



## Mikrowellenaufschluss anspruchsvoller Polymer- und Erdöl-Proben

Dr. Andrea Härter

Anton Paar Germany GmbH

In vielen Industriebereichen müssen größere Mengen schwer aufschließbarer und sogar reaktiver Materialien, wie zum Beispiel Polymere oder Erdölproben mit hohem Durchsatz verarbeitet werden. Beim herkömmlichen Säureaufschluss in geschlossenen Behältern wird die erreichbare Temperatur durch den von der Probenmenge erzeugten Reaktionsdruck begrenzt. Das Ablassen überschüssiger Reaktionsgase, beispielsweise mit der SmartVent-Technologie, ist ein sicherer und bequemer Weg, um diese Situation zu verbessern.

Mit dem Rotor 20SVT50 können anspruchsvolle, höhere Temperaturen erfordernde Proben, wie z.B. Polymere und Erdölprodukte, mit dem Komfort und der Sicherheit der SmartVent-Technologie, ein druckaktiviertes Entlüftungskonzept, aufgeschlossen werden.

### Einleitung

Der Rotor 20SVT50 für das Multiwave 5000 bietet die bereits etablierte SmartVent-Technologie auf einem fortgeschrittenen Druckniveau und ermöglicht so die kontrollierte Freisetzung von Reaktionsgasen. Dies stellt sicher, dass höhere Aufschlusstemperaturen erreicht werden und eine hervorragende Aufschlussqualität auch für schwer aufschließbare Proben erzielt wird.

Der SmartTemp-Sensor des Multiwave 5000 ermöglicht eine schnelle und genaue interne Temperaturmessung, die besonders wichtig ist, um reaktive Proben zuverlässig zu kontrollieren.

Darauf basierend ist der Rotor 20SVT50 zusammen mit dem Multiwave 5000 die ideale Konfiguration für anspruchsvolle organische Proben, z.B. auf den Gebieten

der Erdöl-, Polymer- und Pharmaindustrie, aber auch für anorganische Proben wie Keramik, Mineralien, Metalle oder Legierungen.

Zusätzlich ermöglichen die 20 Positionen des Rotors einen hohen Durchsatz, der mit keinem anderen Hochleistungsrotor erreicht werden kann.

Als repräsentative Proben für reaktive organische Matrices, die Temperaturen von weit über 200 °C erfordern, wurden Erdöl- und Polymerproben ausgewählt. Dabei wurde demonstriert, wie ein maximales Probengewicht von bis zu 500 mg (Erdöl) und 200-400 mg (Polymere) im Multiwave 5000 mit Rotor 20SVT50 unter reproduzierbaren und sicheren Bedingungen erfolgreich aufgeschlossen werden kann.

### Herausforderungen

#### Erdölprodukte

Erdöllabore verwenden hauptsächlich traditionelle Methoden wie Veraschung mit nachfolgender Aufnahme in HCl für die Spurenmetallanalyse. Erst vor kurzem hat die Mikrowellentechnologie in dieser Industrie vermehrt Einzug gehalten. Für einen sicheren Betrieb erfordert die manchmal unvorhersehbare Reaktivität der Proben eine hochentwickelte und schnell reagierende Prozesssteuerung – entweder mit schneller Freisetzung von Reaktionsgasen (z.B. SmartVent) oder mit zuverlässiger Druckanstiegserfassung (z.B. Rotor 8NXF100).

Raffinierte Produkte wie Kraftstoffe, Schmiermittel oder Wachse stellen aufgrund ihrer hohen Reaktivität und ihres Energiegehalts eine Herausforderung dar. Allerdings ermöglicht ihre meist aliphatische Zusammensetzung einen Aufschluss bei etwa 200°C.

