



© GeoffreyWhiteway freerangestock.com

Aufschluss mit Mikrowellen

Die technischen Grundlagen

Dr. Kerstin Dreblow

Auch wenn die Erwärmung von Lebensmitteln mit Hilfe von Mikrowellengeräten bereits seit den 40er Jahren des letzten Jahrhunderts bekannt ist, zogen diese Geräte erst Mitte der 1980er Jahre in chemische Labore ein. Davor wurden feste und flüssige Proben zumeist offen auf einer Heizplatte oder in einem Säurebad mit einer Säuremischung erhitzt und zersetzt. Solche Aufschlussverfahren haben allerdings den Nachteil, dass die Aufschluss-temperatur durch den Siedepunkt der Flüssigkeit limitiert ist. Tölg beschreibt schließlich erstmals 1972 die Verwendung von teflonausgekleideten geschlossenen Druckgefäßen, die den verlustfreien Aufschluss unter erhöhter Temperatur und Druck ermöglicht. Beide Methoden, Mikrowellenaufschluss und der klassische Druckaufschluss, stellen die etablierten Techniken für den nasschemischen Aufschluss in geschlossenen Gefäßen dar.

Offene vs. Geschlossene Systeme

Temperatur und Druck sind die maßgeblichen Parameter, die zu einer Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit und somit zum Aufschluss in geschlossenen Gefäßen führt. Die Arrhenius Gleichung beschreibt die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von der Temperatur. Als

Daumenregel kann man annehmen, dass eine Erhöhung der Temperatur um 10°C in einer Verdopplung der Reaktionsgeschwindigkeit resultiert.

$$k = A * e^{-\frac{E_A}{R * T}}$$

Arbeitet man in einem geschlossenen Gefäß, so führt der eingeschlossene Dampf zu einer Erhöhung des Drucks. Die Beziehung von Temperatur zu Druck wird über die Clausius-Clayperon Gleichung beschrieben. Eine Erhöhung des Drucks geht mit der Erhöhung der Temperatur einher, was wiederum zu einer beschleunigten Reaktionskinetik führt.

Aufgrund dieser Effekte kann generell in geschlossenen Systemen eine Beschleunigung der Reaktion und eine Reduktion der Aufschlusszeit erzielt werden.

Auch wenn die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Verwendung geschlossener Gefäße deutlich erhöht werden kann, gibt es dennoch große Unterschiede hinsichtlich der Heizquellen. Zum Erhitzen der Proben dienen entweder klassische elektrische Heizmäntel, wie sie in Druckaufschlussbehältern verwendet werden oder die Mikrowellenheizung.

In klassischen Druckaufschlussbomben erfolgt die Erhitzung der Probe-Säuremischung indirekt über das erhitzte Außengefäß. Der Heizprozess ist demnach zeitaufwändiger. In der Mikrowelle erfolgt die Erhitzung durch direktes Einkoppeln der elektromagnetischen Strahlung in die Probenlösung (siehe Abb. 2). Die Zeit zum Aufheizen der Proben kann deutlich verkürzt werden.

