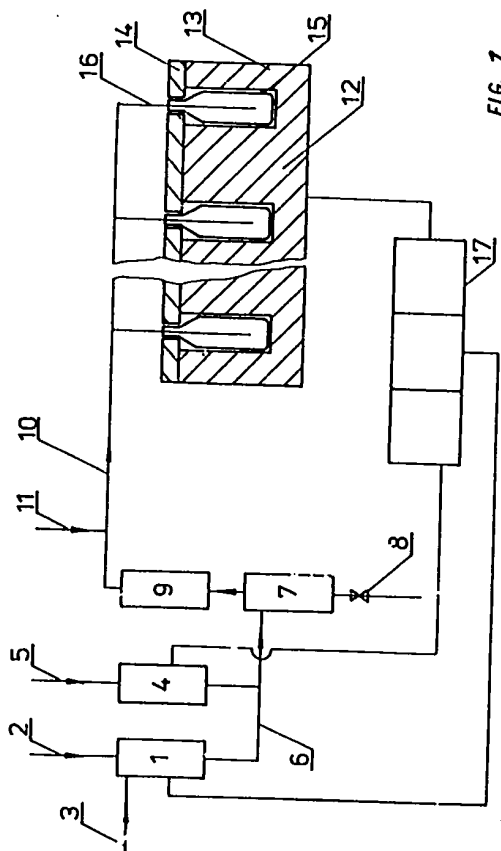


(21)	AP G 01 N / 316 884 3	(22)	17.06.88	(44)	23.08.89
(31)	PV4502-87	(32)	18.06.87	(33)	CS
(71)	siehe (73)				
(72)	Püschel, Petr; Formánek, Zdeněk; Křivánek, Václav; Pokorný, Antonín; Vlasáková, Anna; Stuchlíková, Alena, CS				
(73)	TESSEK Sdružení Praha, Praha 1, Křižovnická 3, CS				
(74)	Patentanwaltsbüro Berlin, Frankfurter Allee 286, Berlin, 1130, DD				

(54) Verfahren und Vorrichtung zur Mineralisierung von kohlenstoffhaltigen Materialien

(55) Verfahren, Vorrichtung, Mineralisation, kohlenstoffhaltiges Material, Mineralskelettstruktur, Aschegewinnung, Druck, Sauerstoffstrom, Erhitzung, Mineralisationseinheit, heizbarer Block, Mineralisationsgefäß, Gasgemischverteiler

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Mineralisation von kohlenstoffhaltigen Materialien, z. B. zum nachfolgenden Auflösen und der chemischen Analyse zur Bestimmung von chemischen Elementen in Spurenkonzentrationen in Nahrungsmitteln, Futter-, Pflanzen- und Tiergeweben und anderen Materialien. Das Verfahren kann ebenfalls zur Feststellung der Struktur des Mineralskeletts von kohlenstoffhaltigen Materialien oder zur schonenden Gewinnung der Asche von kohlenstoffhaltigen Materialien angewendet werden, die zur technologischen Verarbeitung dienen. Die Probe wird für 6–20 Stunden unter normalem Druck in einem Sauerstoffstrom, mit einem Durchgang von 0,03 bis $0,15 \text{ ml} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ der Probe auf 300 bis 400°C erhitzt, wobei dem Sauerstoffstrom Gase mit höherem Oxidationsvermögen als das des Sauerstoffs in einer Menge von 1 bis 6% (Vol.) zugesetzt werden, wobei die Gase aus der Gruppe ausgewählt sind, die Ozon, Stickstoffoxide, Chlor und deren Gemische einschließt, wie z. B. ein Ozon-Stickstoffoxide- oder Chlor-Stickstoffoxide-Gemisch. Die Vorrichtung besteht aus einer Mineralisationseinheit (12), umfassend einen heizbaren Block (13), der mit zylindrischen Öffnungen mit flachem Boden versehen ist zur Aufnahme von Mineralisationsgefäßen (15) mit den Proben, wobei der Block (13) oben mit einem Deckel (14) verschließbar ist, der mit Öffnungen für die Hälse der Mineralisationsgefäße (15) versehen ist. Die Mineralisationsgefäße (15) weisen eine zylindrische, sich zum zylindrischen Hals verjüngende Form auf, in die Zuleitungskapillaren (16) frei eingeführt sind, wobei sie mit ihrem oberen Ende an den Gasgemischverteiler (10) angeschlossen sind. Fig. 1



Patentansprüche:

1. Verfahren zur Mineralisation von kohlenstoffhaltigen Materialien, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Probe auf 300–400°C für 6–20 Stunden unter normalem Druck in einem Sauerstoffstrom von 0,03 bis 0,15 ml · s⁻¹ · g⁻¹ der Probe erhitzt wird, wobei dem Sauerstoff ein Gas mit höherem Oxidationsvermögen als Sauerstoff in einer Menge von 1 bis 6% (Vol.) zugesetzt wird, wobei das Gas aus einer Gruppe ausgewählt wird, die Ozon, Stickstoffoxide, Chlor oder deren Gemische, wie z. B. ein Ozon-Stickstoffoxid- oder Chlor-Stickstoffoxidgemisch umfaßt.
2. Vorrichtung zur Mineralisation von kohlenstoffhaltigen Materialien, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie aus einer Mineralisationseinheit (12) besteht, die durch einen heizbaren, mit zylindrischen Öffnungen mit flachem Boden zur Aufnahme von Mineralisationsgefäßen (15) mit den Proben versehen sind, wobei der heizbare Block (13) oben durch einen Deckel (14) verschlossen ist, wobei der Deckel mit Öffnungen für die Hälse der Mineralisationsgefäße (15) versehen ist und die Mineralisationsgefäße (15) eine zylindrische, sich zum zylindrischen Hals konisch verjüngende Form aufweisen und in die Hälse die Zuleitungskapillaren (16) frei eingeführt sind, wobei sie mit ihrem oberen Teil an den Gasgemischverteiler (10) angeschlossen sind.
3. Vorrichtung nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Gasgemischverteiler (10) über den Kühler (9), den Kondensatabscheider (7) und das Mischrohr (6) mit dem Ammoniakverbrennungssofen (1) in Verbindung steht, welcher mit einer Sauerstoffzuleitung (2) und einer Ammoniakzuleitung (3) versehen sowie mit dem Ozonisator (4) verbunden ist.
4. Vorrichtung nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß der untere Teil der Zuleitungskapillare (16) in den Röhrenteil übergeht.
5. Vorrichtung nach Anspruch 2–4, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Block (13) der Mineralisationseinheit (12) mit einer elektrischen Energiequelle (17) zusammengeschaltet ist.
6. Vorrichtung nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die elektrische Energiequelle (17) mit dem Ammoniakverbrennungssofen (1) und mit dem Ozonisator (4) verbunden ist.
7. Vorrichtung nach Anspruch 2–6, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Mischrohr (6), der Kondensatorabscheider (7), der Kühler (9), der Gasgemischverteiler (10), die Mineralisationsgefäße (15) und die Zuleitungskapillaren (16) sowie deren Verbindungselemente aus einem oxidationswiderstandsfähigen Material hergestellt sind.

Hierzu 2 Seiten Zeichnungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Mineralisierung von kohlenstoffhaltigen Materialien, z. B. für das nachfolgende Auflösen und die chemische Analyse zur Ermittlung des Anteils chemischer Elemente in Spurenkonzentration, in Nahrungsmitteln, Futter, Pflanzen- und Tiergeweben und in anderen Materialien, sowie eine Vorrichtung zur Mineralisierung kohlenstoffhaltiger Materialien.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die Aufbereitung von kohlenstoffhaltigen Materialien zur Durchführung einer chemischen Analyse beinhaltet eine Behandlung von festen oder flüssigen Proben im natürlichen oder im bereits vorbehandelten Zustand, z. B. durch Mahlen, Trocknen, Homogenisieren u. dgl.

Sie besteht aus zwei Grundphasen, Mineralisierung, d. h. Oxidation von vorhandenen kohlenstoffhaltigen Verbindungen, und das Auflösen des mineralischen Rückstandes, wobei die beiden Phasen auch gleichzeitig verlaufen können. Das Produkt dieser Aufbereitung ist eine homogene Lösung, die nachfolgend einer chemischen Analyse durch eine der bekannten chemischen oder physikalisch-chemischen Verfahren unterzogen werden kann. Bei der Ermittlung des Anteils von insbesondere Spurenelementen ist die Konzentration des gesuchten chemischen Elementes ein einschränkender Faktor beim Blindversuch. Der Blindversuch schließt Zuwächse und Verluste des zu bestimmenden Elementes mit ein, die im Laufe der Verarbeitung der entnommenen Probe bis zur fertigen Lösung auftreten. Er umfaßt daher die Manipulation mit der Probe, die Anwendung von Instrumenten, Hilfsmitteln und Gefäßen, den Einfluß der Chemikalienreinheit, deren Menge und weitere subjektive und objektive Einflüsse des Laboranten, der die Probe bereitet. Der Hintergrund, wie er durch Blindversuche bestimmbar ist, wird zur Korrektur von analytischen Ergebnissen verwendet.

In der analytischen Chemie werden solche Arten der Probenaufschließung bevorzugt, die eine kleine Anzahl von Aufbereitungsoperationen sowie eine kleine Menge von Chemikalien erfordern. Dadurch wird das Verhältnis der Konzentrationen des zu bestimmenden Elementes in der Probe und im Blindversuch günstig beeinflusst. Auf diese Weise kann eine höhere Genauigkeit der Ermittlung und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse erzielt werden. Das ganze analytische Probensystem, d. h. das Verfahren, beginnend mit der Probenentnahme des zu analysierenden Materials bis zum analytischen

Ergebnis, besitzt damit eine hohe Beständigkeit und einen hohen Aussagewert, was dem Hauptziel der analytischen Chemie entspricht.

