

**NETZSCH**

Proven Excellence.



## Fourier Transform-Infrarot (FT-IR)-Spektrometer gekoppelt mit thermischer Analyse

Konzepte, Geräte und Applikationen von -150 °C bis 2000 °C

Analyzing & Testing

# Thermische Analyse plus FT-IR

Mehr als nur die Summe einzelner Komponenten



FT-IR-  
Kopplung

## Eine ausgereifte Kombination zweier sich ergänzender Methoden

Die thermische Analyse bietet ideale Werkzeuge zur Charakterisierung annähernd aller organischen und anorganischen Festkörper und Flüssigkeiten. Thermodynamische Übergänge, thermische Stabilitäten, Zersetzungen und chemische Reaktionen können mit hoher Genauigkeit über einen weiten Temperaturbereich detektiert und quantifiziert werden.

In einigen Fällen sind jedoch zusätzliche Informationen über die Art des entstehenden Gases nötig, um die Chemie hinter den Prozessen besser verstehen zu können. Die Kombination von thermischer Analyse und einem leistungsfähigen Infrarot-Spektrometer zur Gasanalyse schließt diese analytische Lücke. Sie ermöglicht einen tieferen Einblick in das Materialverhalten und kann einen Fingerabdruck der analysierten Materialien liefern.

Die *Proteus*<sup>®</sup>-Software für thermische Analyse und die OPUS-Software für FT-IR-Messungen sind **perfekt aufeinander abgestimmt**, um die Kopplung von thermischer Analyse mit FT-IR zu unterstützen. Der Zusammenhang von Temperatur und Zeit mit allen während des laufenden Experiments generierten Informationen kann auf diese Weise genauestens erfasst werden.

## Perfekt aufeinander abgestimmte Gerätekombinationen mit vollständig integrierter Software von den Spezialisten in thermischer Analyse und IR-Spektroskopie

**Optimierte Gaszellen mit kleinem Volumen**  
ohne Spiegel im Innern

**Vakuummöglichkeit**  
zur Eliminierung von Sauerstoff, zur Entfernung von Rückständen und zur Siedepunktserniedrigung

01

02

03

04

**Zusätzlicher Einsatz für Standard-FT-IR-Experimente**

oder für gekoppelte Messungen ohne Modifizierung und Demontage (mit externer Gaszelle)

**Hohe Auflösung und hohe Empfindlichkeit**

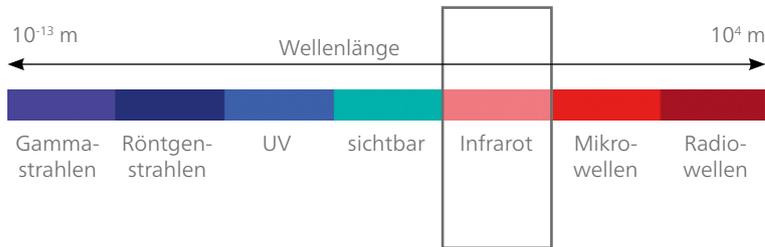
Für jede Anforderung die richtige Konfiguration

| Kopplungstyp  | Transferleitung – externe Gaszelle | Transferleitung – interne Gaszelle | FT-IR-MS | FT-IR-GC-MS | PERSEUS®-Kopplung |
|---|------------------------------------|------------------------------------|----------|-------------|-------------------|
| TG 309 <i>Libra</i> ®<br><i>Select/Supreme</i>            | ✓                                  | ✓                                  | ✓        | ✓           | ✓                 |
| TG 309 <i>Libra</i> ® <i>Classic</i> *                    | ✓                                  | ✓                                  |          |             |                   |
| STA 509 <i>Jupiter</i> ®<br><i>Classic/Select/Supreme</i> | ✓                                  | ✓                                  | ✓        | ✓           | ✓                 |
| STA 2500 <i>Regulus</i>                                   | ✓                                  | ✓                                  | ✓        | ✓           |                   |
| DSC 300 <i>Caliris</i> ®<br><i>Classic/Select/Supreme</i> | ✓                                  | ✓                                  | ✓        | ✓           |                   |
| DSC 404 <b>F1/F3</b> <i>Pegasus</i> ®                     | ✓                                  | ✓                                  | ✓        | ✓           |                   |
| TMA 402 <b>F1/F3</b> <i>Hyperion</i> ®                    | ✓                                  | ✓                                  | ✓        | ✓           |                   |
| DIL 402 <i>Expedis</i><br><i>Select/Supreme</i>           | ✓                                  | ✓                                  | ✓        | ✓           |                   |

\* nicht mit ASC

Eine Kopplung zu bestehenden NETZSCH-Geräten der Geräteserien TG, DSC, STA, DIL und TMA ist möglich. Bitte kontaktieren Sie für Details Ihren zuständigen NETZSCH-Vertriebskontakt.

# Optimierte TG/STA/DSC – FT-IR-Kopplung



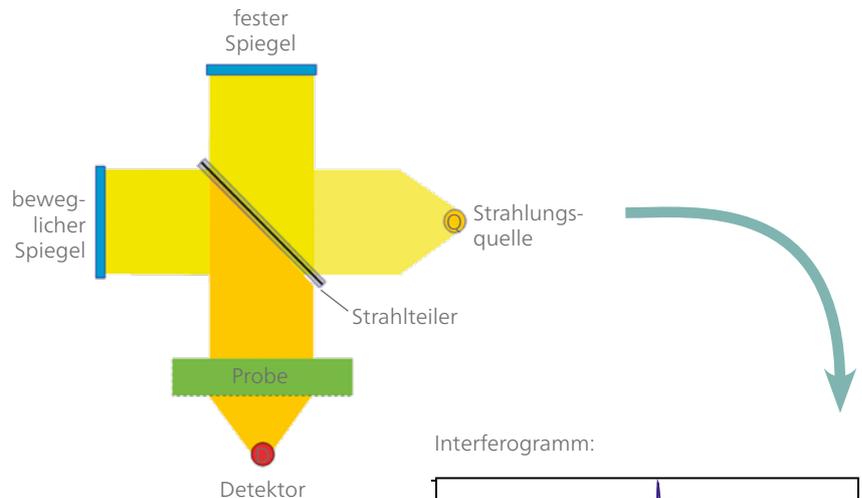
**Infrarot-Spektroskopie** ist eine klassische Technik, die auf der Wechselwirkung der Infrarot-Strahlung mit Molekülen beruht und diese zum Schwingen anregt (Änderung des Dipolmoments). Man erhält für jede Substanz ein charakteristisches Spektrum, mit Ausnahme homonuklearer zweiatomiger Moleküle (z. B.  $N_2$ ,  $O_2$  etc.) und Edelgase.

## Funktionsprinzip eines FT-IR-Spektrometers

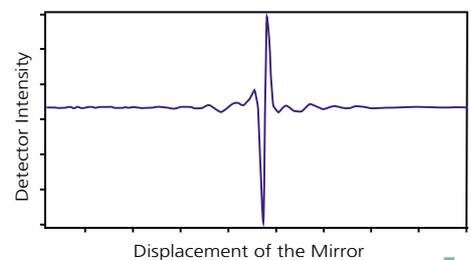
Ein Lichtstrahl, im Diagramm als Strahlungsquelle dargestellt, wird mittels Strahlteiler in zwei einzelne Strahlen zerlegt. Ein Strahl wird auf den festen Spiegel gelenkt und reflektiert, der andere auf den beweglichen Spiegel und ebenfalls reflektiert.

