

Theorie der Probenvorbereitung mittels Säureaufschluss, Druckaufschluss und Mikrowellenaufschluss

■ Einführung

Zweck: Quantitativer Nachweis von Elementen in Feststoffen, in der Regel durch nachfolgende spektroskopische Verfahren.

Zur Elementbestimmung in Feststoffen werden in der Regel nach der Probenahme und mechanischer Probenvorbereitung nasschemische Aufschlussverfahren eingesetzt, um die Analyte vollständig in Lösung zu überführen und in flüssiger Form dem analytischen Bestimmungsschritt (z.B. ICP-AES, ICP-MS, AAS oder Polarographie) zu zuführen. Ziel aller Aufschlussverfahren ist daher, die vollständige Lösung der Analyte und die komplette Zersetzung des Feststoffs (Matrix) unter Vermeidung von Analytverlusten oder von Kontaminationen.

Zielsetzung:

- Vollständige Lösung der Elemente
- Vollständige Zersetzung der Matrix
- Vermeidung von Verlusten und Kontaminationen
- Reduzierung der Handling- und Prozesszeiten

Für den Praktiker ist daneben von Bedeutung, dass der Aufschluss sicher, reproduzierbar und einfach, d.h. ohne großen manuellen Aufwand durchführbar ist. Da die Probenvorbereitung typischerweise den größten Teil der Arbeitszeit bindet, ist dies auch von wirtschaftlicher Bedeutung.

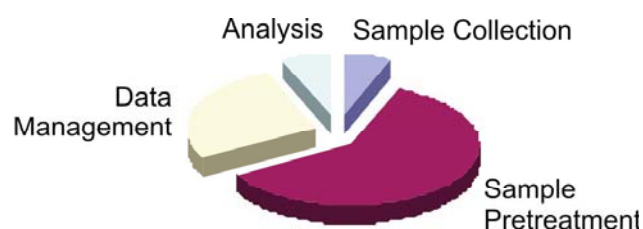


Bild 1: Prozentuale Verteilung der Arbeitszeiten auf verschiedene Arbeitsschritte

Nasschemische Aufschlüsse unter Verwendung verschiedener Mineralsäuren (z.B. HCl, HNO₃, HF, H₂SO₄ etc.), Wasserstoffperoxid und anderen flüssigen Reagenzien, werden hierbei entweder in einem offenen System, d.h. bei Normaldruck oder in geschlossenen Gefäßen durchgeführt. Ferner können sie konvektiv oder in Mikrowellenöfen beheizt werden. Entsprechend werden diese Verfahren in der Literatur mehr oder weniger synonym als Säureaufschluss und Druckaufschluss, bzw. Mikrowellenaufschluss und Mikrowellen-druckaufschluss bezeichnet.

Der Vorteil der geschlossenen Vorgehensweise gegenüber dem offenen Säureaufschluss am Rückfluss oder mit der klassischen 'Hot Plate' liegt in den deutlich höheren Arbeitstemperaturen.

Während diese bei den offenen Systemen durch die Siedepunkte der Säurelösungen limitiert sind, können in geschlossenen Aufschlussgefäßen Temperaturen von typischerweise 200-260°C erreicht werden. Dies beschleunigt die Reaktionskinetik dramatisch, so dass Aufschlüsse in einigen Stunden (Druckaufschluss mit Tölg-Bomben [1]) durchgeführt werden können. Allerdings wird damit auch deutlich, dass die Temperatur den eigentlich bedeutsamen Reaktionsparameter darstellt. Sie bestimmt letztlich die Qualität des Aufschlusses, führt aber auch zu einem Druckanstieg im Gefäß und damit zu einem potentiellen Sicherheitsrisiko. Daher ist letztlich der Druck ebenfalls immer zu beachten.

In den vergangenen Jahren hat sich die Mikrowellenheizung von Aufschlusslösungen mehr und mehr durchgesetzt. Die Aufschlüsse werden hierbei in geschlossenen Gefäßen aus chemisch inerten und für Mikrowellenstrahlung transparenten Materialien durchgeführt.

Neben der o.g. Beschleunigung der Reaktionskinetik durch Verwendung eines geschlossenen Systems, bewirkt die direkte Beheizung der Probenlösungen eine weitere Reduzierung der Aufschlusszeiten.

