

Unglaublich einfach und unglaublich schnell: Mikrowellen-Aufschlüsse und Extraktionen im Discover SP-D

Ulf Sengutta

CEM GmbH

Zeitbedarf in der Probenvorbereitung für Aufschlüsse und Extraktionen

Wer kennt es nicht im Laboralltag? Um die organischen Analyten von der Matrix abzutrennen wird die Probe Stunde über Stunde, ja mitunter sogar über Nacht unter Rückfluss in der Soxhletapparatur gekocht. Die Verkürzung der Extraktionszeit und die damit verbundene Zeitersparnis wird mit der „Microwave Accelerated Solvent Extraction“ (MASE) erzielt. Gleichzeitig sinkt der Verbrauch an Lösungsmitteln und die damit verbundenen Anschaffungs- und Entsorgungskosten. Dabei können bestehende Extraktionsbedingungen wie z. B. die Wahl des Lösungsmittels einfach auf die Mikrowellenextraktion hin übertragen werden. Einsatzgebiete sind hier die gängigen Umweltstoffgruppen (PAK, Pestizide, CKW, Dioxine und PCB, etc.) in den verschiedenen Matrices wie Boden, Sedimenten, Wasser, Klärschlamm, etc. Ebenfalls von großem Interesse sind biologische Materialien, wie Gewebeuntersuchungen, Rückstandsanalytik von Metaboliten (u. a. radioaktiv markiert) in div. Pflanzen und Lebensmitteln. Von großem Interesse ist die Vielfalt der pharmazeutischen Substanzen in den verschiedensten Darreichungsformen, wie Pflaster, Dragees, etc., wie auch Kunststoffuntersuchungen (Additive in Polymeren, Alterung von Polymeren). Hervorzuheben ist die Normung durch die US EPA (EPA 3546) für die Umweltanalytik.

Ein anderer Anwendungsfall ist der Säureaufschluss. Der Aufschluss ist nach der Probenahme und der mechanischen Vorbereitung (Mahlen) einer Probe der nächste Schritt in einem nasschemischen Verbundverfahren, bei dem im Gesamtverlauf die interessierenden Elemente von den restlichen Matrixbestandteilen abgetrennt und dem eigentlichen Bestimmungsschritt (z. B. AAS, ICP-OES und ICP-MS) in flüssiger Form als Probenlösung zugeführt werden.

Diese Art von Analysenverfahren wurde von MAJORS 1991 hinsichtlich des Zeitaufwan-

des für die einzelnen Schritte innerhalb eines Analysen-Verbundes untersucht [1]. Die Probenahme und der eigentliche Bestimmungsschritt gehen prozentual mit jeweils nur 6 % in den gesamten Zeitbedarf einer Analyse ein. Die Probenvorbereitung beansprucht hingegen 61 %. Hier gilt es also ein Augenmerk auf die Verkürzung der Zeit bei gleichzeitiger Steigerung der analytischen Güte wie Abtrennung der Matrix oder Steigerung der Einwaage und somit einer Verbesserung der Nachweisgrenze zu legen.

Das wichtigste Ziel des Aufschlusses ist das vollständige Lösen einer Probe, wobei die Aufschlusslösung alle interessierenden Elemente bzw. Verbindungen in unveränderter Menge enthalten muss. Anorganische Substanzen sollen dabei vollständig in lösliche Komponenten überführt werden und organische Substanzen vollständig mineralisiert werden [2].

Die nahezu unübersehbare Vielfalt von Probenmaterialien stellt sehr unterschiedliche Anforderungen an das Aufschlussverfahren hinsichtlich der Probeneinwaage, des Chemismus der Abbaureaktionen, der Aufschluss säuren, der Aufschluss temperatur... etc. So ist es für den Praktiker sinnvoll, über eine Methode zu verfügen, mit der nahezu alle anfallenden Proben behandelt werden können. Der „Mikrowellenaufschluss“ stellt ein solches leistungsfähiges modernes Verfahren dar.

