

## **SIMULTANE THERMISCHE ANALYSE AN GROßEN PROBEN**

*G. Matuschek, H. Utschick, Ch. Namendorf, G. Bräuer<sup>1</sup> und A. Kettrup*

GSF Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit GmbH Neuherberg, Institut für Ökologische Chemie, PF 1129, D-85758 Oberschleißheim, Deutschland

<sup>1</sup>NETZSCH-Gerätebau GmbH, Wittelsbacherstr. 42, D-95100 Selb, Deutschland

### **Abstract**

The investigation of wastes, pollutants, contaminated soil, etc. in preparation of their thermal disposal or decontamination is related to several problems. Due to the heterogeneity of the sample materials, thermoanalytical measurements, using standard sample amounts of about 20–50 mg do not lead to reliable results. For this reason, a new thermoanalytical device for about 100 g sample amount was developed. The "Macro STA 419", was constructed and built for simultaneous TG- and DTA-investigations with direct coupled measuring techniques for gas analysis (MS/GC-MS). The new developed device is introduced, some problems and their solutions are discussed and the function of the device is shown.

**Keywords:** decontamination, GC/MS, simultaneous TA, TA/MS, wastes

### **Problemstellung**

Im Bereich der Reststoff-, Boden- und Altlastenanalytik sowie deren Bewertung hinsichtlich der Gefährdungspotentiale bestehen erhebliche Forschungsdefizite. Dies gilt besonders hinsichtlich der thermischen Entsorgung bzw. Sanierung. Zur Untersuchung derartiger Probleme eignen sich im Prinzip die Methoden der Thermischen Analyse, Differenzthermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TG), vor allem in ihrer Kopplung mit empfindlichen gasanalytischen Techniken, wie z.B. der Massenspektrometrie (MS) [1]. Mit diesen Möglichkeiten lassen sich die thermischen Prozesse unter wählbaren atmosphärischen Bedingungen untersuchen bzw. simulieren, wobei alle nötigen Informationen gewonnen werden können.

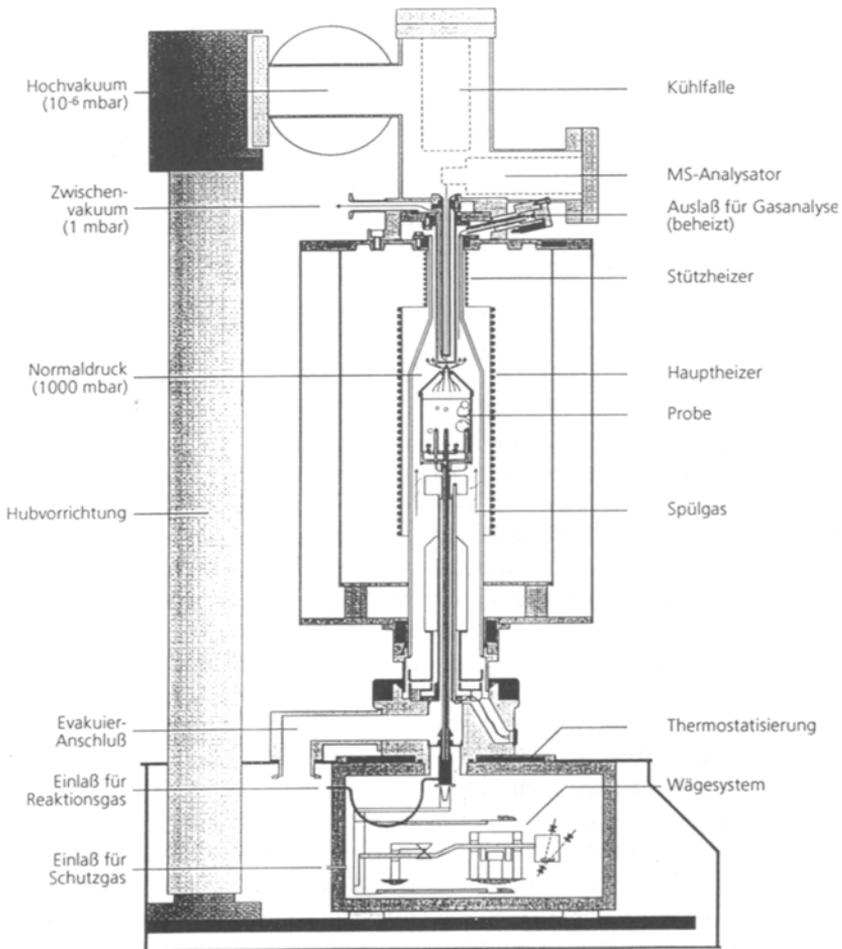
Mit der inzwischen erfolgten Entwicklung dieser thermoanalytischen Methoden zu Präzisionstechniken ging jedoch eine Miniaturisierung der Meßzellen und eine Minimierung der Probenmengen einher, so daß nur wenige Milligramm des zu untersuchenden Materials nötig und möglich sind.

