



## het gebruik van microgolven in de analytische chemie

H. Lingeman,  
Afdeling Analytische Chemie en  
Toegepaste Spectroscopie,  
Vrije Universiteit, De Boelelaan  
1083,  
1081 HV, Amsterdam,  
Tel: 020 444 7539, Fax: 020 444 7543

begint bij 300 - 1000 GHz ofwel een golflengte van 1 - 0,3 mm. Bij frequenties lager dan 1 GHz (golflengten boven de 30 cm) beginnen radio en televisie hun toepassing (Tabel 1).

het gebied tussen de 1 en 50 GHz in gebruik voor RADAR en communicatie.

Het microgolfg gebied is onderverdeeld in een aantal frequentiebanden, waaraan codes zijn toegekend. Binnen deze banden zijn bepaalde gebieden gereserveerd voor specifieke toepassingen. Om storingen te voorkomen zijn bepaalde frequentiebanden exclusief toegewezen voor industriële, wetenschappelijke, medische, huishoudelijke en alle andere analoge niet-telecommunicatietoepassingen. Alle keukens magnetrons werken daarom bij een frequentie van 2,45 GHz.

### 1. Inleiding

Microgolven maken deel uit van het electromagnetische spectrum. Het is het gebied tussen infrarood en radiogolven. Het verre infrarood loopt tot een golfgetal van 200 cm<sup>-1</sup>. Dit komt overeen met een frequentie van 6000 GHz. Het magnetrongebied

Tegenwoordig is de meest bekende toepassing van microgolven te vinden in de keukens, in de vorm van de magnetronoven. De eerste compacte en eenvoudige magnetronoven stamt uit de jaren 50. Voor die tijd werden microgolven vooral voor militaire doeleinden gebruikt. Ook nu nog is het grootste gedeelte van

In de monsterbewerking worden microgolven gebruikt om monsters te destrueren, te extraheren, te ont-eiwitten en te ontdooien.

Tabel 1

Toepassingen van verschillende microgolffrequenties

Band	Frequentie (GHz)	Toepassing
UHF	0,915	Industrie, wetenschap, medisch
L	1,35 - 1,71	Verscheidene militaire en civiele communicatie en RADAR
	1,85 - 2,2	Commerciële communicatie
S	2,45	Industrie, wetenschap, medisch, magnetronovens
	2,9 - 3,7	Verscheidene RADAR
C	4,4 - 5,0	Militaire communicatie
	5,0 - 5,3	Landingssystemen op vliegvelden
	5,85	Industrie, wetenschap, medisch
	5,9 - 6,4	Commerciële satelliet uplink
	6,4 - 7,1	Commerciële communicatie
X	7,9 - 8,4	Militaire satelliet uplink
	8,5 - 10,6	Verscheidene RADAR
	11,7 - 12,2	Commerciële satelliet downlink
Ku	12,2 - 12,7	Satelliet zenders
	15,7 - 17,7	Verscheidene RADAR
K	20,2 - 21,2	Militaire satelliet communicatie
	22,125	Industrie, wetenschap, medisch
	24,1	Politie RADAR
Ka	27,5 - 30	Commerciële communicatie
	31,8 - 33,4	Navigatie RADAR
	40 - 43	Verscheidene communicatie

### 2. Werking van magnetron

De magnetronbuis zet gelijkstroom om in microgolven. In een vacuümbuis bevindt zich een holle cilindervormige anode met daarin axiaal een verwarmde kathode. De binnenkant van de anode is voorzien van schoepen. Over de anode en de kathode is een constant potentiaalverschil aangelegd. Een permanente magneet of een elektromagneet zorgt voor een axiaal magnetisch veld. Elektronen komen vrij uit de kathode en worden versneld in de richting van de anode. Het magnetisch veld zorgt ervoor dat de elektronen niet rechtdoor worden versneld maar van de kathode af spiraliseren.

In de holten tussen de schoepen van de anode wordt de energie van de elektronen omgezet tot microgolven. De microgolven worden door middel van een antenne uitgestraald en komen via een zogenaamde 'waveguide' in de oven terecht. De efficiëntie van deze omzetting bedraagt 60 - 65%. De rest van de energie wordt gebruikt om de kathode te verwarmen of wordt via koeling van de anode afgevoerd.

