

# **Inertes Material zum Einsatz in der Hochtemperaturpyrolyse**

*M. Boner, K. Hecker, H. Förstel*

## Online-Hochtemperatur I: „Einzelrohr“

### Typischer Aufbau:

- Keramikrohr / Quarzrohr
- Füllung: Nickelkohle / Classy-Carbon
- Arbeitstemperatur: 1100 bis 1300°C

### Nachteile:

- Memoryeffekte
- für anorganische Pyrolyse häufig ungeeignet
- mit Nickelkohle und niedriger Temperatur für D/H ungeeignet
- **unvollständige Pyrolyse**

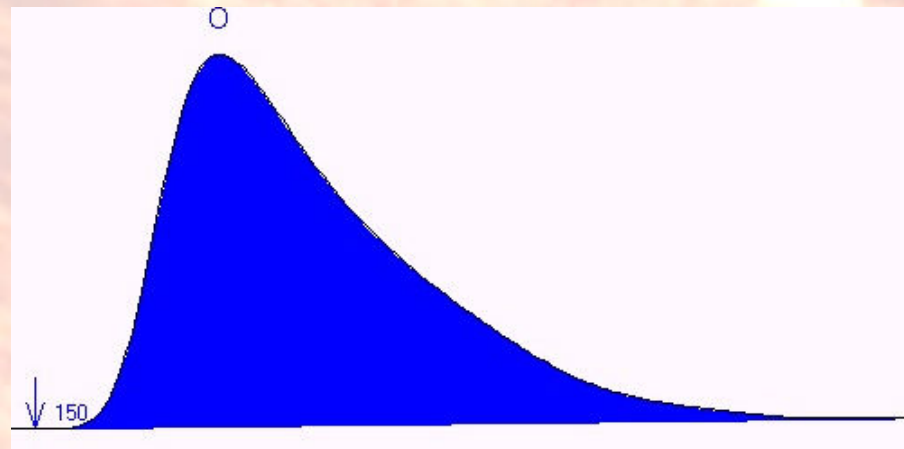
Pyrolyse Temperatur	Masse 44 (pA)
1000	258
1100	60
1200	12
1300	0

Koziet (1997) J. of Mass. Spectrom. 32, 103-018

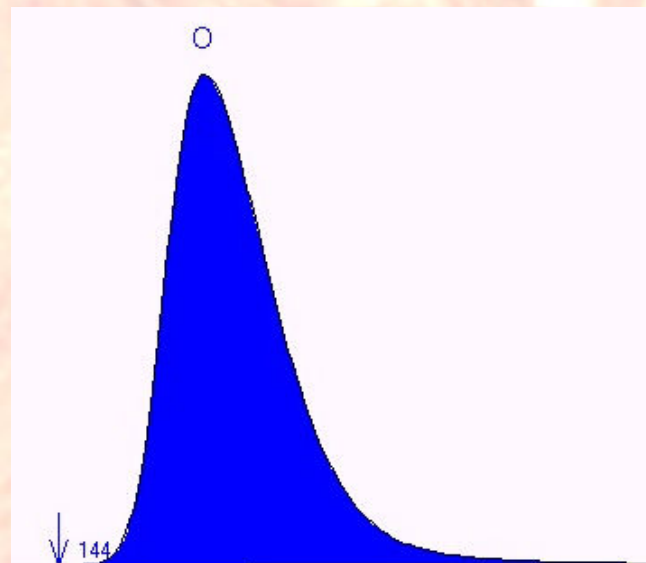
# Pyrolyse von anorganischen Verbindungen: BaSO<sub>4</sub>

System: Hekatech

Temperatur: 1280°C



Temperatur: 1480°C



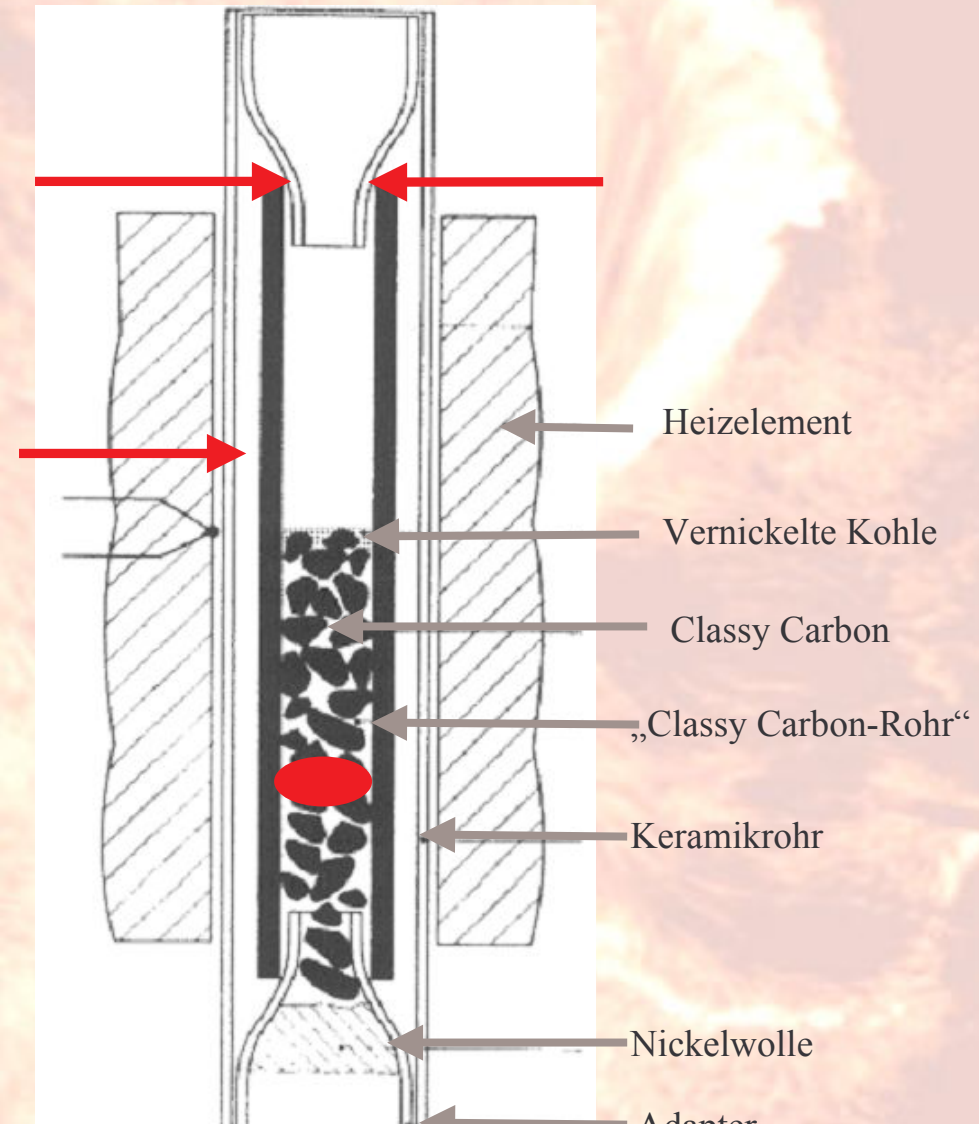
## Online-Hochtemperatur II: „Rohr in Rohr“

