

Eine rechnergestützte Methode zur Bestimmung des Gesamtkarbonatgehaltes in Sedimenten und Böden

DETLEV KLOSA¹

Zusammenfassung

Die konventionelle Karbonatanalyse (Methode nach SCHEIBLER) konnte durch eine Analyse mit Hilfe von Drucksensoren und deren Analogdatenerfassung mittels Personal-Computer ersetzt werden. Die Meßergebnisse sind im Vergleich zur gasometrischen Analyse quantitativ vergleichbar oder besser. Das Meßgerät arbeitet seit Anfang 1993 ohne Probleme im Routineeinsatz. Gelegentliche Vergleichsmessungen mit einer konventionellen SCHEIBLER-Apparatur zeigen keine Abweichungen außerhalb der Meßgenauigkeit beider Geräte. Das Meßgerät ermöglicht es, bis zu 10 Proben parallel zu messen. Unter Berücksichtigung einer unveränderten Probenvorbereitung ist somit eine Zeitersparnis vom 60 bis 70 % im Vergleich zu einem manuellen Gasometer realistisch. Vorteilhaft ist die im Anschluß an eine Messung sofortige Verfügbarkeit der Ergebnisse, insbesondere bei Einbindung des Meßrechners in ein Rechnernetz. Zusätzliche Informationen bezüglich der Reaktivität der gemessenen Karbonate liefern die digitalisierten Druck-Zeit-Funktionen. Die Herstellungs- bzw. Anschaffungskosten bewegen sich im finanziellen Rahmen eines Personal-Computers.

Abstract

The conventional carbonate analysis method (after Scheibler) was replaced by a method using pressure sensors and analog data acquisition with a PC. The results are equivalent to those obtained by gasometric analysis or better. The equipment has been functioning without problems in work routine since early 1993. Occasional replicate analyses using both methods yielded the same results within experimental error. Ten samples can be analyzed with the new apparatus at the same time. Taking into consideration that the samples are prepared in the same way as before, the new method takes 60 to 70 % less time. Another advantage is that the results are available immediately after the measurement, particularly if the computer is part of a network. Additional information on the reactivity of the analyzed carbonates is provided by the pressure-time curves. The cost of the equipment, not including the PC, is comparable to that of a PC.

Einleitung

Eine übliche Methode zur Bestimmung des Karbonatgehaltes für bodenkundliche und petrographische Untersuchungen ist die gasometrische Messung von CO₂ aus einer Säure-Karbonat-Reaktion. Eine repräsentative Probemenge wird hierbei mit Säure versetzt und die entstehende Menge an CO₂ quantitativ bestimmt. Anhand des CO₂-Volumens wird unter Berücksichtigung der Gasgesetze für ideale Gase die stöchiometrische Masse an Calciumkarbonat bestimmt.

Eine erprobte Meßapparatur ist z. B. das Gasometer nach SCHEIBLER. Die Karbonatbestimmung nach SCHEIBLER ist derzeit eine Standardmethode in den Bereichen Bodenkunde, Sedimentologie und Ingenieurgeologie.

Die Durchführung einer SCHEIBLER-Messung ist relativ einfach und bedarf keines großen apparativen Aufwandes. Der Zeitaufwand ist jedoch beträchtlich, was eine erhebliche Bindung von Personal, insbesondere bei Reihenuntersuchungen im Laborroutinebetrieb, zur Folge hat. Seit langem besteht deshalb ein breites Interesse an einer rationelleren Methode, die jedoch bei ähnlich geringem apparativen Aufwand „SCHEIBLER-kompatible“ Ergebnisse liefern sollte. Eine Marktanalyse bei den verschiedensten Herstellern von Laborgeräten blieb erfolglos und führte zu dem Entschluß, ein geeignetes Meßgerät in Eigenregie zu entwickeln.

