

[ZURÜCK](#)

## Folienfolge zum Vortrag

GEFTA-Jahrestagung 1999

# Vergleichende Untersuchung von Kunststoffen mit TA-MS, Macro TA-MS und TA-FTIR

A. Kettrup, G. Matuschek, M. Herrera

 Institut für Ökologische Chemie

iöc

1

[zurück](#)

## Gliederung

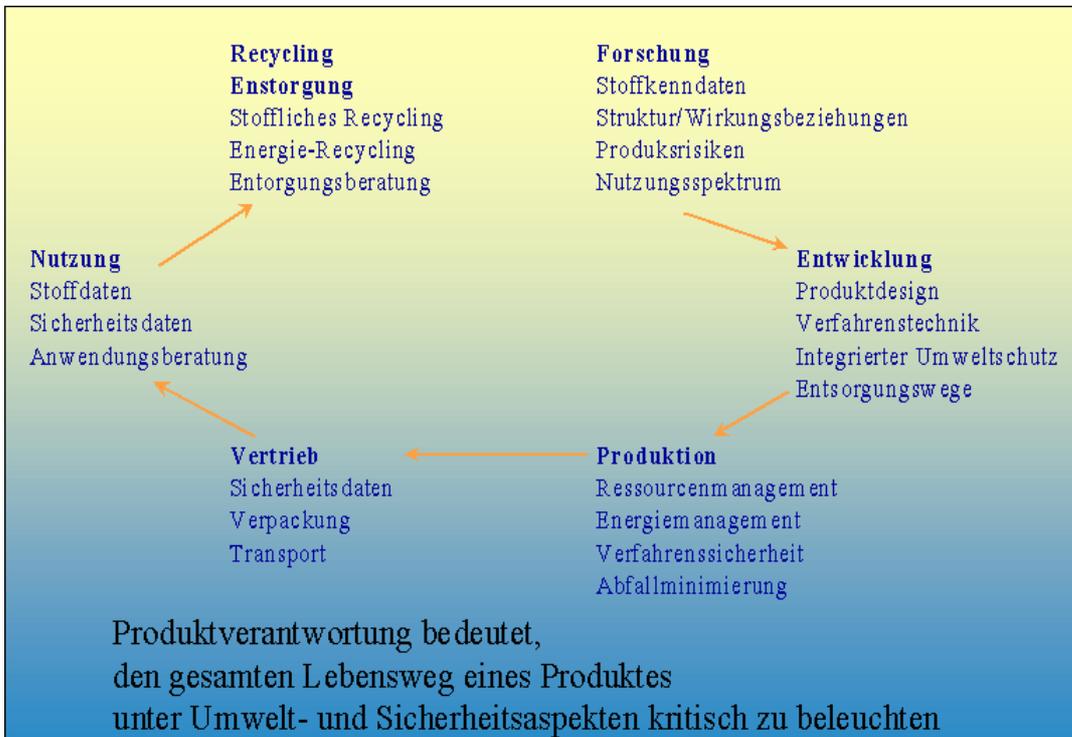
- Einführung
- Gekoppelte TA Geräte
  - TA-MS 429
  - Macro TA-MS 419
  - TA-FTIR *Vector 22*
- Gemeinsamkeiten
- Unterschiede
- Ergänzungen
- Zusammenfassung

 Institut für Ökologische Chemie

iöc

2

[zurück](#)



3



Institut für Ökologische Chemie

IÖC

[zurück](#)

## Emissionen und Rückstände von Verbrennungsprozessen

<p><u>Untersuchungsziel</u></p> <p>Verhalten im Brandfall</p>	<p><u>Methoden</u></p> <p>Verbrennungsöfen Thermische Analyse Pilotanlage Müllverbrennungsanlage</p>	
<p><u>Analytik und Bewertung</u></p>		
<p><b>phys. - chemische Eigenschaften</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Wasserlöslichkeit</li> <li>- mechanische Bearbeitung</li> </ul>	<p><b>ökologisches Verhalten</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Transport</li> <li>- Akkumulaton</li> <li>- Bioverfügbarkeit</li> </ul>	<p><b>Effekte</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- akute Toxizität</li> <li>- chronische Toxizität</li> <li>- Mutagenität</li> <li>- Kanzerogenität</li> </ul>
<p><u>Konsequenzen</u></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Vermeidung und Verminderung toxischer Produkte</li> <li>- Entwicklung neuer Produkte und Produktionsprozesse</li> </ul>		

4



Institut für Ökologische Chemie

IÖC

[zurück](#)

## Thermische Analyse / Massenspektrometrie

### Kopplungen

- Hochvakuum
- Normaldruck
  - Kapillaren
  - Blenden
  - Separatoren

### Anforderungen

- Ansprechzeit
- Zusammensetzung
- Kondensation
- Korrosion

5



Institut für Ökologische Chemie

iöc

[zurück](#)

## Realisierung

### Kapillaren

- Vorteile
  - einfache Handhabung
  - flexibler Einsatz
  - kostengünstig
- Nachteile
  - Diskriminierung
  - Kondensation
  - mechanische Stabilität

### Blenden

- Vorteile
  - keine Kondensation
  - keine Zersetzung
- Nachteile
  - feste Montage im Ofen
  - Preis

6



Institut für Ökologische Chemie

iöc

[zurück](#)

## Thermische Analyse / Infrarot- Spektroskopie

### Kopplungen

- Normaldruck
  - Transfer- Line

### Anforderungen

- Ansprechzeit
- Zusammensetzung
- Kondensation
- Korrosion
- vacuumbeständig

7



Institut für Ökologische Chemie

IÖC

[zurück](#)

## Realisierung

### Transfer- Line

- Vorteile
  - einfache Handhabung
  - flexibler Einsatz
  - kostengünstig
- Nachteile
  - Kondensationen

### vacuumdichte Gaszelle

- Vorteile
  - Ausschluß von Wasser
  - definierte Atmosphäre
- Nachteile
  - wartungsintensiv
  - Preis

