



Doctoral Thesis

Beitrag zur Methodik der Curie-Punkt-Punkt-Pyrolyse-Massenspektrometrie und zur Kopplung Gaschromatographie-Massenspektrometrie

Author(s):

Schmid, Peter Paul

Publication Date:

1980

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000218011> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

**Beitrag zur Methodik der
Curie-Punkt-Pyrolyse-Massenspektrometrie
und zur Kopplung
Gaschromatographie-Massenspektrometrie**

ABHANDLUNG

zur Erlangung

des Titels eines Doktors der technischen Wissenschaften
der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von

PETER PAUL SCHMID

Dipl. Chem. ETH

geboren am 27. April 1950

von Mogelsberg (Kt. St. Gallen)

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. W. Simon, Referent

PD Dr., Dr. h.c. bis K. Grob, Korreferent

8. ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine Apparatur für die Pyrolyse-Massenspektrometrie (PMS) nach der Curie-Punkt-Methode entwickelt. Mit Hilfe dieser Einrichtung können von Probemengen von weniger als 1 µg genügend intensive und von Störsignalen weitgehend freie Pyrolyse-Massenspektren erhalten werden. Dabei ist gewährleistet, dass auch schwerflüchtige, polare Pyrolyseprodukte massenspektrometrisch erfasst werden.

Anhand eines theoretischen Modells konnte gezeigt werden, dass die Temperatur/Zeit-Charakteristik der Pyrolyse die Zusammensetzung des Pyrolysates bestimmt. Wird der Probenträger für die Pyrolyse als Knudsenreaktor betrachtet, so wird die Bildungswahrscheinlichkeit von Rekombinationsprodukten durch die Häufigkeit intermolekularer Kollisionen der dazu notwendigen reaktiven Pyrolyseprodukte bestimmt. Bei einer vorgegebenen Zerfallskinetik der Pyrolyse ist diese Kollisionshäufigkeit abhängig von der Temperatur/Zeit-Charakteristik der Pyrolyse und proportional zur eingesetzten Probemenge.

Es wurde festgestellt, dass spezifische Eigenschaften des Probenträgers die Bildung bestimmter Pyrolyseprodukte bewirken können. So wurden bei der Pyrolyse von aromatischen o-Hydroxycarbonsäuren Rekombinationsprodukte beobachtet, die durch katalytische Eigenschaften des Probenträgermaterials erklärt werden können.

Bei der Pyrolyse von Azoverbindungen wurden als flüchtige Hauptprodukte die entsprechenden Amine beobachtet. Durch Markierungsexperimente mit Deuterium konnte gezeigt werden, dass der dazu notwendige Wasserstoff vom Probenträger stammte.

Ein wichtiges Hilfsmittel bei der Interpretation von Pyrolyse-Massenspektren ist die Zusatzinformation der massenspektrometrischen Analyse der gaschromatographisch getrennten Pyrolyseprodukte (Pyrolyse-GCMS). Damit bei der Kopplung Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GCMS) schwerflüchtige Pyrolyseprodukte ebenso ungehindert ins Massen-

spektrometer überführt werden können wie bei der PMS, wurde eine Ueberleitung entwickelt, die bei Temperaturen bis 400°C verwendet werden kann. Sie wurde nach dem Prinzip der offenen Kopplung für Glaskapillarsäulen konzipiert, wobei die Verbindung zwischen Gaschromatograph und Massenspektrometer durch eine Glaskapillare hergestellt wurde. Die Leistungsfähigkeit dieser Einrichtung für die Analyse von schwerflüchtigen Proben wird am Beispiel der Buttertriglyzeride gezeigt.

SUMMARY

A device for pyrolysis/mass-spectrometry (PMS) based on the Curie-Point method was developed. Samples of less than 1 μg yield pyrolysis mass spectra of sufficient intensity and largely free of interfering signals so that even polar pyrolysis products of low volatility become mass-spectrometrically accessible.

A theoretical model is presented that explains the composition of the pyrolysate in terms of the temperature/time characteristics of the pyrolysis run. If the Knudsen Reactor conditions are applied to the sample carrier, it can be shown that the probability of the formation of recombination products is determined by the probability of intermolecular collisions of the appropriate pyrolysis products, which in turn depends on the temperature/time profile for given pyrolysis kinetics, and the sample size.

It was found that specific qualities of the sample carrier material govern the appearance of certain pyrolysis products. Thus, during pyrolysis of aromatic o-hydroxy carbonic acids recombination products were observed that make catalytic properties of the sample carrier probable.

The pyrolysis of azo-compounds yields the corresponding amines as the major volatile products. By way of deuterium substitution it was proved that the hydrogen necessary for the above reduction originates in the sample carrier.

Invaluable ancillary information for the interpretation of pyrolysis mass spectra is gained from the mass spectral analysis of pyrolysis products separated by gas chromatography (pyrolysis GC/MS). In order that low-volatility pyrolysis products could just as easily pass into the mass spectrometer from the gas chromatograph as with PMS, a heated transfer line was developed that can be used at temperatures up to 400^o C. The principle used is that of the open coupling of glass capillary columns, the transfer line being a glass capillary protected by a steel

tube. The efficiency of this system is demonstrated by the analysis of butter triglycerides.