Anschließend werden die beiden Strahlen wieder zusammengeführt und interferieren – abhängig von den im Strahl enthaltenen Frequenzen und vom Abstand des beweglichen Spiegels.

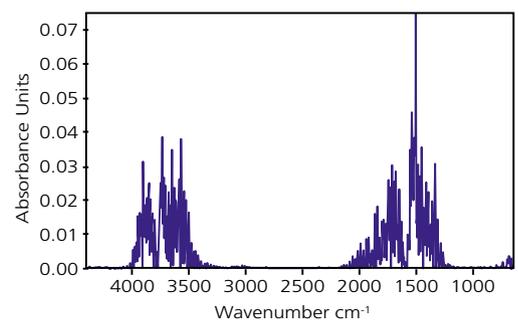
So erhält man ein Interferogramm mit einem Peak (engl. center burst) in der Mitte und relativ flachen Ausläufern (engl. wings). Der „center burst“ entspricht dem Punkt, an dem beide Spiegel gleich weit vom Strahlteiler entfernt sind und sich dadurch alle Frequenzen additiv überlagern können. Das Interferogramm wird dann über eine Fourier-Transformation in ein Spektrum umgewandelt.



Interferogramm:



Spektrum:



## Durchdachtes Gaszellendesign

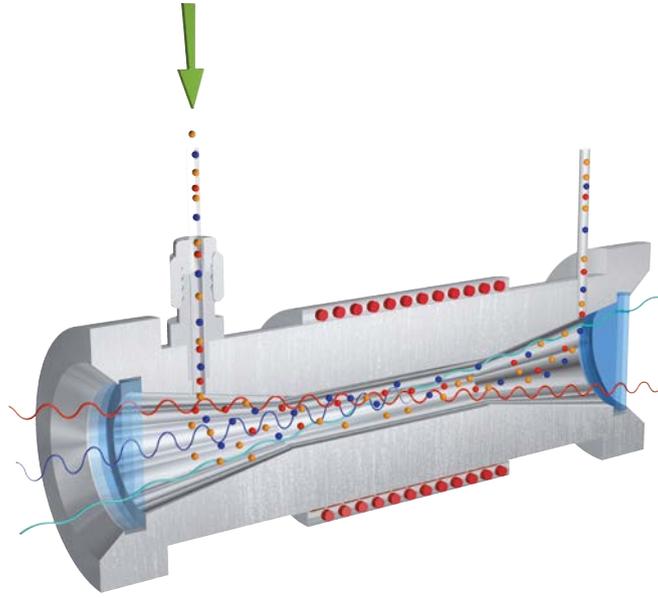
Um eine hochempfindliche Detektion der entstandenen Gase zu ermöglichen, ist eine Gaszelle mit langer Wegstrecke und geringem Volumen erforderlich. Je länger die Weglänge, desto mehr Moleküle treten mit dem IR-Strahl in Wechselwirkung. Andererseits wird die Gaskonzentration auch durch das Volumen der Gaszelle beeinflusst. Je geringer das Volumen, desto höher ist die Konzentration der detektierten Gase.

Die in Zusammenarbeit von NETZSCH Analysieren & Prüfen und Bruker Optik GmbH entwickelten strahlungskonformen Metallgaszellen mit optimierten Gasflüssen bringen beide Anforderungen in Einklang.

Ein zusätzlicher Vorteil dieses Designs ist, dass durch Wegfall eines internen Spiegels keine Partikelkondensation auftritt, wodurch jegliche Einflüsse auf die Nachweisempfindlichkeit durch verschmutzte Spiegeloberflächen ausgeschlossen werden können.

## Messungen unter reduziertem Druck

Die für die Kopplung typischerweise verwendeten Thermo- waagen arbeiten unter Normal- druck. Für spezielle Aufgaben ist auch ein reduzierter Druck in Thermowaage und Gaszelle möglich.



Gaszellendesign für optimierten Gasfluss

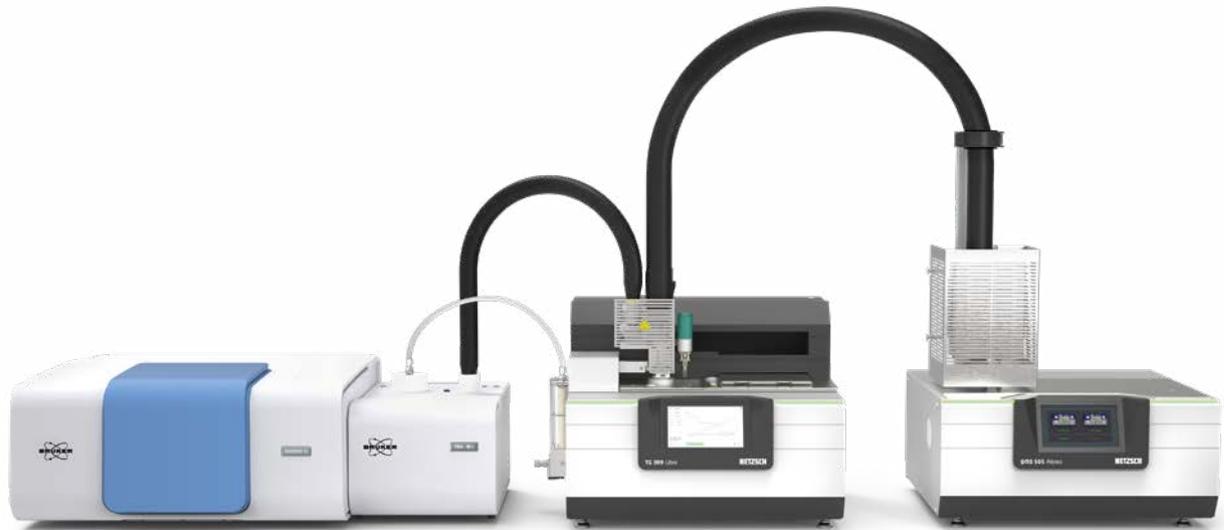
## Kenndaten erhältlicher Gaszellentypen:

| Typ   | Gaszelle für INVENIO<br>(intern oder extern) | Gaszelle für<br>PERSEUS®-Kopplung<br>(nur intern) |
|---|--|---|
| Länge   | 123 mm                                       | 70 mm   |
| Volumen   | 11,8 ml                                      | 5,8 ml  |
| Fenster   | KBr-Fenster                                  | KBr-Fenster                                       |
| Entfernen der<br>Fenster für sicheres<br>Reinigen | ✓  | ✓   |



Fenster der externen Gaszelle für das INVENIO-Spektrometer für sicheres Reinigen und Entfernen der Fenster

# TG/STA-FT-IR-Kopplung für maximale Flexibilität



Bruker INVENIO mit externer Gaszelle, gekoppelt an eine NETZSCH TG 309 *Libra*® mit ASC und QMS 505 *Aeolos*®

Alle Thermowaagen und simultanen Thermoanalyse-Apparaturen von NETZSCH zeichnen sich durch eine vertikale, oberhalbige Anordnung aus. Dies stellt nicht nur eine einfache Bedienung und Probenaufnahme sicher, sondern nutzt auch den natürlichen Gasfluss im Ofeninnern (warme Gase tendieren dazu, nach oben aufzusteigen) und trägt so zum optimalen Schutz der Waage bei.

Aufgrund des natürlichen Gasflusses sind oberhalbige Thermowaagen ideal für die Kopplung an Emissionsgasanalysatoren, wie FT-IR-Spektrometer, Massenspektrometer und/oder GC-MS-Systeme (Gaschromatographie-Massenspektrometer) – und für die meisten Geräte ist dies auch in Kombination mit einem Probenwechsler (ASC) möglich.