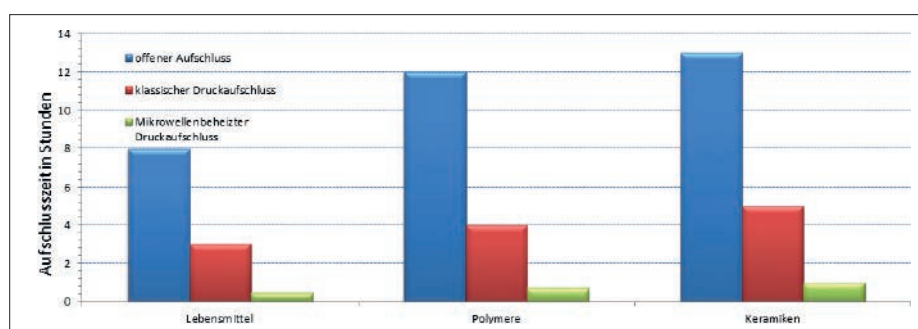


Abb. 1: Vergleich der Aufschlusszeiten für unterschiedliche Verfahren und Proben

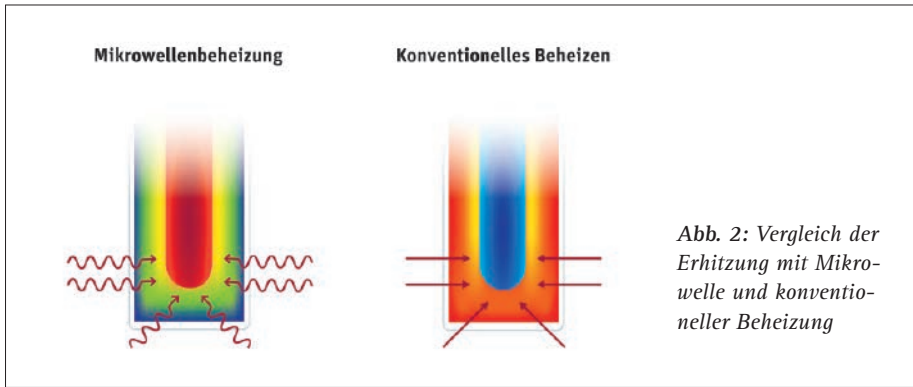


Abb. 2: Vergleich der Erhitzung mit Mikrowelle und konventioneller Beheizung

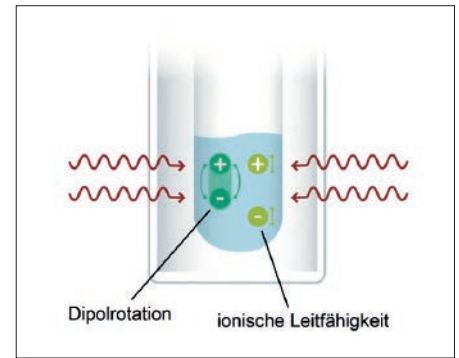


Abb. 3: Wechselwirkung Mikrowellenstrahlung mit Dipolen

Funktionsweise einer Mikrowelle

Mikrowellenstrahlung ist im Gegensatz zu anderen elektromagnetischen Strahlungsarten sehr energiearm und nicht in der Lage echte chemische Bindungen zu brechen. Allerdings werden mit Hilfe der Mikrowellenstrahlung Dipole angeregt und Wärme erzeugt. Somit dient eine Mikrowelle lediglich als effiziente Heizquelle. Die Ursache für den eigentlichen Aufschluss der Proben ist das Zusammenspiel von Druck und Temperatur sowie die Wirkung der Aufschlussreagenzien.

Die Basis für die Funktionsweise einer Mikrowelle bildet die dielektrische Erwärmung unterschiedlicher Materialien durch Dipolrotation und ionische Leitfähigkeit. Um Substanzen erwärmen zu können, müssen sie ein Dipol aufweisen. Dipolare Moleküle richten sich im oszillierenden Mikrowellenfeld, entsprechend ihrer Ladung, einheitlich aus. Dabei kommt es zu Rotationsbewegungen und auftretenden Reibungskräften (siehe Abb. 3). Die dabei generierte Energie wird in Wärme umgewandelt.

Ionen oszillieren unter Einfluss eines Mikrowellenfeldes. Bei dieser Bewegung kommt es zur Kollision mit benachbarten Molekülen was Energie bzw. Wärme erzeugt.