Bij de meeste magnetrons levert de magnetronbuis een constant vermo-

gen. Om het vermogen te variëren wordt de magnetronbuis gepulseerd. De pulsacyclus van een keukenmagnetron duurt 10 tot 30 s. Wanneer een magnetronoven met een pulsacyclus van 20 s op half vermogen moet werken, dan zal de magnetronbuis dus steeds 10 s aan en 10 s uit staan.

De afmetingen van de binnenkant van de oven zijn heel belangrijk. Deze moeten zo gekozen worden dat de microgolven resoneren zodat in de oven staande golven ontstaan. Knopen in een staande golf vormen plekken met een lage stralingsintensiteit. Dit worden 'cold spots' genoemd. Buiken in de staande golfvormen zogenaamde 'hot spots'. In een oven kunnen meerdere resonantietoestanden tegelijk voorkomen. Door de juiste afmetingen van de oven te kiezen kunnen de verschillende resonantietoestanden van de staande golven elkaar compenseren.

Bij eenvoudige keukenmagnetrons zijn de afmetingen niet altijd optimaal gekozen om hot spots en cold spots te voorkomen. Bij speciaal voor laboratoria ontwikkelde magnetrons is het elektromagnetisch veld in de oven beter homogeen, zodat monsters reproduceerbaar verwarmd kunnen worden.

### Verwarmen met microgolven

Niet geleidende en polariseerbare stoffen zijn in staat om elektrische energie op te slaan. Dit gebeurt doordat, onder invloed van een elektrisch veld, positieve en negatieve ladingen worden verplaatst, tegen de atomaire en moleculaire krachten in. Dit wordt diëlektrische polarisatie genoemd. Diëlektrische polarisatie komt voor in vier verschillende vormen:

- elektronische polarisatie, het herschikken van de elektronen rond bepaalde kernen van het molecuul;
- atomaire polarisatie of distorsie polarisatie, het verplaatsen van kernen binnen het molecuul;
- oriëntatie polarisatie, de permanente dipool van het molecuul richt zich naar het elektrisch veld;
- ladingspolarisatie, elektronen die vrij in het materiaal kunnen bewegen veroorzaken microscopische ladingsverschuivingen (Maxwell-Wagner effect).

Een maat voor de polariseerbaarheid is de relatieve permittiviteit ( $\epsilon$ ). Hoe groter  $\epsilon$  hoe meer energie van het elektromagnetisch veld in het materiaal kan worden opgeslagen.  $\epsilon$  wordt ook vaak de diëlektrische constante genoemd. Het is echter geen echte constante maar een functie van de temperatuur en de frequentie van het elektromagnetisch veld.

In een wisselend elektromagnetisch veld verandert de oriëntatie van de polarisatie met het veld mee. Bij een lage frequentie gaan alle polarisatievormen synchroon met het elektromagnetisch veld. Wanneer de frequentie toeneemt zullen langzamere vormen van polarisatie het elektromagnetisch veld niet meer bij kunnen houden. Elektronische en atomaire polarisatie zijn vele malen sneller dan de frequentie van radioen microgolven. Deze vormen van polarisatie spelen daarom geen rol bij het diëlektrisch verwarmen.

Bij oriëntatie polarisatie draaien de moleculen als het ware met de richting van het elektromagnetisch veld

mee. In een vloeistof hebben moleculen ongeveer 1 ps nodig om rond te draaien. Dit komt neer op een frequentie van rond de 100 GHz. Ladingspolarisatie ligt in dezelfde orde van grootte. Deze beide vormen van polarisatie zijn dus verantwoordelijk voor de interactie met microgolven.

Dat er warmte vrijkomt bij deze interactie van microgolven met polariseerbare stoffen komt doordat moleculen, die het elektromagnetisch veld nog maar net bij kunnen houden, steeds iets achter liggen op de veldrichting. Zij absorberen energie van het elektromagnetisch veld om weer bij te komen. De mate waarin energie wordt opgenomen is niet zo zeer afhankelijk van  $\epsilon$  maar van de zogenaamde diëlektrische verliesfactor.