„Schwarze“ Produkte wie Schiffskraftstoffe, Heizöle und in geringerem Maße auch Rohöl, enthalten dagegen größere Mengen an polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen. Neben ihrer hohen Reaktivität bergen diese Substanzen eine weitere Hürde, da für einen ausreichenden Aufschluss eine größere Oxidationskraft und eine höhere Prozess-temperatur erforderlich sind.

#### Polymerprodukte

Um während des Aufschlusses etwaige aromatische Strukturen in Polymeren aufzubrechen, ist eine große Oxidationskraft und hohe Temperatur nötig, während der hohe Kohlenstoffgehalt der Moleküle gleichzeitig viel Reaktionsgas erzeugt.

Der Gehalt an anorganischen Pigmenten und Füllstoffen ist eine weitere Herausforderung, da zusätzliche Säuren wie Salzsäure oder Flußsäure verwendet werden müssen, um einen vollständigen Aufschluss zu gewährleisten.

### Instrumentation

Die Aufschlüsse wurden in SVT50-Gefäßen mit Rotor 20SVT50 im Multiwave 5000 durchgeführt, welches mit einer SmartTemp-Temperaturmessung und einem SmartVent-Sensor zur Überwachung der Venting-Intensität ausgestattet ist.

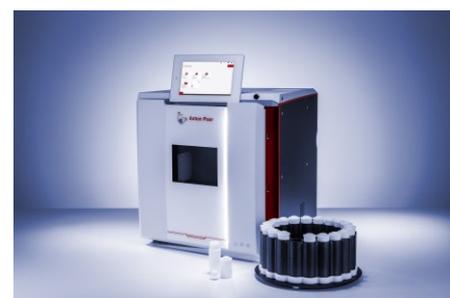


Abb. 1: Multiwave 5000 mit dem Rotor 20SVT50

## Experiment

### Erdölproben

Die ausgewählten Erdölprodukte weisen einen unterschiedlichen Gehalt an polycyclischen Aromaten auf. Diese sind in „schwarzen“ Produkten wie Rohöl, Marine- und Heizöl enthalten. Es wird erwartet, dass raffinierte Produkte wie Schmiermittel („Centipur 2“-Mineralöl) überwiegend aliphatisch sind.

Tab 1: Erdölprodukte

Schiffskraftstoff (Kundenprobe)	Hochviskos, zum Handling auf 80°C aufgeheizt
NIST 1634c Brennöl SRM	Hochviskos, zum Handling auf 80°C aufgeheizt
Rohöl (Kundenprobe)	Niedrigviskos, keine Erhitzung nötig
Mineralöl Standard "Merck Centipur 2"	Mittelviskos, orange-farbiges Öl, keine Erhitzung nötig

### Polymerproben

Die Polymerproben wurden hauptsächlich hinsichtlich ihres aromatischen Anteils im Makromolekül ausgewählt. Diese erfordern erfahrungsgemäß Aufschlussstemperaturen über 200°C.

Tab. 2: Polymerprodukte und max. Probeneinwaagen, die in dieser Studie erfolgreich aufgeschlossen wurden.

PET, Polyethylenterephthalat	400 mg
SBR, Styrol-Butadien-Kautschuk	400 mg
PS, Polystyrol	200 mg
PE, Polyethylen	400 mg
ABS, Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere	200 mg
PVC, Polyvinylchlorid	400 mg
PC, Polycarbonat	400 mg

### Aufschlussverfahren

Viskose Erdölproben wurden in einem Trockenschrank auf 80°C erhitzt und durch Schütteln gemischt, bevor 500 mg der Probe mittels einer Pasteurpipette

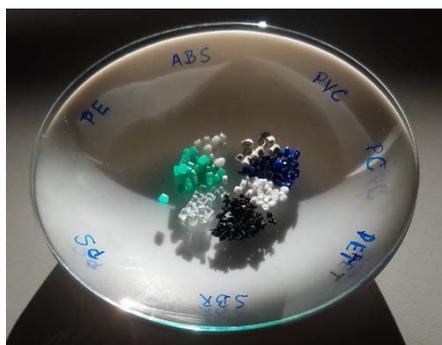


Abb. 2: Polymerproben mit ungefährender Einwaage

direkt in das Aufschlussgefäß eingewogen wurden. Es wurde sorgfältig vermieden, Gefäßwände oder Dichtungsflächen mit der Probe zu benetzen. 10 ml konzentrierte Salpetersäure wurden zugegeben, die Gefäße wurden verschlossen und in den Rotor eingesetzt.