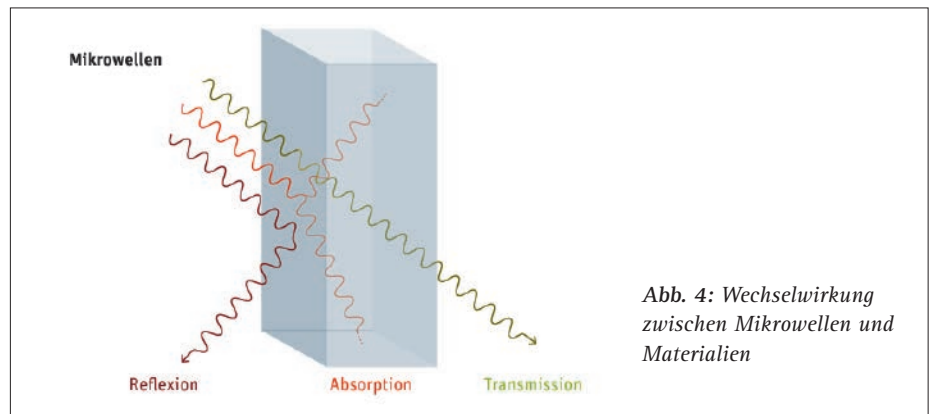


Abb. 4: Wechselwirkung zwischen Mikrowellen und Materialien

Beim praktischen Arbeiten mit einer Mikrowelle wird deutlich, dass unterschiedliche Proben und auch Aufschlussreagenzien in unterschiedlicher Weise auf ein angelegtes Mikrowellenfeld reagieren. Grund hierfür sind in den individuellen Eigenschaften der Reagenzien und ihrer Fähigkeit die elektromagnetische Energie in Wärme umzuwandeln. Beschrieben wird dieses Verhalten durch den dielektrischen Verlustfaktor $\tan \delta$.

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$$

ϵ'' dielektrischer Verlust (Effektivität mit der Energie in Wärme umgewandelt wird)

ϵ' dielektrische Konstante (Fähigkeit eines dielektrischen Materials Energie zu speichern)

Reagenzien mit geringen $\tan \delta$ Werten weisen eine höhere Transparenz auf, absorbieren weniger die Mikrowellenstrahlung und sind schwieriger zu erhitzen (Bsp. HF im Gegensatz zu HCl). 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.

Aufbau von Mikrowellensystemen

Mikrowellenstrahlung als elektromagnetische Welle wechselwirkt mit Materialien im Wesentlichen auf drei unterschiedliche Arten (siehe Abb. 4).

a) Reflexion

Mikrowellenstrahlung wird an der Materialoberfläche reflektiert und keine Energie vom Material aufgenommen. Zu solchen Materialien zählen Metalle. Aufgrund der reflektierenden Eigenschaften bestehen Mikrowellenöfen aus Edelstahl. Allerdings ist dabei das Ofendesign entscheidend. Um das Risiko eines inhomogenen Mikrowellenfeldes zu reduzieren haben sich runde Öfen etabliert.

b) Absorption

Reagenzien und Proben die die Mikrowellenstrahlung absorbieren führen zu einem raschen Temperaturanstieg. In diesem Fall weisen unterschiedliche Säuren und Probenmaterialien, wie oben beschrieben, unterschiedliche Eigenschaften auf. Aufgrund des schnellen Erhitzens und dem Risiko von exothermen Reaktionen ist die Überwachung der Parameter Druck und Temperatur mit modernen Sensoren ein Muss. Dabei müssen die Sensoren abgeschirmt sein und dürfen nicht selber vom Mikrowellenfeld beeinflusst werden. Ebenso ist es notwendig, dass die Sensoren die Proben nicht kontaminieren und korrosionsbeständig gegenüber den verwendeten Reagenzien sind. Um eine vollständige Reaktionskontrolle ohne Zeitversatz zu ermöglichen, haben sich berührungslose optische Sensoren etabliert.

c) Transmission

Bestimmte Materialien sind durchlässig für Mikrowellenstrahlung. Dadurch kann eine direkte und verzögerungsfreie Erhitzung der Proben-Säuremischung erreicht werden. In

der Praxis sind PTFE und Quartz die Materialien der Wahl. Aufgrund seiner Chemikalienbeständigkeit, auch gegenüber Säuren wie HF, eignen sich Fluorpolymere (PTFE, TFM, PFA) besonders für die Herstellung von Aufschlussgefäßen. Daneben weist PTFE isolierende Eigenschaften aus. Das Material wird nur indirekt über die Probe erhitzt wodurch Materialstress minimiert wird und sich lange Abkühlzeiten erübrigen. Daneben sind feste Kunststoffe wie z.B. PEEK nur bedingt mikrowellentransparent und eignen sich daher weniger.

KONTAKT |

Dr. Kerstin Dreblow
Berghof Products Et Instruments GmbH
Eningen