

APPLICATION NOTE

Säuren – Simultane thermische Analyse / FT-IR

Zitronensäureabbau aufgeklärt mittels TG-DSC-FT-IR

Dr. Carolin Fischer, Applications Laboratory Selb

Einleitung

Zitronensäure ist eine weit verbreitete Tricarbonsäure, die in der Lebensmittel-, Pharma- und Kosmetikindustrie sowie in chemischen Anwendungen wie Chelatbildnern und der Synthese biobasierter Polymere zum Einsatz kommt. Da sie während der Verarbeitung und Lagerung häufig erhöhten Temperaturen ausgesetzt ist, ist ein genaues Verständnis ihrer thermischen Stabilität, ihres Dehydratisierungsverhaltens und ihres Zersetzungsweges unerlässlich, um einen unerwünschten Verlust des Wirkstoffs oder die Freisetzung gasförmiger Zersetzungsprodukte zu vermeiden. Die gleichzeitige thermische Analyse in Verbindung mit einer Analyse der entstehenden Gase bietet ein leistungsfähiges Werkzeug, um nicht nur den Massenverlust und die damit verbundenen thermischen Effekte, sondern auch die chemische Identität der freigesetzten flüchtigen Stoffe zu charakterisieren, was eine zuverlässige und eindeutige Interpretation der zugrunde liegenden thermischen Prozesse ermöglicht.

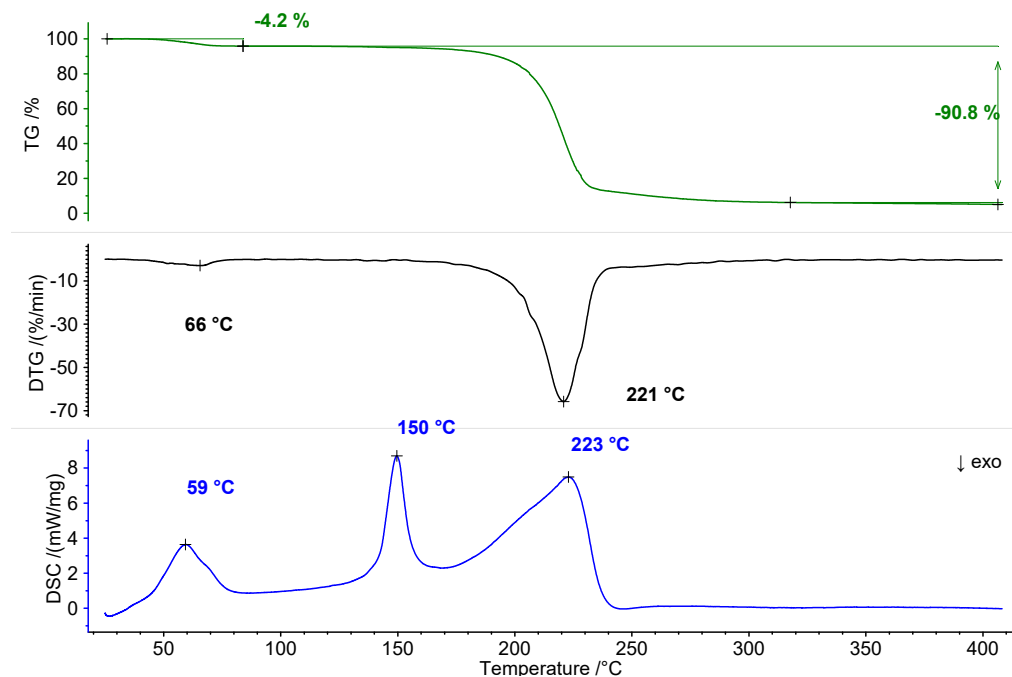
Messbedingungen

Tabelle 1 Messbedingungen

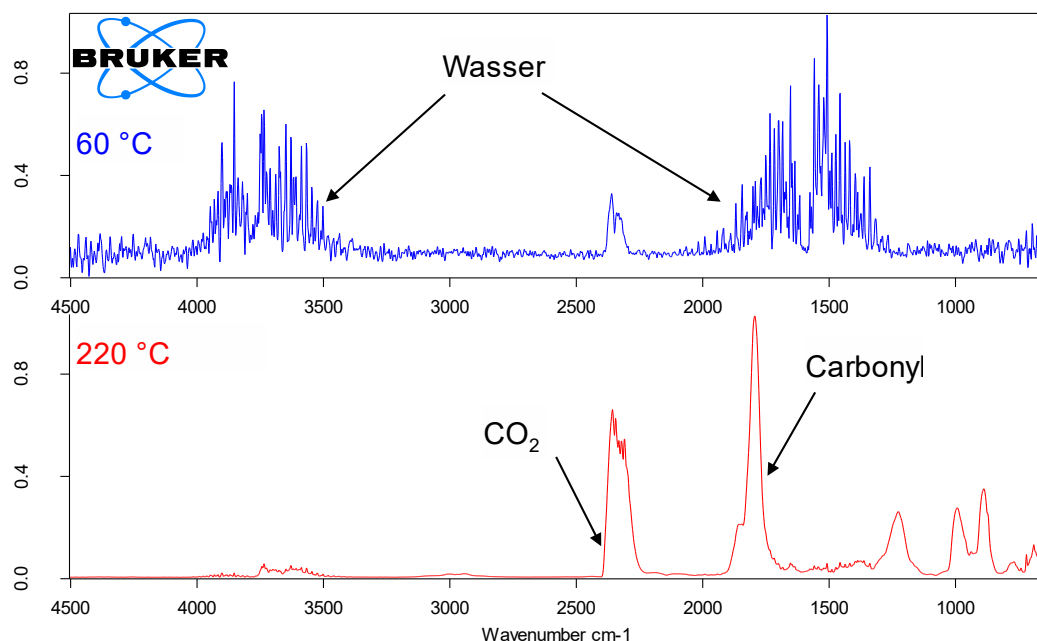
Gerät	STA Jupiter® FT-IR INVENIO
Probe	Zitronensäure
Probenmasse	14 mg
Temperaturbereich	30 - 400 °C
Heizrate	20 K/min
Atmosphäre	N ₂ , 70 ml/min
Tiegel	Pt, 85 µl mit gelochtem Deckel