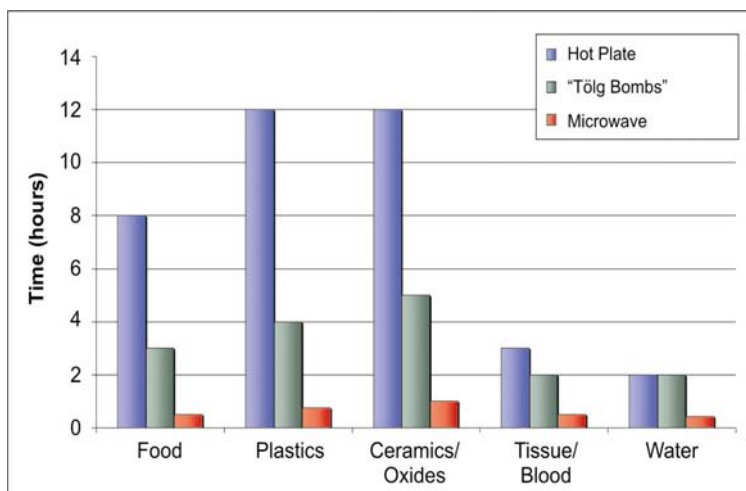


Bild 2: Times typically required for digestions

Andererseits führen die physikalisch chemischen Besonderheiten der Mikrowellenheizung zu einigen Problemen, welche bei der Konstruktion oder Auswahl eines solchen Mikrowellenaufschluss-Systems besondere Rechnung getragen werden muss.

Die Erwärmung im Mikrowellenfeld ist von der Probenart, Probenmenge etc. abhängig, zwei Proben verhalten sich nur in Ausnahmefällen exakt gleich. Daher ist aus Sicherheitsgründen und zur Gewährleistung einer optimalen Reproduzierbarkeit grundsätzlich die ungleiche Erwärmung der Proben im Mikrowellenfeld zu beachten. Durch die rasche Erwärmung der Probenlösung können exotherme Reaktionen während des Aufschlussprozesses induziert werden, weshalb verschiedenste Sensorsysteme zur Überwachung der Reaktionsparameter Druck und Temperatur sowie der damit möglichen Steuerung der Mikrowellenleistung entwickelt wurden.

Zur Konstruktion der Druckgefäße dürfen nur gegen die verwendeten Mineralsäuren und Reagenzien absolut chemisch inerte Materialien verwendet werden. Besonders feste Kunststoffe (z.B. PEEK) sind nur bedingt mikrowellentransparent und säureresistent und scheiden daher aus.

■ Chemie des Säureaufschlusses

Säure Aufschlüsse, sei es offen oder geschlossen als Druckaufschluss, werden mit verschiedensten Reagenzien durchgeführt. Neben den verschiedenen Mineralsäuren kommen noch Reagenzien wie Wasserstoffperoxid, Kaliumperoxodisulfat, Borsäure u.v.a. zum Einsatz. Die Auswahl der Reagenzien bzw. Zusammenstellung einer Reagenzienmischung hängt natürlich von der Probe ab, welche zersetzt werden soll.

Organische Probenmaterialien werden generell mit Hilfe oxidierender Säuren (v.a. Salpetersäure) und Reagenzien (v.a. Wasserstoffperoxid) zu Kohlendioxid zersetzt und vollständig mineralisiert. Kunststoffe werden vor dem oxidativen Angriff häufig in situ durch Zugabe von Schwefelsäure dehydratisiert. Vorsicht bei der Prozessführung ist hierbei insbesondere bei reaktiven Proben, d.h. Materialien (Fette, Öle etc.) die unter diesen Bedingungen exotherm zersetzt werden, angeraten. Durch langsame Aufheizraten oder Heizen in verschiedenen Temperaturstufen können auch solche Proben sicher zersetzt werden.

Das Spektrum anorganischer Probenmaterialien ist demgegenüber bedeutend vielfältiger. Selbst Bedingungen der Probenvorbereitung, z.B. ob eine Keramik bei geringerer oder höherer Temperatur gebrannt wurde, können einen Einfluss darauf haben, ob eine Probe leicht oder schwer aufschmelzbar ist. Generell sollen jedoch auch anorganische Proben vollständig mineralisiert und gelöst werden. Hierzu werden im wesentlichen Säuremischungen mit Salzsäure und/oder Flusssäure-Bestandteilen eingesetzt. Die Löslichkeit der gebildeten Salze ist jedoch zu beachten, damit die Lösungen über längeren Zeitraum stabil bleiben.