Die Alternative: Mikrowellen-Aufschlussgeräte

„Mikrowellenschlussysteme“ sind im Gegensatz zu Aufschlussystemen mit konvektiver Beheizung (z. B. Druck-Bombe) in der Lage, innerhalb von kurzer Zeit die Feststoffprobe zu lösen und korrigieren somit die Zeitstatistik von MAJORS zugunsten der Probenvorbereitung [1]. Durch die direkte Erhitzung der Aufschlusslösung mittels Mikrowellen und des Erreichens von Aufschluss temperaturen weit oberhalb des „normalen“ atmosphärischen Siedepunktes der Aufschluss säuren

wird dieser Zeitvorteil erreicht. Da sich die Aufschlusszeiten mit Hilfe der Mikrowellenenergie oft um ein Vielfaches verringern, bedeutet dieses gerade für den Routinebetrieb einen nicht unerheblichen Zeitgewinn und damit auch Kosteneinsparung [3]. Nahezu jedes Probenmaterial lässt sich mit mikrowellenbeschleunigten Aufschlüssen schneller aufschließen als mit herkömmlichen Methoden: biologische und pflanzliche Materialien [4], Schlämme [5], Böden und Sedimente [6] sowie Flugaschen, Kohle und geologische Materialien [7]. Große Probenmengen von mehreren Gramm organischem Kohlenstoff (Öle, Kunststoffe, Lebensmittel...) können insbesondere mit der fokussierten™ Mikrowellentechnik schnell und automatisiert aufgeschlossen werden.

Die Mikrowellenerwärmung stellt einen Spezialfall der Erwärmung dar. Im Gegensatz zur konvektiven Beheizung, bei der die Wärmemenge dem Gut von außen zugeführt wird und durch dessen Wärmeleitfähigkeit innerhalb des Gutes verteilt wird (Oberflächenheizung), entsteht die Wärme bei der Mikrowellenerhitzung im Gut selbst (Volumenheizung).

Bei einer Mikrowellenfrequenz von 2450 MHz, die neben 915, 5800 und 22125 MHz von den Behörden für internationale Kommunikation zugelassen sind, wechselt das elektrische Feld seine Polarität periodisch. Polare Moleküle wechseln infolge des oszillierenden elektrischen Feldes zwischen geordnetem und ungeordnetem Zustand. Dieses bewirkt eine Rotationsanregung von Dipolen und eine Molekularbewegung durch die Wanderung der Ionen und führt so zu einer enorm raschen Aufwärmung von Dielektrika durch intermolekulare Reibung [8, 9, 10]. Eine Aufschlusslösung bestehend aus Säure und Probe stellt ein solches Dielektrika dar.

Historie

Auf der PitCon 1985 stellte CEM mit dem MDS 81 (Microwave Digestion System) der Weltöffentlichkeit das erste Mikrowellen-

Druckaufschlussgerät vor. In 12 Druckbehältern aus Teflon PFA konnten gleichzeitig in kurzer Zeit Proben mit Mineralsäuren auf hohe Reaktionstemperaturen gebracht werden. In nur 30 min. wurden mit dieser Neuheit die Proben für die Elementanalyse aufgeschlossen. Der klassische Weg des Säureaufschlusses dauerte etliche Stunden und benötigte zudem große Mengen an Chemikalien, deshalb war diese Technologie zu der damaligen Zeit ein enormer Fortschritt.

Bis heute hat sich an dieser Grundkonzeption nicht viel geändert. Die Mikrowellen-Aufschlussgeräte wurden derart konstruiert, so dass sie platzsparend auf die Labortische passen und nicht in den Abzug platziert werden müssen. Mit neuen Behälterwerkstoffen wurden leistungsfähigere Druckaufschlussbehälter entwickelt. Mittlerweile können sogar 40 Proben gleichzeitig unter Temperaturkontrolle aufgeschlossen werden. Die Sensortechnik zur Druck- und Temperaturmessung wurde immer präziser und einfacher zu handhaben. Aber die Grundidee blieb: Auf einen Drehteller werden alle Proben zusammen nach einem Aufschlussprogramm abgearbeitet. Die Behälter bestehen aus unterschiedlichen Bestandteilen, die miteinander verbunden werden müssen.

Wünsch Dir was... Die Marktstudie

Aufgrund einer Marktstudie, in der CEM weltweit die Kunden befragte, wurde ein neues Konzept zum Mikrowellen-Aufschluss entwickelt. Daraus entwickelten die Ingenieure, Chemiker und Anwendungstechniker das Discover SP-D. Dieses Gerät vermag die Proben noch flexibler, noch einfacher und noch schneller zu bearbeiten als alle auf dem Markt befindlichen Mikrowellen-Aufschlussgeräte. Es reichen typischerweise 10 min. inklusive Abkühlung für einen kompletten Aufschluss!