## Drei Möglichkeiten der FT-IR-Kopplung mit einer Thermoanalyse-Apparatur:

- Kopplung an eine externe Gaszelle mittels Transferleitung für höchste Flexibilität des FT-IR-Systems
- Kopplung an eine interne Gaszelle mittels Transferleitung bei Verwendung der FT-IR-Probenkammer
- Direkte PERSEUS®-Kopplung ohne Transferleitung

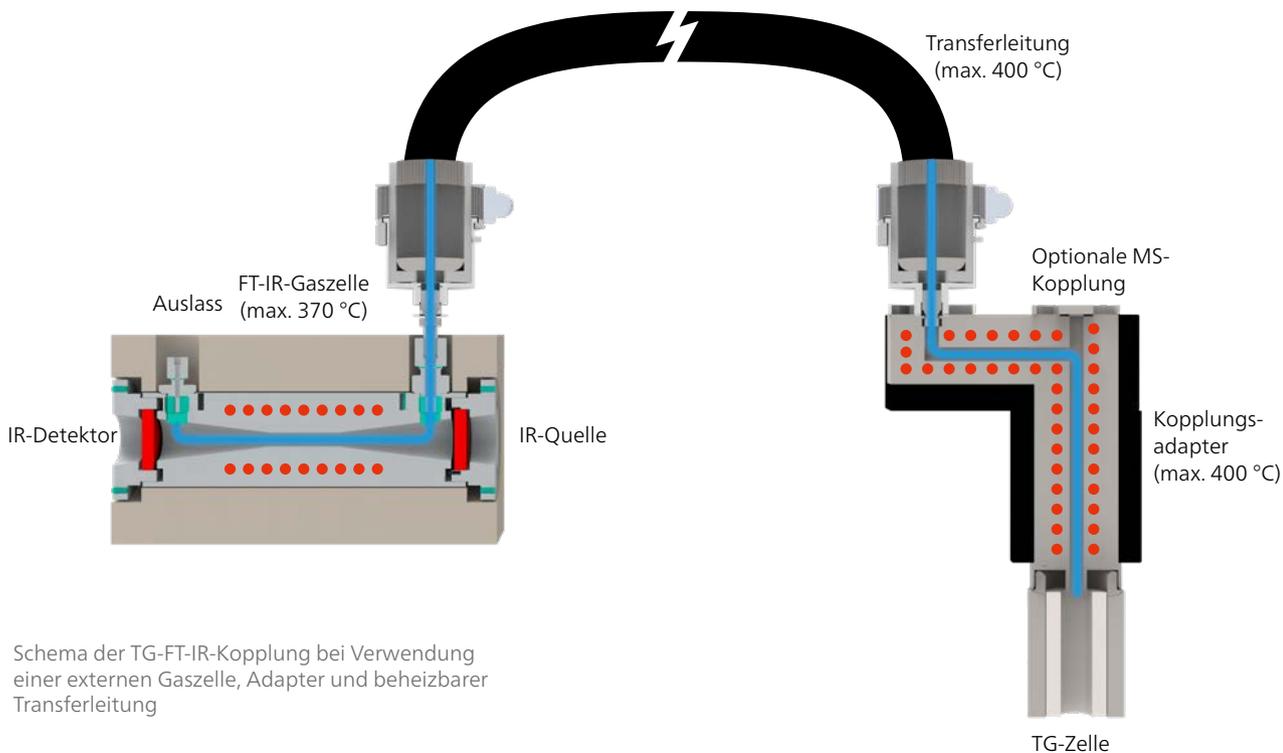
## Definierte Gasatmosphäre

Die Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie ist extrem empfindlich gegenüber Wasser und Kohlendioxid. Daher ist es wichtig, an der Probe eine reine Inertgasatmosphäre zu erzeugen und den Untergrund von  $H_2O$  und  $CO_2$  im FT-IR-Spektrum zu minimieren.

Um diese Anforderung zu erfüllen, sind alle TG-/DSC-/STA-FT-IR-Systeme vakuum- oder gasdicht.



STA 2500 *Regulus* mit Transferleitung für STA-FT-IR-Kopplung



### Voraussetzung für eine effektive Kopplung

Ein Adapter zusammen mit einer kurzen Transferleitung verbindet den Gasauslass des TG-, DSC- oder STA-Ofens mit der Gaszelle des FT-IR-Spektrometers. Die freigesetzten Gase werden mittels Trägergas (üblicherweise Stickstoff) überführt.

Um kalte Stellen und somit Kondensation der entstehenden Gase zu vermeiden, ist der gesamte Gasweg beheizbar. Die maximalen Temperaturen betragen 400 °C für den Adapter und 400 °C für die Transferleitung.

### Für jede Applikation der richtige Detektor

Integrierte DLaTGS (deutertes und mit L-Alanin dotiertes Triglycinsulfat)-Detektoren sind Standard bei den Bruker-INVENIO- und ALPHA-Systemen. Sie benötigen keine zusätzliche Kühlung und sind deshalb besonders gut für TG-/DSC-/STA-Tests mit automatischem Probenwechsler (ASC) oder für länger dauernde Messungen geeignet.

Die externen Gaszellen sind standardmäßig ebenfalls mit DLaTGS Detektor ausgestattet, ist aber auch mit MCT Detektor (Mercury-Cadmium-Telluride) verfügbar. MCF Detektoren liefern ein wesentlich höheres Signal-Rausch-Verhältnis (im Vergleich zu DLaTGS) und benötigen eine Flüssigstickstoff-Kühlung.

### Die Vorteile der NETZSCH-Bruker-Kopplung auf einen Blick

- Kurzer Transferweg
- Kontinuierlich beheiztes Interface und Gaszelle
- Minimiertes Kondensationsrisiko
- Spiegelfreie Gaszelle
- Optimiertes Volumen-/Weglängen-Verhältnis
- Messungen mit automatischem Probenwechsler für einen hohen Probendurchsatz und eine hohe Variabilität der Messparameter

# Kopplung mittels Transferleitung

Gasweg mit geringem Volumen für schnelle Ansprechzeiten



Bruker INVENIO mit externer Gaszelle und ATR-Einheit in der FT-IR Probenkammer

TG 309 Libra®

Hohe Konzentrationen und kurze Gastransferwege für eine direkte Korrelation mit dem Massenverlust

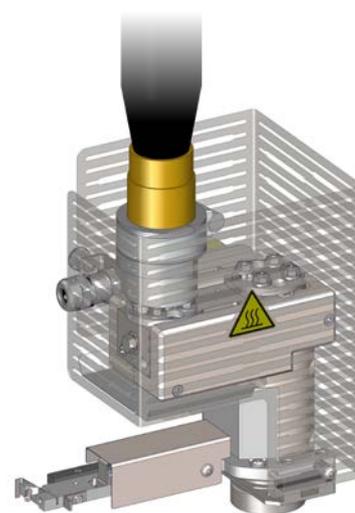
## TG-FT-IR – Intelligenter Gastransfer

Die Gastransferleitung zeichnet sich durch ein geringes Volumen und eine kurze Kapillarlänge aus. Dadurch lassen sich Verdünnungseffekte minimieren und schnelle Ansprechzeiten realisieren.

Die Schnittstelle ist zwar optimiert für Bruker-FT-IR-Spektrometer, jedoch nicht auf diese beschränkt. Bitte kontaktieren Sie Ihren zuständigen Verkaufsberater für weitere Informationen.