Salpetersäure	<p>Oxidierende Säure $(\text{CH}_2)_n + 2\text{HNO}_3 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$ Oft in Mischung mit H_2O_2 oder HCl, HF, H_2SO_4 Siedepunkt: 122°C (HNO_3 65%) Dampfdruck: ~25 bar (bei -225°C) Bildet lösliche Nitrate mit allen Elementen außer: Au, Pt, Al, B, Cr, Ti, Zr</p>
Salpetersäure / Wasserstoffperoxid	<p>Erhöht Oxidationspotential $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ Reoxidiert NO_x zu NO_3^- und unterdrückt hierdurch Bildung der für Salpetersäure typischen, gelben Stickoxide. Typische Mischung $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O}_2 = 4:1$</p>
Salzsäure	<p>Nicht oxidierende Säure Siedepunkt: 84°C (HCl 32%) Dampfdruck: ~25 bar (bei -205°C) Bildet lösliche Chloride mit allen Elementen außer: Ag, Hg, Ti Löst Salze schwacher Säuren (Carbonate, Phosphate, Borate) Aufschluss von Eisen-Legierungen Folgende Oxide sind unlöslich: Al, Be, Cr, Sb, Sn, Si, Ti, Zr</p>
Königswasser	<p>$\text{HCl} : \text{HNO}_3 = 3:1$ Bildet NOCl und setzt Chlor als aktive Komponente frei: $2\text{NOCl} \rightarrow 2\text{NO} + \text{Cl}_2$ Dampfdruck: ~25 bar (bei -200°C) Aufschluss von Edelmetallen, Sulfiden Immer frisch verwenden</p>
Flusssäure	<p>Nicht oxidierende Säure Zersetzung von Silikaten $\text{SiO}_2 + 6\text{HF} \rightarrow \text{H}_2\text{SiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ Überschuss notwendig, sonst Verlust von BF_3, SiF_4, GeF_4, SeF_4 Siedepunkt: 108°C (HF 40%) Dampfdruck: ~25 bar (bei -240°C) Meist in Mischung mit anderen Säuren verwendet Aufschluss von Mineralien, Erzen, Boden, Gestein und Pflanzen Komplexierung zur Maskierung freien Fluorids vor der weiteren Verwendung der Lösungen notwendig: $\text{H}_3\text{BO}_3 + 4\text{HF} \rightarrow \text{HBF}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$</p>
Schwefelsäure	<p>Nicht oxidierende Säure Dehydration organischen Materials, v.a. Kunststoffe Siedepunkt: 340°C (H_2SO_4 98 %) Dampfdruck: vernachlässigbar Meist in Mischung mit anderen Säuren verwendet Aufschluss von Kunststoffen, Erzen, Mineralien Unlösliche Sulfate mit Ba, Pb, Sr</p>

■ Reinheit der Reagenzien – Säurereinigung mittels Säuredestillation oder Subboiling

Flüssige Reagenzien sind grundsätzlich in verschiedenen und ausreichenden Reinheitsgraden über den Handel verfügbar. Der Preis nimmt natürlich mit der Reinheit exponentiell zu. Alternativ können Säuren auch destillativ mittels Subboiling für die Spurenanalytik aufgereinigt werden. BERGHOF bietet hierzu eine spezielle Apparatur zur Säurereinigung an, welche ausschließlich aus Kunststoffen gefertigt wird und damit auch für Flusssäure einsetzbar ist.

Die Beheizung erfolgt berührungslos durch eine Infrarotlampe, deren Leistung so eingestellt ist, dass sich auch ohne zusätzliche Temperaturregelung eine Maximaltemperatur einstellt, die ca. 10°C unter dem Siedepunkt der jeweiligen Säure liegt. Ausgehend von handelsüblicher Qualität p.a. (zur Analyse) werden bereits durch einfache Säuredestillation Reinheitsgrade im sub-ppb Bereich erzielt. Weitere Aufreinigung der Säuren ist durch Mehrfachdestillation möglich.

Vorteile:

- Verwendung für HNO₃, HCl, HF und H₂O
- Reduzierte Kosten für Chemikalien hoher Reinheiten
- Notwendige Reinheiten immer frisch verfügbar
- Möglichkeit der Aufreinigung kontaminierter Säurechargen

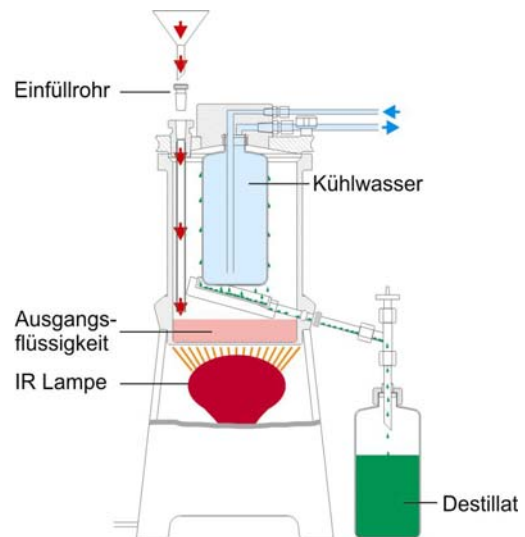


Bild 3: Querschnitt BERGHOF Subboiling BSB-939-IR

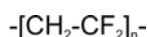
■ Gefäßmaterialien

Die verwendeten Gefäßmaterialien müssen selbstverständlich gegenüber den verwendeten Säuren und Reagenzien resistent sein. Als Aufbewahrungsgefäße für Aufschlusslösungen kommen somit handelsübliche Behältnisse aus Glas (nicht für HF-haltige Lösungen), PP, PE und Teflonmaterialien (v.a. PFA) in Frage.

