

TG-GC-MS-Messungen an Kiefernholz/Splintholz

Sonja Eichholz

Einleitung

Biomasse wird heutzutage immer mehr als Alternative zu konventionellen Energielieferanten verwendet. Als großer Vorteil dabei wird die „CO₂-Neutralität“ beschrieben. Holz gehören zu den wichtigsten nachwachsenden Rohstoffen.

Die Hauptbestandteile von Holz sind Cellulose, Hemicellulose und Lignin.

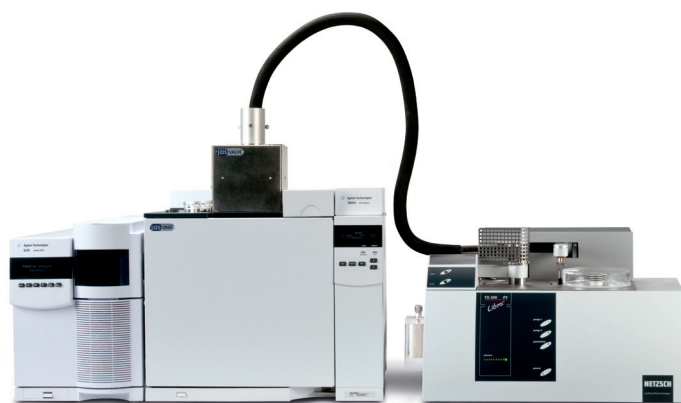


Abb. 1 Die TG 209 F1 Libra® mit GC-MS-Kopplung

Parameter

Temperaturbereich	RT bis 500 °C
Heizrate	10 K/min
Atmosphäre	Helium
Durchflussrate	65 ml/min
Probenhalter	Probenträger für korrosive Gase
Tiegel	Al ₂ O ₃ (85 µl)
Probenmasse	6,9 mg

Tab. 1 TG-Messparameter

APPLICATIONNOTE TG-GC-MS-Messung an Kiefernholz/Splintholz

Parameter	Quasi-kontinuierlicher Modus	Ereignis-kontrollierter Modus
Säule		Agilent HP-5ms
Säulenlänge		30 m
Säulendurchmesser		0.25 mm
Ofentemperatur	150 °C	100 °C bis 310 °C (10 K/min)
Gas		Helium
Gasfluss (Split)		20 ml/min (10:1)
Säulenfluss		2 ml/min
Ventil	jede 2 min	1 x pro Ereignis

Tab. 2 GC-MS-Messparameter

Quasi-kontinuierlicher Modus

Die simultane Kopplung der TG an das GC-MS ermöglicht die einfache Korrelation der ausgasenden Substanzen mit der Temperatur.

Hauptzersetzung des Holzes findet ab ca. 300 °C statt. Hierbei werden zuerst die Cellulosebestandteile zersetzt, danach die Ligninkomponenten.

Die Pyrolyse von Kiefernholz verläuft in drei Stufen (Abbildung 2). Die erste Stufe ist die Abgabe des enthaltenen Wassers.

Analog der DTG-Kurve ist im Totalionenchromatogramm die Hauptzersetzung ab 300 °C zu erkennen.

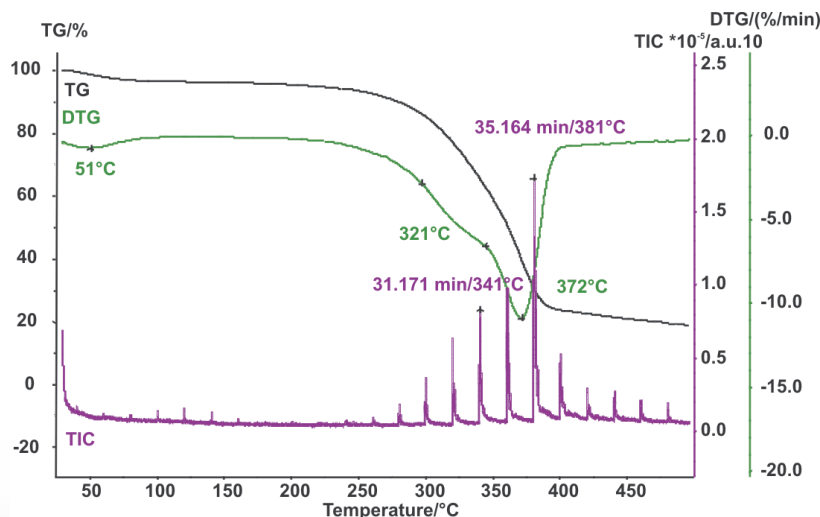


Abb. 2 Kiefernholz-Pyrolyse: TG- (schwarz), DTG- (grün) und TIC- (lila) Ergebnisse gegen die Temperatur