Het mechanisme voor de overdracht van energie van microgolven naar warmte is heel anders dan de conventionele manieren van warmteoverdracht. Bij het verwarmen door middel van geleiding en convectie komt de warmte van buiten en kost

Tabel 2  
Diëlektrische gegevens van verschillende matrices bij 25°C en bij 3 Ghz en 10 Ghz

Matrix	3 Ghz			10 Ghz		
	$\epsilon'$	$\epsilon''$	$D_p$ (mm)	$\epsilon'$	$\epsilon''$	$D_p$ (mm)
Water	77	12	23	55	30	3
0,1 M NaCl	76	18	15	54	30	2
0,3 M NaCl	69	30	9	52	31	2
0,5 M NaCl	67	42	6	51	32	2
Methanol	24	15	10	9	7	4
Ethanol	6	2	50	2	0,1	110
n-Propanol	4	2	25	3	0,2	70
n-Butanol	3	2	36	-	-	-
Ethyleenglycol	12	12	9	7	5	5

$D_p = l_0 \cdot \epsilon' / 2\pi \cdot \epsilon''$

het tijd om de warmte geheel gelijkmatig te verdelen. Bovendien moet de warmte eerst door middel van geleiding aan de wand worden doorgegeven en vervolgens van de wand aan de vloeistof. De warmte moet vervolgens door convectiestroming over de hele vloeistof verdeeld worden. Met microgolven wordt de vloeistof direct verwarmd. Voor een homogeen verwarming van een monster is het alleen van belang dat de veldsterkte binnen in het monster homogeen is. De belangrijkste factor die dit beïnvloedt, is de penetratiediepte (Dp). Dit is de afstand die de microgolven door de stof afleggen totdat het vermogen is afgenomen tot 1/e van de beginwaarde aan het oppervlak. Bij benadering komt de penetratiediepte overeen met (Tabel 2).

Hierbij is 10 de golflengte van de elektromagnetische straling. Water absorbeert microgolven het beste bij 20 GHz. De penetratiediepte is bij deze frequentie echter zo gering dat alleen een dun laagje aan de buitenkant direct verwarmd zal worden. Bij 2,45 GHz, de frequentie van een keukenmagnetron, is de absorptie veel minder efficiënt. De straling kan daardoor veel dieper in het water doordringen en het daardoor veel gelijkmatiger opwarmen. De mate van absorptie is sterk afhankelijk van de frequentie. De gebruikte frequentie (2,45 GHz) is optimaal voor water, maar blijkt ook goed te voldoen voor een groot aantal organische oplosmiddelen.

### 3. Magnetrondestructies

Mineraliseren van monsters met behulp van een magnetron voor elementanalyse is tegenwoordig een algemeen gebruikte techniek. De eerste experimenten met een magnetron zijn uitgevoerd in 1975. Echter pas in 1986 is het aantal toepassingen van de magnetron voor monsterverwerking in het laboratorium sterk toegenomen.

#### *Destructies in open vaten*

In één van de eerste publikaties waarin microgolven worden gebruikt voor monsterverwerking wordt het nat verassen van verschillende biologische (b.v. runderlever, bladeren) monsters beschreven. De traditionele manier van nat verassen

kent een aantal beperkingen. Het verwarmen van monsters in geconcentreerde zuren moet nauwlettend in de gaten worden gehouden. Om perchloorzuurdampen veilig af te voeren zijn speciale zuurkasten nodig en wanneer van vastgestelde procedures wordt afgeweken bestaat er gevaar voor explosies. In sommige gevallen kan de tijd die nodig is voor destructie van de monsters ook een probleem opleveren.

Het nat verassen van biologische en medische monsters, door deze te verwarmen met geconcentreerde zuren in een open vat, gebeurt in de meeste gevallen met geconcentreerd salpeterzuur in combinatie met perchloorzuur. Soms wordt waterstofperoxyde of zwavelzuur toegevoegd. De methodes verschillen nauwelijks van de traditionele manier van nat verassen. De magnetronoven wordt alleen gebruikt als alternatief voor het verwarmen van het monster.

Het belangrijkste voordeel van destructie met de magnetron is de snelheid. De tijd die nodig is voor het volledig destrueren van biologische monsters kan met een factor 20 worden verkort. Deze tijdswinst is vooral te danken aan het feit dat met een magnetron de monsters direct, homogeen en veel efficiënter worden verwarmd. Conventionele manieren van verwarmen, zoals kookplaat of een verwarmingsblok, zijn minder efficiënt. Door warmtegeleiding wordt de wand van het bekeerglas of de reageerbuis verwarmd. Deze warmte wordt vervolgens, ook door middel van geleiding, doorgegeven aan de vloeistof. Door convectie moet de warmte vervolgens over de hele vloeistof verdeeld worden. De tijdswinst verhoogt de monsterdoorvoer aanzienlijk waardoor dure analyse apparatuur efficiënter gebruikt kan worden.