Die Aufschlussgefäße selbst müssen jedoch aus einem Teflonmaterial oder Quarzglas gefertigt werden, um neben der chemischen Beständigkeit auch die Temperaturbeständigkeit zu gewähren. Des Weiteren ist eine optimierte Oberflächenbeschaffenheit und reduzierte Absorptions- bzw. Adsorptionseffekte bedeutsam. TFM™-PTFE hat sich mittlerweile als Material der Wahl für Aufschlussgefäße durchgesetzt und wird von BERGHOF ausschließlich verwendet. Die Verwendung von Quarzgefäßen birgt natürlich immer die Gefahr, dass das Gefäß bricht. Vorschädigungen, welche bei Druckbeanspruchung zum Bruch des Gefäßes führen können, sind oft nicht oder nur sehr schwer erkennbar. Daher werden von BERGHOF Quarzgefäße nur optional als Einsätze innerhalb der eigentlichen Aufschlussgefäße verwendet.

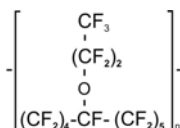
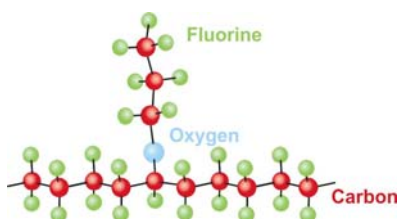
Alle anderen Kunststoffmaterialien haben eine gegenüber den Fluorpolymeren reduzierte chemische Beständigkeit, weshalb deren Verwendung in Aufschlussgefäßen als kritisch bewertet werden muss. Insbesondere PEEK (PolyEtherEtherKeton) wird durch Salpetersäure angegriffen und kann in ungünstigen Fällen auch Mikrowellenstrahlung absorbieren. Hierdurch kann es zu Gefäßüberhitzungen bis hin zum Schmelzen von Gefäßen kommen.

PTFE (Polytetrafluorethylen)



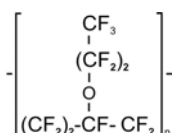
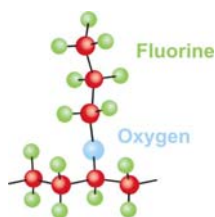
- Perfluorierter Kunststoff
- Schmelztemperatur ca. 330°C
- Einsatztemperatur bis + 260°C
- Nahezu universelle Chemikalienresistenz
- Hohe Reinheit

TFM™ – PTFE



- Perfluorierter Kunststoff mit Perfluoralkoxy-Seitenkette (<1 Gew-%)
- Schmelztemperatur ca. 330°C
- Einsatztemperatur bis + 260°C
- Nahezu universelle Chemikalienresistenz
- Hohe Reinheit
- Gegenüber PTFE verbesserte Oberflächenstruktur

PFA



- Perfluorierter Kunststoff mit Perfluoralkoxy-Seitenkette (4-10 Gew-%)
- Schmelztemperatur ca. 290°C
- Einsatztemperatur bis + 220°C
- Nahezu universelle Chemikalienresistenz
- Hohe Reinheit
- Gegenüber PTFE verbesserte Oberflächenstruktur
- Geringere Festigkeit als PTFE und TFM™-PTFE

Quarz

- Schmelztemperatur > 1100°C
- Einsatztemperatur bei Aufschlüssen bis + 300°C
- Wird von Flusssäure angegriffen
- Hohe Reinheit

■ Offener versus geschlossener Säureaufschluss

Offene Säureaufschlüsse werden entweder am Rückfluss oder im Becherglas auf einer Laborheizplatte ('Hot Plate') durchgeführt. Beiden gemeinsam ist die Limitierung der Maximaltemperatur durch den Siedepunkt der Lösung und die Gefahr eines Kontaminationseintrags aus der Atmosphäre. Flüchtige Elemente, wie z.B. Quecksilber, können während des Aufschlusses verloren gehen und zu Minderbefunden führen. Häufig ist die Aufschlussqualität nicht zufriedenstellend, trotz langer Aufschlusszeiten von typischerweise 2-15h.

Die Temperaturlimitierung kann durch Arbeiten in einem geschlossenen Druckgefäß überwunden werden. Dies beschleunigt die Reaktionskinetik dramatisch, so dass Säureaufschlüsse in einigen Stunden (Druckaufschluss mit Tölg-Bomben [1]) oder unter Mikrowellenheizung in 20-40 min. durchgeführt werden können. Allerdings wird damit auch deutlich, dass die Temperatur den eigentlich bedeutsamen Reaktionsparameter darstellt. Sie bestimmt letztlich die Qualität des Aufschlusses führt aber auch zu einem Druckanstieg im Gefäß und damit zu einem potentiellen Sicherheitsrisiko. Daher ist letztlich der Druck ebenfalls immer zu beachten.