APPLICATIONNOTE TG-GC-MS-Messung an Kiefernholz/Splintholz

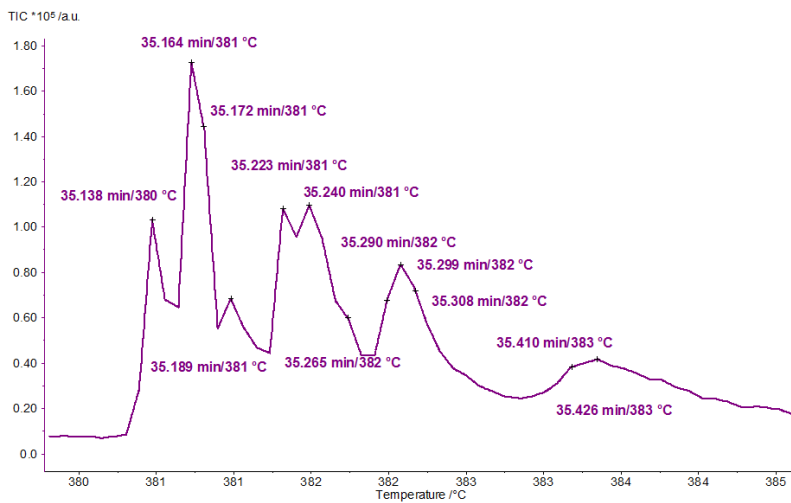


Abb. 3 Kiefernholz-Pyrolyse: TIC-Ergebnisse gegen die Temperatur (380 °C bis 385 °C)

Die Vergrößerung des TIC in diesem Bereich ist in Abbildung 3 dargestellt, sowie die bei den Peaks detektierten Substanzen in Tabelle 3.

Zeit/min	Molekül	Molmasse	Massenzahlen
35,138	Aceton	58	58
35,164	1,2,3-Thiadiazol	86	58, 86
35,172	2-Methylfuran	82	82, 81, 53
35,189	2-Methyl-Mannomethylpyranosid	178	60, 74
35,223	2-Butenal, 2-Methyl	84	55, 84
35,240	Thiophen	84	84, 58, 45
35,265	Furan, 2,3-Dihydro-5-Methyl	84	84, 55, 69
35,290	Furfural	96	96, 95
35,299	1H-Pyrazol, 1,3-Dimethyl	96	96, 81, 68, 54
35,308	2,5-Dimethylfuran	96	96, 95, 81, 53
35,409	2(5H)-Furanon	84	55, 84, 70
35,426	2H-Pyran, 3,4-Dihydro	84	55, 84, 69

Tab. 3 Detektierte Moleküle und ihre Retentionszeiten

APPLICATIONNOTE TG-GC-MS-Messung an Kiefernholz/Splintholz

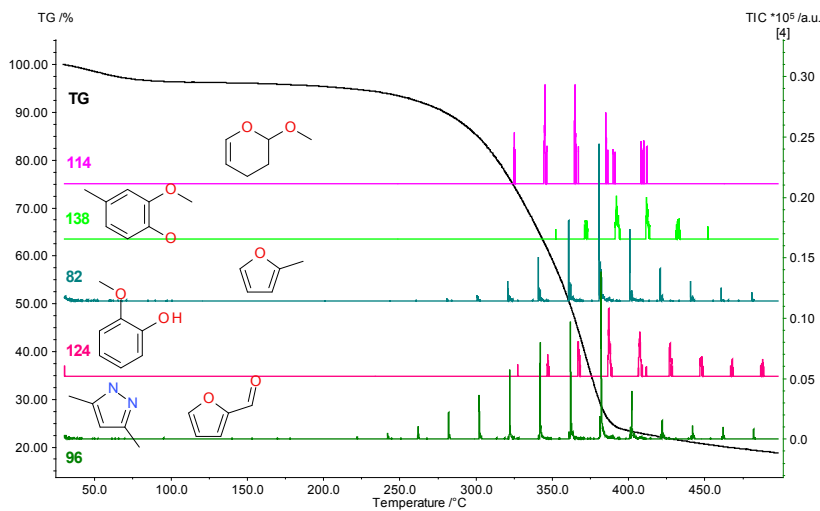


Abb. 4 TG-Ergebnisse (schwarz) und Ionenchromatogramme der Massenzahlen 82, 96, 114, 125 und 138

Einzelne Massenzahlen, in Abhängigkeit von der Temperatur, sind für das Kiefernholz in Abbildung 4 dargestellt.