Doordat het monster minder lang wordt blootgesteld aan de lucht is de kans op contaminatie met stoffen uit de omgeving sterk teruggedrongen. De hoeveelheid lood in blanco's wordt teruggebracht van bijvoorbeeld 9 naar 5 ng. Ook het feit dat in de afgesloten ruimte van een magnetronoven wordt gewerkt, vermin-

dert de kans op contaminatie aanzienlijk.

In 1985 werd een magnetron, speciaal voor laboratoriumonderzoek, ontwikkeld. Om corrosie tegen te gaan is de binnenkant van de oven voorzien van een laag Teflon en is de oven uitgerust met een ventilator om zuurdampen af te voeren. Het vermogen is in stappen van 1% instelbaar tot 600 W, en tijd en vermogen kunnen worden geprogrammeerd tot 8 verschillende stappen. Om het vermogen van deze magnetron beter te kunnen regelen is de pulscyclus teruggebracht tot 1 s. Dit is vooral nuttig bij monsters die voorzichtig verwarmd moeten worden om heftige reacties en overkoken te voorkomen. De monsters krijgen dan geen lange pulsen van 10 tot 30 s met vol vermogen te verwerken.

#### *Destructies in gesloten vaten*

Bij de conventionele manier van destructie wordt gebruik gemaakt van afgesloten, drukbestendige vaatjes, waarin het monster met zuren wordt verwarmd. Doordat de druk in de vaatjes zeer hoog oploopt neemt het kookpunt van de zuren toe zodat de reactietemperatuur veel hoger ligt dan bij open destructies.

De voordelen van destructies in gesloten vaten zijn talrijk. Door de hoge temperatuur en druk gaat de destructie veel sneller. Bovendien komen er geen zuurdampen vrij, gaan vluchtige componenten niet verloren, is contaminatie door stoffen uit de omgeving zo goed als uitgesloten en kan er met veel kleinere volumes reagentia worden gewerkt.

Druk- en temperatuurbestendigheid wordt meestal verkregen door de vaatjes van staal te maken. Om deze bestand te maken tegen zuren en andere reagentia moeten ze worden voorzien van een inerte kunststof voering. Als materiaal voor deze voering wordt meestal PTFE (polytetrafluorethyleen) genomen. Vaatjes van dit type worden vaak 'Parr bombs' genoemd. Om deze bommen te verwarmen worden ze meestal in een waterbad of een hete luchtoven geplaatst. Om de zuren en het monster te verwarmen, moet de warmte door middel

van geleiding, door de wand van het vaatje naar binnen. Met een magnetron kan de vloeistof in het vaatje direct verwarmd worden, zonder dat geleiding via de wanden nodig is.

Voor magnetrondestructie met gesloten vaatjes kunnen echter niet de originele Parr bombs gebruikt worden. Metalen voorwerpen veroorzaken vonken in de magnetron en kunnen de magnetronbuis beschadigen. Daarom moeten, voor bomdestructies in een magnetron, kunststoffen worden gebruikt die zeer sterk zijn, ook bij hoge temperaturen, en bovendien redelijk transparant voor microgolven.

De eerste gesloten magnetron-destructie is in 1983 uitgevoerd om geologisch materiaal, als slakken, mineralen en legeringen, in flessen van polycarbonaat, te destructuren. Polycarbonaat heeft echter een smeltpunt van 135°C en wordt in de magnetron vrij snel bros en ondoorzichtig en na 4 destructies zijn ze niet meer te gebruiken.

Na het testen van verschillende typen destructievaatjes is besloten tot het gebruik van (150 ml) Teflon-PFA (perfluoralkoxy) vaatjes. Een andere mogelijkheid is het gebruik van (60 ml) Teflon vaatjes voor de destructie van staalmonsters om het gehalte aluminium te bepalen. Eén gram staal wordt met 3 ml salpeterzuur, 3 ml zoutzuur en 2 ml waterstoffluoride gedurende 80 s verwarmd in een keukenmagnetron op 650 W. Voorheen duurde een vergelijkbare destructie met een Parr bomb op 180°C een vol uur.