8

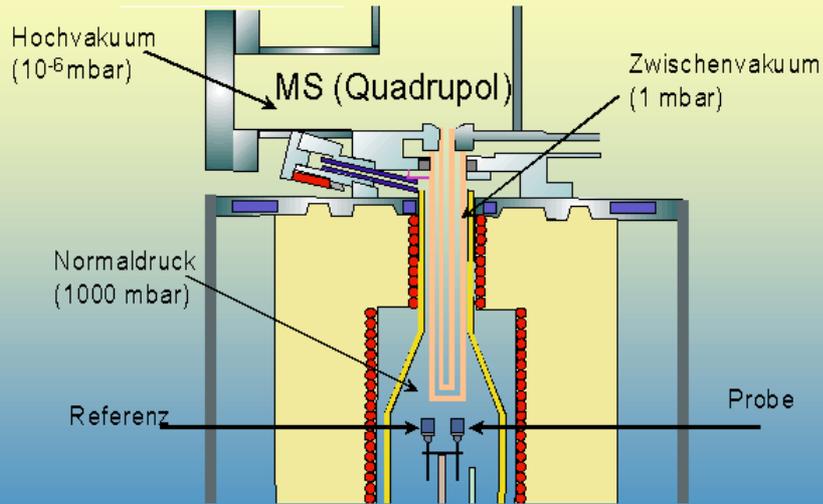


Institut für Ökologische Chemie

IÖC

[zurück](#)

## TA-MS: STA 429



9

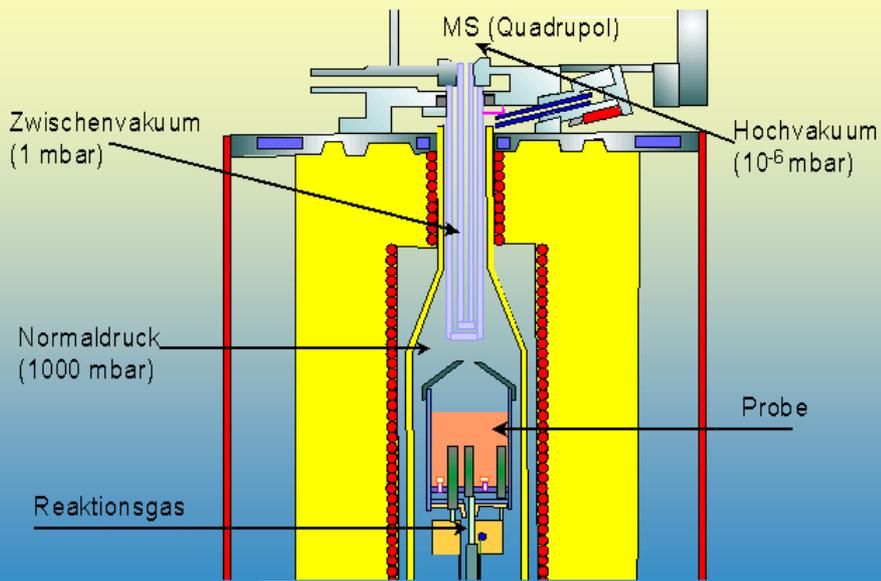


Institut für Ökologische Chemie

iöc

[zurück](#)

## Makro STA 419 Meßsystem



10

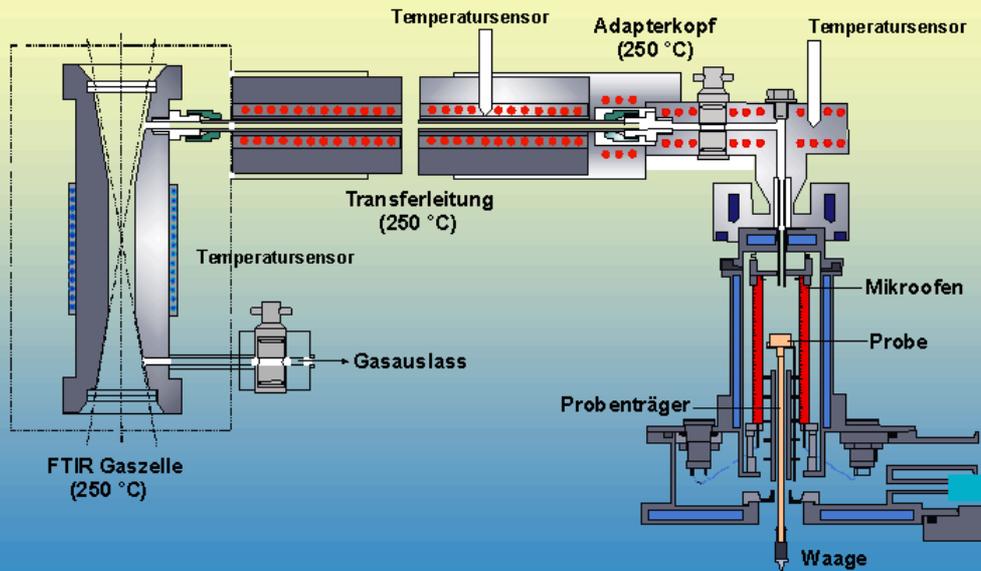


Institut für Ökologische Chemie

iöc

[zurück](#)

## TA-FTIR online Meßsystem



11



Institut für Ökologische Chemie

IÖC

[zurück](#)

## TA-MS & -FTIR: Gemeinsamkeiten

- Die flüchtigen Zersetzungsprodukte werden in Abhängigkeit von der Temperatur oder der Zeit kontinuierlich erfasst und gemessen. Aussagen über die Massenänderung und die Art der Zersetzungsprodukten ist somit möglich.
- Beide Techniken ermöglichen nur die Identifizierung der Hauptkomponenten. Eine weitere Identifizierung ist nur mittels offline-Analytik möglich.
- In beiden Fällen kann es zu Überlagerungen in den Massen bzw. in den Wellenzahlen kommen.
- Eine Quantifizierung der erfassten Produkte ist theoretisch möglich aber schwer in der Praxis umzusetzen.

12



Institut für Ökologische Chemie

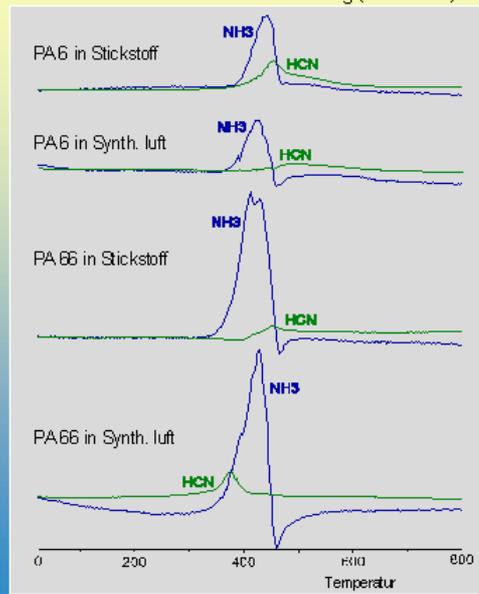
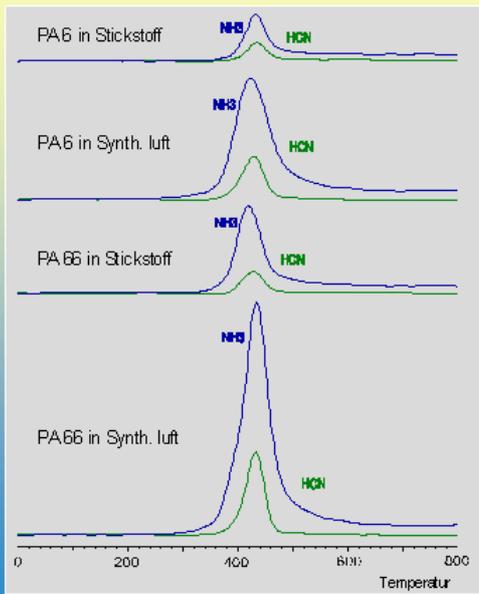
IÖC

