

# Reaktionskontrolle

## Kontrolle von Druck und Temperatur

### Vollständige Reaktionskontrolle

Moderner Sensortechnologien für Kontrolle der Reaktionsparameter während des Mikrowellenaufschlusses

Mikrowellenaufschlüsse zählen heute zu den Standard-Verfahren in der Probenvorbereitung zur Elementbestimmung in der analytischen Chemie. Da sich Proben nur in seltenen Fällen gleich verhalten, ist aus Sicherheitsgründen die Überwachung der Reaktionsparameter Druck und Temperatur notwendig.

Bei einem Mikrowellenaufschluss wird die Probe in einem mikrowellentransparenten Druckgefäß mit einer Säuremischung auf 200-260°C erhitzt. Dabei zersetzt sich die Probe vollständig und geht in Lösung. Der Vorteil der Mikrowellenheizung liegt darin, dass die Probenlösung sehr schnell und gezielt erhitzt wird. Allerdings ist die Erwärmung von der Probenart und Probenmenge abhängig, so dass sich 2 Proben nur in Ausnahmefällen gleich verhalten.

Um Sicherheitsrisiken durch ungleichmäßige Erwärmung oder auch spontan induzierte exotherme Reaktionen zu minimieren ist die Überwachung der Reaktionsparameter Druck und Temperatur von besonderer Bedeutung. Moderne Sensorsysteme sind somit nicht einfach nur für die Messung von Druck und Temperatur zuständig, sondern liefern wichtige Daten für die Steuerung der Mikrowellenleistung.

### Generelle Anforderungen

Der Parameter, der von der Mikrowelle aktiv beeinflusst wird, ist die Temperatur. Druck ist nur ein Nebenprodukt welcher allerdings in Hinblick auf die Sicherheit ebenfalls einen kritischen Parameter darstellt. Generell sind an Sensorsysteme folgende Anforderungen zu stellen:

- Keine Absorption  
Selbst ein starkes Mikrowellenfeld darf den Sensor nicht beeinflussen. Abgeschirmte Sensoren haben den Nachteil, dass sie nicht immer absolut störungsfrei arbeiten und ebenfalls unhandlich sind.
- Schnelle Reaktionszeit  
Um spontane exotherme Reaktionen wirkungsvoll kontrollieren zu können, muss die Messgeschwindigkeit der Sensoren hoch und verzögerungsfrei sein.
- Keine Kontamination  
Der Sensor darf die Probe nicht verunreinigen.
- Keine Korrosion  
Alle Komponenten im Ofen müssen absolut korrosionsbeständig sein. Beschichtete Sensoren und Schlauchsysteme sind nachteilig.
- Direkte Messung  
Die Reaktionsparameter müssen in jedem Gefäß direkt in kürzester Zeit ermittelt werden damit die Leistung effizient und sicher geregelt werden kann.

### Temperaturmessung

Die Temperaturmessung von Aufschlussgefäßen kann auf unterschiedliche Arten erfolgen.

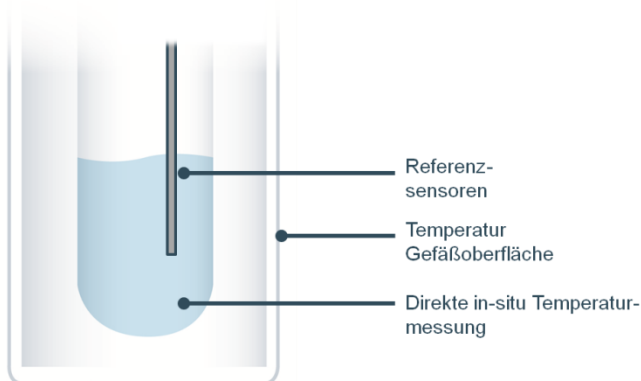


Bild 1: Arten der Temperaturmessung

In den vergangenen Jahren haben sich Sensoren in Referenzgefäßen verbreitet. Hierbei tauchen mit Fluorpolymeren ummantelte Thermofühler direkt in die Probenlösung. Allerdings beschränkt sich die Reaktionskontrolle, auch aus Kostengründen, nur auf dieses eine Gefäß. Bei stark inhomogenen Proben oder Proben unterschiedlicher Reaktivität ist eine ausreichende Temperaturüberwachung nicht gegeben. Zusätzlich ist die Reaktionszeit, der oft mit mehreren Schutzhüllen umgebenen

Sensoren, durch die Wärmeleitung der Umhüllung begrenzt. Daraus resultiert eine verzögerte Detektion wodurch spontane exotherme Reaktionen nur schwer überwacht werden können. Aus diesem Grund werden oftmals zusätzliche IR-Sensoren eingesetzt, die die Aussentemperatur des Aufschlussgefäßes messen. Allerdings erhält man so keinerlei Informationen über die tatsächliche aktuelle Proben temperatur.

Mit dem modernen in situ IR-Temperaturverfahren wird direkt die Proben temperatur gemessen und zeichnet sich durch folgende Vorteile aus.

- Schnelle Reaktionszeit  
Physikalisch gesehen ist die Geschwindigkeit der Messung nur durch die Geschwindigkeit begrenzt mit der die IR-Strahlung von der Probe auf den Detektor trifft. Da sich zwischen Probe und Sensor keine Materialien befinden, wird die Temperatur verzögerungsfrei gemessen.
- Keine Kontamination  
Der Sensor befindet sich außerhalb des Aufschlussbehälters und des Mikrowellenfeldes.
- Einfache Handhabung  
Der Sensor muss nicht umständlich montiert werden.