Arbeitstemperatur: 1380°C bis 1450°C

Probleme:

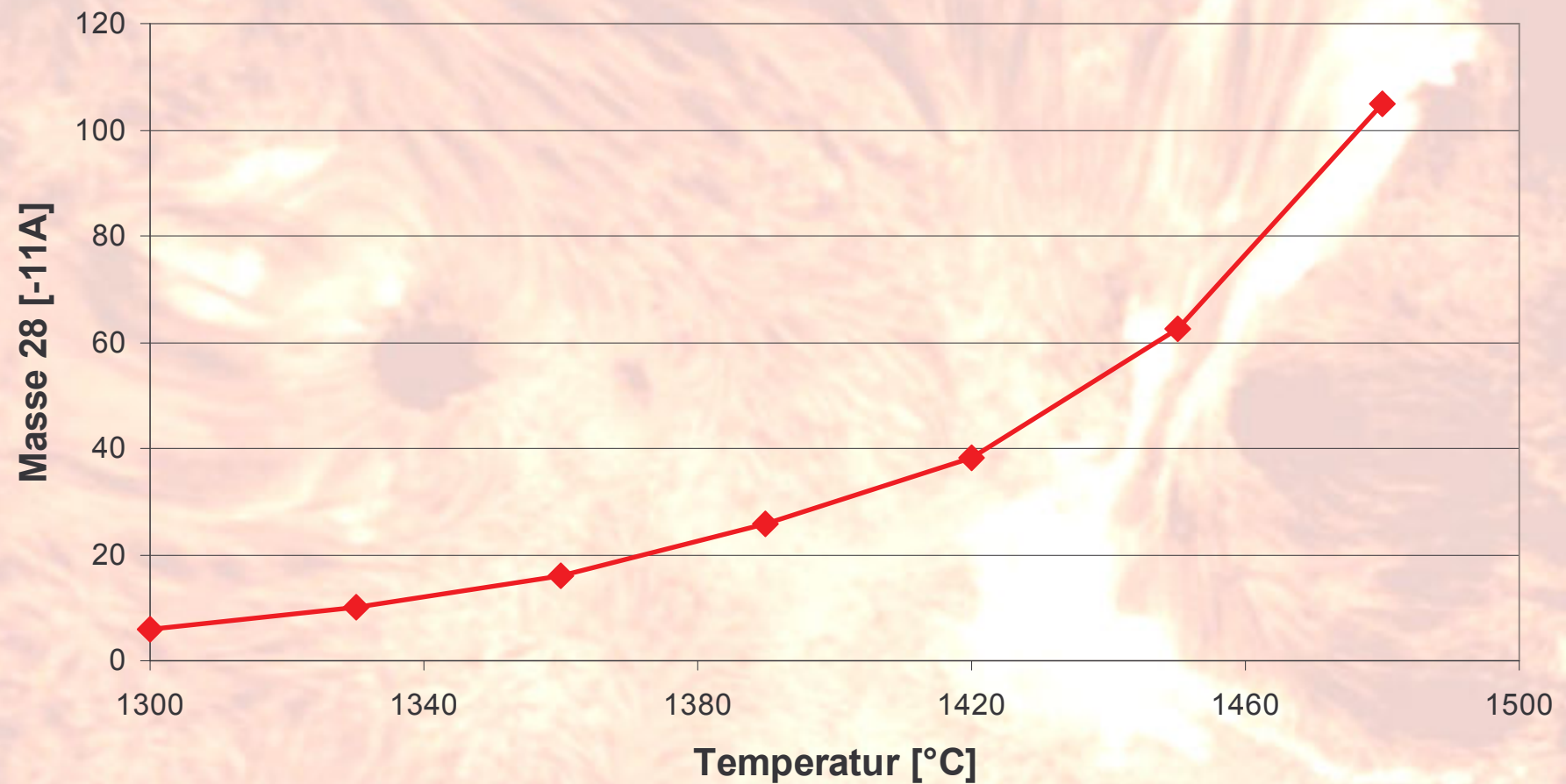
- Dichtung: Classy-Carbon-Rohr mit Adapter
- Restriktion durch Silbertropfen (Schmelzpkt.: 961°C) -> Kapazität: 160 Silberkartuschen oder 70 Flüssigkapseln
- Reaktion der Keramik ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) mit Classy Carbon-Rohr