Die in dem o.g. Problembereich anfallenden Proben, z.B. Müll oder kontaminierte Böden, sind jedoch stets heterogene Stoffe wechselnder Zusammensetzung. Angesichts des Aufkommens dieser Stoffe im Tonnen-Maßstab wären die Ergebnisse, gewonnen an wenigen Milligramm, weder repräsentativ noch

aussagefähig. Bei einem solchen Übertragungsverhältnis von etwa  $1:10^{10}$  stellen die daraus gezogenen Schlußfolgerungen keine verlässlichen Grundlagen zur Beurteilung der Gefährdungen dar.

## Apparatur

Ein günstigeres Übertragungsverhältnis wird nur durch eine größere apparative Dimensionierung realisiert. Dies konnte aber nicht nur durch eine lineare Vergrößerung der Baugruppen einer üblichen thermoanalytischen Apparatur geschehen. Gegenüber einer solchen waren prinzipielle Überlegungen bzgl. Ofensystem, Temperaturerfassung, Spülgasführung und vor allem Kopplungs-



**Abb. 1** Prinzipbild der Makro-STA 419-Apparatur

möglichkeiten für weitergehende Analysetechniken wie Massenspektrometrie und Gaschromatographie notwendig. Auf dieser Basis entstand die "MakroSTA 419"-Apparatur (Hersteller: Fa. NETZSCH-Gerätebau GmbH), die in Abb. 1 im Prinzip dargestellt ist.

In einem mehrstufigen Ofensystem, das eine Maximal-Temperatur von  $1200^{\circ}\text{C}$  gestattet, ist das Großprobenträgersystem in einem Rohr aus Aluminiumoxid angeordnet. Die Meßzelle aus dem gleichen Material hat ein Volumen von  $170\text{ cm}^3$ , wobei sich das o.g. Übertragungsverhältnis wesentlich günstiger gestaltet: bei einer Dichte von  $1\text{ g cm}^{-3}$  würde es "nur" noch in der Größenordnung von  $1:10^5$ , bei größeren Materialdichten entsprechend günstiger, liegen.

Das gesamte Probenträgersystem ist mit einer evakuierbaren Waage verbunden. In der Meßzelle, die in Abb. 2 dargestellt ist, befinden sich drei Pt/PtRh-Thermoelemente, die als DTA-Meßstellen gegenüber einem Referenzthermoelement in einem Referenzkörper wirken und somit einen Überblick über die energetischen Vorgänge in der Probe im Verlauf der Aufheizung gestatten. Die Thermoelemente sind durch keramische Hülsen vor aggressiven Einflüssen geschützt.