Das Ergebnis der Marktstudie

In dieser Marktstudie befragte CEM zahlreiche Labors nach ihren Wünschen für eine Weiterentwicklung. Die Antworten waren eindeutig:

1. Einfachheit

51 % der Befragten wünschten sich keine Verschraubungen oder Werkzeugmontage für die Druckbehälter.

Unsere Lösung: Im Discover SP-D werden die Druckbehälter mit einem Schnappdeckel verschlossen. Den Rest erledigt das Gerät.

2. Schnelligkeit

19 % der Befragten wünschten sich eine Erhöhung der Aufschlussgeschwindigkeit speziell für eilige Proben.

Unsere Lösung: Im Discover SP-D reichen typischerweise 10 min. inkl. Abkühlung für einen Aufschluss. Dann kann die Probe vermessen werden.

3. Vielseitigkeit

Bei 17 % der Befragten fallen im Laboralltag ständig unterschiedliche Proben an, die flexibel abgearbeitet werden sollen.

Unsere Lösung: Die Proben werden im Discover SP-D sequentiell abgearbeitet. Ein Autosampler erlaubt sogar das Arbeiten über Nacht.

4. Platzbedarf

11 % der Befragten beklagten, das Autoklavensysteme für vergleichbare Aufschlüsse einen enormen Platzbedarf haben und häufig nicht mehr auf den vorhandenen Labortisch passen. Sie wünschten sich also ein platzsparendes Gerät..

Unsere Lösung: Das Discover SP-D benötigt die Stellfläche eines DIN A 3 Blattes und hat damit den geringsten Platzbedarf aller am Markt befindlichen Mikrowellen-Aufschlussgeräte

Im Detail sehen die Lösungen so aus:

1. Einfachheit – kein aufwändiges Verschrauben der Druckbehälter, wenige Bauteile an den Druckbehältern

Die Probe wird in einen Quarzbehälter eingewogen und dann wird die Säure hinzugegeben. Anschließend wird der Schnappdeckel aufgesetzt – fertig. Kein Verschrauben, kein Werkzeug, keine Stützmäntel, keine weitere Montage nötig!



1. Schritt: Probe einwiegen



2. Schritt: Deckel aufsetzen

Im Discover SP-D verschließt ein motorgetriebener Druckverschluss den Aufschlussbehälter druckdicht. Nach Aufschlussende öffnet der Druckverschluss und die entweichenden Gase werden abgesaugt. Somit wird ein druckloses Aufschlussgefäß sicher entnommen. Das Gerät kann zudem außerhalb des Abzuges betrieben werden.



3. Schritt: Aufschluss starten

Die Einfachheit wird außerdem in der Bediener Software deutlich. Zum einen kann das Discover SP-D am Gerät selber bedient werden. Über eine LAN Schnittstelle kann aber auch ein PC angebunden werden und die Bedienung erfolgt über die Synergy D Software. Mittlerweile sind Dutzende von Aufschlussmethoden in der Software enthalten. Von jeder einzelnen Probe wird der komplette Aufschlussverlauf dokumentiert und automatisch archiviert.

2. Schnelligkeit – Schnelle Aufheizzeiten, kurze Reaktionszeiten, keine langwierigen Abkühlzeiten.

Der Vorteil der Schnelligkeit bei der seit 1985 vorhandenen Konzeption von Aufschlussgeräten wird noch weiter ausgebaut. Dauert bisher ein typischer Aufschluss einer Probe auf einem Drehteller inklusive Abkühlung bis zur Raumtemperatur zwischen 30 und 60 min, wird diese Zeit noch weiter unterschritten.

Lebensmittelproben, Öle, Kunststoffe u. ä. werden nun in typischerweise 10 min. bearbeitet. Damit können dringende Proben mal „eben zwischendurch“ aufgeschlossen werden. Mittels der fokussierten™ Mikrowelle und der patentierten PowerMax™ Technologie wird der Aufschluss enorm beschleunigt.

Kein anderes auf dem Markt befindliche Aufschlussgerät ist derart schnell.

In dieser neuen Konzeption mit der permanenten Kontrolle von Temperatur und Druck von jeder Probe wird nicht nur die Arbeitssicherheit erhöht. Das Discover SP-D ermöglicht auch restkohlenstofffreie Aufschlüsse von schwierigen und komplexen Proben wie Pharmazeutika und Farbstoffen.