**Hoher Background abhängig von der Temperatur**





## Background: Masse 28 – „Rohr-in-Rohr-Technik“



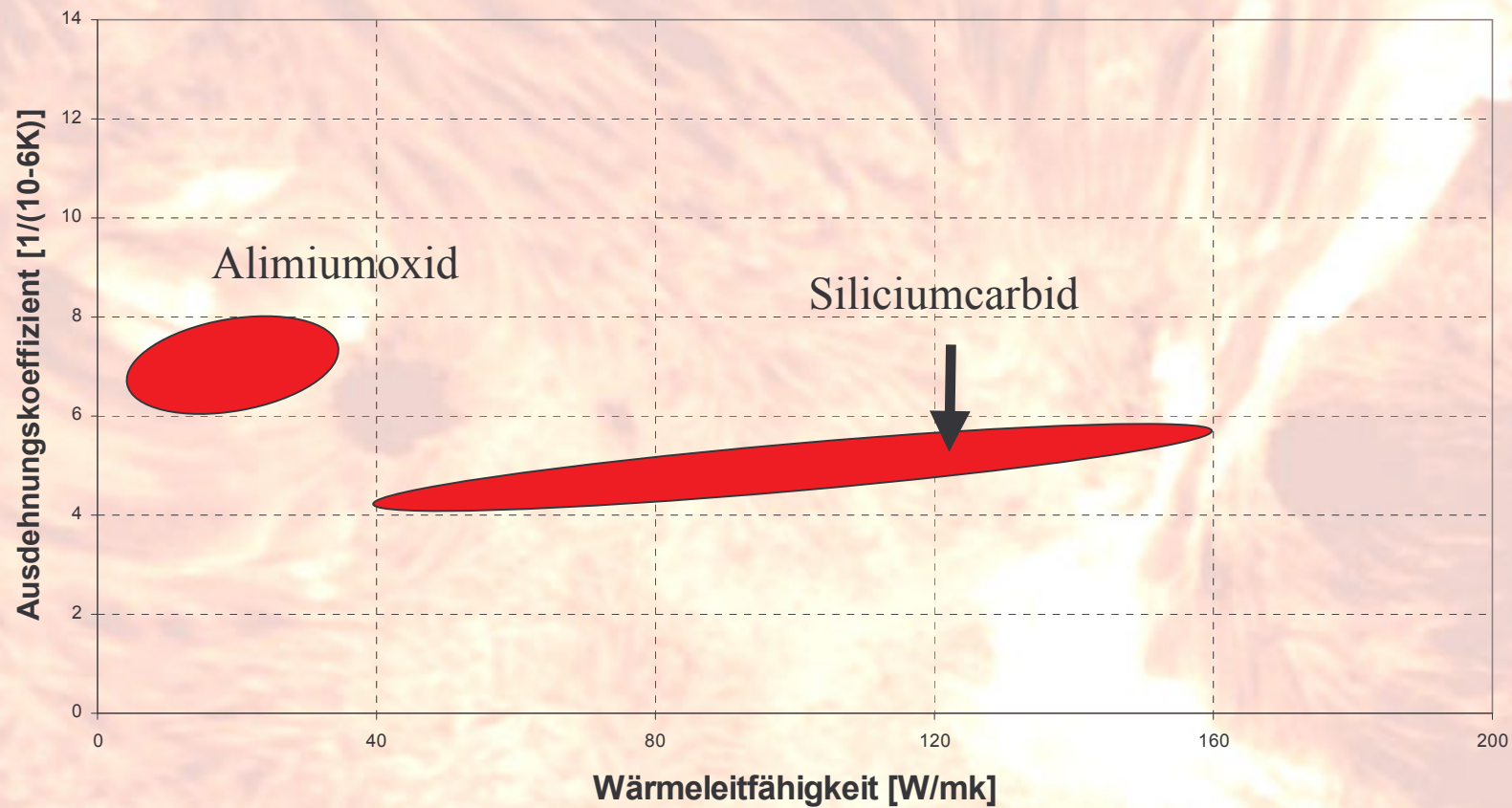
## Anforderung an Hochtemperaturtechnik

- Ein-Rohr-System
- Gasdicht
- Chemischer Aufbau ohne Sauerstoff
- hoher Temperaturbeständigkeit
- Chemisch inert
- großer Innendurchmesser

### Mögliche Lösung: **Siliciumcarbid**

- ✓ Ein-Rohr-System
- ✓ Gasdicht
- ✓ ohne Sauerstoff
- ✓ Anwendungsbereich: bis 1600°C
- ✓ Chemisch inert (kovalente Bindung)
- ✓ Innendurchmesser > 12 mm

## Vergleich: Aluminiumoxid mit Siliciumcarbid



## Aufbau: Hochtemperaturpyrolyse

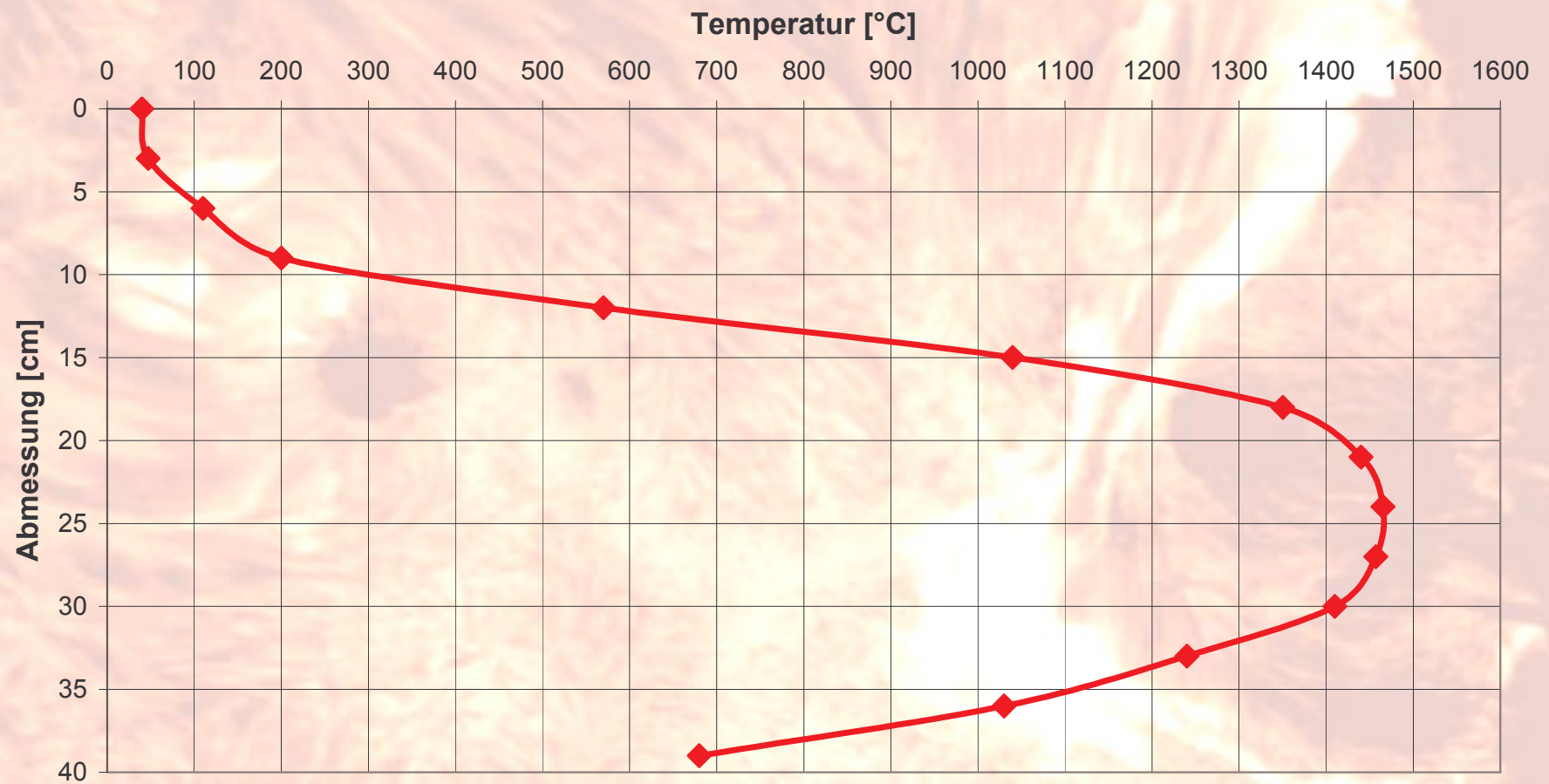
- Einrohrsystem aus Siliciumcarbid
- Wasserkühlung mit Plattenlüfter
- Füllung: Kohle, Classy Carbon