In het algemeen worden de reactie omstandigheden empirisch bepaald. Druk en temperatuur in de vaatjes worden meestal geschat en optimaliseren van de destructie wordt slechts uitgevoerd door vermogen van de magnetron en reactietijd te variëren. Er zijn echter enkele studies bekend die het mogelijk maken om destructiemethoden systematisch te optimaliseren.

Een belangrijke stap voorwaarts tot verhoging van de veiligheid van destructie met gesloten vaatjes is de invoering van een doorslagmembraan dat explosie van de vaatjes

moet voorkomen. Hoewel het doorslagmembraan de veiligheid zeker verhoogt, is een systeem zonder ventiel gemakkelijker om mee te werken. Tegenwoordig zijn er een groot aantal systemen beschikbaar die voorzien zijn van een drukbeveiliging en een druk- en temperatuursensor. Het grootste voordeel dat de magnetron biedt bij destructies in gesloten vaatjes is ongetwijfeld de snelheid. Er zijn verschillende manieren onderzocht om grondmonsters te destructuren voor de bepaling van kwik. Teflon-bomb destructie in de magnetron gaat 12 maal sneller dan normale Parr-bomb destructie in een hete luchtoven. Een ander voorbeeld is het terugbrengen van de destructietijd van staalmonsters van 3 uur met een Parr-bomb tot 80 s in de magnetron: dit is 45 maal sneller.

### *In-line magnetrondestructies*

In de laatste jaren zijn flow-injectie analyse (FIA) en chromatografische technieken sterk in opkomst. Het biedt een goed te automatiseren en zeer snelle manier van detecteren en bovendien bespaart het aanzienlijk op het reagentieverbruik. Beide doorstroomsystemen kunnen worden gecombineerd met tal van detectiemethoden, zoals moleculaire absorptie, atomaire spectroscopie, elektrochemische detectie. Voor dit soort analyses moet het monster echter wel al in oplossing zijn. Daarom moeten veel monsters worden gedestruëerd voordat ze in het doorstroomsysteem kunnen worden geïntroduceerd. De destructiestap die vooraf gaat aan de doorstroombepaling is de meest tijdrovende en bewerkelijke stap in de hele analyse en doet de snelheid en automatiseerbaarheid van doorstroomsystemen grotendeels weer teniet. Daarom gaat er steeds meer aandacht uit naar de ontwikkeling van een methode voor de snelle en automatische destructie van monsters ten behoeve van doorstroomsystemen.

Eén van de eerst beschikbare systemen maakt het mogelijk om zink en cadmium in lever- en nierweefsel te bepalen. Met conventionele destructie en FIA duurt de analyse van 6 monsters ongeveer 30 min. Deze at-line aanpak brengt de analysetijd terug tot 8 min.

Een volgende stap is in-line magnetrondestructie. Hierbij worden de monsters niet vooraf in een vaatje of reageerbuis gedestruëerd maar direct in het doorstroomsysteem zelf. De monsters worden dan door een reactiespoel geleid, die zich in een magnetronoven bevindt. Destructie vindt dan direct in de leiding plaats en kan zo volledig worden geautomatiseerd. Een voorbeeld is de bepaling van koper, zink en ijzer in bloed. Het FIA-magnetrondestructiesysteem bestaat uit een dubbele injectiekraan, een keukenmagnetron en een AAS. In de magnetron bevindt zich een spoel van Pyrex leiding met een lengte van 50 cm en een interne diameter van 0,5 mm. Door middel van de dubbele injectorkraan worden 60 - 100 µl monster en 100 µl van een mengsel van 0,3 M zoutzuur en 0,4 M salpeterzuur gelijktijdig in de carrierstroom geïnjecteerd. Met dit systeem is een monsterdoorvoer van ca. 80 per uur gehaald.

Een andere mogelijkheid is de injectie van monsters, voorzien van reagens, door middel van een autosampler in de carrierstroom. Van de gedestruëerde monsters (urine, afvalwater) is met een koude damp AAS het kwikgehalte bepaald. Ook andere metalen zoals arseen, bismut, lood en tin kunnen met dit systeem worden bepaald. In-line magnetrondestructie wordt verder nog toegepast voor de bepaling van metalen in vetweefsel, biologisch materiaal en milieu monsters zoals drinkwater, afvalwater en sediment.