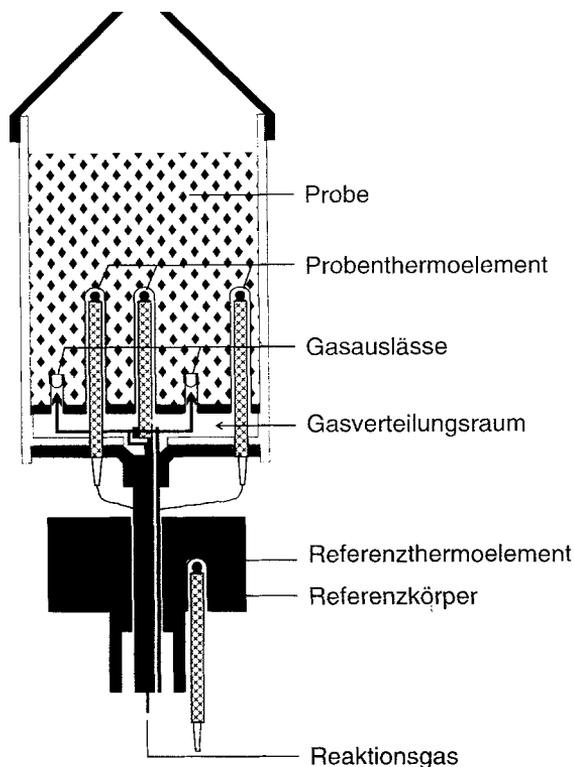


Abb. 2 Probenträger und Meßzelle

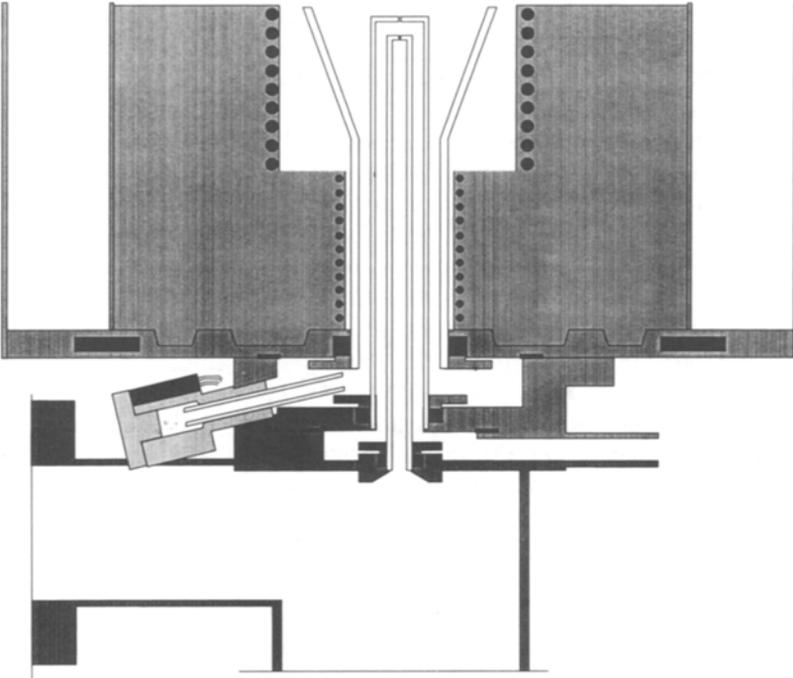


Abb. 3 Interface System zur Kopplung mit MS und GC/MS-System

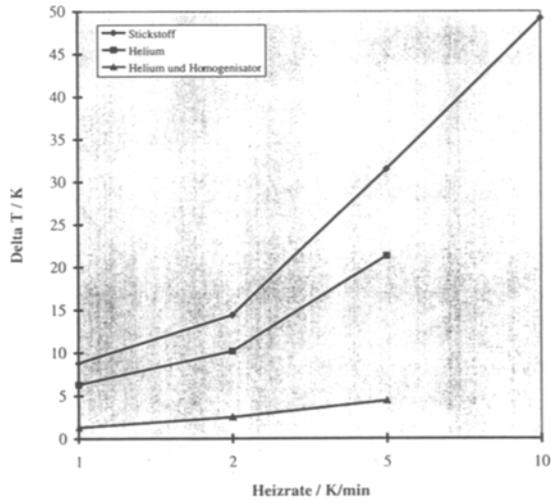


Abb. 4 Temperatur-Differenzen zwischen den DTA-Meßstellen 1 und 3 (Mitte und Randnähe des Probenraumes) bei 300°C bei der Aufheizung von jeweils 100 g Aluminiumoxid-Pulver