Die bisher bekannten Verfahren zur Mineralisation von kohlenstoffhaltigen Materialien, wie z. B. sämtliche Arten von Nahrungsmitteln, Pflanzen- und Tiergeweben, verwenden trockene oder nasse Methoden oder gegebenenfalls eine Kombination beider Methoden.

Ein nasses Verfahren ist z. B. die Mineralisation nach Kjeldahl, beschrieben in der „Zeitschrift für die Analytische Chemie“ 22, S. 366 aus dem Jahre 1883, wonach die Probe in einem hohen Überschuß von konzentrierter Schwefelsäure durch diese verbrannt wird. Das Verfahren von Kahan publiziert in der „Zeitschrift für Analytische Chemie“ 107, S. 11, 1937, verwendet unter ähnlichen Bedingungen ein Gemisch von Salpeter-, Perchlor- und Schwefelsäure. Der Nachteil dieser beiden Verfahren besteht in der Verwendung einer hohen Konzentration von Säuren, und gegebenenfalls auch eines Katalysators für die Herstellung der Endlösung. Nachteilig ist ferner die Notwendigkeit, den etwaigen unlöslichen Rückstand abzutrennen, sowie diesen nach einem anderen Verfahren in Lösung zu bringen.

Anstelle der nassen Verfahren zur Mineralisation werden oft andere, von Herstellern analytischer Geräte empfohlene Verfahren verwendet, wie sie z. B. in der Firmendruckschrift der Firma Varian Techtron „Food Analysis by Atomic Absorption“ (1973) beschrieben sind. Diese Verfahren beruhen auf einer definierten Einwirkung mannigfaltiger Kombinationen von Säuren und weiteren Chemikalien auf die zu analysierende Probe. Das Ergebnis ist dann eher ein Auszug aus der Probe als eine tatsächliche Lösung. Das gesuchte Element ist lediglich teilweise undefinierbar gelöst und sein Rückstand ist mit unterschiedlicher Festigkeit der Teilchen in dem Auszug gebunden. Diese Tatsache reduziert die Genauigkeit von chemischen Analysen stark.

Die Zersetzung in der Bombe von Paar, wie sie z. B. durch Püschel in „Zpravodaj VUHU Most (Berichte der Versuchsanstalt für Braunkohle)“, Most, S. 3, 1972, sowie in der Firmendruckschrift Hans Kürner, Neuberg, 1984, offenbart ist, besteht in der Verbrennung der Probe in Drucksauerstoff, Spülen der Bombe, Abtrennung der ungelösten Teilchen und Auflösen derselben durch Säuren. Der Nachteil dieses Verfahrens ist die schlechte Löslichkeit der Rückstände, die durch die hohe Verbrennungstemperatur zusammenschmelzen. Daraus folgt die Notwendigkeit weiterer umfangreicher Behandlungen der Probe und das Auftreten von Verunreinigungen durch die metallischen, wenn auch teflonbeschichteten Wände der Bombe. Dieses alles führt zu hohen und schwankenden Konzentrationen des zu bestimmenden Elementes bei den Blindversuchen, wodurch die Genauigkeit der Analyse reduziert wird. Das Verbrennen der Probe an der Luft bei Temperaturen von 500–800°C, gegebenenfalls unter Verwendung von Schwefelsäure, wie es durch Feinberg und Decauze beschrieben wird (Analytical Chemistry 52, S. 267, 1980), verursacht den Verlust von flüchtigen Elementen wie Cd, Pb und As. Die Verbrennung in einem Luftstrom mit Salpetersäuredämpfen bei 550°C publiziert durch Gag in „Analyst“ 80, S. 789, 1955, wurde nur für Blei überprüft. Darüber hinaus wurden auch Rückstände der unvollständig verbrannten Matrix festgestellt.

Bei einem weiteren Verfahren zur Mineralisierung von Proben für die chemische Analyse erfolgt die Verbrennung durch Niederdruck-Plasmaentladung (Gleit, C. E., und Holland, W. D., in „Analytical Chemistry“ 34, 1454, 1962). Das Verbrennen verläuft unter einem Druck von einigen Hundert Pa bei einer Temperatur bis 200°C. Die niedrige Temperatur reduziert einerseits die Verluste des zu bestimmenden Elementes durch Verflüchtigung, andererseits wird aber dieser Effekt durch die Verwendung eines niedrigen Druckes herabgesetzt.

Nachteilig ist weiterhin die relativ komplizierte und teure Apparatur sowie die schwierige Manipulation mit der Probe.