[zurück](#)

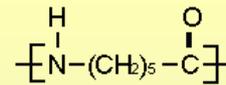
# Ionenstromintensitätskurven & Chromatogramspuren

MS:  $m/z$  16 & 27 (STA 429)

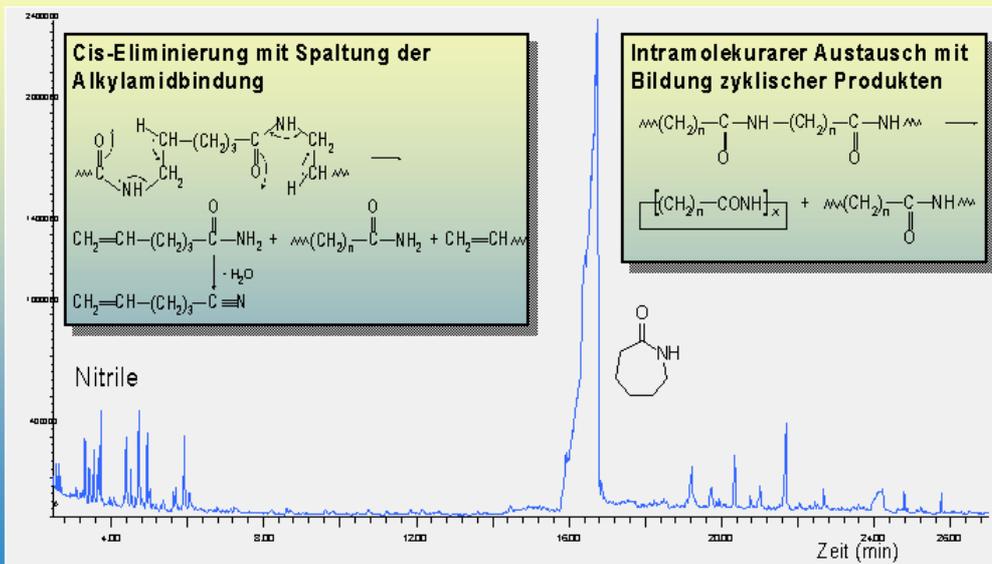
FTIR: Traces für HCN & NH<sub>3</sub> (TG 209)



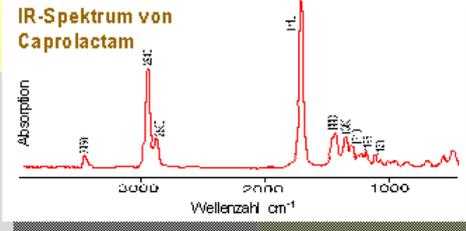
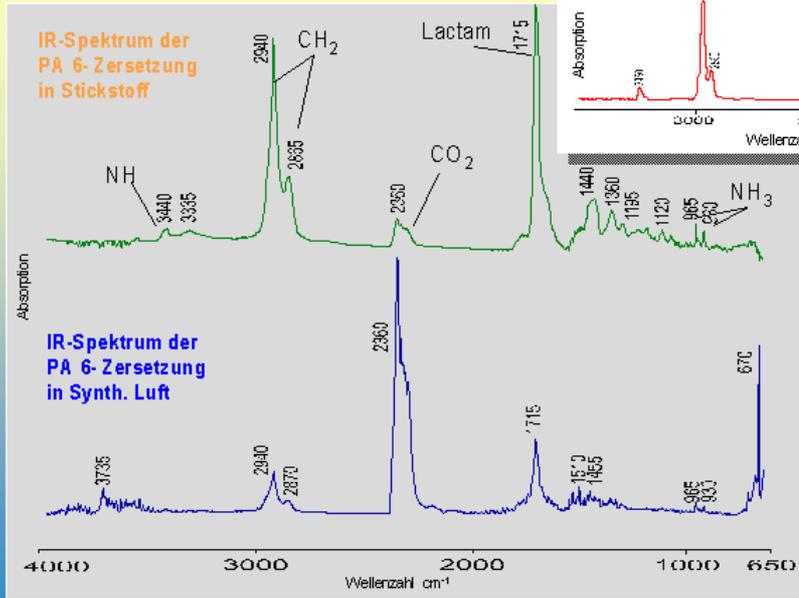
## Zersetzungsmechanismus von PA 6



Offline Chromatogramm der Untersuchung von PA 6 in Stickstoff



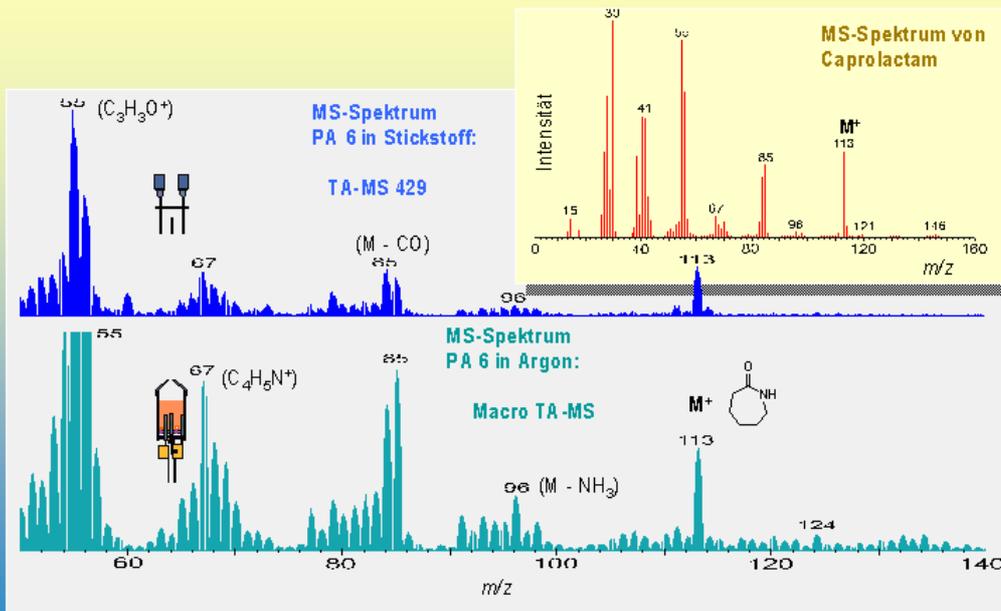
# TA-FTIR: Polyamid 6



15

[zurück](#)