Offener Säureaufschluss	Geschlossener Säureaufschluss
Max. Temperatur begrenzt durch Siedepunkt der Lösung	Max. Temperatur 260-300°C
Erlaubt hohe Einwaagen	
Hoher Säureverbrauch	Reduzierter Säureverbrauch, dadurch reduzierte Blindwerte
Aufschlussqualität häufig ungenügend	Hohe Aufschlussqualität
Verlust flüchtiger Elemente (z.B. Hg, Bleisalze)	Kein Verlust flüchtiger Elemente
Kontaminationsrisiko	
Aufschlussdauer 2-15h	20 bis 60 min. (Mikrowellenaufschluss) 2 bis 5 h (Tölg-Bomben)

Die Druckentwicklung beim geschlossenen Säureaufschluss setzt sich unabhängig vom verwendeten Heizverfahren (konventionell oder Mikrowelle) aus dem Dampfdruck der Säuremischung bei der jeweiligen Temperatur und dem Partialdruck evtl. gebildeter gasförmiger Substanzen (meist Kohlendioxid bei der Zersetzung organischer Proben) zusammen. Während der Dampfdruck der Säuren aus Tabellen entnommen werden kann, kann der Partialdruck des Kohlendioxids an Hand der idealen Gasgleichung und der Probeneinwaage abgeschätzt werden.

Beispiel:

Aufschluss von 500 mg Kohlenstoff in HNO ₃ bei 200°C; Gefäß mit 60 ml.
$p(\text{CO}_2) = 6,9 \cdot m_c [\text{g}] \cdot T/V [\text{K/ml}]$ $V = 60 \text{ ml}, 0,5 \text{ g Kohlenstoff}, 200^\circ \text{ C} \rightarrow p(\text{CO}_2) = 26 \text{ bar}$ <p>Gesamtdruck: = p(CO₂) + p(Säure) = 26 + 10 bar = ca. 36 bar</p>

■ Praktische Durchführung von Druckaufschlüssen

A) Druckaufschluss in „Tölg-Bomben“ [1]

Bereits vor mehr als 30 Jahren hat BERGHOF das von Prof. Tölg [1] zum Druckaufschluss entwickelte Verfahren in ein Serienprodukt überführt und vertreibt seitdem diese Edelstahl-Druckaufschlussgefäße mit TFMTM-PTFE Liner unter dem Markennamen **diges^{tec}**. Die Gefäße sind mit verschiedenen Volumina von 25 bis 250 ml, einer max. Arbeitstemperatur von 260 °C bei einem max. Arbeitsdruck von 200 bar erhältlich. Die Sicherheit wird in jedem Fall durch eine entsprechend dimensionierte Überdrucksicherung hergestellt.

Die Beheizung erfolgt aus Sicherheitsgründen in speziellen Heizblöcken und nicht im Trockenschrank. Der Aufschluss wird somit generell durch eine festgelegte Außentemperatur geführt, was durch die isolierende Wirkung des TFMTM-PTFE Liners zu einer langsamen, schonenden und damit sicheren Aufheizung der Proben führt. Die Endtemperaturen werden typischerweise nach 45-60 min. erreicht.

Auf Grund des hohen max. Arbeitsdrucks von 200 bar und der max. Arbeitstemperatur von 260 °C sind mit diesen Systemen nahezu alle Proben vollständig zersetzbar und in Lösung überführbar. Ein entscheidender Vorteil dieser Methodik ist die Möglichkeit die Aufschlussdauer nahezu unbegrenzt verlängern zu können. Damit können selbst härteste Proben (z.B. SiC, α-Al₂O₃) vollständig gelöst werden.

Das Aufschlusssystem **diges tec** bietet damit die größtmögliche Flexibilität und stellt insbesondere für Labore, welche nur wenige Proben bearbeiten müssen, eine preisgünstige Alternative zu Mikrowellenaufschlüssen dar.



Bild 4: BERGHOF Edelstahl Druckaufschlusssystem mit 12-fach Heizblock und Temperaturregler

Applikationsbeispiele zum Druckaufschluss in Edelstahl-Druckaufschlusssystemen

Matrix	Einwaage [mg]	Säure	Temperatur [°C]	Zeit [h]
Zellstoff / Stärke	1.000	HNO ₃	140-160	1-2
Blätter / Getreide	1.000	HNO ₃ / HF	150-180	2-3
Gewebe / Leber	1.000	HNO ₃	170-190	2-4
Fett / Öl	500	HNO ₃ (H ₂ O ₂)	180-200	3-4
Kunststoffe	1.000	HNO ₃ / H ₂ SO ₄	180-200	3-4
Kohle / Harz	500	HNO ₃	200-240	3-8
Gestein	1.000	HF / HCl / HNO ₃	180-200	2-3
Keramik / Oxide	500	HF oder HCl	180-250	2-16
SiC	250	HNO ₃ , HF, H ₂ SO ₄	250	12-72

B) Druckaufschluss mit Mikrowellenheizung - Mikrowellenaufschluss

Im Gegensatz zu den vorgenannten Druckaufschlusssystemen werden in mikrowellenbeheizten Aufschlusssystemen mehrere Proben durch Absorption der Mikrowellenstrahlung direkt erwärmt. Dies ermöglicht eine extrem schnelle, simultane Aufheizung von typischerweise 8-12 Probenlösungen und stellt den eigentlichen „Mikrowelleneffekt“ bzw. Vorteil der Mikrowellenheizung dar. Sobald die Solltemperatur erreicht ist, verlaufen die Zersetzungsreaktionen naturgemäß genauso schnell wie in den konventionell beheizten Edelstahl-Druckaufschlussgefäßen. Typische Mikrowellenaufschlüsse benötigen daher lediglich 20-40 min. Die Stärke des Mikrowellenaufschlusses liegt in dem deutlich höheren Probendurchsatz, bedingt durch die reduzierte Aufschlussdauer.