## Externe Gaszelle – Freier interner FT-IR-Probenraum

Eine externe Gaszelle gewährt dem Anwender vollen Zugriff auf die Flexibilität des FT-IR-Spektrometers und ermöglicht auch eine Erweiterung mit Zubehör wie zum Beispiel der ATR-Einheit oder einem Mikroskop.



Ausgeklügeltes Adaptersystem für die Kopplung an ein FT-IR (plus MS oder GC-MS) an die TG 309 Libra® Select/Supreme

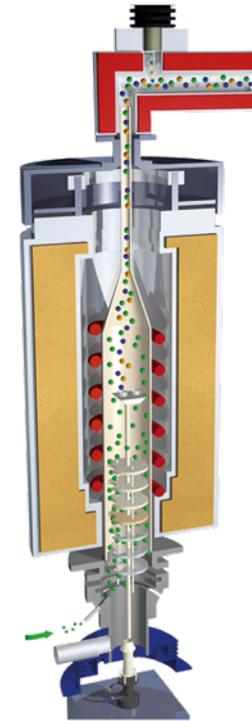
## STA-FT-IR – Empfindliche Emissionsgasanalyse

Die Kombination von Emissionsgasanalyse (EGA) und simultaner thermischer Analyse (STA) liefert zusätzliche Informationen über Änderungen im Wärmefluss einer Probe (DSC-Signal), was wiederum ein tieferes Verständnis der zu untersuchenden chemischen und physikalischen Vorgänge zulässt.

Die klassische Kopplung von STA-Systemen (STA 509 *Jupiter*<sup>®</sup>, STA 2500 *Regulus*) erfolgt ähnlich der Kopplung einer TG 309 *Libra*<sup>®</sup> an ein frei stehendes FT-IR System (Einzelheiten siehe vorherige Seite). Das Gleiche gilt für thermomechanische Analysesysteme wie TMA oder Dilatometer.

Ein beheizbarer Adapter dient als Schnittstelle zwischen dem Gasauslass des STA-Ofens und der beheizbaren Transferleitung an ein Bruker FT-IR-Spektrometer. Auch hier ist es möglich, eine Thermoanalyseapparatur mit zwei Gasanalysatoren, wie FT-IR und QMS oder FT-IR und GC-MS zu koppeln.

Der beheizbare Adapter kann auf beiden Seiten der Doppelhubvorrichtung der STA angebracht werden und erlaubt somit eine höhere Flexibilität in der Aufstellung der gekoppelten Geräte. Die Temperatur des Adapters beträgt bis zu 300 °C, die der Transferleitung bis maximal 230 °C.



Schematische Darstellung des Gaswegs eines kapillargekoppelten STA-Systems

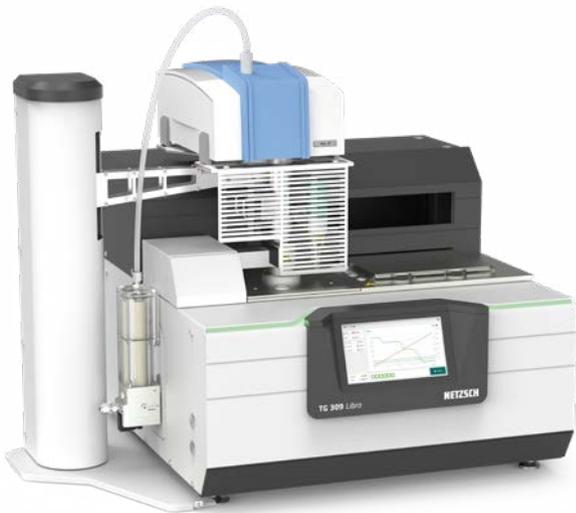


Beheizbarer Adapter für die Kapillarkopplung an eine STA 509 *Jupiter*<sup>®</sup>



# PERSEUS®

Perfekte Kopplung von thermischer Analyse und FT-IR



PERSEUS® TG 309 Libra®

## PERSEUS® TG 309 Libra® – Keine separate Transferleitung

PERSEUS® steht für die einzigartige Kombination einer NETZSCH-Thermowaage (oder eines STA-Systems) und einem sehr kleinen, aber leistungsfähigen FT-IR-Spektrometer von Bruker Optik. Das bahnbrechende Design setzt neue Maßstäbe für modernste Kopplungen.

Das Interface der PERSEUS®-Kopplung besteht nicht nur durch das Design, sondern auch durch Anwenderfreundlichkeit und den Verzicht auf eine separate Transferleitung. Die integrierte, beheizbare Gaszelle ist direkt mit dem Gasauslass des Ofens über ein beheizbares Rohrstück verbunden. Das geringe Volumen des kurzen Gaswegs sorgt für schnelle Ansprechzeiten und ist von Vorteil, wenn kondensierbare Gase freigesetzt werden. Zudem benötigt die PERSEUS®-Kopplung nur eine extrem kleine Stellfläche.

Ein STA 509 Jupiter®-System mit INVENIO-Spektrometer im direkten Vergleich mit der kompakten PERSEUS®-Kopplung



Bruker INVENIO mit externer Gaszelle

STA 509 Jupiter®

## Die platzsparende PERSEUS® STA 509 Jupiter®

Das leistungsstarke und kosteneffektive PERSEUS® STA 509-Tischgerät besteht mit einem kompakten 2-in-1-Design, das nur halb so viel Platz benötigt wie ein kapillargekoppeltes System. Der kurze Gasweg mit geringem Volumen ist eine hervorragende Voraussetzung für eine Korrelation zwischen Massenverlusten und den detektierten Gasen.

Zur Minimierung des Kondensationsrisikos ist das Interface der PERSEUS®-Kopplung mit einer konstanten Spannung beheizbar. Alternativ ist ein Temperaturregelsystem (empfohlen für kondensierbare Gase) erhältlich. Die maximale Temperatur des gesamten Gaswegs beträgt 200 °C.

Jedes bestehende STA 509-System kann mit der PERSEUS®-Konfiguration nachgerüstet werden. Für diesen Kopplungstyp sind unterschiedliche Öfen für den Temperaturbereich von RT bis 2000 °C erhältlich.

Um weitere Informationen über die austretenden Gase zu erhalten, kann die PERSEUS® STA zusätzlich mit einem GC-MS-System gekoppelt werden.



Schema des Gaswegs des PERSEUS®-STA-Systems

## PERSEUS® - Kopplung

PERSEUS® STA 509 Jupiter®



Die Fotos, die die Gerätekonfiguration maßstabgetreu darstellen, spiegeln das platzsparende Design des beispiellosen PERSEUS®-Systems deutlich wider.

## Keine Notwendigkeit von Flüssigstickstoff

Der im Spektrometer verwendete DLaTGS-Detektor (DLaTGS = deuteriertes und mit L-Alanin dotiertes Triglycinsulfat) arbeitet ohne Kühlung. Daher ist das PERSEUS®-System bestens für Untersuchungen mit dem automatischen Probenwechsler (für bis zu 204 Proben in der TG 309 *Libra*® *Select/Supreme* oder 20 in der STA 509) geeignet.

# DSC-FT-IR-Kopplung

Primäres Ziel von TG-FT-IR-Experimenten ist die Untersuchung von Zersetzungsprozessen. Im Gegensatz dazu sind die Temperaturprofile von DSC-FT-IR-Messungen so ausgelegt, den thermischen Abbau von Proben zu vermeiden oder die maximalen Verarbeitungstemperaturen von z. B. Polymeren nicht zu überschreiten.