Ergebnisse und Diskussion

Die TG-DSC-Kurve in Abbildung 1 zeigt ein mehrstufiges thermisches Verhalten von Zitronensäure. Bis zu etwa 100 °C tritt ein geringer Massenverlust von 4,2 % auf, begleitet von einem breiten endothermen DSC-Signal mit einer Peaktemperatur von 59 °C und einem



1 Temperaturabhängige Massenänderung (TG, grün), Massenänderungsrate (DTG, schwarz) und Wärmeflusskurve (DSC, blau) von Zitronensäure



2 FT-IR-Spektren der während der TG-DSC-Messung an Zitronensäure entstehenden Gasphase, aufgezeichnet bei 60 °C (oben, blau) und 220 °C (unten, rot)

DTG-Peak bei 66 °C. Diese Stufe wird auf die Freisetzung von Kristallwasser zurückgeführt.

Bei 150 °C zeigt die DSC-Kurve einen scharfen endothermen Peak, der auf das Schmelzen der Zitronensäure zurückzuführen ist. Oberhalb dieser Temperatur tritt das Material in den Bereich der thermischen Zersetzung ein. Die Hauptzersetzungsstufe findet zwischen 190 °C und 240 °C statt und führt zu einem Massenverlust von 90,8 %. Die DTG-Kurve zeigt die maximale Zersetzungsrate bei 221 °C, während die DSC-Kurve bei 223 °C einen starken endothermen Peak aufweist. Diese enge Übereinstimmung zwischen DTG und DSC bestätigt, dass der größte Massenverlustprozess direkt mit einer endothermen Zersetzungsreaktion zusammenhängt.

Die TG-DSC-Daten liefern klare Informationen über den Temperaturbereich, den Massenverlust und den thermischen Charakter der Vorgänge. Diese Daten allein lassen jedoch keine Rückschlüsse auf die chemische Beschaffenheit der freigesetzten Gase zu. Aus diesem Grund ist die Kopplung der thermischen Analyse mit der FT-IR-Spektroskopie der entstehenden Gasphase unerlässlich. Das bei 60 °C aufgezeichnete FT-IR-Spektrum, das dem ersten Massenverlustschritt entspricht, zeigt die charakteristische Rotations-Vibrations-Feinstruktur von gasförmigem Wasser in den Bereichen um 3500 bis 4000 cm^{-1} und 1300 bis 2000 cm^{-1} , was bestätigt, dass der anfängliche Massenverlust bei niedriger Temperatur

auf physikalisch oder lose gebundenes Wasser zurückzuführen ist. Im Gegensatz dazu zeigt das bei 220 °C aufgezeichnete FT-IR-Spektrum, das dem wichtigsten Massenverluststufe entspricht, zwei dominante Absorptionsmerkmale: eine für Kohlendioxid charakteristische Doppelbande im Bereich von 2300 bis 2360 cm^{-1} und eine starke, scharfe Bande im Bereich von 1750 bis 1800 cm^{-1} , die den Streckenschwingungen des Carbonylgruppen zugeordnet wird. Diese Signale zeigen, dass die Hauptzersetzungsstufe durch die Decarboxylierung des Zitronensäuremoleküls angetrieben wird, wobei gleichzeitig carbonylhaltige Fragmente entstehen.

Zusammenfassung

Die thermische Charakterisierung von Zitronensäure mittels simultaner TG-DSC-Messung in Kombination mit einer FT-IR-Gasanalyse zeigt ein dreistufiges thermisches Profil, das aus einem anfänglichen Verlust an Restfeuchte, dem Schmelzen und einer durch Decarboxylierung getriebenen Zersetzung oberhalb von etwa 200 °C besteht. Die Verknüpfung von thermischen Analysedaten und Daten mit den entstehenden Gasen mittels FT-IR erwies sich als unerlässlich, um jedes thermische Ereignis einem bestimmten physikalischen oder chemischen Prozess korrekt zuzuordnen, und lieferte somit eine solide Grundlage für die Festlegung sicherer Verarbeitungs- und Lagertemperaturgrenzen für Zitronensäure in industriellen Anwendungen.