welche Bauform geeigneter ist.

Die Röntgenfluoreszenzanalyse kann nicht auf Elemente angewendet werden, die leichter als Bor sind. Vernünftige Analysenwerte sind erst ab Fluor, gute Werte erst ab Natrium möglich, da die Röntgenstrahlung der leichteren Elemente so leicht absorbiert wird, dass sie gar nicht erst in den Detektor eindringen kann. Die quantitative Obergrenze ergibt sich nach den jeweiligen Referenzproben. Derartige Geräte stehen in den Laboren der Universität Rostock und den Leibniz-Instituten, soweit bekannt, nicht zur Verfügung.

For citation: Zimmer D, Schumann R (*year of download*) Kapitel 5.3 Elementaranalysatoren (Version 1.0) in Zimmer D, Baumann K, Berthold M, Schumann R: Handbuch zur Auswahl der Aufschluss- und Bestimmungsverfahren für Gesamtphosphor in Umweltproben. DOI: 10.12754/misc-2018-0001