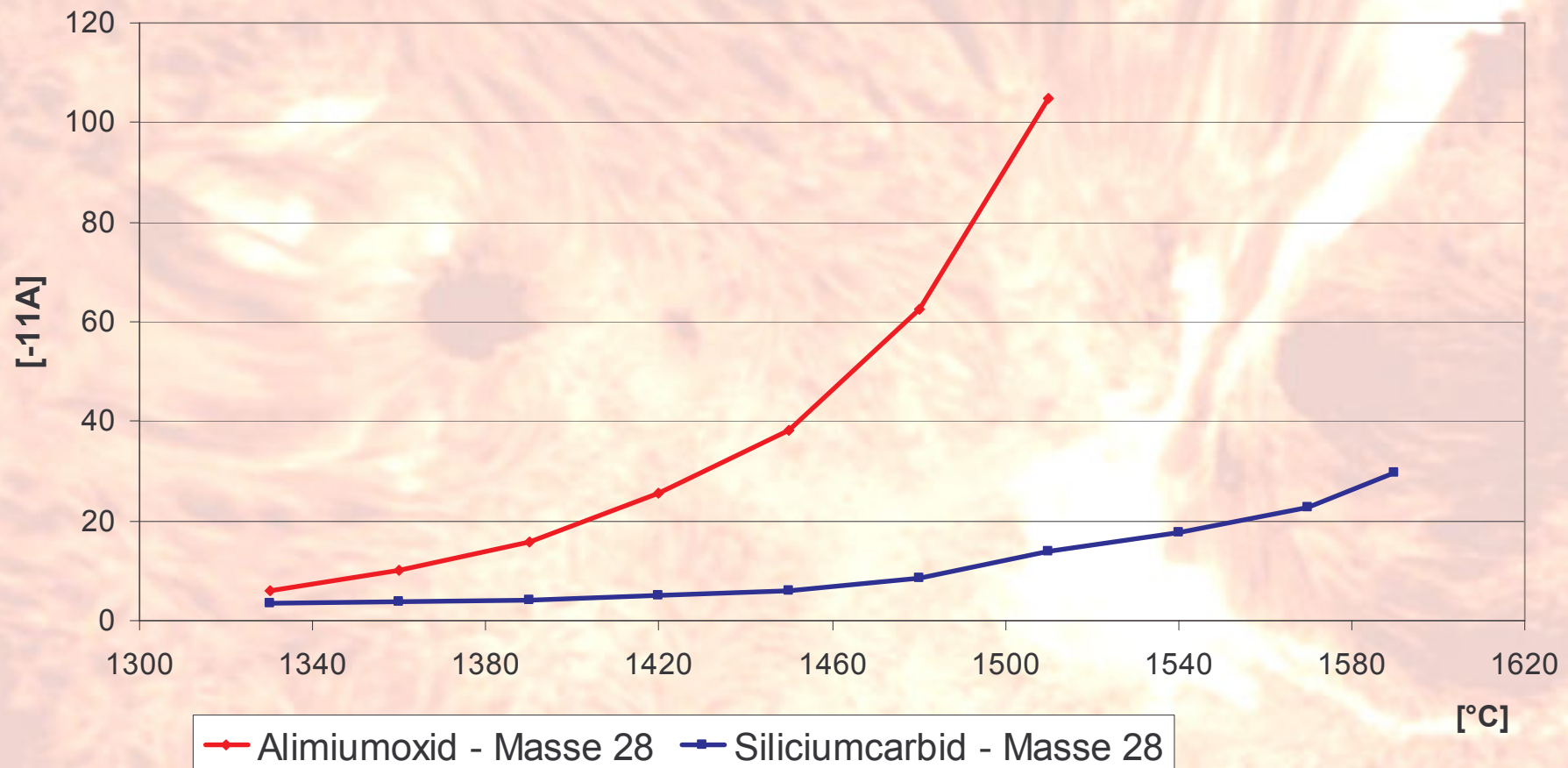


## Temperaturverlauf: 1450

- Wassertemperatur:  $< 37^{\circ}\text{C}$



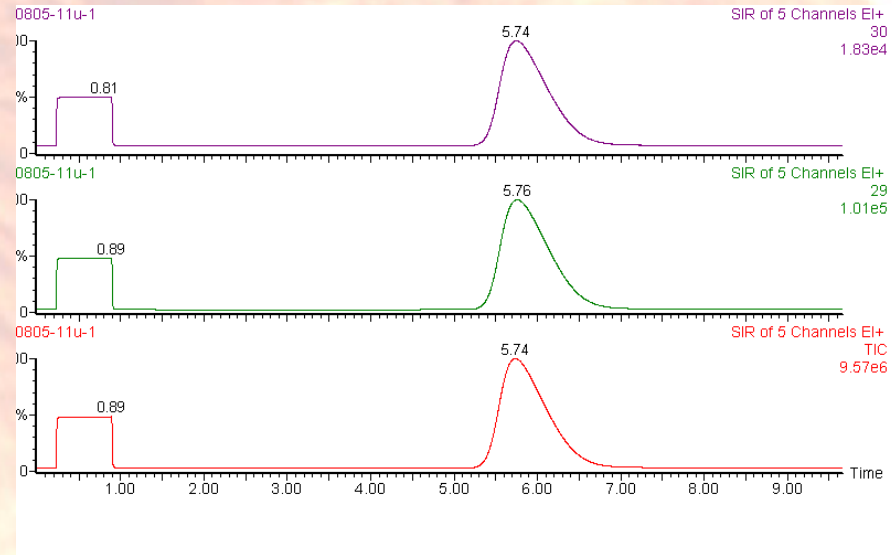
## Vergleich Background [Masse 28] – „Rohr in Rohr“ zu Siliciumcarbid



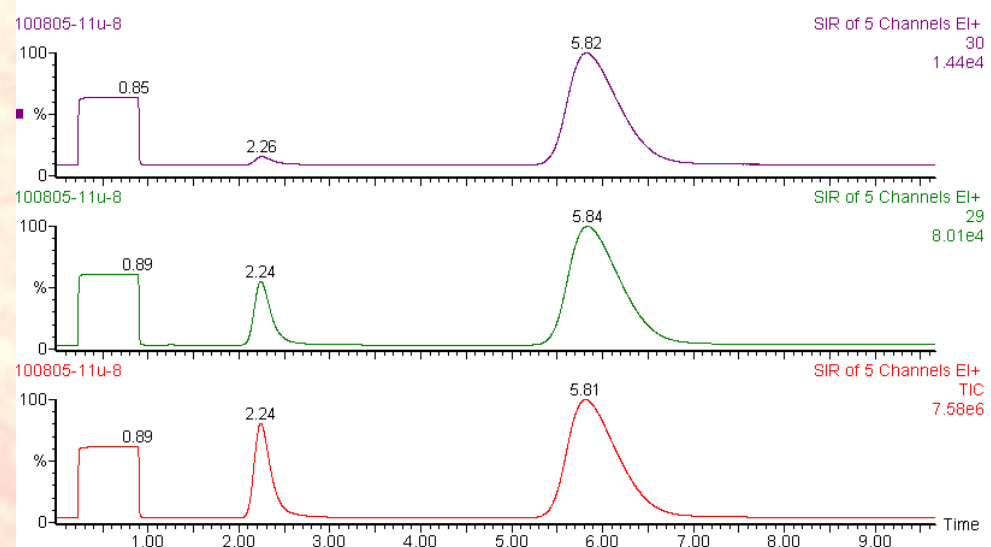