Am Boden der Meßzelle sind Glockenböden angebracht, durch die ein inertes oder reaktives Gas in die Probe einströmt. Durch diese Konstruktion wird gesichert, daß einerseits alle Probenanteile gegenüber der gewählten Atmosphäre gleichberechtigt sind und andererseits die durch Verdampfung oder Zersetzung entstehenden flüchtigen Produkte aktiv aus dem Probenraum zu den nachgeschalteten Analyseneinheiten transportiert werden. Dadurch ist der intensive Kontakt der Probe mit einem Reaktionsgas sowie eine schnelle, nicht durch Diffusionsphänomene beeinträchtigte Detektion der freigesetzten Stoffe gewährleistet. Ein Spülgasstrom zwischen dem bereits erwähnten keramischen Schutzrohr und der Meßzelle verbessert den Wärmekontakt.

Der konische Deckel der Meßzelle fokussiert den Gasstrom aus der Meßzelle und leitet ihn durch die Öffnung an das neu entwickelte Interface, das in Abb. 3 dargestellt ist. Durch eine besondere Beheizung des Ofenkopfes wird eine Kondensation der freigesetzten Produkte vermieden, so daß deren Weiterleitung zu den nachgeschalteten Analysensystemen ohne Veränderung ihrer Zusammensetzung erfolgen kann.

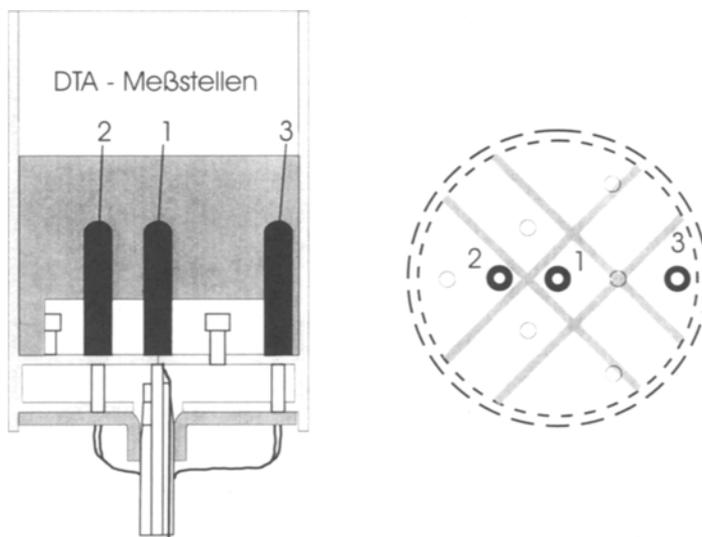


Abb. 5 Thermischer Homogenisator in Schnittbildern

## Problem der Temperatur-Inhomogenität

Infolge der größeren Dimensionierung des Probenraumes sind Wärmetransportschwierigkeiten in diesem und damit Temperaturgradienten innerhalb der Probe unvermeidlich. Die dadurch bewirkten Temperaturdifferenzen zwischen den DTA-Meßstellen 1 und 3, also zwischen der Mitte und der Randnähe der