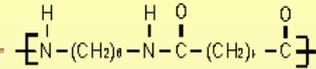
# TA-MS 429 vs Macro TA-MS



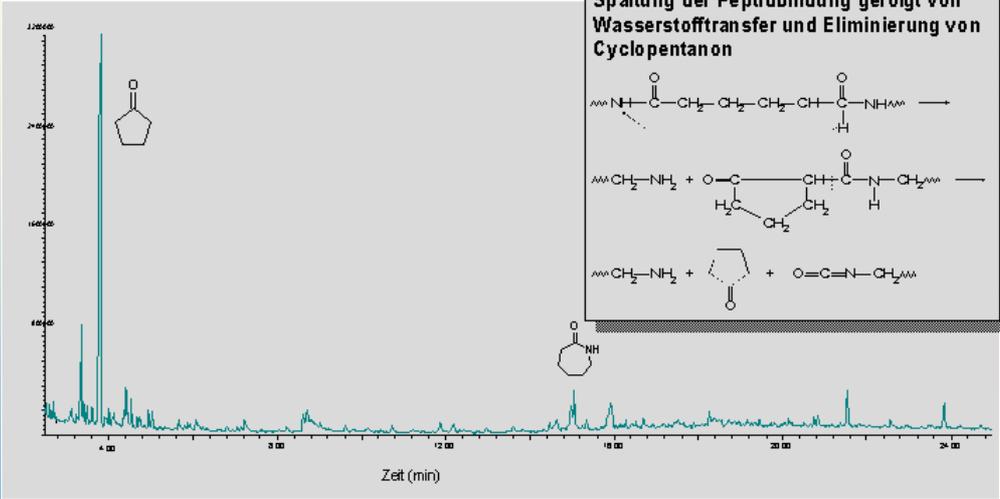
16

[zurück](#)

# Zersetzungsmechanismus von PA 66



Offline Chromatogramm der Untersuchung von PA 66 in Stickstoff

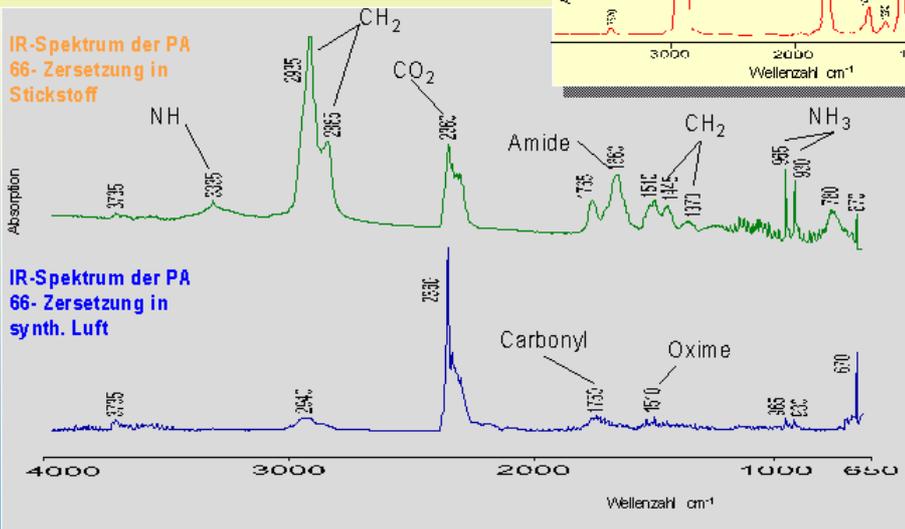


17

[zurück](#)

# TA-FTIR: Polyamid 66

## IR-Spektrum von Cyclopentanon

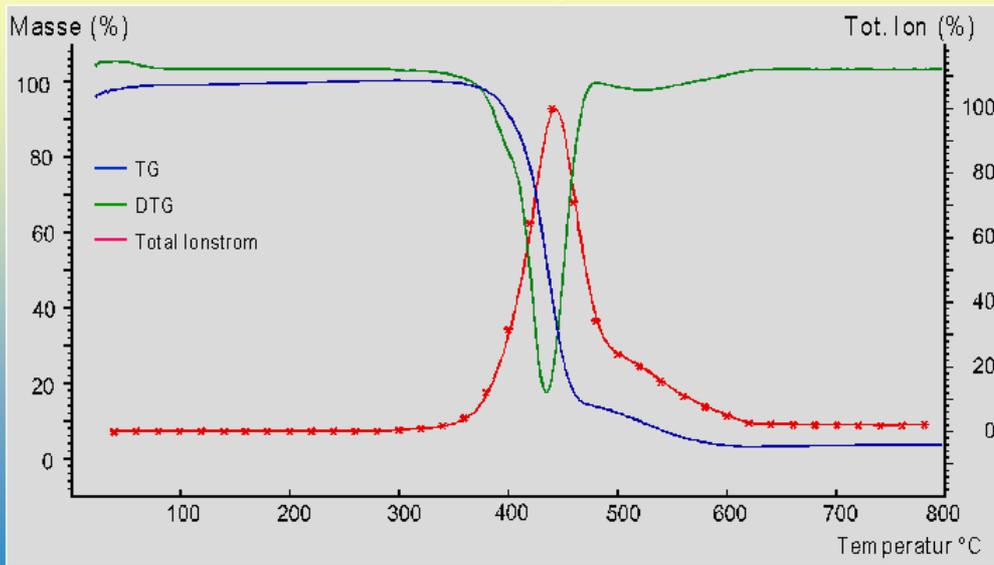


18

[zurück](#)