Ein anderes angewendetes Mineralisationsverfahren wird durch Cibulka, J., und Kol. in dem Buch „Die Verwendung von Blei, Kadmium und Quecksilber in der landwirtschaftlichen Produktion und in der Biosphäre“ (herausgegeben von SZN/Staatlicher Landwirtschaftsverlag, Prag, 1986), beschrieben. Diese Lösung beinhaltet eine Reihe von Verfahrensschritten:

Verkohlen der Trockensubstanz der Probe bei 400°C, langandauernde Verbrennung bei 500°C, nachträgliche Mineralisierung durch konzentrierte Salpetersäure und Verbrennen bei 500–550°C. Nachteilig ist hierbei wiederum die Anwendung einer verhältnismäßig hohen Temperatur und eine schwierige Handhabung der Probe, so daß eine Kontamination wie auch Verluste des gesuchten Elementes auftreten können.

Die bisher bei der Mineralisierung durch trockene Verfahren verwendeten Vorrichtungen lassen sich in drei Gruppen einteilen:

Zur ersten Gruppe gehören die in einem offenen System arbeitenden Vorrichtungen. Sie ermöglichen das Austrocknen des mineralisierten Materials und die nachfolgende Verkohlung, an die sich die Verbrennung in Gegenwart von Luft anschließt, und zwar gegebenenfalls in einer Atmosphäre mit erhöhtem Sauerstoffgehalt, unter normalem Druck und bei einer Verbrennungsendtemperatur von 450–850°C. Dabei können die Verbrennungsgefäße z. B. aus Keramik, Quarz oder Glas hergestellt sein. Die Verbrennungseinrichtung wird üblicherweise durch einen elektrisch geheizten, regulierbaren Ofen gebildet. Für die Phase der Trocknung und Verkohlung können auch elektrische oder Gaskocher verwendet werden, oder eine Heizplatte, oder geheizte Blöcke, die teilweise die Gefäße umgeben. Sämtliche dieser Einrichtungen weisen den gemeinsamen Nachteil auf, daß das System allzusehr „geöffnet“ ist. Infolgedessen kann die Probe leicht kontaminieren, was insbesondere bei der Spuren- und Ultraspurenanalyse unerwünscht ist. Die verhältnismäßig hohe Temperatur kann dagegen Verluste der zu bestimmenden Elemente verursachen oder kann bei solchen Temperaturen zum Sintern oder sogar zum Verschmelzen der Asche führen, die dann nur schwierig gelöst werden kann.

Die zweite Gruppe umfaßt Vorrichtungen, die in einem geschlossenen System bei erhöhtem Sauerstoffdruck arbeiten. Ein Beispiel hierfür ist eine Vorrichtung bestehend aus einer kalorimetrischen Paar-Bombe, deren innere Wände teflonbeschichtet sind. Die Proben werden in speziellen Mikrothen-Säckchen abgewogen und in der Paar-Bombe durch einen Entzündungs-, Metall- oder Graphitfaden entzündet. Nach dem Verbrennen wird das Mineralisationsprodukt quantitativ aus der Bombe gespült und der feste Teil abgetrennt, der dann mit Hilfe von Säuren aufgeschlossen wird. Der feste Teil des Mineralisationsprodukts wird im allgemeinen in Form einer Schmelze erhalten, die nur schwierig zersetzt werden kann. Ein anderer Nachteil besteht in der Möglichkeit der Kontamination mit Metallteilchen aus dem Gehäuse der Bombe und dem Erfordernis einer großen Anzahl von Manipulationen mit der Probe. Ein weiterer Nachteil ist durch den beträchtlichen Zeitraum des Zyklus gegeben, der hauptsächlich durch die Filtration des Mineralisationsproduktes verursacht wird.

Gegenstand der letzten Gruppe sind die Mineralisationsvorrichtungen, die mit einem Sauerstoffstrom in einer Plasma-Entladung arbeiten, und zwar unter einem Druck von einigen Hundert KPa bei Temperaturen von 150–200°C. Nachteilig bei diesen Vorrichtungen ist die Kompliziertheit der Apparatur, und zwar des elektronischen sowie des Vakuum-Teiles.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, die Mineralisierung von kohlenstoffhaltigen Materialien zu vereinfachen, die Qualität der Aufbereitung zu erhöhen und die Arbeitsproduktivität bei gleichzeitiger Kostensenkung zu steigern.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Mineralisierung von kohlenstoffhaltigen Materialien zu schaffen, bei der die Probe vollständig verbrannt wird und der Rückstand keine nachträgliche Oxidation erfordert und bei der die Möglichkeit einer Kontamination und die notwendigen Temperaturen wesentlich reduziert werden.

Die bei den einzelnen Verfahren der Mineralisation von kohlenstoffhaltigen Materialien aufgeführten Nachteile werden durch die erfindungsgemäße Methode der Mineralisation beseitigt, die darin besteht, daß die Probe auf 300 bis 400°C für 6 bis 20 Stunden unter normalem Druck in einem Sauerstoffstrom von $0,03$ bis $0,15 \text{ ml} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ der Probe erhitzt wird, wobei dem Sauerstoff ein Gas zugesetzt wird, dessen Oxidationsfähigkeit höher als die des Sauerstoffes ist. Das Gas wird aus der Gruppe ausgewählt, die Ozon, Stickstoffoxide, Chlor und deren Gemische umfaßt, wie z. B. ein Ozon-Stickstoffoxid- oder ein Chlor-Stickstoffoxid-Gemisch in einer Menge von 1 bis 6% (Vol.).