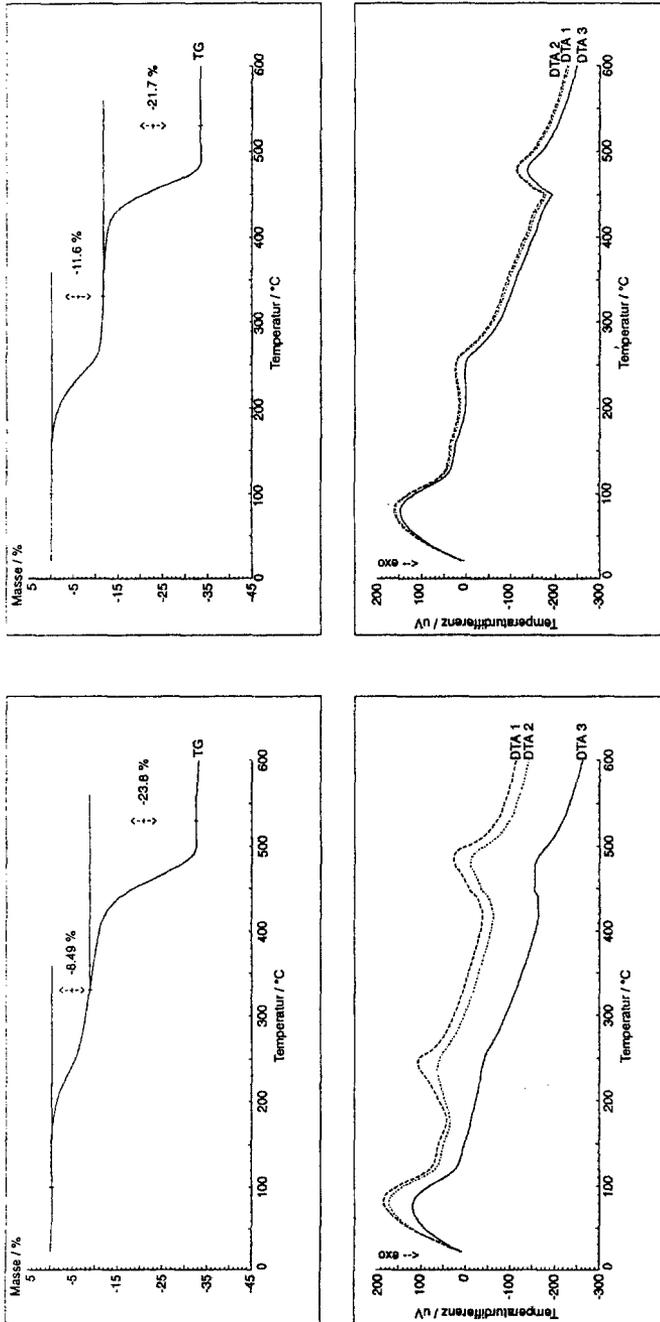
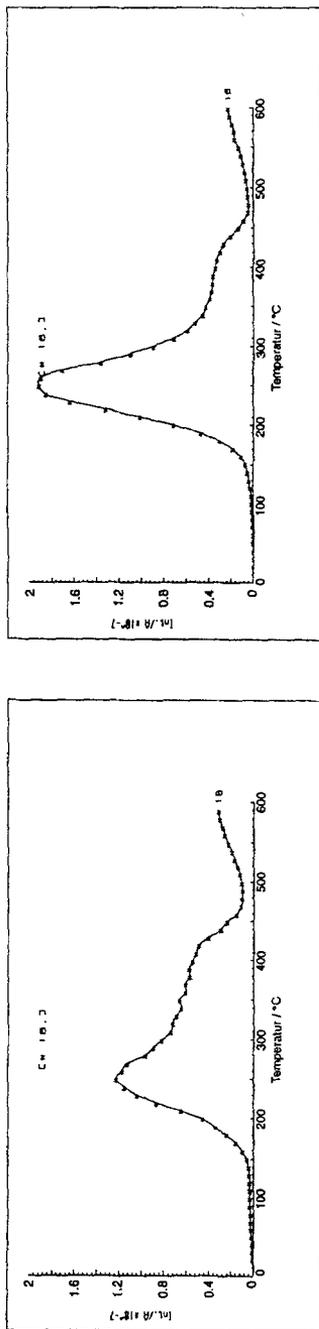


Abb. 6 TG- und DTA-Kurven der Zersetzung von Calciumoxalat-Hydrat und MS-Nachweis des abgespaltenen Hydratwassers bei Aufheizversuchen (jeweils 6,4 g Calciumoxalat-Hydrat in 100 g Aluminiumoxid-Pulver;  $2 \text{ K min}^{-1}$ ); links: ohne Homogenisator, rechts: mit Homogenisator