Ereignis-gesteuerten Modus durchgeführt (Abbildung 5). Hierbei wurden bei bestimmten Temperaturen einzelne Chromatogramme aufgenommen.

Ereignis-gesteuerter Modus

Um die entstehenden Substanzen noch etwas genauer beurteilen zu können, wurde die TG-GC-MS Messung im

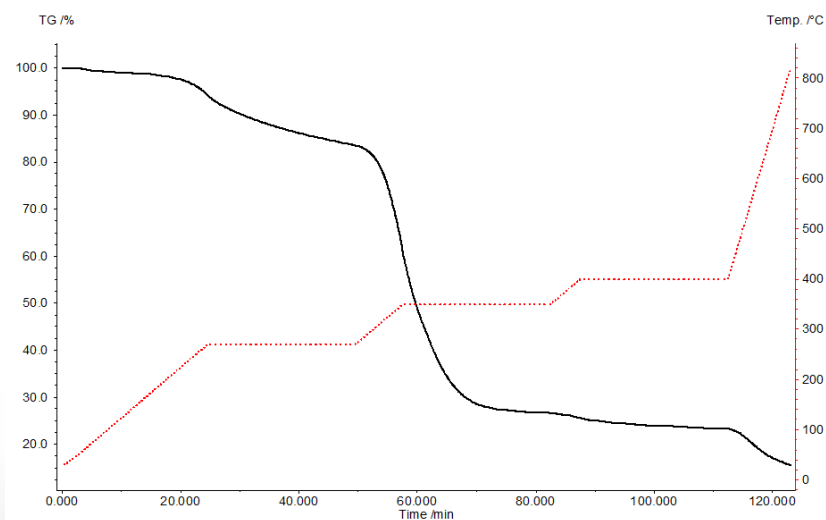


Abb.5 TG-Ergebnisse (schwarz) und Temperatur (rot) gegen die Zeit

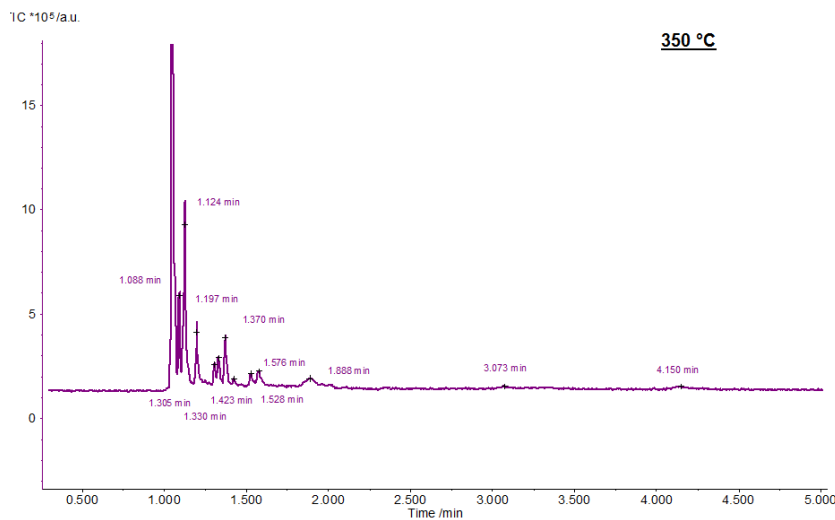


Abb. 6 TIC-Ergebnisse gegen die Zeit bei 350 °C

Abbildung 6 zeigt das Chromatogramm bei 350 °C. Die bei den entsprechenden Retentionszeiten gemessenen Substanzen sind in Tabelle 4 dargestellt.

Retentionszeit/min	Substanz
1,047	CO ₂
1,088	3(2H)-Furanon, Dihydro-2-Methyl
1,124	1-Propanol
1,197	1-Hydroxy-2-Propanon
1,305	2(5H)-Furanon
1,330	Essigsäure, Methylester
1,370	Aceton
1,424	4H-1,2,4-Tiazol, 4-Amino
1,528	Fufural
1,576	2-Furanmethanol
1,888	2(3H)-Furanon, 5-Methyl
3,073	Phenol, 2-Methoxy
4,150	Phenol, 2-Methoxy-4-Methyl

Tab. 4 Detektierte Moleküle bei 350 °C und ihre Retentionszeiten