Die erfindungsgemäße Mineralisation des kohlenstoffhaltigen Materials verläuft bei Temperaturen, die um 200 bis 500°C niedriger liegen als bei den bisher angewandten trockenen Mineralisationsverfahren, so daß die Möglichkeit der Verflüchtigung des gesuchten Elementes wesentlich reduziert wird. Durch die Reaktion von gasförmigen Gaskomponenten des Gasgemisches entstehen gasförmige Verbindungen wie z. B. Nitrosylperoxid, Nitrosylchlorid, deren Oxidationswirkung höher als die Summe der Oxidationsfähigkeit der Komponenten ist. Auf Grund des Oxidationsvermögens des Gasgemisches wird die Probe vollständig verbrannt und der Rückstand erfordert keine nachträgliche Oxidation. Bei der angewandten niedrigen Temperatur und bei geregelter Sauerstoffzuleitung kommt es nicht zur Entzündung der Probe, die mit einer örtlichen Überhitzung verbunden wäre, die Verluste des gesuchten Elementes, die Sinterung der Asche und die Herabsetzung der Reaktivität derselben und der Löslichkeit verursacht. Die Wahl des Gasgemisches der oxidierenden Gase ist von dem Zweck abhängig, für den die Probe zersetzt wird, z. B. wenn die Elemente bestimmt werden sollen, die flüchtige Chloride bilden, wie z. B. Ge, As, Sn, Sb, Pb und andere, wird kein Chlor verwendet. Die Struktur der gewonnenen Asche entspricht der Struktur der ursprünglich gebundenen Aschebestandteile. Die Asche befindet sich in einer aktivierten physikalisch-chemischen Form und kann leicht mit Hilfe einer kleinen Menge von Mineralsäure zersetzt werden. Die so erhaltene Lösung besitzt daher eine niedrige und genau definierte Säurekonzentration. Die Anzahl der Operationen, die für die Gewinnung der Lösung nötig sind, ist klein, was zu sehr niedrigen und konstanten Werten des Blindversuches führt. Der Bedarf an reinen Chemikalien für die Zersetzung ist minimal. Die Methode ist universal anwendbar und es ist möglich, eine große Anzahl von verschiedenen Materialarten mit einer lediglich kleinen Anpassung der Bedingungen zu verwenden.

Bei der Anwendung einer mehrfachen Mineralisationsvorrichtung ist es möglich, mehrere Proben auf einmal zu verarbeiten. Die bei den einzelnen Vorrichtungen zur Mineralisation auf trockenem Wege erwähnten Nachteile werden durch die Einrichtung zur Mineralisation von kohlenstoffhaltigen Materialien in fester Phase mit Hilfe der Gasphase erfindungsgemäß beseitigt. Das Wesen der Erfindung liegt darin, daß diese aus einer Mineralisationseinheit besteht, gebildet durch einen heizbaren Block, vorzugsweise aus einer Aluminiumlegierung, welcher durch zylinderförmige Öffnungen mit flachem Boden versehen ist, zum Einbringen von Mineralisationsgefäßen mit darin enthaltenen Proben. Der Block ist oben mit einem Deckel verschließbar, der vorzugsweise aus einer Aluminiumlegierung besteht und mit Öffnungen für die Hälse von Mineralisationsgefäßen versehen ist. Die Mineralisationsgefäße besitzen eine zylindrische, sich konisch zum zylinderförmigen Hals hin verjüngende Form. Die Zuleitungskapillaren sind in die Hälse frei eingeführt, wobei die Kapillaren mit ihrem oberen Teil an dem Gasgemischverteiler des Mineralisationsgasgemisches angeschlossen sind.

Der untere Teil der Zuleitungskapillaren kann vorzugsweise in den röhrenförmigen Teil der Mineralisationsgefäße hineinragen.

Der Gasgemischverteiler kann über den Kühler, den Kondensatabscheider und das Mischrohr mit dem Ammoniakverbrennungssofen, der mit einer Sauerstoff- und Ammoniakzuleitung versehen ist und ferner mit dem Ozonisator verbunden werden, der eine Sauerstoffzuleitung besitzt. Hier wird das Mineralisationsgasgemisch vorbereitet.

Bei der Verwendung von Chlor im Mineralisationsgasgemisch ist der Verteiler des Gasgemisches mit einer Chlorzuleitung versehen.

Der Verteiler des Mineralisationsgasgemisches kann jedoch auch direkt mit den Vorratsbehältern bzw. mit den Quellen der einzelnen Gase je nach Bedarf verbunden werden.