Da allerdings die schnelle Erwärmung mit einem raschen Druckanstieg und ggf. mit spontan induzierten exothermen Reaktionen einhergeht, muss die Temperaturentwicklung aller Proben kontinuierlich aufgezeichnet und die Mikrowellenleistung entsprechend geregelt werden. Aus Sicherheitsaspekten ist es sinnvoll parallel zur Temperatur die Druckentwicklung aufzuzeichnen und ebenfalls in die Leistungssteuerung eingehen zu lassen. Damit wird eine optimale Prozessführung insbesondere aus sicherheitstechnischer Sicht erreicht.

Basierend auf diesen grundsätzlichen Überlegungen konzipierte BERGHOF sein Mikrowellenaufschluss-System **speedwave MWS-3+**. Sowohl zur Temperatur- als auch Druckmessung wurden eigens für diese Anwendung entwickelte und patentierte Technologien implementiert. Mit Hilfe eines mid-IR Thermometers werden die Temperaturen aller Probenlösungen direkt, d.h ohne Zeitverlust durch Aufheizung der Gefäßwandung berührungslos gemessen.

Der entscheidende Vorteil dieses Sensors ist, dass die Wärmestrahlung der Probe wie durch ein Fenster im Gefäß gemessen wird, während konventionelle IR-Sensoren lediglich die Wärmestrahlung des Gefäßes detektieren. Die optionale, optische Druckkontrolle erlaubt die ebenfalls berührungslose Erfassung aller Gefäßinnendrucke. Eine Messung in einem Referenzgefäß ist für beide Technologien nicht notwendig. In Kombination bieten die Temperatur- und Druckkontrolle eine optimale Prozessführung insbesondere auch aus sicherheitstechnischer Sicht.

Darüber hinaus ist das Handling dank des ebenfalls einzigartigen Top-Loading Designs, sowie der aus nur wenigen Teilen bestehenden Gefäßen denkbar einfach. Die Aufschlussgefäße bestechen darüber hinaus durch ihre lange Lebensdauer.



Bild 5: BERGHOF Mikrowellenaufschluss-System speedwave MWS-3+

Applikationsbeispiele zum Druckaufschluss in Mikrowellen-Druckaufschlussystemen

Matrix	Einwaage [mg]	Säure	Temperatur [°C]	Zeit [min]
Zellstoff / Stärke	500	HNO ₃	160	25
Blätter / Getreide	500	HNO ₃ / HF	190	30
Gewebe / Haar / Blut	50-250	HNO ₃	170-190	25
Fett / Öl	700	HNO ₃ (H ₂ O ₂)	180-210	30-40
Kunststoffe	700	HNO ₃ / H ₂ SO ₄	180-210	45-60
Kohle / Koks	250	HNO ₃ , HF, H ₂ SO ₄	200-240	45-60
Gestein	1.000	HF / HCl / HNO ₃	180-200	30
Keramik / Oxide	500	HNO ₃ / HF / HCl	180-250	45-90

■ Temperaturmessung

Das von BERGHOF patentierte und perfektionierte Verfahren zur berührungslosen Temperaturmessung in mikrowellenbeheizten Druckbehältern hat sich als die schnellste, bequemste und sauberste Art der Temperaturmessung beim Mikrowellendruckaufschluss seit mehreren Jahren bewährt.

Die Infrarottemperaturmessung beruht auf der physikalischen Tatsache, dass jeder Körper oberhalb des absoluten Nullpunktes eine von seiner Temperatur und seinem Emissionskoeffizienten abhängige Strahlung aussendet, welche bei Temperaturen unterhalb von 500° C ihr Maximum im Frequenzbereich des Infraroten besitzt. Die genaue Formel hierfür wurde von 'Boltzmann' angegeben und lautet:

$$S = \alpha T^4$$

Da viele Körper die Infrarotstrahlung nicht nur emittieren, sondern auch absorbieren, ist es nach dieser Methode normalerweise nur möglich die Temperatur von Körpern zu bestimmen auf deren Oberfläche man 'freie Sicht' hat, d.h. wenn sich zwischen Sensor und Objekt kein stark infrarot absorbierendes Medium befindet. Das ist der Grund dafür, dass mit der konventionellen Breitband-IR-Messtechnik nicht direkt die Proben-temperatur in den Druckgefäßen während eines Aufschlusses ermittelt werden kann.