# Chromatogramme: $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$

- Temperatur: 1500°C
- Flow: 60 ml/min
- Trennsäule: 1 m / 55°C

## Saccherose:



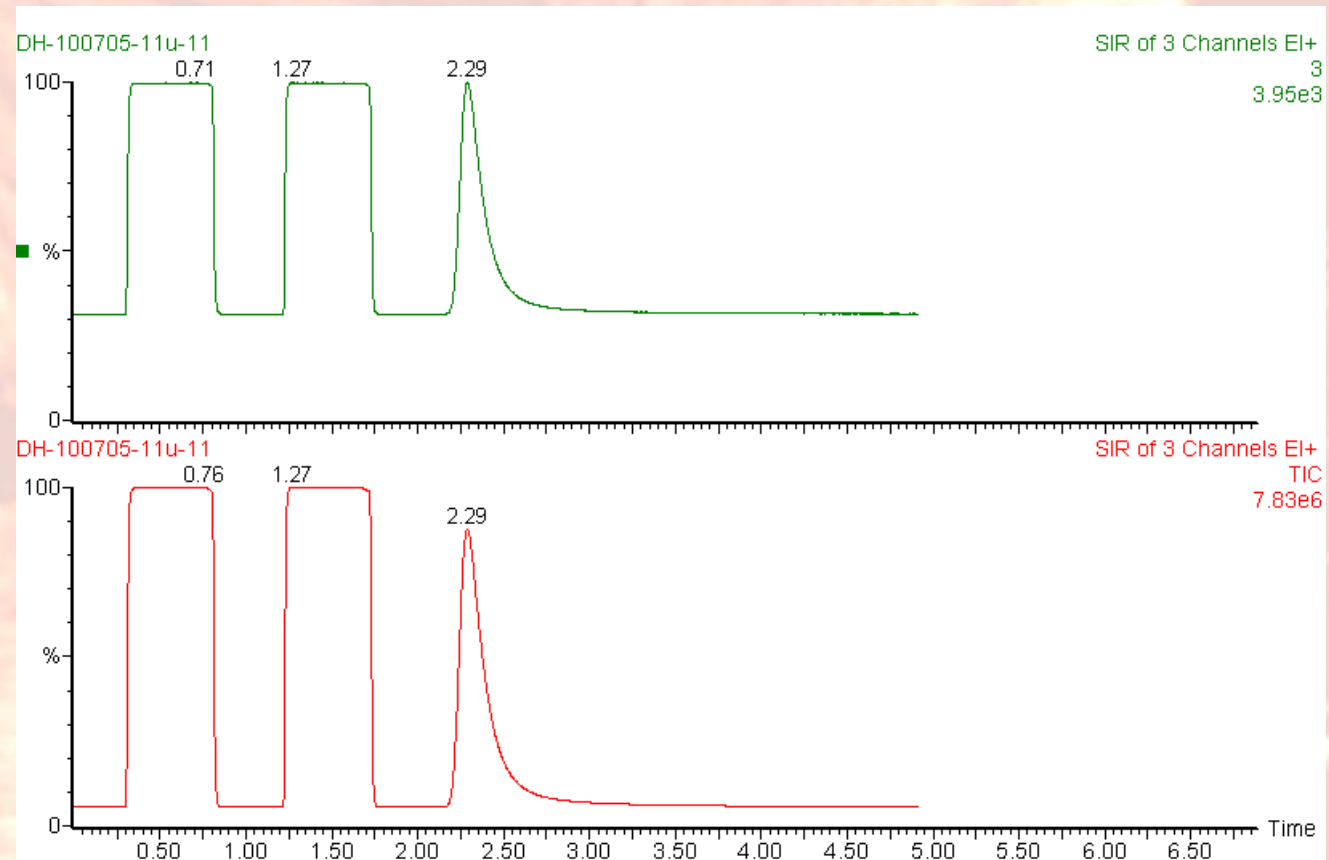
## Collagen:



# Chromatogramme: D/H

- Temperatur: 1500°C
- Flow: 60 ml/min
- Trennsäule: 1 m / 55°C

Saccherose:

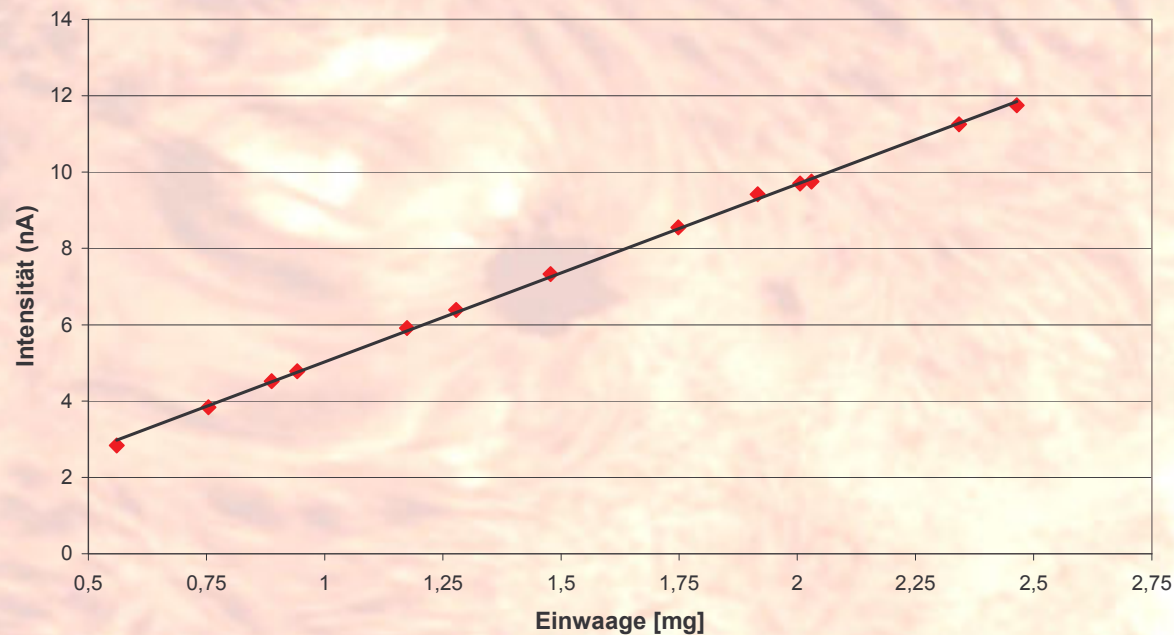




# Test der Linearität: Saccharose

Arbeitstemperatur: 1500°C, Flow 60 ml / min

Background [Masse 28]: 1,36e-11A, [29] 1,65e\*-13A, [30] <-14A



<b>Einwaage (mg)</b>	<b>Height (nA)</b>
2,46	11,75
2,34	11,25
2,01	9,70
2,03	9,75
1,92	9,42
1,75	8,55
1,48	7,33
1,28	6,39
1,17	5,91
0,94	4,78
0,89	4,52
0,75	3,84
0,56	2,84
<b>Mittelwert (1 bis 11)</b>	
<b>Stabw (1 bis 11)</b>	