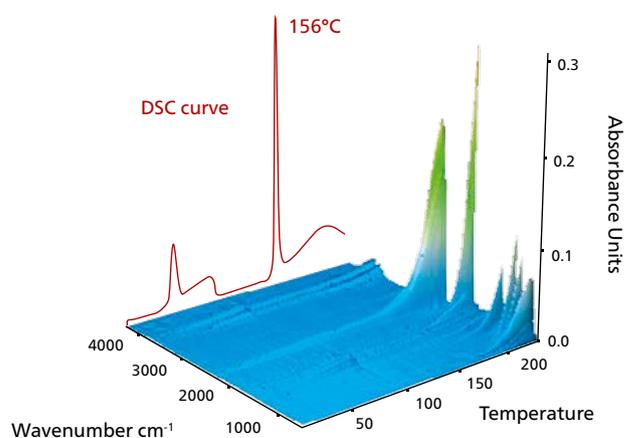
Hauptaugenmerk von DSC-Untersuchungen ist die Analyse von Phasenübergängen wie Schmelzen und Kristallisation oder Strukturänderungen. Doch selbst bei dieser Versuchsführung können manchmal gasförmige Substanzen wie Feuchte oder absorbierte Lösemittel entweichen. Diese können dann mittels FT-IR, MS oder GC-MS charakterisiert werden.

Als Beispiel dient hier eine DSC-FT-IR-Messung an Zitronensäure-Monohydrat ( $C_6H_8O_7 \cdot x H_2O$ ). Zwischen 30 °C und 100 °C sind zwei überlagerte DSC-Effekte sichtbar (rote Kurve). Gemäß Literaturangaben ist das Schmelzen von Zitronensäure-Monohydrat mit einer Entwässerung verbunden.

Im Temperaturbereich von 130 °C bis 250 °C treten zwei weitere überlagerte Effekte auf. Der Peak bei 156 °C ist mit dem Schmelzen von wasserfreier Zitronensäure verknüpft, unmittelbar gefolgt von der Zersetzung. Dies spiegelt sich in dem steilen Anstieg der detektierten IR-Absorptionsbanden wider.



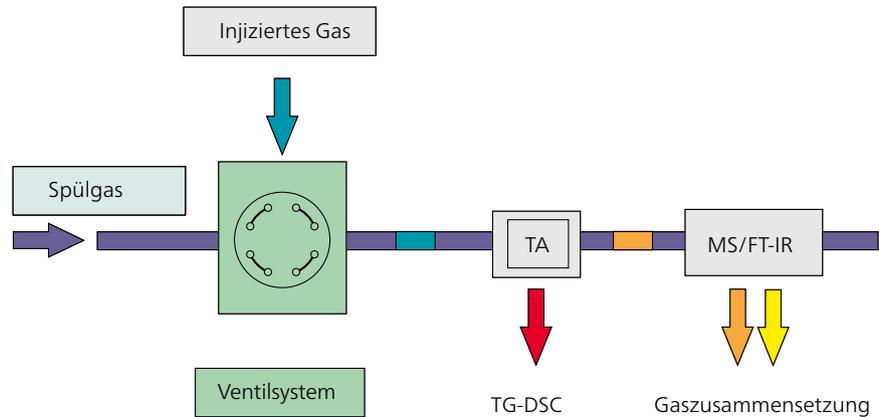
TG 309 Libra® mit automatischem Probenwechsler (ASC)



Messung von Zitronensäure-Monohydrat (7,7 mg) mit einer Heizrate von 5 K/min in Stickstoffatmosphäre; 3-dimensionale Darstellung der gemessenen TG-FT-IR-Spektren einschließlich der entsprechenden DSC-Kurve in Rot.

# PulseTA<sup>®</sup> – Ein intelligentes Werkzeug für Kalibrierung, Quantifizierung und Katalysestudien

Die Idee hinter der PulseTA<sup>®</sup>-Technik ist es, eine definierte Menge an Gas in den Spülgasfluss einer Thermowaage (TG) oder simultanen Thermoanalyse-Apparatur (STA) zu injizieren und die damit verbundenen Änderungen der Probenmasse, der Enthalpie oder der entweichenden Gase aufzuzeichnen.



## PulseTA<sup>®</sup> – für drei Arten von thermoanalytischen Experimenten

### 01 Injektion eines Gases, das auf der Oberfläche adsorbiert wird

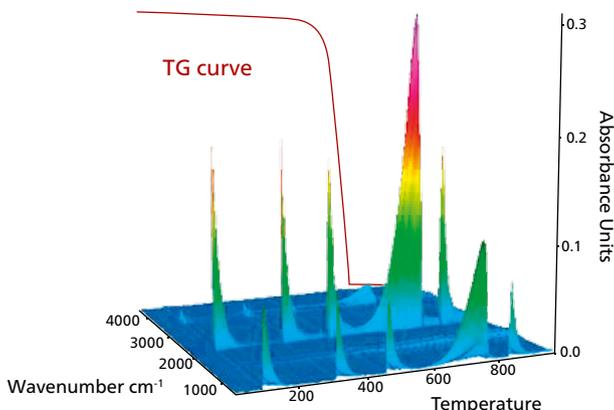
In diesem Modus lassen sich Adsorption-/Desorptionsphänomene bei Atmosphärendruck und spezifischer Temperatur untersuchen.

### 02 Injektion eines Gases, das mit der Probe chemisch reagiert

Dieser Modus bietet die Möglichkeit, alle Arten von Festkörper-Gas-Reaktionen mit stufenweise zunehmenden Ausmaß der Reaktionen (z. B. schrittweise Regelung katalytischer Prozesse durch pulsartige Zugabe des Reaktionsgases) zu untersuchen.

### 03 Injektion eines Inertgases

Da die Menge des injizierten Gases bekannt ist, kann dieser Modus zur Kalibrierung der gekoppelten TG-/DSC-/STA-FT-IR-Apparaturen für Quantifizierungszwecke eingesetzt werden.



3-D-Plot für CO<sub>2</sub>-Kalibrierpulse und CaCO<sub>3</sub>-Zersetzung; geeignete Pulse zur Quantifizierung müssen wiederholbar und temperaturunabhängig sein und ein lineares Verhältnis zur injizierten Gaskonzentration aufweisen.