Der Block der Mineralisationseinheit sowie der Ammoniakverbrennungssofen und der Ozonisator können mit einer elektrischen Energiequelle verbunden sein.

Das Mischrohr, Kondensatabscheider, Kühler, Verteilungsanlage des Gasgemisches, Chlorzuleitung, Mineralisationsgefäße und Zuleitungskapillaren sowie die Verbindungselemente bestehen aus einem oxidationsfreien Material.

Die erfindungsgemäße Einrichtung zur Mineralisation von kohlenstoffhaltigen Materialien ermöglicht unter bestimmten Bedingungen die Einwirkung der Gasphase auf die Probe in fester Phase. Die feste Phase der Probe kann gegebenenfalls erst in der entsprechenden Einrichtung zur Mineralisation gewonnen werden, und zwar erfindungsgemäß durch Trocknen, Entgasen und Verdampfen von halbfesten bis flüssigen Proben. Die einwirkende Gasphase ermöglicht eine geregelte Verbrennung, wo aus oxidierenden Agenzien die Komponenten der Gasphase, wie Sauerstoff, Ozon und Stickstoffoxide auftreten. Der Vorteil der erfindungsgemäßen Einrichtung zur Mineralisation von kohlenstoffhaltigen Materialien besteht in der geregelten Verbrennung, ferner in der Verschiebung des Reaktionsgleichgewichtes in Richtung der Gewinnung von Mineralisationsprodukten durch ständiges Zuleiten des frischen Gasgemisches unter gleichzeitiger Ableitung von gasförmigen Mineralisationsprodukten. Dadurch wird ermöglicht, ein vollkommenes Mineralisat zu gewinnen, dessen Struktur und Textur durch die nur wenig geänderte Struktur der ursprünglichen Probe gebildet wird und das für die nachfolgende Lösung sehr günstig ist. Die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Mineralisation von kohlenstoffhaltigen Materialien ermöglicht durch das Temperaturprogramm das Trocknen, Entgasen und in der letzten Phase die Mineralisation derart auszuführen, daß das gesamte Mineralisationsgefäß gleichmäßig

erhitzt wird, wobei keine Bildung von nichtverbrannten Ansätzen im Halse des Mineralisationsgefäßes und gleichzeitig keine örtliche Überhitzung des mineralisierten Materials stattfinden kann. Dank der niedrigen Mineralisierungstemperatur sind Verluste der zu bestimmenden Elemente ausgeschlossen. Die halbgeschlossene Mineralisationsvorrichtung reduziert die Möglichkeit der Kontamination der Probe durch Verunreinigungen aus der Umgebung.

Ausführungsbeispiel

In der beigefügten Zeichnung wird ein Beispiel der Einrichtung zur erfindungsgemäßen Mineralisation von kohlenstoffhaltigen Materialien schematisch veranschaulicht, wobei die Fig. 1 die Gesamtansicht und die Fig. 2 die Mineralisationseinheit zeigt. Die Vorrichtung zur Mineralisation von kohlenstoffhaltigen Materialien besteht aus dem Ammoniakverbrennungssofen 1, welcher mit einer Sauerstoffzuleitung 2 und einer Ammoniakzuleitung 3 versehen ist, sowie aus dem Ozonisator 4, der mit einer Sauerstoffzuleitung 5 verbunden ist. Der Ammoniakverbrennungssofen 1 und der Ozonisator 4 sind über das Mischrohr 6 mit dem Kondensatabscheider 7 verbunden, der mit einer Ablassrichtung 8 versehen ist. In den Kondensatabscheider 7 werden die Reaktionsprodukte des Ammoniakverbrennungssofens 1, d. i. das Gemisch von Sauerstoff, Wasserdampf und Stickstoffoxiden, und die Reaktionsprodukte aus dem Ozonisator, 4, d. i. ein Gemisch von Sauerstoff und Ozon, eingeleitet. Der Kondensatabscheider 7 ist mit dem Kühler 9 verbunden, der durch den Gasgemischverteiler 10 mit der Mineralisationseinheit 12 in Verbindung steht. Bei der Anwendung von Chlor im Gemisch von Mineralisationsgasen wird der Gasgemischverteiler 10 durch die Chlorzuleitung 11 mit Chlor versehen.