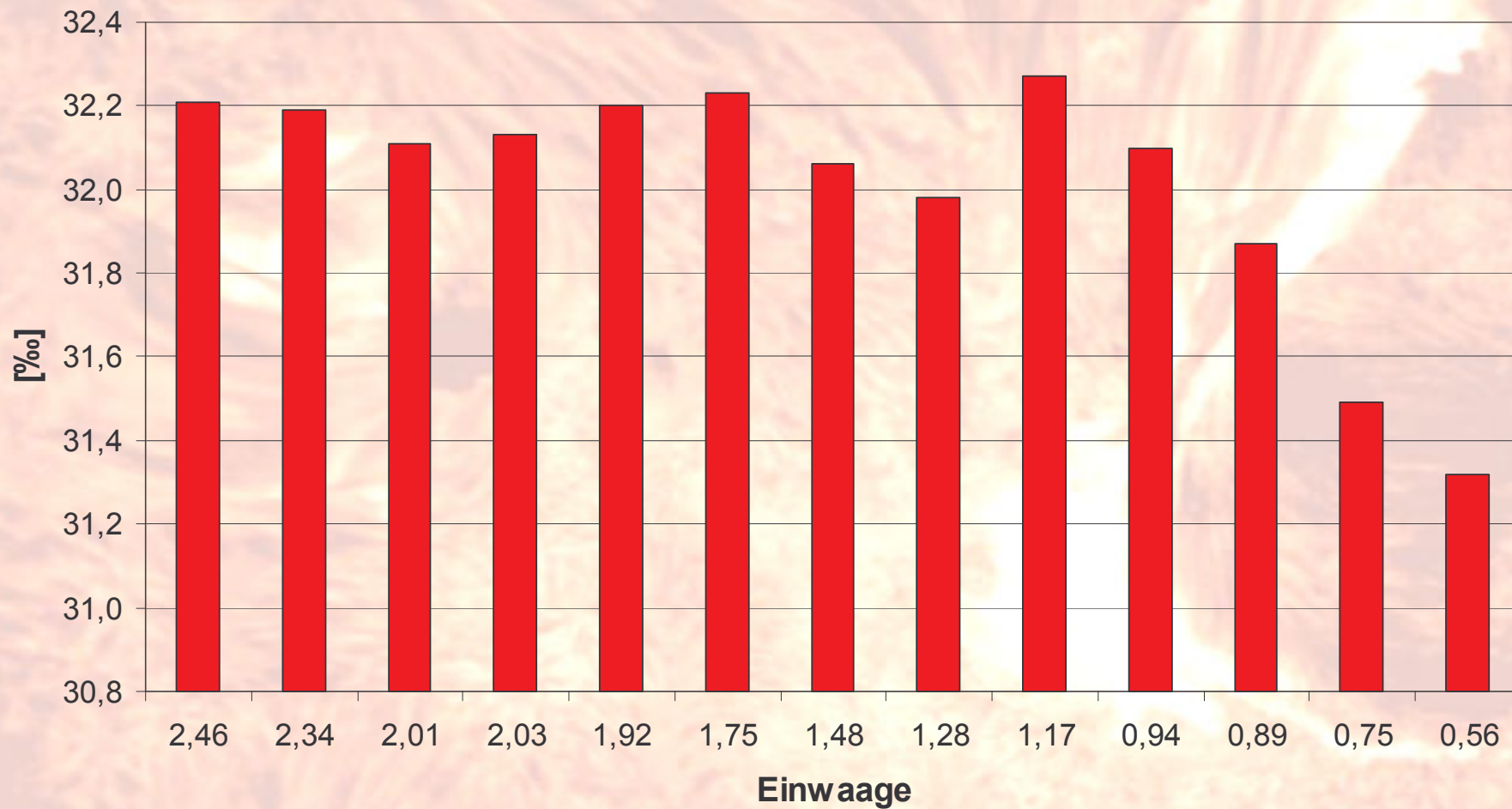
## Linearität der D/H und $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Isotopenverhältnisse in Saccharose

- Temperatur: 1500°C
- Flow: 60 ml/min
- Background [Masse 28]: 1,4e-11A

Height (nA)	$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ [%d]
11,75	32,2
11,25	32,2
9,7	32,1
9,75	32,1
9,42	32,2
8,55	32,2
7,33	32,1
6,39	32,0
5,91	32,3
4,78	32,1
4,52	31,9
3,84	31,5
2,84	31,3
<hr/>	
Mittelwert(1 bis 11)	32,1
Stabw.	0,1

Height (nA)	D/H
11,15	166,28
8,02	165,09
8,24	166,97
8,41	166,78
5,45	167,91
4,98	166,99
2,67	164,81
2,35	166,26
2,9	168,97
<hr/>	
Mittelwert	166,67
Stabw	1,29

## Isotopenverhältnisse $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ in Saccharose



## Messung von internationalen Standards

- Temperatur: 1500°C
- Flow: 60 ml/min
- Background [Masse 28]: 1,4e-11A

	<i>IAEA-Sucrose</i>	<i>IAEA-Cane</i>	<i>IAEA-Glucose</i>
	36,81	39,11	30,87
	36,86	39,04	30,74
	36,91	39,35	30,76
	36,84	39,55	30,92
<b>Mittelwert</b>	36,9	39,3	30,8
<b>Stabw.</b>	0,04	0,23	0,09
<b>Vorgabe: IAEA</b>	33,4	35,9	27,4
<b>Differenz</b>	3,46	3,36	3,42

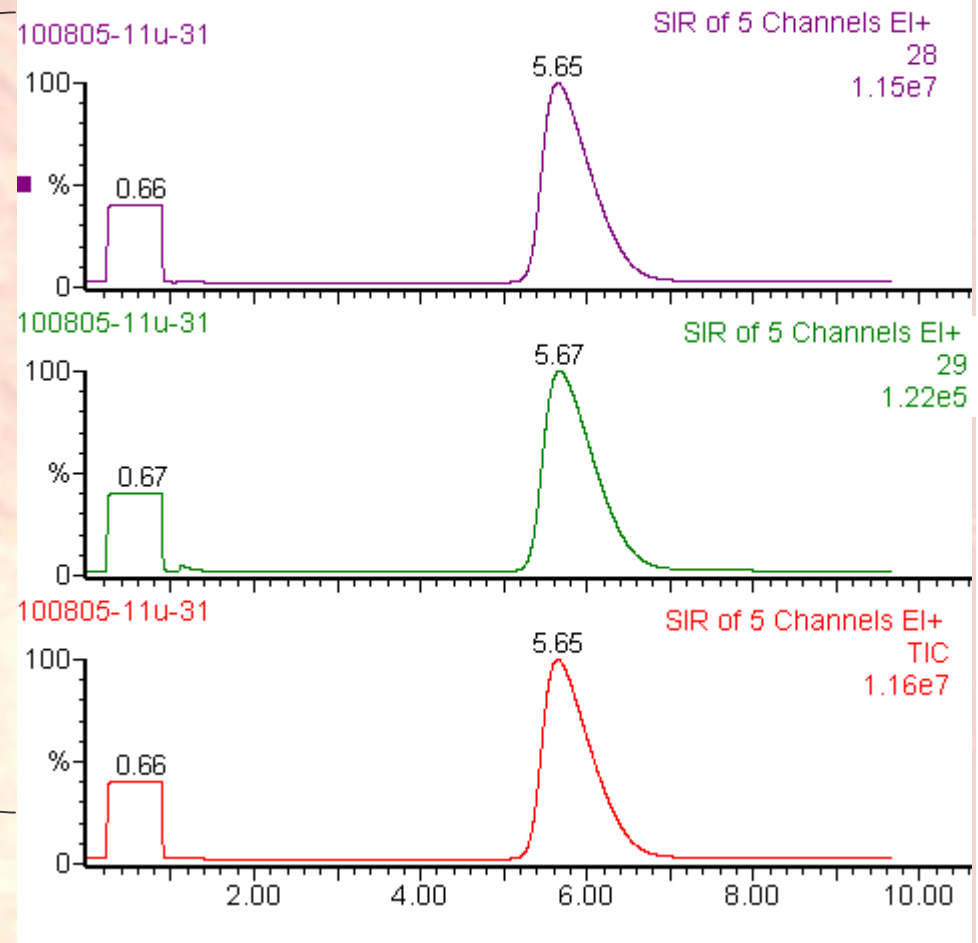
	<i>IAEA-PEF</i>	<i>IAEA-Oil</i>
	144,65	124,43
	142,12	124
	142,77	121,8
	143,39	119,61
	143,69	120,87
	143,1	121,16
<b>Mittelwert</b>	143,3	122,0
<b>Stabw</b>	0,9	1,9
<b>MS-Faktor: 1,25</b>	114,6	97,6
<b>IAEA-Vorgabe</b>	-100,3	-118,5
<b>Differenz</b>	214,9	216,1