## Total Ionenstrom Kurven

TA-MS : Total Ionstromkurve von PA 66 in synth. Luft



19



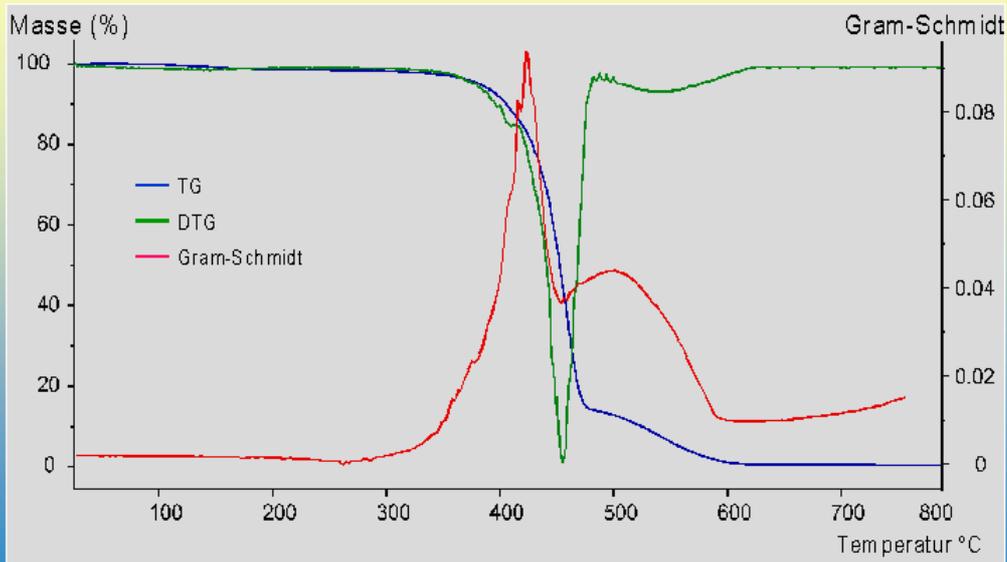
Institut für Ökologische Chemie

iöc

[zurück](#)

## Gram-Schmidt Kurven

TA-FTIR : Gram-Schmidt Kurve von PA 66 in synth. Luft



20

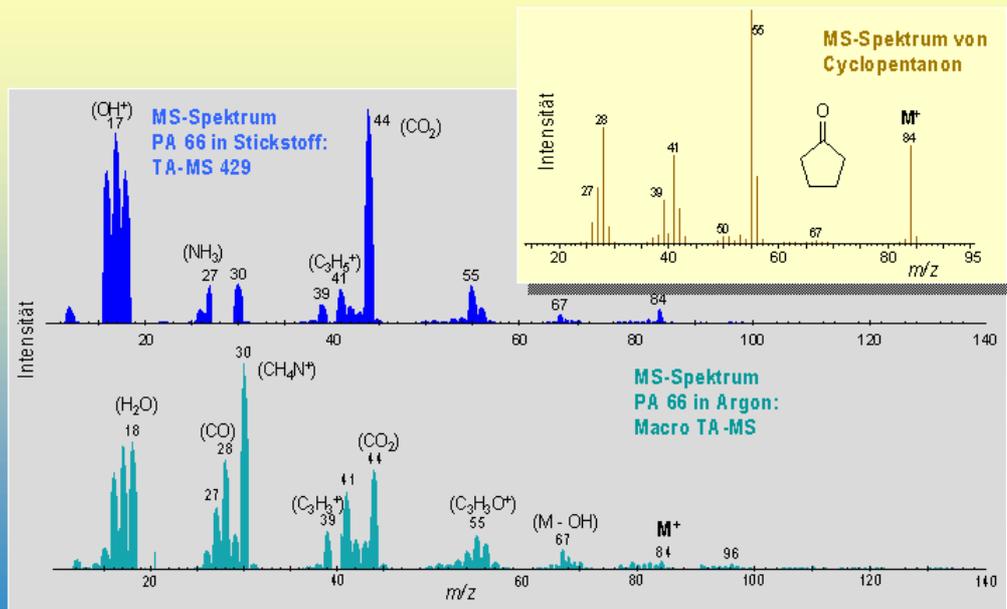


Institut für Ökologische Chemie

iöc

[zurück](#)

## TA-MS 429 vs Macro TA-MS



21

 Institut für Ökologische Chemie

iöc

[zurück](#)

## TA-MS & -FTIR: Unterschiede

- Während im MS nur ein Bruchteil der Zersetzungsprodukte zum Detektor gelangt, werden alle in die IR-Gaszelle geleitet.
- Die Interpretation eines IR-Spektrums ist schwieriger als die eines MS-Spektrums, da Referenzintensitäten gewöhnlich nur subjektiv beschrieben werden (stark, mittel, schwach).
- Im IR sind Moleküle die ein sehr breites IR-Spektrum aufweisen, wie z.B. Wasser, sehr schwer als Chromatogrammspuren (Traces) zu verfolgen.
- Im IR werden *funktionelle* Gruppen, im MS *Ionen* registriert.

22

 Institut für Ökologische Chemie

iöc

[zurück](#)

## Macro TA & STA 429: Unterschiede

- Die Macro TA-Apparatur ermöglicht die Analyse von inhomogenen Proben in großen Probenmengen (bis 500 g) im Gegensatz zu der standardisierten STA 429 wo üblicherweise etwa 25 - 50 mg eingesetzt werden.
- In der Macro TA sind wegen der Größe der Probe Wärmetransportvorgänge und damit Temperaturgradienten unvermeidlich, was ihr Einsatz auf niedrige Heizraten beschränkt (<5 K/min).
- Im Falle der Macro TA wird durch eine aktive Zuführung von Reaktionsgas durch die Probe die Entstehung von einer Mikroatmosphäre vermieden.