Für Polymerproben wurden 8 ml Salpetersäure verwendet, SBR und PVC wurden zusätzlich mit 1 ml Flusssäure aufgeschlossen.

Nach Ende des Abkühlschritts wurden die Gefäße langsam unter einem Abzug geöffnet, um verbleibende Reaktionsgase abzulassen. Die Lösungen wurden in Autosampler-Fläschchen überführt und auf das erforderliche Volumen aufgefüllt.

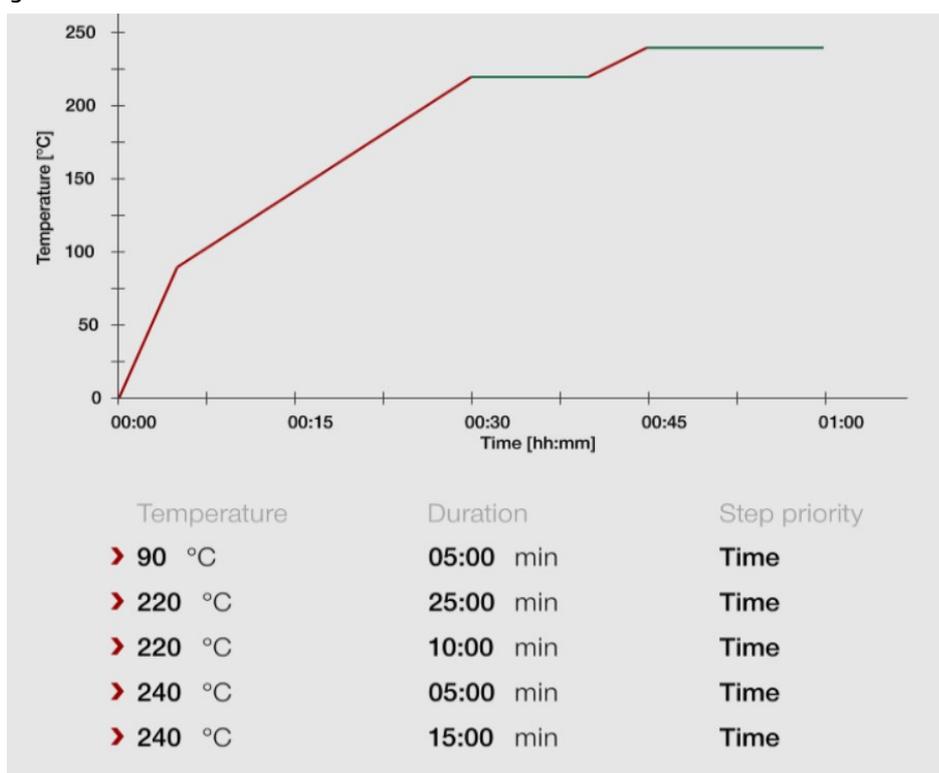


Abb. 3: Temperaturprogramm

### Temperaturprogramm

Die zum Probenaufschluss verwendete Methode wurde für einen zufriedenstellenden Aufschluss und einen verringerten Flüssigkeitsverlust optimiert. Dazu wurde eine moderate Rampe von 90°C auf 220°C eingefügt:

### Ergebnisse

Bei den aliphatischen Erdölproben begann die Reaktion der reaktivsten Probe bei etwa 110°C, bei den meisten anderen Proben lag die exotherme Aktivität im Bereich oberhalb von 150°C. In vielen Fällen wurde das erste Venting bei etwa 170°C beobachtet. Die Haltetemperatur von 220°C ermöglichte es, das hohe Oxidationspotential der Salpetersäure zu nutzen. Das ist zur Zerstörung aromatischer Strukturen und für den Ablass der Reaktionsgase erforderlich, ohne dass viele Säuredämpfe verloren gehen.