### Funktionsweise der berührungslosen mid IR-Temperaturmessung (Speedwave DIRC)

Physikalisch gesehen sendet jeder Körper oberhalb des absoluten Nullpunktes eine von seiner Temperatur und seinem Emissionskoeffizienten abhängige Strahlung aus. Diese Strahlung hat bei Temperaturen  $<500^{\circ}\text{C}$ , im Frequenzbereich des Infraroten, ihr Maximum. Der genaue Zusammenhang kann über das Stefan Boltzmann Gesetz nachvollzogen werden.

Viele Körper allerdings emittieren nicht nur die Infrarotstrahlung sondern absorbieren sie auch. Um die Temperatur eines Körpers bestimmen zu können ist es deshalb normalerweise notwendig eine freie Sicht auf der Oberfläche zu haben. Zwischen Sensor und Objekt darf sich kein stark infrarot absorbierendes Medium befinden.

Als praktikable Lösung hat sich die Messung der IR-Strahlung herausgestellt, die ungehindert das Behältermaterial durchdringen kann. So kann ohne jeden Umweg die tatsächliche Temperatur der Probe im Aufschlussgefäß in Echtzeit bestimmt werden. Sowohl Teflon als auch Quarzglas sind in einem bestimmten Spektralbereich transparent für IR-Strahlung und ermöglichen die Überwachung der Gefäßinnentemperatur.



Eine verbesserte Genauigkeit des Verfahrens wird dadurch erzielt, dass von der Oberfläche des Behälters emittierte IR-Strahlung herausgefiltert wird. Auf einfache Art und Weise kann somit die Temperatur aller im Mikrowellenofen befindlichen Proben im Messbereich von 100-300°C mit hoher Genauigkeit ( $\pm 1^\circ\text{C}$  bei 200°C) bestimmt werden. Nur durch die Temperaturinformationen aller Behälter kann eine optimale Überwachung und somit auch Regelung der Mikrowellenleistung gewährleistet werden.

Bild 2: In situ Messprinzip zur Bestimmung der Probentemperatur

### Mikrowellensteuerung bei exotherm reagierenden Proben

Wie schnell Thermometer funktionieren müssen, kann man gut an spontan reagierenden Proben beobachten. Typischerweise treten schnell ablaufende exotherme Reaktionen in der Aufheizphase auf. Veranschaulicht werden kann dies am Beispiel des Aufschlusses von Polymergranulat. Der Angriff der Säure und das beginnende Schmelzen der Partikel führen zu einem raschen Temperaturanstieg. Durch die kontinuierliche Ermittlung der Temperaturdaten, wird die Mikrowellenleistung entsprechend so reguliert, dass ein vorsichtiges Abreagieren gewährleistet werden kann.

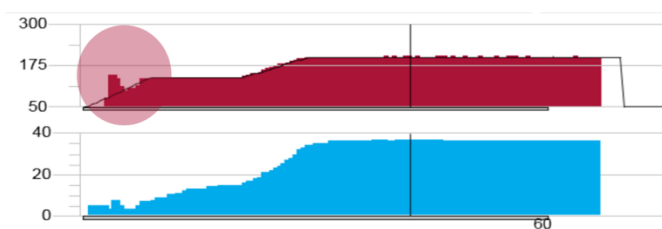


Bild 3: Temperatur- und Druckverlauf bei exotherm reagierenden Proben

Zusätzlich geht der Anstieg der Temperatur auch mit dem Anstieg des Drucks (blaue Kurve Bild 3) einher. Dabei ergibt sich der Gesamtdruck im Gefäß aus der Summe des Dampfdrucks der Säuremischung bei der jeweiligen Temperatur und dem Partialdruck von gebildeten gasförmigen Substanzen. Im erwähnten Beispiel wird der Druck durch den Zerfall des Polymergranulates und der Bildung von  $\text{CO}_2$  als Abbauprodukt gebildet. Auch

die Kontrolle des Drucks ist ein wichtiger Parameter, der für die Regulierung der Mikrowellenleistung und einer sicheren Reaktionsführung während des Aufschlusses notwendig ist.

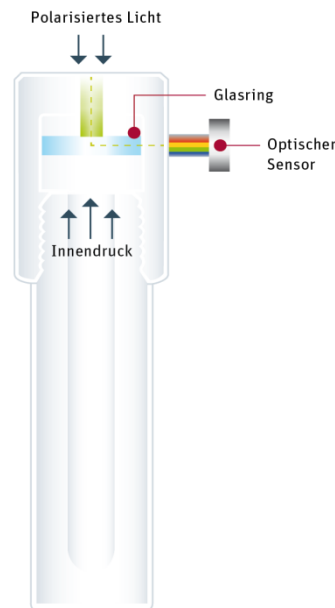


Bild 4: Berührungslose Messung des Drucks

### Druckmessung (Speedwave OPC)

Ähnlich wie die Temperatur kann auch der Druck über externe Sensoren in Referenzgefäßen gemessen werden.

Allerdings sind auch hier das Risiko von Kontaminationen oder Leckagen die größten Nachteile, so dass eine berührungslose Druckmessung, wie dargestellt, vorzuziehen ist.

Das Verfahren, welches die Druckmessung in allen Aufschlussbehältern ermöglicht, beruht auf dem spannungsoptischen Verhalten eines Glasrings, der als Sensorelement in den Deckel des Aufschlussgefäßes fest integriert ist.

Durch die Druckbeaufschlagung wird die Schwingungsebene des eingestrahlt Lichtes gedreht welche proportional zum Innendruck ist. In einem nachfolgenden Analysator wird diese Drehung gemessen und hieraus der Druck berechnet.

Das aus Spezialglas 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  $\pm 5\text{bar}$  über den gesamten Messbereich von 0-120 bar mehr als ausreichend zur Steuerung von Aufschlussprozessen.