De belangrijkste voordelen van in-line magnetrondestructie zijn de snellere monsterverwerking en de automatiseerbaarheid. Een ander voordeel is dat met een geheel gesloten systeem wordt gewerkt zodat de kans op contaminatie van monsters met stoffen uit de omgeving sterk wordt verkleind. Het gebruik van reagentia en de benodigde hoeveelheid monster worden ook sterk verminderd. Een beperking van dit systeem is vooral dat slecht met vloeibare monsters gewerkt kan worden of met zeer fijne slurries. Bovendien moet bij doorstroomsystemen altijd worden gelet op verstopping en carry-

over, het achterblijven van componenten in de leidingen en kranen van het systeem.

## 5. Gefocusseerde magnetrons

De microgolven worden opgewekt door middel van een magnetronbuis en via een zogenaamde waveguide op de monsterholte gefocusseerd. Het vermogen van de magnetronbuis is traploos regelbaar zodat een monster ook met een laag vermogen continu verwarmd kan worden, in plaats van gepulseerd.

Bij de gefocusseerde magnetron wordt alle energie op het monster gericht, in tegenstelling tot de conventionele magnetron waar de microgolven over de hele oven verdeeld worden. Het gefocusseerd verwarmen zorgt niet alleen voor een efficiëntere en veel snellere verwarming, maar verhoogt ook de reproduceerbaarheid.

Bij de conventionele magnetron is de straling niet homogeen over de oven verdeeld. Omdat de straling door middel van reflectie tegen de wanden door de oven moet worden verspreid bevinden zich in de oven plekken met een hoge stralingsdichtheid, zogenaamde hot spots en plekken met een lage stralingsdichtheid (cold spots). Om een monster in een conventionele magnetron reproduceerbaar te verwarmen moet het door de magnetron bewegen, bijvoorbeeld in een carroussel.

Op de monsterbuis kan een condensatietoren worden geplaatst waardoor de verdampende zuren terug vloeien naar het monster en er haast geen dampen meer vrijkomen. Via aansluitingen op de condensatietoren kunnen ook tijdens de destructie of extractie reagentia worden toegevoegd.

### Toepassingen

Tot nu toe is de gefocusseerde magnetron met name gebruikt voor de destructie van verschillende typen monsters die vervolgens met AAS zijn geanalyseerd. Een voorbeeld is het gebruik van een systeem dat is uitgerust met monstercarroussel met 16 posities. De gehomogeniseerde monsters (bijvoorbeeld voedingsmiddelen) worden ingewogen in monsterbuizen en in de carroussel gezet. Vervolgens

worden de buizen één voor één door een robotarm opgepakt en in de magnetron gedestruueerd.

De monsters worden in 4 stappen gedestruueerd, waarbij eerst salpeterzuur wordt toegevoegd en na 15 tot 20 min destrueren ook waterstofperoxide. De totale destructie duurt, afhankelijk van de matrix, 30 tot 45 min. De conventionele destructie op een kookplaat duurt 8 tot 12 uur. Bij de magnetrondestructie kan echter slechts 1 monster tegelijk gedestruueerd worden. Hierdoor is het aantal monsters dat per dag verwerkt kan worden met de magnetron niet hoger dan op de conventionele manier. De hoeveelheid werk die er voor verricht moet worden is echter wel aanzienlijk minder omdat de magnetron 16 monsters geheel automatisch kan destrueren.

Het systeem is ook gebruikt voor de bepaling van seleen in biologische monsters met behulp van GC-MS. Conventioneel nat verassen met een verwarmingsblok duurt een hele nacht, terwijl de magnetrondestructie, geheel automatisch, slechts 45 min duurt. Verder wordt bij de conventionele destructie salpeterzuur en perchloorzuur gebruikt, terwijl bij de magnetrondestructie salpeterzuur en waterstofperoxide gebruikt kan worden, waardoor er geen speciale zuurkast nodig is.

## 6. Extracties

Bij totale destructie van de matrix worden alle organische stoffen in de matrix volledig of gedeeltelijk geoxideerd. Daarom is destructie als monstervoorbewerking eigenlijk alleen van toepassing bij elementanalyse. Extractie is juist bedoeld voor de analyse van organische stoffen, die dus op een wat minder destructieve manier uit de matrix moeten worden gehaald.