Die Mineralisationseinheit 12 wird durch den Block 13 gebildet, der z. B. eine zylindrische oder prismatische Form besitzt und aus einer Aluminiumlegierung hergestellt ist. Dieser Block 13 wird elektrisch geheizt und ist mit zylindrischen Öffnungen mit flachem Boden versehen, in welche die Mineralisationsgefäße 15 eingebracht werden. In den Mineralisationsgefäßen 15 sind die Proben. Der Block 13 wird oben durch den Deckel 14 bedeckt, ebenfalls aus einer Aluminiumlegierung, welcher mit Öffnungen für die Hälse der Mineralisationsgefäße 15 versehen ist. Diese Mineralisationsgefäße 15 besitzen eine zylindrische, sich konisch zum zylindrischen Hals hin verjüngende Form. In die Mineralisationsgefäße 15 sind die Zuleitungskapillaren 16 eingeführt, wobei sie mit ihrem oberen Teil an den Gasgemischverteiler 10 angeschlossen sind. Der untere Teil der Zuleitungskapillaren 16 ragt in den röhrenförmigen Teil der Mineralisationsgefäße 15 hinein. Um die unerwünschte Korrosion durch die durchlaufenden Mineralisationsgase zu verhindern, sind das Mischrohr 6, der Kondensatabscheider 7, der Kühler 9, der Gasgemischverteiler 10, die Chlorzuleitung 11 des Mineralisationsgefäßes 15 und die Zuleitungskapillaren 16 sowie deren Verbindungselemente aus einem gegen Korrosion widerstandsfähigem Material, wie z. B. aus Glas, Quarz oder Polytetrafluoräthylen, hergestellt.

Die Vorrichtung zur Mineralisation von kohlenstoffhaltigen Materialien besteht ferner aus der elektrischen Energiequelle 17, die mit dem Ammoniakverbrennungssofen 1, mit dem Ozonisator 4 für die Zubereitung des Mineralisationsgasgemisches, und mit dem Block 13 zur programmierten Heizung zusammengeschaltet ist.

Das Mineralisationsgemisch zur Mineralisation von kohlenstoffhaltigen Materialien wird auf folgende Weise hergestellt: Im Verbrennungssofen 1 wird auf dem Katalysator ein Ammoniak-Sauerstoff-Gemisch verbrannt, wodurch Stickstoffoxide entstehen. Gleichzeitig wird ein anderer Sauerstoffstrom im Ozonisator 4 durch Ozon angereichert. Die so erhaltenen Gase werden dann gemeinsam in den Kondensatabscheider 7 geleitet, wo das Reaktionswasser und die Salpetersäure abgeschieden werden. Durch die Reaktion zwischen den Stickstoffoxiden, dem überschüssigen Sauerstoff und Ozon entstehen höhere Stickstoffoxide und Peroxverbindungen. Nach vollständigem Abscheiden von Wasser aus dem Gasgemisch und etwaigem Chlorzusatz zum Mineralisationsgasgemisch wird der Gasstrom durch den Gasgemischverteiler 10 in die Zuleitungskapillare 16 auf die zu mineralisierenden Proben geleitet. Die Proben sind in den Mineralisationsgefäßen 15 enthalten, die im ganzen Volumen in dem Block 13 programmiert gleichmäßig erhitzt werden.

Die eigene Mineralisation verläuft derart, daß die abgewogenen Proben nach einem optimalisierten Programm, das durch den Charakter des zu mineralisierenden Materials bestimmt wird, erhitzt werden. Die wirksame Einwirkung des Mineralisationsgasgemisches wird durch die Einleitung in den Raum mit der Probe ermöglicht, wo ein Wechsel des verbrauchten Gemisches der metastabilen Verbindungen für das frische Gasgemisch gewährleistet wird. Die Reaktionsprodukte werden durch den Strom des nicht reagierten Gases über den Deckel 14 der Mineralisationseinheit 12 ausgetragen. Dadurch wird eine Verschiebung des Reaktionsgleichgewichtes zugunsten der Mineralisation gesichert, wobei gleichzeitig der Strom der Abgase das Eindringen der Verunreinigungen in das Mineralisationsgefäß 15 verhindert. Weiterhin werden einige Ausführungsbeispiele angeführt.

Beispiel 1

Die Probe eines trockenen Tiermuskelfewebes von 2 g wurde 20 Stunden in einem Sauerstoffstrom $0,06 \text{ ml} \cdot \text{s}^{-1}$ unter Zusatz von 5 % Stickstoffoxid auf 400°C erhitzt.

Beispiel 2

Eine Roggenmehlprobe von 2 g wurde 18 Stunden in einem Sauerstoffstrom $0,2 \text{ ml} \cdot \text{s}^{-1}$ unter Zusatz von 5 % Stickstoffoxid und 1 % Ozon auf 400°C erhitzt.

Beispiel 3

Eine Baumwollprobe von 0,6 g wurde 6 Stunden auf 300°C in einem Sauerstoffstrom von $0,09 \text{ ml} \cdot \text{s}^{-1}$ unter Zusatz von 5 % Ozon erhitzt.

Beispiel 4

Eine Roggenstrohprobe von 1 g wurde 12 Stunden bei einem Sauerstoffstrom von $0,1 \text{ ml} \cdot \text{s}^{-1}$ unter Zusatz von 1 % Stickstoffoxiden und 5 % Ozon auf 380°C erhitzt.

Beispiel 5

Eine Mineralölprobe von 2 g wurde 20 Stunden in einem Sauerstoffstrom von $0,1 \text{ ml} \cdot \text{s}^{-1}$ unter Zusatz von 1 % Stickstoffoxiden und 5 % Chlor auf 300°C erhitzt.