Abbildung 4 zeigt einen typischen Satz an Gefäßtemperaturprofilen von drei verschiedenen Erdölproben. Das erste Venting erfolgte bei ca. 150°C und war stark genug, um den Auslösungspegel des SmartVent-Detektors (rote Linie) zu halten und den Abluftventilator für einige Sekunden auf Stufe 2 (gelbe Linie)

zu schalten, damit die entweichenden Reaktionsgase schnell aus der Mikrowellenkammer entfernt werden können.

Die rote Kurve zeigt die Durchschnittstemperatur aller Gefäße im Rotor, die der Steuerparameter für die Mikrowellenleistung ist und dem voreingestellten Temperaturprogramm exakt folgt.

Die Aufschlusslösungen hatten nach dem Auffüllen mit destilliertem Wasser auf 25 ml eine hellgelbe Farbe. Eine intensivere Färbung der aufgeschlossenen Heizöle deutete aufgrund eines höheren Gehalts an sehr stabilen polycyclischen aromatischen Verbindungen auf etwas restlichen organischen Kohlenstoff hin.

Die Polymerproben konnten mit dem gleichen Temperaturprogramm aufgeschlossen werden. Abbildung 5 zeigt, dass verschiedene Polymertypen unterschiedliche Eigenschaften aufweisen, aber in einem Mischlauf gut zusammen aufgeschlossen werden können. Die maximale Probenmenge, die eine zufriedenstellende Aufschlussqualität ermöglicht, hängt von der Menge an aromatischen Monomeren im Makromolekül ab (siehe Tabelle 2).

PE, PC und PET wurden auch bei einer Probeneinwaage von 400–500 mg vollständig aufgeschlossen. Für ABS und PS wurde das Probengewicht auf 200 mg verringert, um den weißen Niederschlag von nicht aufgeschlossenem organischem Material nach der Verdünnung mit Wasser zu vermeiden.

Mineralische Füllstoffe und Pigmente lassen sich oft nicht allein mit Salpetersäure lösen. Die PVC- und SBR-Proben, die in dieser Studie verwendet wurden, enthielten offenbar Silikate als Füllmaterial, die weiter aufgeschlossen werden mussten.

Während durch einfache Zugabe von 1 ml Flusssäure der in der SBR-Probe enthaltene gelartige Niederschlag verschwand, überführte die Flusssäure den kristallinen PVC-Rückstand in einen feinen Niederschlag, der trotz Komplexbildung mit Borsäure noch nicht vollständig gelöst war.