Bij de monstervoorbewerking hoeft de matrix niet altijd volledig vernietigd te worden. Sommige technieken zijn erop gericht de analieten zo selectief mogelijk van de matrix te scheiden. Het zogenaamde extraheren van de analieten uit de matrix. Dit kan bijvoorbeeld door de matrix met een geschikt oplosmiddel te schudden of te verwarmen (zoals bij Soxhlet extractie).

Bij Soxhlet extractie wordt gewerkt bij het kookpunt van het oplosmiddel. Het hete oplosmiddel wordt gedurende langere tijd, meestal enkele uren, continu over het monster geleid, waardoor organische stoffen worden opgelost en uit de matrix verwijderd. Microgolven kunnen gebruikt worden om zowel de extractie te versnellen en de temperatuur te beperken.

### Off-line extracties

De eerste pogingen om extracties uit te voeren in een magnetronoven stammen uit 1986. Uit verschillende zaden, noten en bonen zijn een aantal polaire organische verbindingen (vicine, convicine, gossypol) en apolaire vetten geëxtraheerd. Uit grondmonsters zijn enkele organofosfor pesticiden (parathion en bromophos) geëxtraheerd. Bij de magnetronextracties zijn dezelfde oplosmiddelen gebruikt als bij de traditionele extractiemethoden. Voor vicine, convicine en gossypol is dit een mengsel van methanol en water, voor vet is n-hexaan gebruikt en voor de pesticiden is met pure methanol geëxtraheerd. De monsters worden in potjes met schroefdeksel gedaan, samen met wat oplosmiddel, en vervolgens 30 s verwarmd in de magnetron. De monsters mogen niet gaan koken en worden daarom na 30 s in enkele minuten weer afgekoeld tot kamertemperatuur. Dit verwarmen en afkoelen wordt, afhankelijk van het monster, 2 tot 5 maal herhaald. De polaire verbindingen zijn vervolgens met behulp van LC geanalyseerd.

De recovery van de polaire verbindingen is met de magnetron hoger dan met de traditionele extractiemethode. Vooral wanneer de oplosmiddelen water bevatten is de magnetronextractie stukken efficiënter. De opbrengst van de magnetronextractie van vet is bij verschillende monsters bijna hetzelfde als de Soxhlet extractie. Met de magnetron wordt steeds net iets minder vet geëxtraheerd. Dit wordt verklaard door het apolaire karakter van hexaan, dat hierdoor veel minder efficiënt door de microgolven wordt verwarmd.

De tijdwinst met deze nieuwe methode is aanzienlijk. De Soxhlet extractie duurt 3 uur, magnetron-

extractie daarentegen enkele minuten. Andere voordelen van magnetronextractie zijn de besparing op oplosmiddel en het werken met kleinere hoeveelheden monster. Bij Soxhlet wordt met volumes van 250 ml gewerkt voor monsters van ongeveer 3 g. Voor de extractie van pesticiden worden grondmonsters van 25 g genomen en wordt 2 tot 3 ml oplosmiddel gebruikt per 0,5 tot 1 g monster.

Een bijkomstig voordeel van magnetronextractie heeft te maken met fragiele organische verbindingen. Gossypol wordt bijvoorbeeld bij extractie met een Soxhlet apparaat gedeeltelijk afgebroken. Doordat gossypol bij magnetronextractie veel minder lang deze hoge temperaturen ondervindt, zijn er haast geen degradatieproblemen van deze stof in het extract aanwezig en is de opbrengst aanzienlijk hoger.

Het zal duidelijk zijn dat de magnetronextractie het best verloopt met polaire oplosmiddelen, die de microgolven goed absorberen. Uiteraard is ook de efficiëntie sterk afhankelijk van de matrix en de oplosbaarheid van de te extraheren component in het betreffende oplosmiddel. De magnetron werkt dus het beste bij de extractie van polaire componenten met een polair oplosmiddel. Bij de extractie van apolaire verbindingen moet een compromis gevonden worden tussen het extractiemiddel waar de verbindingen goed in oplossen en een extractiemiddel dat microgolven goed absorbeert.