## Test der Pyrolysekapazität

- Temperatur: 1500°C
- Background [Masse 28]: 1,4e-11A

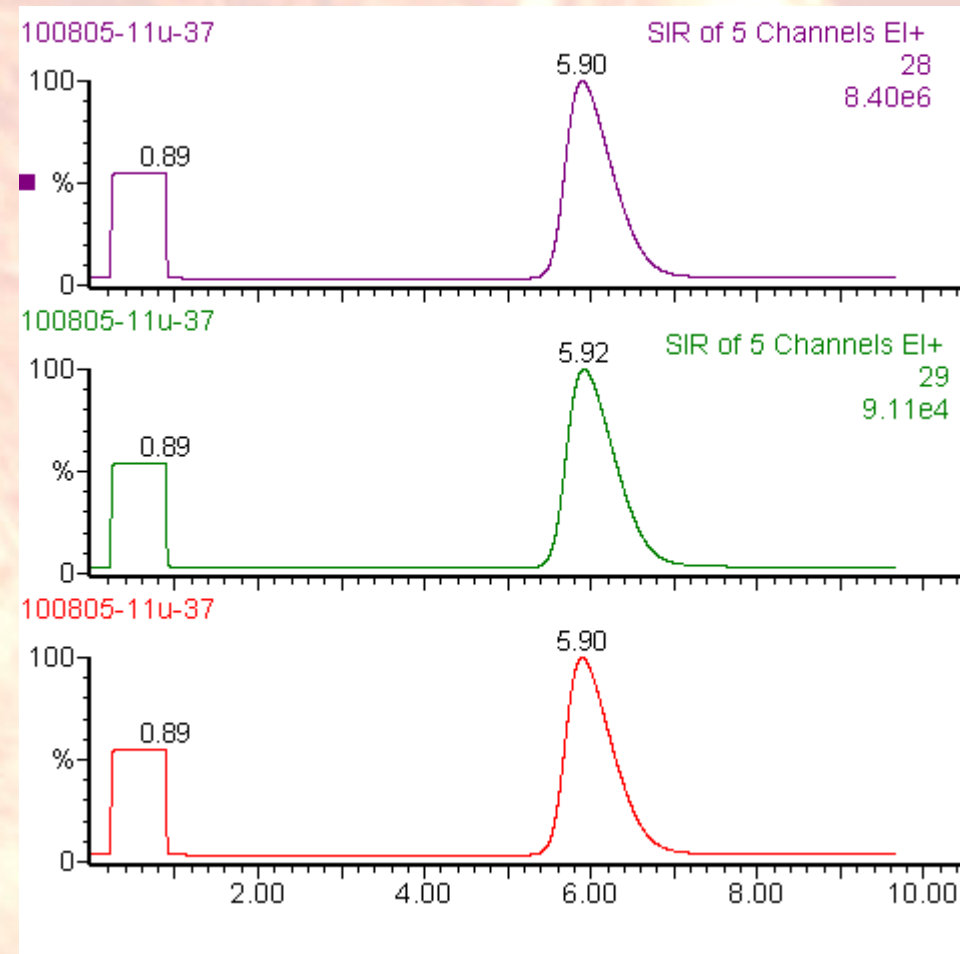
[mg]	Verbindung	Formel	180/160 [n=3]	MW	Stabw
3,93	1,4 Dihydroxyanthrachinon	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	21,3	21,3	0,11
3,97	1,4 Dihydroxyanthrachinon		21,2		
4,20	1,4 Dihydroxyanthrachinon		21,1		
6,34	Benzoin	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	21,7	21,7	0,01
6,12	Benzoin		21,7		
6,21	Benzoin		21,7		
8,00	4-tert-Butylcyclohexanol	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	24,8	24,5	0,27
7,92	4-tert-Butylcyclohexanol		24,6		
8,98	4-tert-Butylcyclohexanol		24,3		



## Test einer anorganischen Pyrolyse: $\text{BASO}_4$

- Temperatur: 1500°C
- Background [Masse 28]: 1,4e-11A

[mg]	Verbindung	18O/16O [n=2]	MW	Stabw
2,34	Bariumsulfat-1	105,4	105,9	0,7
2,12		106,4		
2,08	Bariumsulfat-2	210,8	210,6	0,3
2,22		210,3		
2,30	Bariumsulfat-0	19,5	19,9	0,5
2,28		20,3		



## Beispiel für Routinemessungen

- Temperatur: 1500°C
- Background [Masse 28]: 1,4e-11A

<i>(n=3)</i>	<i>D/H</i>	<i>Stabw.</i>	<i>18O/16O</i>	<i>Stabw.</i>
Citrate	213,9	0,1	20,3	0,2
Collagen	199,2	0,8	12,8	0,3
Casein	135,2	0,3	13,2	0,1
Kartoffelstärke-Deutschland	173,8	1,9	30,5	0,4
Kartoffelstärke-Ägypten	219,8	1,1	32,5	0,4
Rohprotein-Geflügel-Brasilien	180,9	1,6	12,8	0,2
Rohprotein-Geflügel-China	152,6	1,4	12,4	0,1

**Wartungsintervalle ?** → Erneuerung der Füllung alle 500-800 Proben