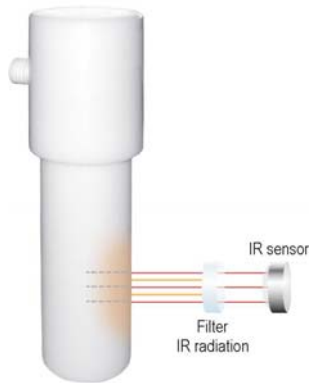


Bild 6:
BERGHOF mid-IR Messprinzip zur Bestimmung der Proben-temperatur

Die einzig sinnvolle Methode kann also nur darauf basieren, in dem Spektralbereich zu messen in dem die verwendeten Gefäßmaterialien durchsichtig sind, um so auf einfache Weise und ohne jeden Umweg die tatsächliche Temperatur der Probe in Echtzeit bestimmen zu können.

Die Genauigkeit des Verfahrens wird außerdem dadurch verbessert, dass die von der Oberfläche der Druckbehälter emittierte IR-Strahlung ausgefiltert wird. Aus der detektierten IR-Strahlung wird, mit einer für den Messbereich angepassten 'Boltzmann' - Formel, die Temperatur in Echtzeit berechnet.

Mit dieser Messtechnik ist es seit mehreren Jahren möglich sowohl in Teflondruckbehältern als auch in den dazugehörigen Quarzeinsätzen die Temperatur aller in einem Mikrowellenofen befindlichen Proben im Messbereich von 100-300°C mit relativ hoher Genauigkeit (+/- 1° C bei 200° C) zu bestimmen. Erst durch die genaue Kenntnis der Temperatur aller Behälter im Ofen kann die Mikrowellenleistung optimal geregelt werden.

■ Druckmessung

Die neueste Entwicklung aus dem Hause BERGHOF ist ein speziell für Mikrowellen-Aufschluss-Systeme entwickeltes Verfahren zur berührungslosen, optischen Druckmessung in allen Reaktionsgefäßen.

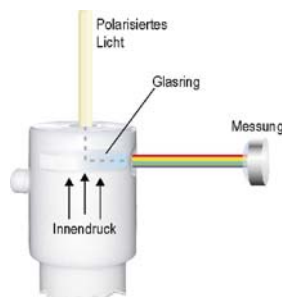


Bild 7:
BERGHOF Messprinzip zur optischen Bestimmung des Gefäßdrucks

Das Verfahren basiert auf dem spannungsoptischen Verhalten eines Glasrings, der als Sensorelement in den Deckel des Aufschlussgefäßes fest integriert ist.

Wird dieser mit polarisiertem Licht bestrahlt, so resultiert Farbänderung des polarisierten Lichts, welche zum Innendruck des Gefäßes proportional ist. Der Druck wird hierbei über den mit einer Gleitdichtlippe abgedichteten TFM-Deckel direkt und unmittelbar auf den Glasring übertragen.

Das aus normalem Laborglas bestehende Sensorelement ist fest in den Deckel integriert, so dass durch die Druckmessung die Handhabung der Gefäße unbeeinflusst bleibt und keine zusätzlichen Arbeitsschritte notwendig werden.

Das optische System bestimmt bei jedem Drehtellerumlauf den Druck in allen Behältern simultan zur oben beschriebenen Temperaturmessung. Der Druck-Zeit-Verlauf wird für alle Gefäße separat am Controller dargestellt und gespeichert. Die Genauigkeit des Verfahrens ist mit ± 5 bar über den gesamten Messbereich von 0-120 bar mehr als ausreichend zur Steuerung von Aufschlussprozessen.

Die Steuerung der **speedwave MWS-3+** erfolgt unter Einbeziehung der kontinuierlich ermittelten Temperatur- und Druckdaten. So lange die Gefäßinnendrucke weit unterhalb des voreingestellten Maximaldrucks liegen, arbeitet die Mikrowelle ausschließlich temperaturgesteuert. Nähert sich auch nur ein Gefäßinnendruck dem Maximaldruck des Gefäßes an, so wird die Mikrowellenleistung entsprechend geregelt.

Der Maximaldruck ist vom Anwender von 0 bis zum Maximaldruck des Gefäßes frei wählbar und einstellbar.

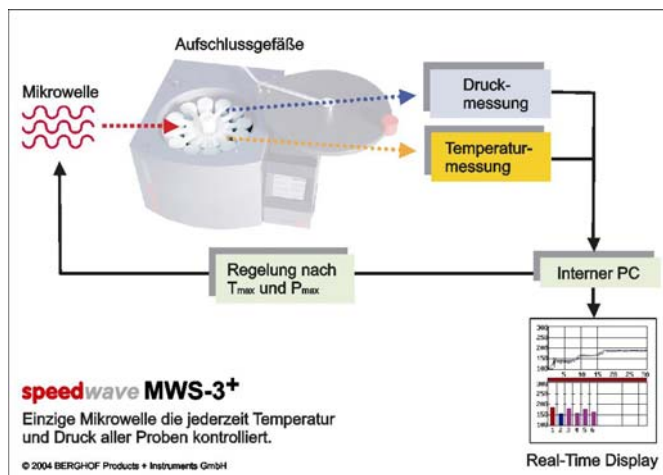


Bild 8: Prinzip der Regelung der Mikrowellenleistung

■ Besonderheiten des Mikrowellen-Aufschlusses

Spezielle Mikrowelleneffekte wie z.B. die ungleiche Erwärmung von Proben und Blindwertlösungen können nur mit Hilfe der mid-IR Sensortechnologie gezeigt werden.