23

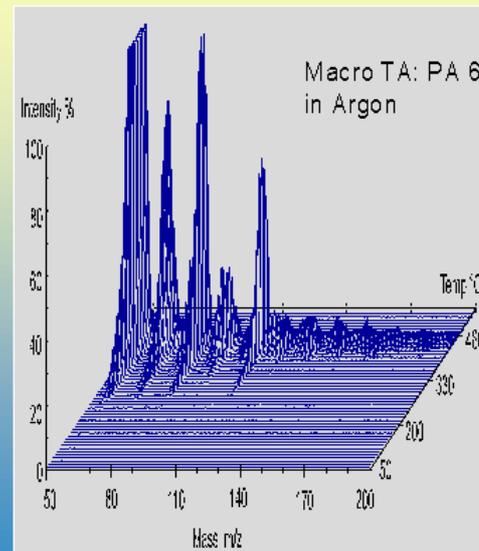
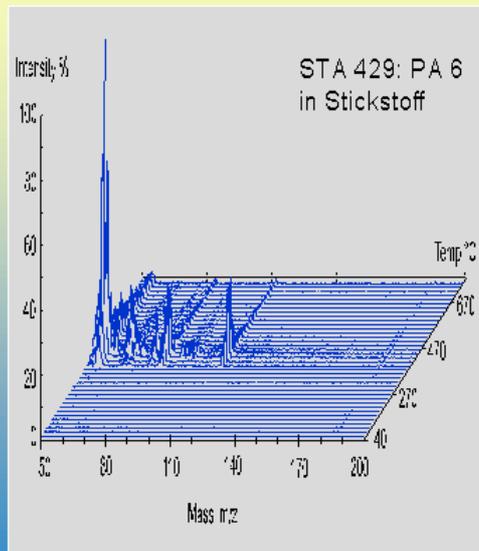


Institut für Ökologische Chemie

iöc

[zurück](#)

## Macro TA vs STA 429: Ionenstromkurven



24

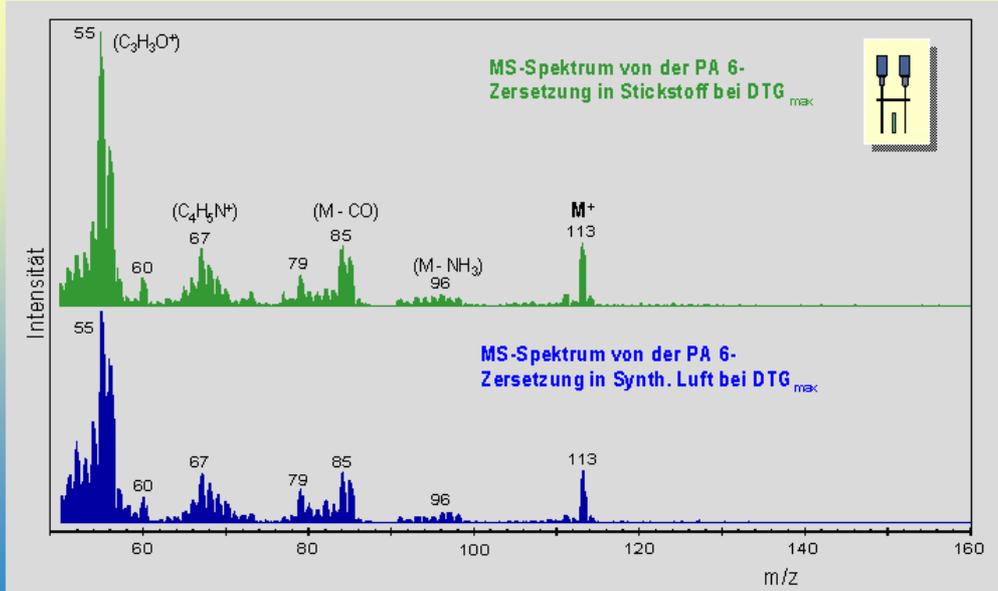


Institut für Ökologische Chemie

iöc

[zurück](#)

## TA-MS 429: Polyamid 6 Zersetzung



25

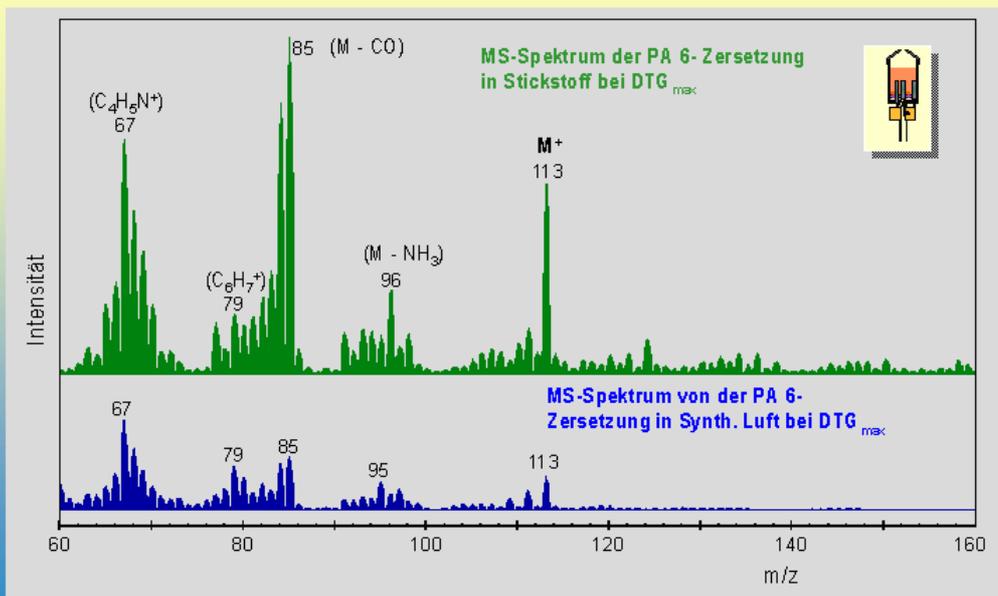


Institut für Ökologische Chemie

iöc

[zurück](#)

## Macro TA-MS: Polyamid 6 Zersetzung



26

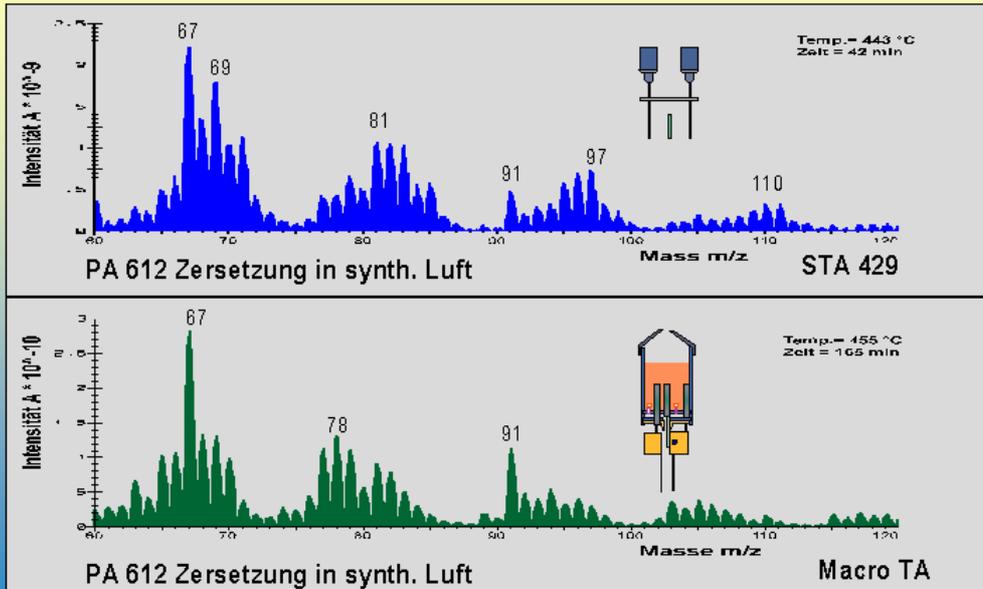


Institut für Ökologische Chemie

iöc

[zurück](#)