**Abb. 6** TG- und DTA-Kurven der Zersetzung von Calciumoxalat-Hydrat und MS-Nachweis des abgespaltenen Hydratwassers bei Aufheizversuchen (jeweils 6.4 g Calciumoxalat-Hydrat in 100 g Aluminiumoxid-Pulver; 2 K min<sup>-1</sup>); links: ohne Homogenisator, rechts: mit Homogenisator

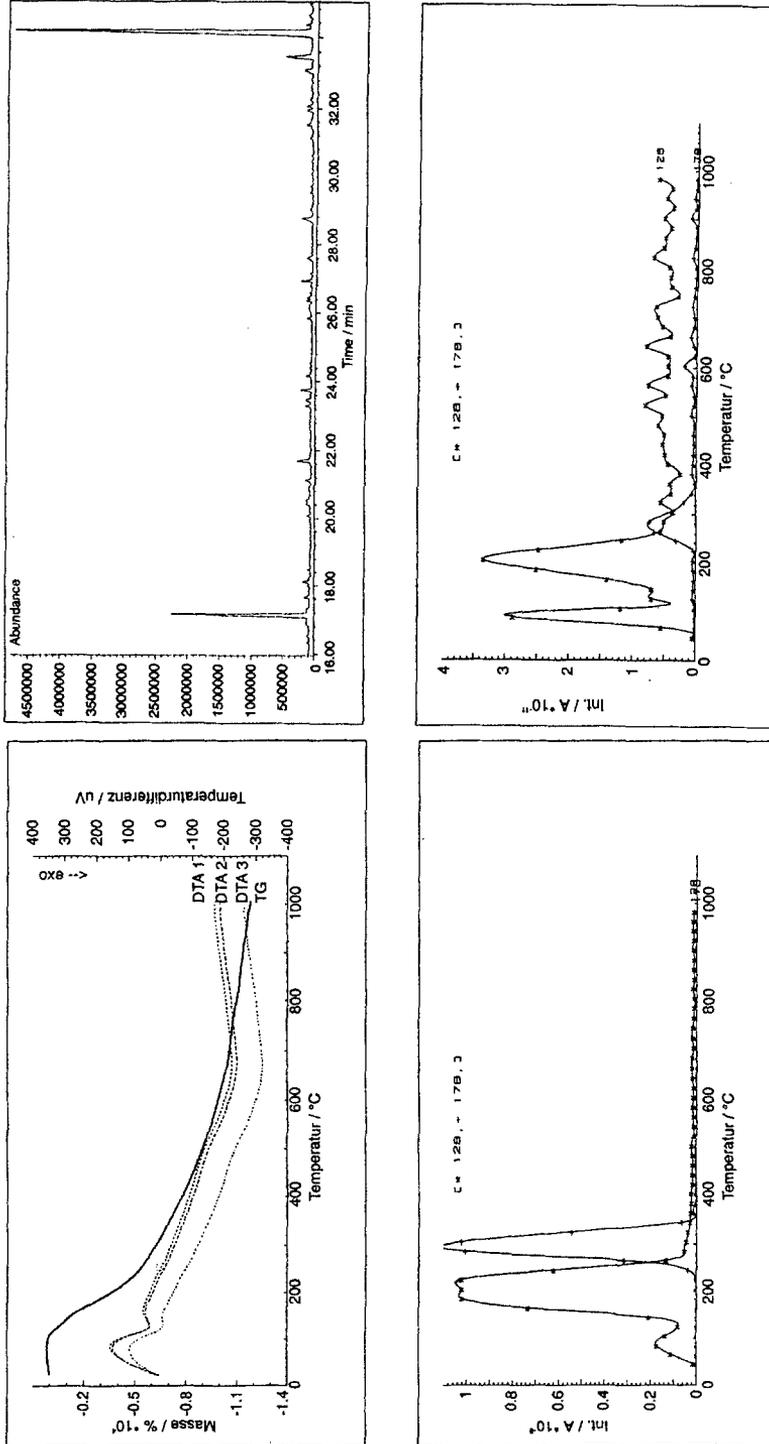


Abb. 7 Messungen an Naphthalin und Phenantren beladenen Aluminiumoxidperlen, jeweils 1 bzw. 10 mg; oben: TG- und DTA-Kurven (links), Gaschromatographie der freigesetzten Substanzen; unten: Massenspektrogramme, 10 mg-Beladung (links), 1 mg-Beladung (rechts)

Meßzelle, sind in Abb. 4 in Abhängigkeit von Heizrate und Spülgas-Art, dargestellt. Die gezeigten Verhältnisse gelten für Aluminiumoxid-Pulver. Bei anderen Probenmaterialien und damit anderen spezifischen Wärmekapazitäten und Wärmeleitfähigkeiten, sind die auftretenden Temperaturdifferenzen anders, in der Tendenz jedoch gleich.

Die somit zustande kommenden Temperatur- Inhomogenitäten im Probenraum sind also abhängig von den Probeneigenschaften und den Versuchs- bedingungen. Die Folgen sind:

- eine zu erwartende schlechte Separierfähigkeit der Effekte in TG- und DTA-Kurven,
- eine mangelnde Differenzierungs möglichkeit zwischen der stofflichen Heterogenität des Probenmaterials und der Heterogenität der Ergebnisse infolge großer Temperaturdifferenzen.

Ein Einsatz aus gut wärmeleitfähigem und chemisch resistentem Material im Probenraum, von uns als "thermischer Homogenisator" bezeichnet, vermindert die beschriebene Temperatur-Inhomogenität wirkungsvoll. Dieser Homogenisator ist in Abb. 5 gezeigt und besteht aus zusammengesteckten Platten aus Aluminiumnitrid (AlN)-Keramik, die bei 20°C eine Wärmeleitfähigkeit von  $150 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  aufweist. Die Wirkung desselben ist in der unteren Kurve der Abb. 4 gezeigt: die Temperatur differenzen werden um den Faktor 5 vermindert.