Meßprinzip der rechnergestützten Karbonatmessung

Analog zur Messung mit einer Scheibler-Apparatur wird quantitativ das CO₂ aus einer Karbonat-Säure-Reaktion bestimmt und über das gefundene CO₂ auf die Masse an Karbonat geschlossen. Im Gegensatz zur volumetrischen

Niedersächsisches Landesamt für Bodenforschung, ¹
Stilleweg 2, 30655 Hannover
Eingang des Manuskripts in der Redaktion: 16.8.1993

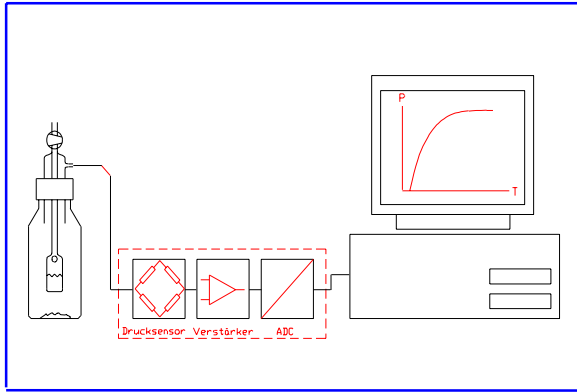


Abb. 1: Karbonatmeßgerät schematisch

Messung wird jedoch die Menge an freigesetztem CO₂ mit Hilfe von Drucksensoren über den Druckaufbau in den Reaktionsgefäßen ermittelt. Der Druckaufbau verhält sich bei niedrigen Drucken (< 1 bar) entsprechend einem idealen Gas. Die zu bestimmende CO₂-Menge verhält sich somit proportional zum Gasdruck. Bei der Auswertung werden Temperatur und "Blindwert" (Dampfdruck) der verwendeten Säure automatisch berücksichtigt. Die Reaktion findet in 500-ml-Glasflaschen statt. Der ideale Enddruck einer Messung beträgt ca. 50 bis 200 mbar. Ein maximaler Druck von 250 mbar sollte aus Sicherheitsgründen nicht überschritten werden. Dieser Maximaldruck wird bei einer Einwaage von ca. 1 g reinem CaCO₃ erreicht. Die Meßgenauigkeit beträgt ca. ± 1 mbar, daraus ergibt sich ein relativer Fehler von ± 1 % bei einem Enddruck von 100 mbar.

Beschreibung des Meßgerätes

Das Meßgerät besteht aus vier Komponenten (siehe Abb. 1):

- Druckgefäße (500-ml-Glasflaschen mit Schraubverschluß)
- Druckaufnehmer mit Meßverstärkern
- Analog/Digitalwandler (ADC 14Bit/16 Meßkanäle/ 0 bis 8.5 Volt)
- Rechner zur Datenaufnahme, Auswertung und Datenpräsentation (IBM-kompatibler PC 286 oder größer, VGA-Karte und VGA-Monitor)

Meßdatenverarbeitung

Die Druckaufnehmer (Absolutdrucksensoren) liefern ein ratiometrisches Spannungssignal (lineare Druckproportionalität) von 0,25 bis 4,8 Volt im Bereich von 200 bis 2000 mbar (Absolutdruck).

Ein selbstentwickelter Meßverstärker wandelt den relevanten Meßbereich (900 bis 1300 mbar) in ein Spannungssignal von 0 bis 8 Volt um.

Ein Analog/Digitalwandler (ADC) wertet das analoge Signal aus und liefert die digitalen Daten zur Weiterverarbeitung mit einem Rechner. Der ADC hat eine Auflösung von 14 Bit (ca. 0,5 mVolt) mit 16 Meßkanälen.

Zusätzlich zur Probenmessung wird in einem weiteren Reaktionsgefäß der Blindwert (Dampfdruck) der verwendeten Säure bestimmt. Ein Meßkanal überwacht mit Hilfe eines Temperatursensors kontinuierlich die Temperatur.

Die zusätzlichen Informationen (Dampfdruck/Blindwert sowie Temperatur) dienen bei der Berechnung des Karbonatgehaltes zur Normierung der gemessenen Werte.

Das Meßgerät ist softwareseitig für 5 bzw. 10 Parallelmessungen konzipiert (5 Drucksensoren pro Meßplatine). Der Zeitabstand bei der Datenaufnahme des Druckzuwachses (Datenlogging) kann in der Software zwischen 1 und 10 s frei gewählt werden. Es können pro Meßkanal maximal 1000 Meßpunkte aufgenommen werden. Daraus ergeben sich Meßzeiten von 15 min bis zu 2,5 Std. Eine kürzere Meßdauer (z.B.: für reinen Calcit) kann jedoch im Programm ebenfalls eingestellt werden. Die Meßdaten der Druck/Zeit-Funktion können optional zur Dokumentation und späteren Auswertung der Druck/Zeit-Abhängigkeit archiviert werden. Standardmäßig wird nach jeder abgeschlossenen Messung der Gesamtkarbonatgehalt (Ergebnis kompatibel zu SCHEIBLER) sofort berechnet, angezeigt, und automatisch unter der zuvor eingegebenen Probennummer in einer Datenbank abgelegt.