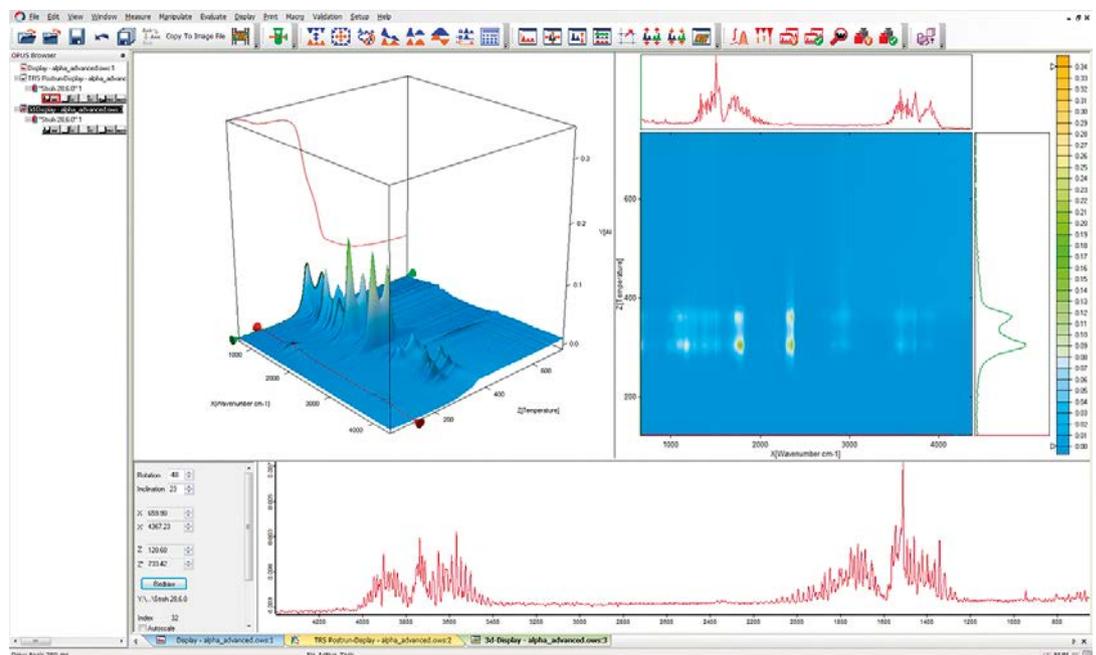
# Umfassende Software

## Bruker OPUS und NETZSCH *Proteus*<sup>®</sup> – Eine unerreichte Kombination für maximale Anwenderfreundlichkeit

Die Verknüpfung zwischen der NETZSCH *Proteus*<sup>®</sup>-Software und der OPUS FT-IR-Software sorgt für einen effektiven Datenaustausch und vereinheitlicht die Funktionalität des gekoppelten Systems.

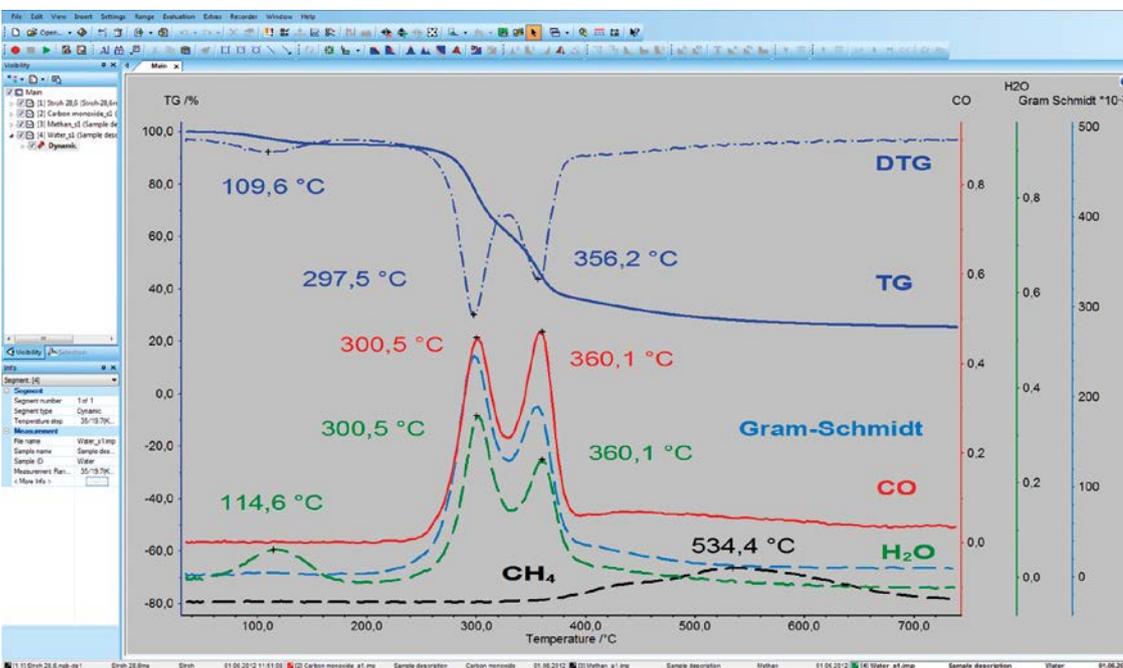
Der Start einer Messung erfolgt über die NETZSCH *Proteus*<sup>®</sup>-Software. Nach Eingabe des Befehls zur Datenerfassung werden die entsprechenden Parameter sowohl in der *Proteus*<sup>®</sup>-Software als auch in der OPUS-Software bereit gestellt. Die Online-Datensammlung erfolgt simultan und synchronisiert, um eine genaue Zeit- und Temperaturkorrelationen zwischen den Signalen der gekoppelten Apparaturen während der Auswertung sicherzustellen.

Beide Software-Pakete werden von einem Rechner aus gesteuert; somit hat der Anwender in beiden Softwareversionen jederzeit vollen Zugriff auf alle Möglichkeiten zur Auswertung der Daten und Darstellung der Ergebnisse.



Screenshot der OPUS-Software: Auswertung eines Pyrolyse-Experiments an Stroh:  
3D-Diagramm (x-y-z-Ansicht, einschl. TG-Kurve und Temperaturinformation der Thermoanalyse-Apparatur),  
2D-Plot (Ansicht von oben auf den 3D-Würfel) und ein Spektrum-Fenster, das das Spektrum an der Position  
der roten Linie innerhalb des 3D-Diagramms darstellt.

- Vollständige Softwareintegration – Online-Datenaustausch zwischen den beiden Geräte-Softwarepaketen während des laufenden Experiments
- Simultane Gerätesteuerung und Start-/Stopp-Funktion
- Segmentweise Aktivierung oder Deaktivierung der FT-IR-Kopplung mit einem Mausklick
- Automatische Speicherung der Datensätze für beide Messungen (TG und FT-IR) mit identischem Dateinamen (aber unterschiedlichen Dateiendungen) im selben Verzeichnis
- Messungen mit automatischem Probenwechsler bei individuellen FT-IR-Messparametern für jede Position
- Gemeinsame Darstellung des Gram-Schmidt-Plots plus bis zu 30 vorausgewählte Spuren zusammen mit der Thermoanalysekurve in der *Proteus*®-Software während des Experiments
- Online-Auswertung („snap shot“) von TG-/STA-/DSC-Messungen inkl. FT-IR Daten während der Messung
- Spurenberechnung mit Auswertung der charakteristischen Temperaturen und Peakflächen zusammen mit TG- und DSC-Kurven
- Kombinierte Analysegrafiken aus thermischer Analyse- und FT-IR-Signalen
- Multikomponentensuche in OPUS
- Identifizierung mit verschiedenen Gasphasen-Bibliotheken, z. B. NETZSCH-TG-FT-IR-Bibliothek für Polymere



Screenshot der *Proteus*®-Software während der Auswertung desselben Experiments an Stroh (siehe Seite 14): Temperaturskalierte Präsentation der TG- und DTG-Kurven zusammen mit dem Gram-Schmidt-Plot und den berechneten Spuren von Methan, Wasser und Kohlenmonoxid. Eine Spur zeigt den Verlauf der Absorptionsintensität einer spezifischen FT-IR-Bande in Abhängigkeit von der Zeit und Temperatur.



# Detaillierte Material- charakterisierung

Die Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie ist in vielen Laboren eine etablierte Analysetechnik. Es liegt somit nahe, diese an thermische Analyse zu koppeln, um ein besseres Verständnis über die Zersetzungs- und Verdampfungsprozesse zu erhalten. Auf Kundenbedürfnisse zugeschnittene Bibliotheken unterstützen die Auswertung und bieten eine schnelle und einfache Spektreninterpretation.

Die TG/STA-FT-IR-Kopplung ist bestens geeignet zur Detektion permanenter anorganischer Gase wie HF, CO<sub>2</sub> oder H<sub>2</sub>O in angemessenen Konzentrationen sowie organischer Moleküle, die von Polymeren, Pharmazeutika usw. freigesetzt werden.