Den Einfluß des thermischen Homogenisators auf die TG-, DTA- und MS-Signale bei der Zersetzung von Calciumoxalat-Hydrat zeigen die Kurven der Abb. 6. Es wird deutlich, daß die drastische Verringerung der Temperaturdifferenzen im Probenraum zu einer Verringerung der Verschmierung der TG- und MS-Signale führt.

## Gasanalytische Messungen

Um die Nachweisempfindlichkeit der Kopplung zum Massenspektrometer zu testen, wurden jeweils 100 g Aluminiumoxidperlen mit jeweils 1 bzw. 10 mg Naphthalin und Phenanthren belegt und diese einer Aufheizung bis 1000°C unterworfen. Die gewonnenen Ergebnisse sind in der Abb. 7 dargestellt. Aus den thermoanalytischen Kurven ist die Freisetzung der Schadstoffe in keiner Weise ersichtlich, die gekoppelten Analysetechniken lassen aber eine eindeutige Bestimmung zu.

## Ausblick

Die dargestellten Untersuchungen sind nur ein kleiner Ausschnitt aus den bisherigen Tests. Die Ergebnisse bestätigen die getroffene konstruktive Lösung bezüglich Eignung für die beabsichtigten und eingangs genannten Aufgabengebiete. Vorstellbar sind deshalb auch solche Einsatzgebiete, wie

- Vorarbeiten zu emissionsmindernden Maßnahmen,
- Simulation thermischer Prozesse,
- Ausgasen von Abfällen und Deponiegütern unter Lagerbedingungen

und viele andere.

Zum gegebenen Zeitpunkt werden wir über diesbezügliche Erfahrungen berichten.

## **Literatur**

- 1 W. F. Hemminger und H. K. Cammenga, Methoden der Thermischen Analyse, Springer-Verlag 1989.