Beispiel 6

Eine Butterprobe von 1 g wurde 15 Stunden in einem Sauerstoffstrom von $0,05 \text{ ml} \cdot \text{s}^{-1}$ unter Zusatz von 5 % Stickstoffoxiden und 1 % Chlor auf 350°C erhitzt.

In sämtlichen Beispielen bildete das Mineralisierungsprodukt eine lockere Asche, die leicht direkt in 15%iger Salpetersäure gelöst wurde. Die Mehl- und Strohproben wurden vor dem Auflösen mit Fluorwasserstoff- und Perchlorsäure abgeraucht. Das erfindungsgemäße Mineralisationsverfahren von kohlenstoffhaltigen Mineralien kann ebenfalls zur Bestimmung der Struktur des Mineralskeletts von kohlenstoffhaltigen Materialien oder zur schonenden Gewinnung von Asche kohlenstoffhaltiger Materialien zur technologischen Verarbeitung verwendet werden.

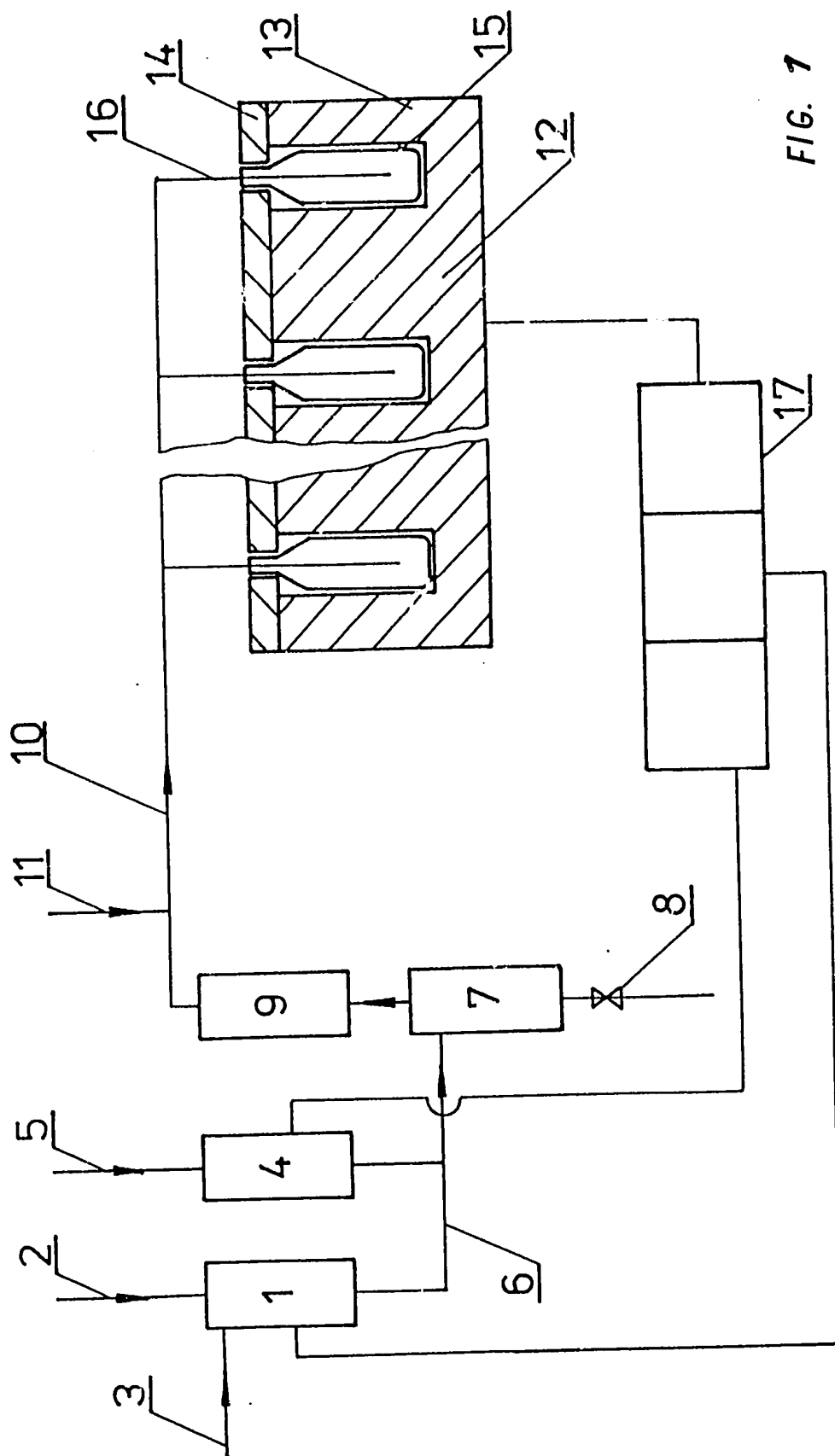


FIG. 7