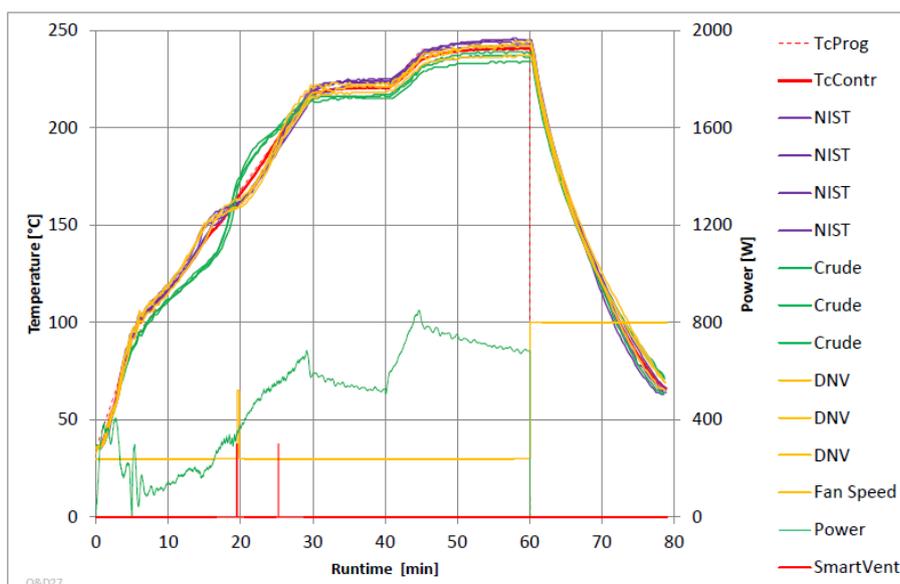


Abb. 4: Temperaturprofile von drei verschiedenen Erdölproben (NIST 1634c, Rohöl, „DNV“ ... Schiffskraftstoff)

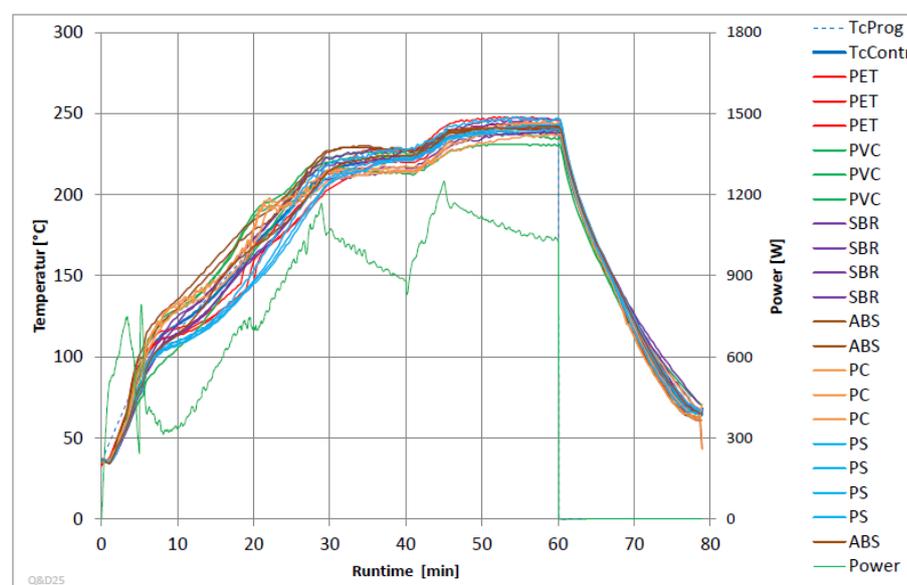


Abb. 5: Temperaturprofile von verschiedenen Polymeren

In vielen Fällen ist die Verwendung von Flusssäure jedoch nicht erforderlich, da der Aufschluss der organischen Polymermatrix und die Säureauslaugung von mineralischen Füllstoffen mit Salpetersäure oder einem Gemisch aus Salpetersäure und Salzsäure normalerweise ausreicht, um alle toxischen und umweltrelevanten Metalle im Vorfeld der Spurenanalytik aufzulösen.

### Schlussfolgerung

Das mit Rotor 20SVT50 ausgestattete Multiwave 5000 ist eine leistungsstarke Konfiguration für den High-End-Probenaufschluss.

Anspruchsvolle organische Matrices lassen sich schnell und zuverlässig aufschließen.

Die SVT50-Gefäße mit SmartVent-Technologie und verbessertem Druckniveau ermöglichen höhere Probeneinwaagen bei höheren Temperaturen.

Die SmartTemp-Technologie gewährleistet eine schnelle und zuverlässige Temperaturregelung auch für reaktive Proben.

Bei starkem Venting ermöglicht der SmartVent-Detektor eine schnelle Entfernung von Reaktionsgasen aus der Mikrowellenkammer.