Ionen aus der Probe erhöhen zwangsläufig die Absorption der Mikrowellenstrahlung in der Lösung was dazu führt, dass die Blindwertlösungen nur auf ca. 20-30°C geringere Temperaturen erhitzt werden können. Dieser Effekt ist rechts dargestellt.

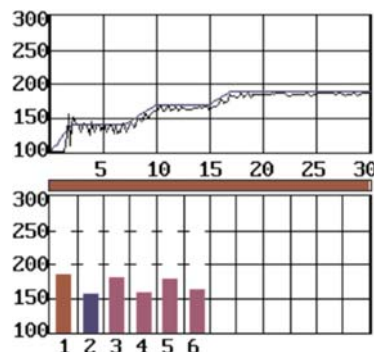


Bild 9: Digestion of samples (vessel 1,3 and 5) blank solutions (vessel 2,4 and 6)

Nur bei genauer Kenntnis aller Proben temperaturen kann die Mikrowellenleistung optimal geregelt werden. Wie schnell das mid-IR Thermometer funktioniert ist unten dargestellt. Es wird eine typische, schnell ablaufende, exotherme Reaktion in der Aufheizphase erkannt und ausgeglet. Wie an dem kurzen Temperaturpeak erkennbar ist, wurde in der Aufheizphase eine exotherme Reaktion induziert. Diese führt zu einer extrem schnellen Erwärmung der Probe. Durch Reduzierung der Mikrowellenleistung konnte die Temperatur der Probe jedoch rasch auf die Solltemperatur geregelt werden.

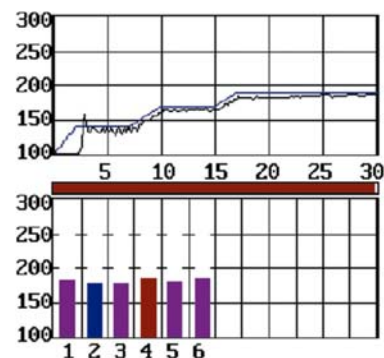


Bild 10: Control of fast exothermic reactions

Dank des mit der genauen Kenntnis der Druck- und Temperaturverläufe verbundenen Informationsgewinns kann die Methodenentwicklung und Optimierung eines Verfahrens verkürzt werden. Die Maximierung der Probeneinwaage ist beispielhaft rechts dargestellt.

Kaffeepulver wurde parallel in 6 Gefäßen mit Einwaagen zwischen 50 und 300 mg aufgeschlossen. Man erkennt deutlich, wie der Druck (rechter Balken) mit der Einwaage zunimmt. Dieser Informationsgewinn hilft, die Verfahrensentwicklung zu beschleunigen und damit Zeit zu sparen.

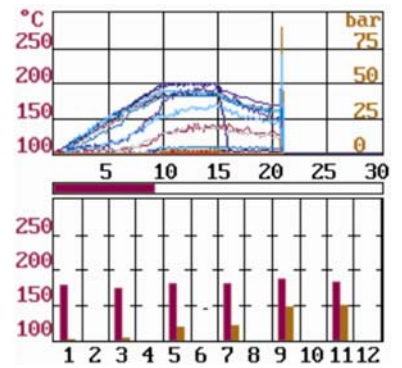


Bild 11:
Gain on information due to pressure monitoring

■ Zusammenfassung

Mit den beschriebenen Messtechniken können erstmals in Mikrowellen-Aufschluss-Systemen sowohl die Druck- als auch Temperaturverläufe aller Proben einzeln in Echtzeit aufgezeichnet und dokumentiert werden.

Für den Anwender ergeben sich folgende Vorteile:

- Das System bietet optimale Sicherheit durch kontinuierliche Erfassung aller kritischen Reaktionsparameter.
- Die Geschwindigkeit der Messung ist von der Drehtellerumlaufgeschwindigkeit abhängig. Für Methodenentwicklungen steht ein Modus zur Messwerterfassung im 1-Sek. Intervall zur Verfügung.
- Alle elektronischen Komponenten befinden sich außerhalb des Druckbehälters und auch des Mikrowellenfeldes. Damit ist jede Kontamination der Proben oder Beschädigung der Sensorik ausgeschlossen, wodurch auch die Betriebskosten gesenkt werden.
- Beide Messsysteme sind wartungsfrei und daher wirtschaftlich.
- Die Druckbehälter erfordern keine zusätzlichen Anschlüsse für Sensoren, sie können daher optimal mit glatten Oberflächen und ohne Totvolumina konstruiert werden. Das Handling der Gefäße wird vereinfacht, da keine Sensoren angeschlossen, abgeklemmt und gereinigt werden müssen.

Literatur:

[1] L. Kotz, G. Kaiser, P. Tschöpel und G. Tölg Z. Anal. Chem. 260, 207-209 (1972).