

Druckaufschlüsse zur Probenvorbereitung



Dieter Gutwerk

Welcher Analytiker wünscht sich nicht die universelle Methode, mit der er alle seine Proben bearbeiten kann? Der Druckaufschluss stellt ein solches Verfahren für Probenaufschlüsse dar und zählt daher heute zu den Standard-Probenvorbereitungsverfahren der Elementbestimmung in der analytischen Chemie. In geschlossenen Druckgefäßen wird das Probengut mit einer Säuremischung auf typischerweise 200–260 °C erhitzt, vollständig zersetzt und in Lösung gebracht.

Der Vorteil dieser Vorgehensweise gegenüber dem offenen Aufschluss 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) oder in weniger als einer Stunde (Mikrowellenaufschluss) 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.



Abb. 1: Edelstahl Druckaufschlussystem mit 12-fach Heizblock und Temperaturregler

Diese Effekte sind unabhängig von der Heizmethode. Die Unterschiede und Anwendungsbereiche der beiden möglichen, praktischen Vorgehensweisen sollen im Folgenden näher erläutert werden.

Druckaufschluss in „Tölg-Bomben“ [1]

Bereits vor mehr als 30 Jahren hat die Fa. Berghof das von Prof. Tölg zum Druckaufschluss entwickelte Verfahren [1] in ein Serienprodukt überführt und vertreibt seitdem diese Edelstahl-Druckaufschlussgefäße mit TFM-PTFE Liner unter dem Markennamen digestec. Die Gefäße sind mit verschiedenen Volumina von 25–250 ml, einem max. Arbeitsdruck von 200 bar und einer max. Arbeitstemperatur von 260 °C erhältlich. Die Behei-

zung erfolgt aus Sicherheitsgründen in speziellen Heizblöcken und nicht im Trockenschrank. Der Aufschluss wird somit generell durch eine festgelegte Außentemperatur geführt. Die Entwicklung des Innendrucks ist auf Grund der extremen Druckbelastbarkeit der Edelstahlbehälter sowie der langsamen Aufheizrate praktisch nicht von Bedeutung. Die Sicherheit wird in jedem Fall durch eine entsprechend dimensionierte Überdrucksicherung hergestellt.

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 ver-

Tab. 1: Applikationsbeispiele zum Druckaufschluss in Edelstahl-Druckaufschlussystemen

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

längern zu können. Damit können selbst härteste Proben (z. B. SiC, alpha-Al₂O₃) vollständig gelöst werden (Tab. 1).

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

Druckaufschluss mit Mikrowellenheizung

Im Gegensatz zu den vorgenannten Druckaufschlussystemen werden in mikrowellenbeheizten Aufschlussgeräten 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. Wie in Tabelle 2 ersichtlich, werden Mikrowellenaufschlüsse heutzutage für alle Probenarten eingesetzt und haben damit die Edelstahl-Druckaufschlussgefäße bis auf o. g. Nischenanwendungen verdrängt. Die Stärke des Mikrowellenaufschlusses liegt in dem deutlich höheren Probendurchsatz, bedingt durch die reduzierte Aufschlussdauer.

Da jedoch die schnelle Erwärmung mit einem raschen Druckanstieg und

Tab. 2: Applikationsbeispiele zum Druckaufschluss in Mikrowellen-Druckaufschlussystemen

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

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. 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 bestehen darüber hinaus durch ihre lange Lebensdauer.

Fazit

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass heute praktisch alle Probenmaterialien mit einem geeigneten Druckaufschluss-System aufgeschlossen werden können. Zumeist stellen mikrowellenbeheizte Systeme auf Grund des höheren Probendurchsatzes pro Zeit die wirtschaftlichere Lösung dar. Bei sehr schwer aufschließbaren Proben oder sofern kein hoher Probendurchsatz aber eine größt-



mögliche Flexibilität gefordert ist, sind die „alten“ Edelstahl-Druckaufschlussgefäße noch immer die Systeme der Wahl.

Literatur

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

Dr. Dieter Gutwerk
Leiter Labor-Technik

Berghof Products + Instruments GmbH
Harretstr. 1
72800 Eningen
info@berghof-instruments.de
www.berghof-instruments.de