Software

Eine Integration des Karbonatmeßgerätes in den Laborroutinebetrieb stellt besondere Anforderungen an die zu entwickelnde Software. Das Anwenderprogramm sollte selbsterklärend gestaltet sein und eine Nutzung des Meßgerätes nach kurzer Einarbeitungszeit, auch für Nutzer ohne EDV-Kenntnisse, ermöglichen.

In Anlehnung an die gebräuchlichen kommerziellen Softwarepakete wurde das Meßprogramm mit einer menuegeführten Benutzeroberfläche ausgestattet. Die einzelnen Programmteile (Optionen) sind mit den Pfeiltasten zu erreichen und können mit RETURN aktiviert werden. Die logische Abfolge der Optionen entspricht dem Arbeitsablauf bei der Durchführung einer Analyse. Versehentlich angewählte Optionen können mit der Taste ESCAPE wieder verlassen werden.

< Hauptmenue >

- Einwaagen/Probennummern eingeben*
- Karbonatmessung starten*
- Auswertung*
- Ergebnisse drucken*
- Daten auf Diskette übertragen*
- Druck/Zeit-Diagramm plotten*
- Datenfile Schreiben*
- Datenfile Lesen*
- System kalibrieren*
- Programm beenden*

Auswahl mit Pfeiltasten und aktivieren mit RETURN

Kalibrierung des Meßgerätes

Da alle elektronischen Meßwerte/elektrischen Signale in Form von relativen Werten verarbeitet werden, andererseits die elektronischen Bauteile einer Alterung (Drift) unterliegen, ist eine regelmäßige Kalibrierung im Abstand von ca. 6 Monaten unerlässlich.

Zum Kalibrieren wird reines Calciumkarbonat (z.B.: MERCKT "Calciumcarbonat gefällt zur Analyse" Art. Nr. 2066) verwendet. Diese Eichsubstanz wird analog einer Probe behandelt und gemessen. Zum Kalibrieren müssen jedoch die Druck/Zeit-Funktionen archiviert werden. Aus organisatorischen Gründen erhalten die Dateien der Eich-

messungen einen logischen Namen (z.B.: Kalib1, Kalib2, etc.). Wenn die Ergebnisse der Eichproben vorliegen, kann

die Option *Kalibrieren* aufgerufen werden. Nach dem Aufruf werden die Daten der letzten Kalibrierung (Datum, Dateinamen der P/T-Eichkurven) angezeigt. RETURN aktiviert die Berechnung einer neuen Kalibrierdatei. Dazu können bis zu zehn Eichmessungen gemittelt werden, es werden mindestens drei benötigt. Nach dieser Prozedur ist das Meßgerät neu kalibriert.

Durchführung einer Messung

Die Probenvorbereitung ist identisch mit der Vorgehensweise für eine SCHEIBLER-Messung. Die zu messenden Karbonatproben müssen getrocknet (Trockenschrank/ 60°C) und gemahlen werden (ca. 5 min. bei Verwendung einer Scheibenschwingmühle). Bei unbekanntem, bzw. hohen zu erwartenden Karbonatgehalt sollte die Probemenge auf 500 mg begrenzt bleiben, um den maximal zulässigen Enddruck nach erfolgter Reaktion nicht zu überschreiten.

Nach Aufruf des Meßprogrammes KARBONAT werden unter der ersten Option (*Einwaagen eingeben*) die aktuellen Parameter gespeichert: Probennummer, Einwaage, Nr. der Messung.

Mit der folgenden Option (*Karbonatmessung starten*) wird die Meßroutine aufgerufen. Diese beinhaltet zwei Teilschritte: eine Nullwertmessung zur Bestimmung des atmosphärischen Luftdruckes und die eigentliche Karbonatmessung. Kommentare im Prozeßablauf vor den jeweiligen Teilschritten führen den Benutzer durch den Programmablauf.

Zur Bestimmung des Luftdruckes werden von jedem Meßkanal 20 Werte bei geöffnetem System eingelesen. Wenn diese Nullwertmessung abgeschlossen ist, kann im nächsten Arbeitsschritt die Karbonatbestimmung durchgeführt werden.