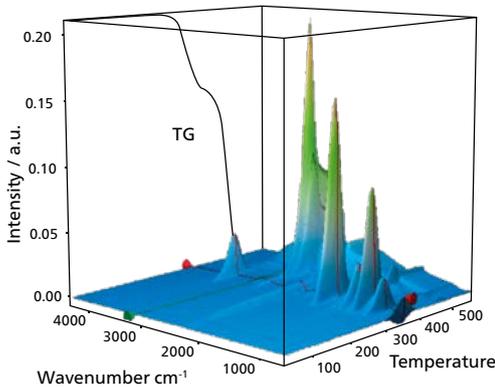
## Anwendungsbereiche

- Zersetzung
  - Entwässerung
  - Restlösemittelgehalt
  - Pyrolyse
- Festkörper-Gas-Reaktionen
  - Verbrennung
  - Oxidation
  - Korrosion
  - Katalyse
- Analyse der Zusammensetzung
  - Binderausbrennen
  - Kohleanalyse
  - Polymergehalt
  - Aschegehalt
- Verdunstung
- Ausgasen

# Zersetzungsverhalten von Ethylenvinyl-Acetat (EVA)

EVA ist ein teilkristalliner Thermoplast, der oft bei der Herstellung von Sportschuhsohlen, aber auch in der Textilindustrie, in der Landwirtschaft, im Gartenbau sowie als Heißkleber eingesetzt wird.

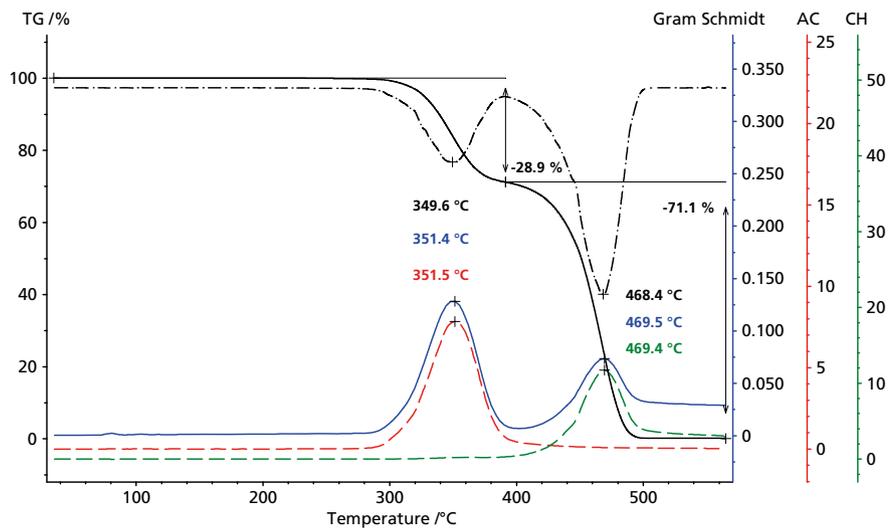
Während der Aufheizung in Stickstoffatmosphäre mit 10 K/min ist EVA bis ca. 300 °C stabil und zersetzt sich anschließend in zwei Stufen.



TG-FT-IR-Experiment, 3D-Darstellung der gemessenen FT-IR-Spektren und der TG-Kurve

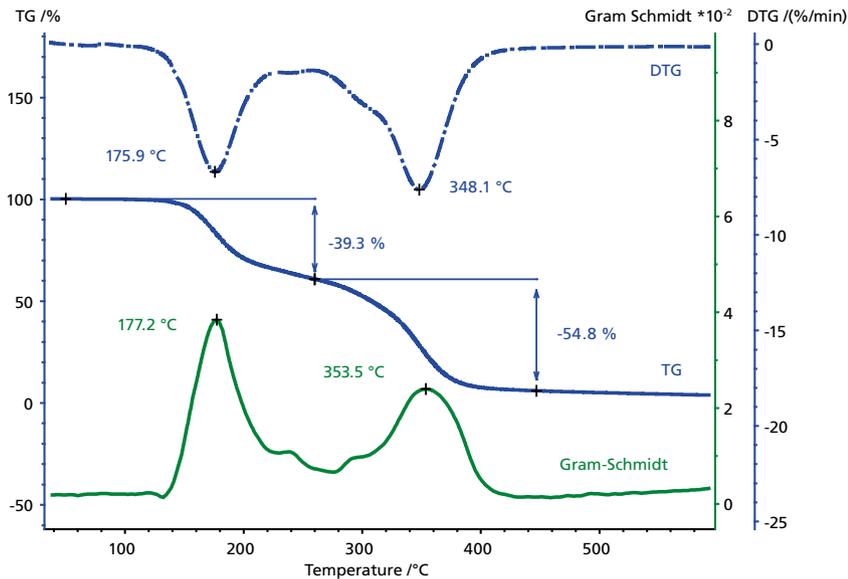
Zur Identifizierung der Zersetzungsprodukte kann das 2-dimensionale Spektrum aus dem oben dargestellten 3D-Würfel extrahiert und einer Bibliothekssuche unterzogen werden. Die Analyse der FT-IR-Absorptionsintensitäten zeigt die Entstehung von Essigsäure und verschiedenen Kohlenwasserstoffen.

Die Korrelation mit den entsprechenden TG-Kurven (unterer Plot) macht deutlich, dass in der 1. Massenverluststufe (bei ca. 350 °C) nur Essigsäure entweicht, während in der 2. Massenverluststufe (DTG-Peak bei 468 °C) die Polymerstruktur – illustriert durch die C-H-Schwingungen (3D-Plot oben) – nach der vollständigen Freisetzung der Essigsäure zusammenbricht.



PERSEUS® TG: Kombinierte Darstellung der TG-Kurven (schwarz durchgezogen) und DTG-Kurven (schwarz gestrichelt) in Korrelation mit der Gram-Schmidt-Kurve (blau) sowie den individuellen Absorptionsintensitäten von Essigsäure (rot) bzw. CH (grün) in der Proteus®-Software

## Zersetzungsverhalten eines Arzneimittels: Aspirin®



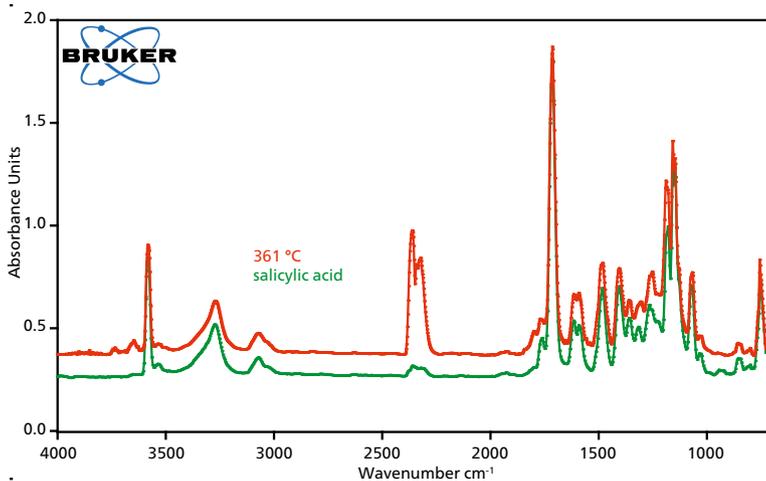
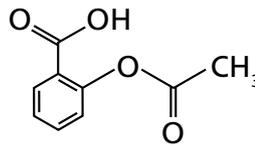
TG-FT-IR-Experiment an Aspirin®; Probeneinwaage: 9,14 mg, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Tiegel, Heizrate: 10 K/min, Atmosphäre: N<sub>2</sub>; kombinierte Darstellung der TG-Kurve (blau, durchgezogen) DTG-Kurve (blau gestrichelt) und Gram-Schmidt-Plot (grün)

Acetylsalicylsäure ist der Wirkstoff in Aspirin®. In feuchter Umgebung ist die Acetylgruppe dieser Verbindung hydrolyseempfindlich. Die Zugabe von Hilfsstoffen oder ein Überzug der Tabletten verhindert diese Reaktion.