## Macro TA & STA 429: Spektrenvergleich



27



Institut für Ökologische Chemie

iöc

[zurück](#)

## TA-MS & -FTIR: Ergänzungen

- Bei Messungen in Luft oder Stickstoff ist die Identifizierung von CO im MS unmöglich, da CO und N<sub>2</sub> die gleiche Nominalmasse haben. Im FTIR-Spektrum ist CO dagegen problemlos zu erfassen.
- Da im IR die funktionelle Gruppen erfasst werden, kann hierüber die Zuordnung mancher Ionen, deren Struktur nicht eindeutig ist, erfolgen.
- Substituierte Verbindungen und Homologe weisen ein sehr ähnliches IR-Spektrum auf und können nur mittels MS identifiziert werden.

28

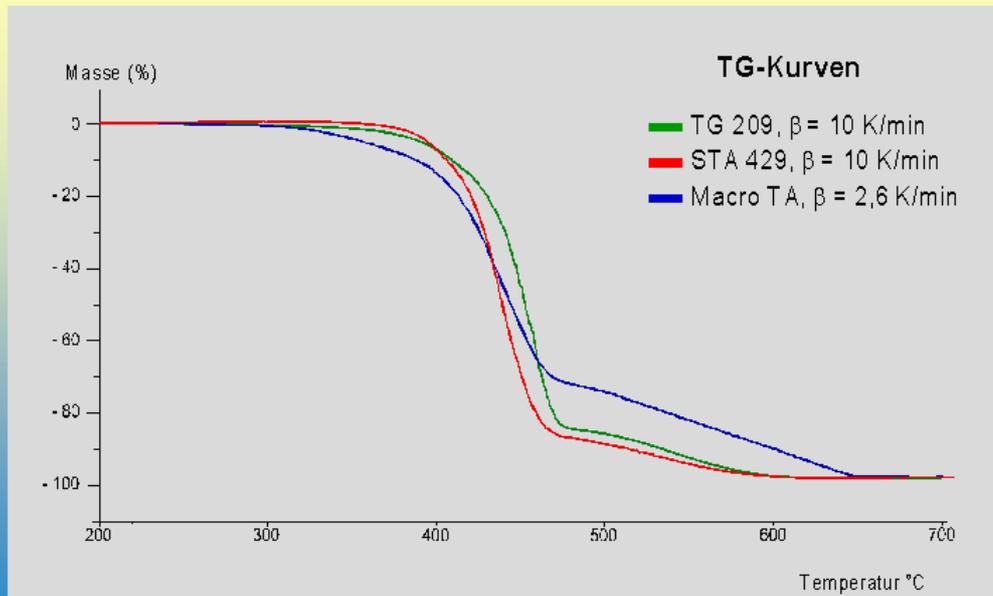


Institut für Ökologische Chemie

iöc

[zurück](#)

## Thermische Zersetzung von PA 66 in Luft



29

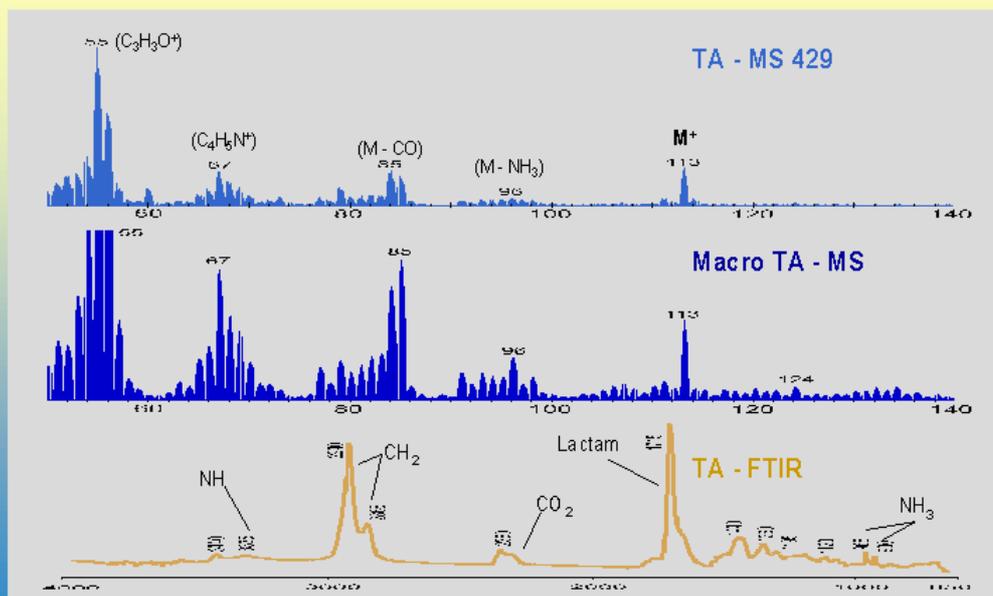


Institut für Ökologische Chemie

iöc

[zurück](#)

