

## Thermoanalyse – Hochauflösende FTIR-Spektroskopie in der Praxis

*Dr. Daniela Merz, Dipl.Ing. Olga Dregert*  
Forschungszentrum Karlsruhe

Institut für Technische Chemie, Bereich Thermische Abfallbehandlung, D-76021 Karlsruhe

Für Modelluntersuchungen der Freisetzung von Hauptkomponenten aus der thermischen Behandlung verschiedenster Materialien hat sich die Kopplung der Thermogravimetrie mit FTIR-Spektroskopie bewährt. Nach dem Stand der Technik wird für die Kopplung eine spektroskopische Auflösung von  $4\text{ cm}^{-1}$  verwendet. Bei Verwendung dieser niederauflösenden FTIR-Spektroskopie für komplexe Brennstoffe jedoch überlappen sich die Banden vieler Analyten und Matrixbestandteile so stark, dass eine Quantifizierung einzelner Analyten nicht mehr möglich ist. Wir haben daher ein Verfahren entwickelt, um mittels hochauflösender FTIR-Spektrometrie ( $0,2\text{ cm}^{-1}$ ) die in einer Thermowaage freigesetzten leichtflüchtigen Hauptkomponenten zu detektieren. Auf dieser Basis wurden Methoden und Kalibrationsverfahren zur Quantifizierung reaktiver Hauptprodukte entwickelt [1].

Für kleine gasförmige Moleküle ist der Einfluss der Rotation des Moleküls auf die Schwingungsbanden mit Hilfe der hochauflösenden IR-Spektroskopie messbar. Im Spektrum resultiert daraus eine Aufspaltung der breiten Schwingungsbanden in sehr viele, scharfe Rotations-Schwingungsbanden. Die Wahrscheinlichkeit, eine quantifizierbare Bande für einen Analyten zu finden, steigt damit erheblich.

Die hochaufgelösten Spektren von Gasgemischen stellen freilich eine große Herausforderung dar – hunderte Banden liegen vor und müssen eindeutig qualitativ zugeordnet werden. Auch die Rotations-Schwingungsbanden verschiedener Analyten und Matrixbestandteile können sich überlappen. Zudem ist die Dauer für die Aufnahme eines Spektrums länger als bei niederauflösender Spektroskopie. Dies erfordert Kalibrationsmethoden, die unabhängig von schnellen Spektrenaufnahmen sind.

Bei dieser Art aufwändiger Analytik sollte berücksichtigt werden, dass die Mittel stets dem Problem angepasst werden. Allerdings hat sich gezeigt, dass bei bestimmten analytischen Problemen die Vorteile überwiegen – beispielsweise in sehr komplexer Gasmatrix, dort lassen sich einige Analyten nur mit Hilfe der gekoppelten Thermoanalyse - hochauflösende FTIR-Spektroskopie (TA-HR FTIR) quantifizieren. Die Empfindlichkeit für einen Analyten ist durch die besser ausgeprägten Banden oftmals deutlich höher als bei der niederauflösenden IR-Spektroskopie. Durch die Auswahl mehrerer, geeigneter Banden für einen Analyten kann das Ergebnis überprüft und Einflüsse durch die Matrix festgestellt werden. Die mathematische Subtraktion von Spektren der Matrixbestandteile, wie sie in der niederauflösenden Spektroskopie oft notwendig ist, wird vermieden.

Es wird ein Überblick über das Potenzial der TA-HR FTIR-Methode gegeben und Beispiele aus der Praxis gezeigt. So werden Beispiele zur Entwicklung qualitativer und quantitativer Nachweismethoden für schwefelhaltige Gase gezeigt und Temperaturprofile und Freisetzungsbilanzen dargestellt, die aus dem dreidimensionalen Versuchsergebnis berechnet wurden. Durch die kontrolliert steuerbaren Bedingungen in einer Thermowaage können gezielte Parameterstudien durchgeführt werden. Dies wird anhand der stufenweise Variation des Sauerstoffpartialdrucks in der Verbrennungsumgebung und die davon abhängige Bildung verschiedenen gasförmiger N-Komponenten belegt. Die Versuchsreihen ermöglichten auch ein Scale-up der Methoden: So konnte beispielsweise eine analytische Nachweismethode für HCN in Rauchgasen aus der Verbrennung biogener Abfälle mit Hilfe der TA-HR FTIR – Methode im Labor entwickelt und dann für online-Messung an technischen Verbrennungsanlagen verwendet werden.

[1] Merz, D.; Dregert, O.; Vehlou, J. High resolution as solution - TA-HR-FTIR for highly complex samples. Kapsch, E. [Hrsg.] Hyphenated Techniques in Thermal Analysis: 5th SKT 2003, Bad Orb, May 25-28, 2003 Selb Netzsch-Gerätebau, 2003 S.69-82