Sinds 1991 wordt het Microwave-Assisted Process (MAP) gebruikt. Het principe berust erop dat juist de matrix, in plaats van het oplosmiddel, selectief wordt verwarmd door de magnetron. Van belang is wel dat de matrix vrije watermoleculen bevat. Dit kan eventueel worden bewerkstelligd door water aan droge of gedroogde matrices toe te voegen. Het grote voordeel van het gebruik van microgolft transparante oplosmiddelen is dat er veel minder warmte vrijkomt dan wanneer het oplosmiddel door de magnetron wordt verwarmd. De warmteontwikkeling treedt alleen op in de matrix zelf waar de te extraheren compo-

nenten zich bevinden. Organische componenten die uit de matrix worden geëxtraheerd komen in een koel oplosmiddel terecht, zodat degradatie van thermolabele stoffen tot een minimum wordt beperkt. Bovendien kan het extract direct worden geanalyseerd en hoeft niet meer te worden gewacht tot het is afgekoeld.

MAP komt het best tot zijn recht bij extracties uit biologische materialen zoals plantaardig en dierlijk weefsel. Doordat het water binnen in de cellen selectief door de magnetron wordt verwarmd raakt het binnen enkele seconden aan de kook. Hierdoor worden de microstructuren in het weefsel en in de cellen zelf kapot gemaakt zodat het oplosmiddel gemakkelijker het weefsel binnen kan dringen en de te extraheren componenten gemakkelijker naar buiten kunnen.

## 7. Speciale microgolfeffecten

Een vergelijking tussen een conventionele en een magnetron extractie, onder dezelfde omstandigheden, laat zien dat de recovery zonder magnetron ver achterblijft. Dit duidt op een extra bijdrage van de microgolven aan de extractie, het zogenaamde *microwave-added effect*. Het mechanisme voor dit effect is nog niet geheel duidelijk. Waarschijnlijk berust het effect op meerdere mechanismen die gelijktijdig werken. Eén ervan is verwarmen van vloeistofdruppeltjes, die binnen in het monster opgesloten zitten. Doordat die druppeltjes gaan koken ontstaan er belletjes met een hoge druk, waardoor het monster sneller uit elkaar valt. Hierdoor wordt het oppervlak van het monster vergroot en kan de extractievloeistof op meer plaatsen tegelijk zijn werk doen. Dit effect van hoge drukbelletjes is ook bij ultrasoonextractie aangetroffen.

Een ander mechanisme is het zogenaamde *superheating*. Vloeistoffen in de magnetron worden zeer snel en homogeen verwarmd, maar staan hun warmte door geleiding alleen via de wanden en het oppervlak af. Hierdoor kan de temperatuur van de vloeistof oplopen tot 12 - 26°C boven het kookpunt, waardoor de extractie versneld wordt.

Voor polaire verbindingen kan verder nog gelden dat deze gevoelig zijn voor microgolven en dat de kinetische energie die zij van de microgolven meekrijgen ook kunnen helpen bij het loskomen van de adsorptiekrachten van het monster.

## 8. Conclusies

De magnetron is bij veel manieren van monsterbewerking te gebruiken. Voornamelijk wordt deze als alternatieve verwarmingsbron gebruikt. Zonder uitzondering blijkt dat directe verwarming met microgolven vele malen efficiënter is dan conventionele verwarming door middel van geleiding.

Tegenwoordig mag de magnetron beschouwd worden als een vrij algemeen geaccepteerd laboratoriuminstrument. Op het gebied van destructies blijkt dat voor destructies in gesloten vaten een spectaculaire tijdswinst kan worden behaald ten opzichte van klassieke destructies. Op het gebied van extracties blijkt dat de magnetron meer is dan alleen een moderne manier van verwarmen. Door het selectief verwarmen van monsters in microgolft transparante oplosmiddelen kunnen zelfs thermolabele verbindingen worden geëxtraheerd. Het van binnenuit verwarmen van biologisch weefsel blijkt ook een zeer efficiënte manier te zijn om weefsel te destrueren.

Automatisering van magnetronextracties is mogelijk geworden door de toepassing van doorstroomsystemen in combinatie met een reactiespoel in de magnetron, waardoor in-line destructies uitgevoerd kunnen worden.

De introductie van de gefocusseerde magnetron verbetert de nauwkeurigheid en reproduceerbaarheid van destructies in open vaten en is bij uitstek geschikt voor speciaal onderzoek.

Het meest opvallende van de magnetron is de enorme snelheidswinst. Verder vermindert het de kans op contaminatie, het verlies van vluchtige componenten en ontleding van thermolabele verbindingen. Bovendien is het energieverbruik lager, hetgeen kosten bespaarend werkt.