## Auf einem Blick: PA 6 in Stickstoff



30

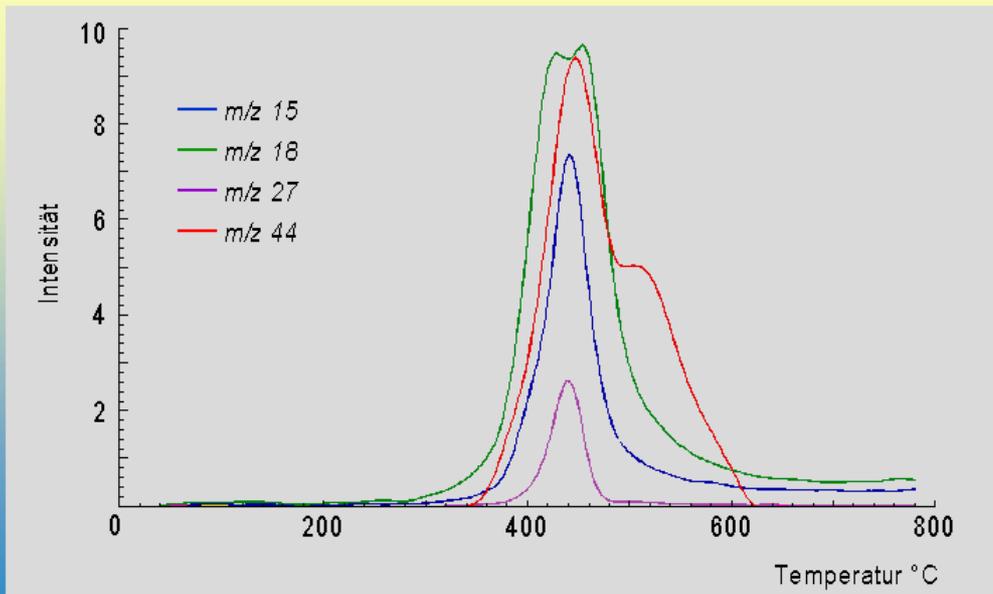


Institut für Ökologische Chemie

iöc

[zurück](#)

## Ionenstromkurven von PA 66 in Luft



31

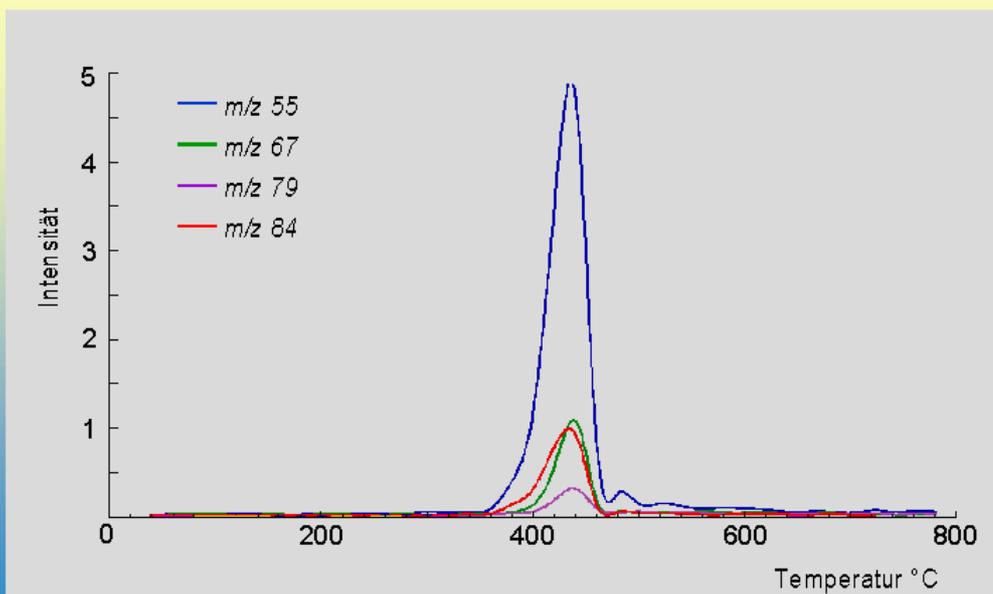


Institut für Ökologische Chemie

iöc

[zurück](#)

## Ionenstromkurven von PA 66 in Luft



32

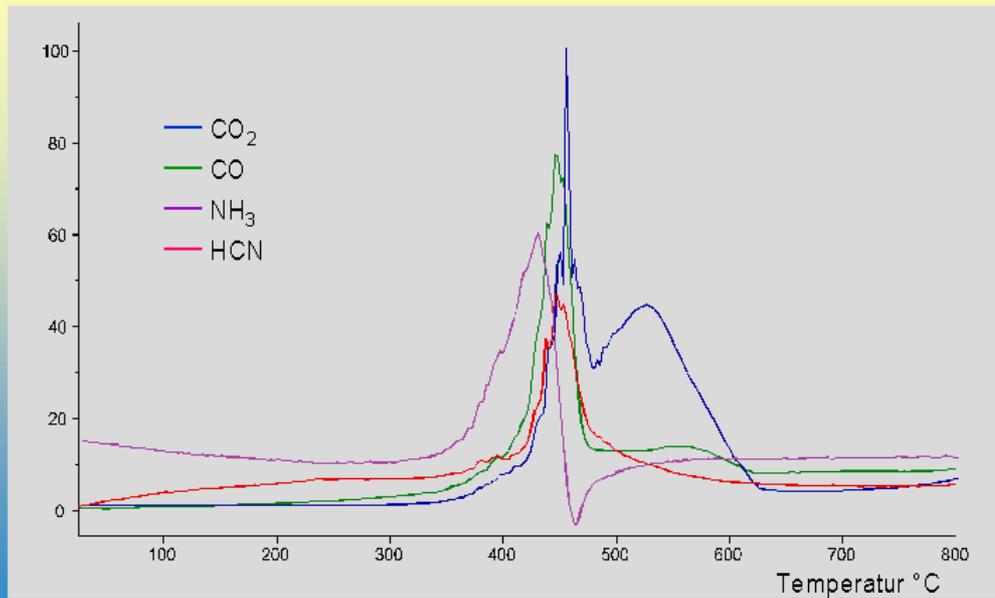


Institut für Ökologische Chemie

iöc

[zurück](#)

## FTIR - Traces von PA 66 in Luft



33



Institut für Ökologische Chemie

iöc

[zurück](#)

## Zusammenfassung

- ◆ Beide Techniken TA-MS und TA-FTIR erlauben die Erfassung der flüchtigen Zersetzungsprodukte in Abhängigkeit von der Zeit oder der Temperatur.
- ◆ Eine aktive Spülgaszuführung durch die Probe vermeidet die Entstehung von einer Mikroatmosphäre.
- ◆ In beiden Techniken kann es zu Überlagerung in den Massen bzw. in den Wellenzahlen kommen. Eine Quantifizierung der erfassten Produkte erfordert einen zusätzlichen Aufwand.
- ◆ Die Aussagen der unterschiedlichen Methoden ergänzen bzw. bestätigen sich, was das Auffinden von Zersetzungsmechanismen möglich macht.
- ◆ Auf eine offline-Analytik kann in der Regel nicht verzichtet werden, da beide Methoden keine eindeutig positive Identifizierung und Quantifizierung zulassen.

34



Institut für Ökologische Chemie

iöc

[zurück](#)