Dazu werden die Proben in die Glasflaschen eingebracht und der Säurezylinder (im Laborjargon "Schwalbennest" genannt) mit 10 ml ca. 10 %iger HCl aufgefüllt. Die zusätzliche Glasflasche zur Bestimmung des Blindwertes wird ebenfalls befüllt (nur mit Säure) und im weiteren Verlauf der Messung wie ein Probengefäß behandelt. Bei dem Befüllen mit Säure ist auf genaues Volumen (10 ml) zu achten, da dieses bei der Berechnung in das Gesamtvolumen des Reaktionsgefäßes eingeht.

Die Glasflaschen werden nun bei geöffnetem Belüftungshahn geschlossen (Deckel "handfest" zuschrauben) und die Datenaufnahme gestartet.

Bei umgekehrtem Vorgehen (Reaktion erfolgt bevor die Datenaufnahme startet), fehlen die ersten Meßpunkte in der Druck/Zeit-Funktion. Das Fehlen dieser Werte hat jedoch keinen Einfluß auf die Bestimmung des Gesamtkarbonatgehaltes, da dieser aus dem erreichten Enddruck (Maximum der Druck-/Zeit-Funktion) am Ende der Reaktionszeit ermittelt wird. Die Dauer der Messung ist probenabhängig zu wählen. Eine Meßdauer von 30 bis 45 min. entspricht den Erfahrungswerten bei SCHEIBLER-Messungen. Da die Anzahl an Meßwerten auf 1000 pro Kanal begrenzt ist, ergibt sich für eine Meßdauer von 45 min ein Zeitintervall von 3 s.

Die Reaktion von reinem Calcit ist bereits nach ca. 30 sec. abgeschlossen (korngrößenabhängig!). Nach G. MÜLLER ist zu diesem Zeitpunkt jedoch erst 2 bis 3 % eines Dolomitanteils gelöst. Ein evtl. vorhandener dolomitischer Probeanteil zeigt also eine auswertbare Reaktionsträgheit, die in der Druck-/Zeit-Funktion deutlich sichtbar wird.

Die Dauer einer Meßreihe kann durch Vorgabe entsprechender Parameter (z. B.: 100 min/6 s) ausgedehnt werden. Nach Ablauf der gewählten Meßzeit wird die Menueoption *Auswertung* im Programmablauf automatisch

aktiviert, das Ergebnis angezeigt, in der Datenbank gespeichert und ggf. gedruckt. Sollen die Druck/Zeit-Funktionen archiviert werden, ist anschließend die Option *Datenfile Schreiben* aufzurufen. Mit der Option *Datenfile Lesen* können die archivierten Meßkurven auch zu einem späteren Zeitpunkt graphisch dargestellt und mit geänderten Parametern (z. B. nachträglicher Kalibrierung) erneut ausgewertet werden.

Ergebnisse der Versuchsmessungen

Nach Fertigstellung einer "labortauglichen" Ausführung des Meßgerätes unter Berücksichtigung der VDE-Vorschriften bezüglich der Betriebssicherheit von elektrischen Geräten, wurden zahlreiche Testmessungen durchgeführt. Zur Bestimmung von Meßgenauigkeit und Reproduzierbarkeit wurde synthetisches Calciumkarbonat (siehe auch Kalibrierung) verwendet.

Abbildung 2 stellt einen Sollwert-Meßwert-Vergleich, gemittelt über zehn Messungen für acht Karbonatkonzentrationen, dar. Erwartungsgemäß nimmt der relative Fehler bei kleineren Karbonatgehalten zu.

Bemerkenswert ist hierbei, daß bei der Messung des 1%igen CaCO₃ der erreichte Enddruck von durchschnittlich 12 mbar (bei 3000 mg Einwaage und blindwertkorrigiert) nur geringfügig über dem Dampfdruck der Salzsäure (ca. 10 mbar) liegt. Folglich ist die genaue Bestimmung des "Säureblindwertes" bei geringen Karbonatgehalten besonders wichtig. Abgesehen vom meßtechnischen Auflösungsproblem, sind zusätzliche Fehlerquellen allerdings auch in der Homogenität der Testsubstanzen zu suchen, da es praktisch unmöglich ist, Trockengemische (Calciumkarbonat und Quarzmehl) mit geringem Anteil einer Komponente in absoluter Homogenität herzustellen.

Ein weiterer wichtiger Aspekt zur Beurteilung der Qualität eines Analysegerätes ist die Reproduzierbarkeit. Hierzu wurden ebenfalls Parallelmessungen an identischen Karbonatgemischen durchgeführt. Abbildung 3 zeigt einen Vergleich der zehn Meßkanäle bei Verwendung einer 1% -igen sowie einer 50% -igen Calciumkarbonat-Quarz-Mischung. Weitere Messungen mit unterschiedlichem Karbonatgehalten zeigten ein zur Meßgenauigkeit analoges Verhalten: Bei geringem Karbonatgehalt nehmen Meßgenauigkeit und Reproduzierbarkeit ab.