3. Vielseitigkeit – unterschiedliche Proben aufschließen, unterschiedliche Aufschluss Säuren verwendbar

In der bisherigen Konzeption werden auf einem Drehteller ähnliche Proben mit einem Programm bearbeitet. Für unterschiedliche Proben gab es bisher die Arbeitsweise, dass sie somit nacheinander zeitversetzt abgearbeitet wurden und das Mikrowellenaufschlussgerät zwischendurch blockiert war. In der neuen Konzeption werden alle Proben einzeln individuell abgearbeitet. Viele Labors bekommen einige wenige Proben von verschiedener Zusammensetzung. Diese Proben können häufig nicht zusammen auf einem Drehteller aufgeschlossen werden, da sie unterschiedlich reagieren und häufig auch unterschiedliche Säuren und Aufschluss temperaturen benötigen.

Im Discover SP-D mit dem Explorer Autosampler holt sich der Probengeber jede Probe mit der notwendigen Säuremischung in die Mikrowelle und dort wird die Probe dann individuell aufgeschlossen, in 2 min. auf Raumtemperatur abgekühlt und vom Autosampler wieder zurück ins Rack gebracht. Nun ist die nächste Probe dran. Auf das Discover SP-D können 3 unterschiedliche Autosampler (Modell Explorer) aufgesetzt werden: Ein Autosampler fasst 48 Proben, ein weiterer Probengeber fasst 72 Proben und der größte Autosampler kann bis zu 96 Proben am Tag und über Nacht abarbeiten.



Discover Mikrowelle mit Explorer-Autosampler für 48 Proben

4. Platzbedarf – Das Discover SP-D passt auf jeden Labortisch und in jeden Abzug

Während große Autoklaven mit vergleichbarer Aufschlussqualität zum Discover SP-D sehr viel Platz benötigen und zudem eine umfangreiche sowie kostenintensive Gasversorgung und Kühlaggregate benötigen, passt das Discover SP-D auf die Fläche eines DIN A 3 Blattes. Es kann also flexibel überall aufgebaut werden. In vielen modernen Labors ist das Platzangebot sehr begrenzt, so dass das Discover SP-D hier ideal eingefügt werden kann.

Literatur:

[1] „An overview of sample preparation“, R. E. Majors, LC-GC, Vol. 9 (1991)

[2] „Fehlerquellen beim Aufschluß“, P. Tschöpel in: „Probenahme und Aufschluß“, M. Stoeppler (Hrsg.), Springer Verlag 1994

[3] „Der Mikrowellenaufschluß zur Schwermetallanalytik im Vergleich zu anderen Aufschlußverfahren“, L. Dunemann in: B. Welz (Hrsg.) 5. Colloquium atom-spektrometrische Spurenanalyse, S. 593 - 601 (1989)

[4] „Mikrowellenaufschluß zur Bestimmung von Spurenelementen in Pflanzenmaterial“, B. Zunk, Anal. Chim. Acta 236, 337 - 343 (1990)

[5] „A microwave oven digestion method for the determination of metals in sewage sludges by ICP-AES and GFAAS“, M. Bettinelli und U. Baroni, Intern. J. Environ. Anal. Chem. 43, 33 - 40 (1990)

[6] „Evaluation of the use of microwave oven systems for the digestion of environmental samples“, P. Quevauviller et al., Mikrochim. Acta 112, 147 - 154 (1993)

[7] „Applications of microwave oven sample dissolution in analysis“, R. A. Nadkarni, Anal. Chem. 56, 2233 - 2237 (1989)

[8] „Mikrowellenaufschluß“, L. Dunemann in „Probenahme und Aufschluß“, M. Stoeppler (Hrsg.), Springer Verlag 1994

[9] „Wesen und Eigenschaften von Mikrowellen“, U. Gerhardt und H.-P. Romer, ZFL 36, 309 - 316 (1985)

[10] „Introduction to microwave sample preparation“, H. M. Kingston und L. B. Jassie, ACS Professional Reference Book, 263 S., 1988

[11] „Der Druckaufschluß - apparative Möglichkeiten, Probleme und Anwendungen“, E. Jackwerth und M. Würfels in: „Probenahme und Aufschluß“, M. Stoeppler (Hrsg.), Springer Verlag 1994