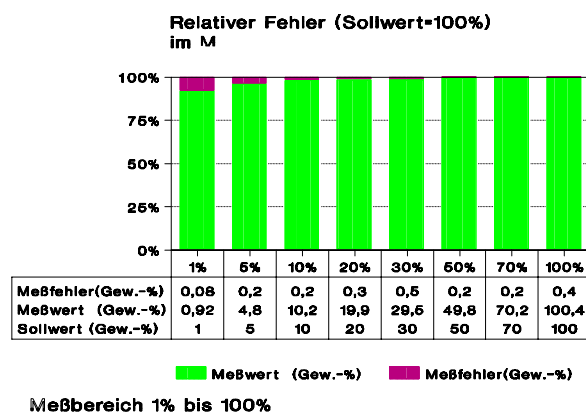


Abb.2: Relativer Fehler (Sollwert=100%) im Meßbereich 1% bis 100%

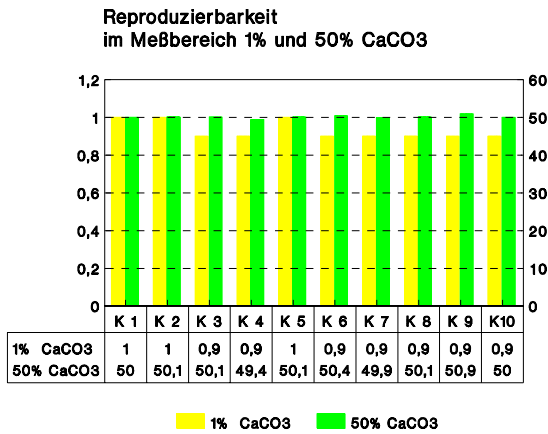


Abb.3: Reproduzierbarkeit im Meßbereich 1% und 50% Karbonat

Für die Darstellung der Reaktionsgeschwindigkeit wurden zusätzliche Messungen an natürlichem Dolomit, einer Mischung aus 50% Calcit mit 50% Dolomit sowie Siderit durchgeführt. Die signifikant unterschiedlichen Reaktionszeiten dieser Karbonate/Karbonatgemische zeigt die Abbildung 4. Während reiner Calcit nach kurzer Zeit vollständig reagiert hat, ist der Dolomit nach Berechnung des theoretischen Enddruckes nach 30 min zu ca. 95 %, der Siderit zu ca. 30 % umgesetzt. Versuchsmessungen eines Calcit-Dolomit-Gemisches geben Grund zu der Annahme, daß bei ausreichender Anzahl an Meßwerten eine semiquantitative Auswertung hinsichtlich der Karbonatzusammensetzung möglich ist. Hierfür ist ein komplexeres Auswertungsprogramm geplant, das im Dialog mit der Röntgenphasenanalyse und/oder mit der chemischen Analyse (Röntgenfluoreszenz) entsprechende Aussagen ermöglicht.

**Druck-Zeit-Funktionen
Vergleich von vier
verschiedenen Karbonaten**

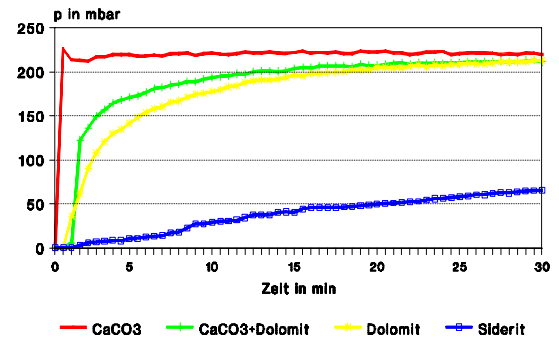


Abb. 4: Druck/Zeit-Funktionen verschiedener Karbonate

Literatur

- ENGELHARDT, W., FÜCHTBAUER, H. & MÜLLER, G. (1964): Methoden der Sedimentuntersuchung. - 181-184; Stuttgart (Schweizerbart).
- WIEGLEB, G. (1986): Sensortechnik. München (Franz).
- TEXAS INSTRUMENTS (1989): Übersicht für Entwickler und Projektierer. - Freising (Texas Instruments).