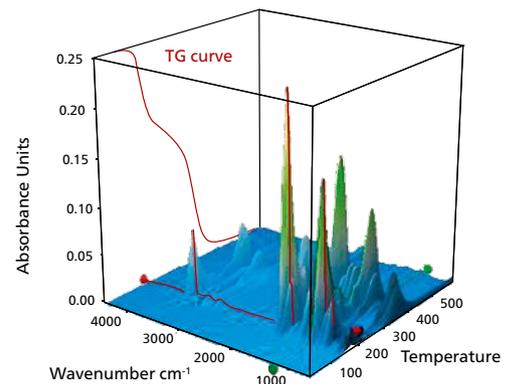
Aspirin® wurde bis zur völligen Zersetzung aufgeheizt. Dabei entstehen hauptsächlich zwei Massenverluststufen (gemäß den TG- und DTG-Profilen, blaue Kurven). Die FT-IR-Analyse der Gasphase über der Probe weist als Hauptkomponenten Essigsäure, Salicylsäure, Phenol und Kohlendioxid auf. Das TG-Verhalten stimmt gut mit den Literaturdaten überein. Dies bestätigt, dass hochsiedende Komponenten durch die beheizte Transferleitung in die Gaszelle überführt und vom FT-IR eindeutig detektiert werden können.

Der Siedepunkt von Salicylsäure wird mit 211 °C und der von Phenol mit 181 °C angegeben, beide bei einem Umgebungsdruck von 1013 mbar.

**Stabilität, Lebensdauer und Restlösemittelgehalt sind entscheidend für Wirkstoffe und Hilfsstoffe**

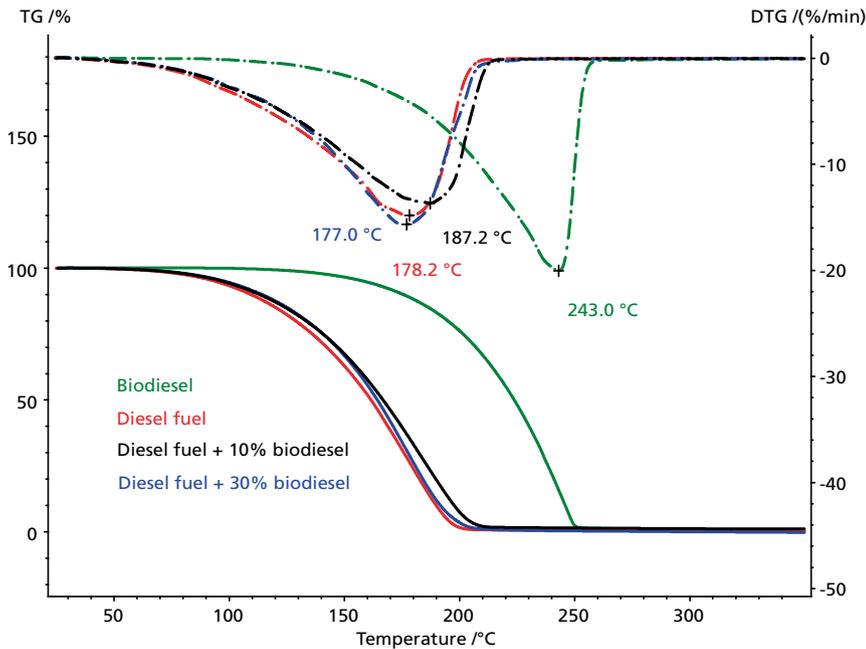


Gemessenes FT-IR-Spektrum bei 361 °C (rot) im Vergleich zum Datenbank-Spektrum von Salicylsäure (grün).

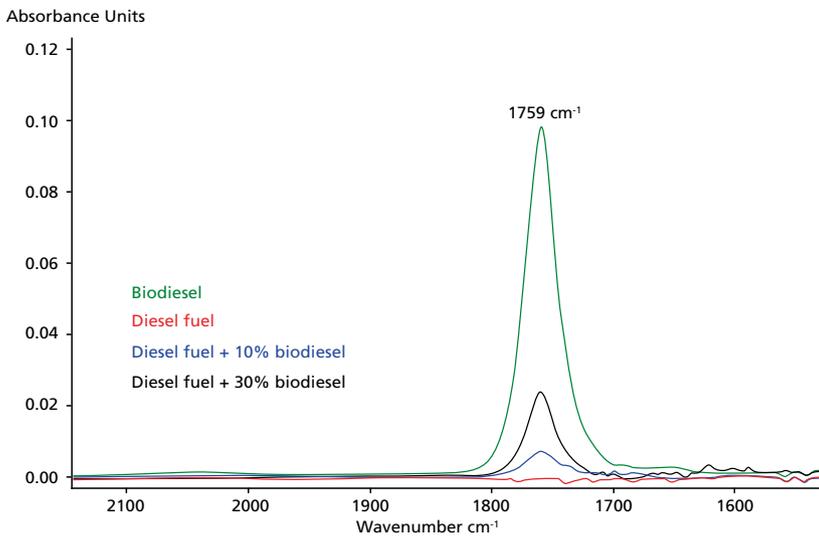


TG-FT-IR-Experiment, 3D-Darstellung der gemessenen FT-IR-Spektren und der TG-Kurve (rot)

## Unterscheidung zwischen Diesel und Biodiesel



TG-Vergleich der verschiedenen Diesel-/Biodieselmischungen, Probeneinwaagen: 10 bis 11,5 mg,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel, Heizrate: 10 K/min, Atmosphäre  $\text{N}_2$



Vergleich der IR-Spektren aller gemessenen Proben zwischen 1500 und 2200  $\text{cm}^{-1}$

Dieselmotoren werden seit einigen Jahren in gewissen Mengen Biokraftstoff zugesetzt. In Europa besteht Biodiesel meist aus Rapsmethylester; in den USA dient ausschließlich Sojaöl als Quelle. Dabei definieren Normen die chemische Zusammensetzung, den anorganischen Gehalt, die Stabilität usw. Zur Untersuchung des Zersetzungsverhaltens und der thermischen Stabilität wurden hier reiner Biodiesel sowie zwei Dieselmischungen mit 10 % und 30 % Biodiesel-Anteil mittels TG-FT-IR untersucht.

Mittels TG lässt sich ein deutlicher Unterschied zwischen der thermischen Stabilität (Verdunstungstemperaturen) von reinem Biodiesel (grün) und reinem Diesel (rot) feststellen ohne erkennbaren systematischen Zusammenhang innerhalb der Mischungen. Der Vergleich der entsprechenden IR-Spektren zeigt jedoch eine für Biodiesel typische Bande bei 1759  $\text{cm}^{-1}$ , die mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die Estergruppe zurückzuführen ist. Die Intensität dieser Bande weist sogar einen Zusammenhang mit dem Anteil des Biodiesels auf; sie steigt mit zunehmendem Biodiesel-Gehalt an.



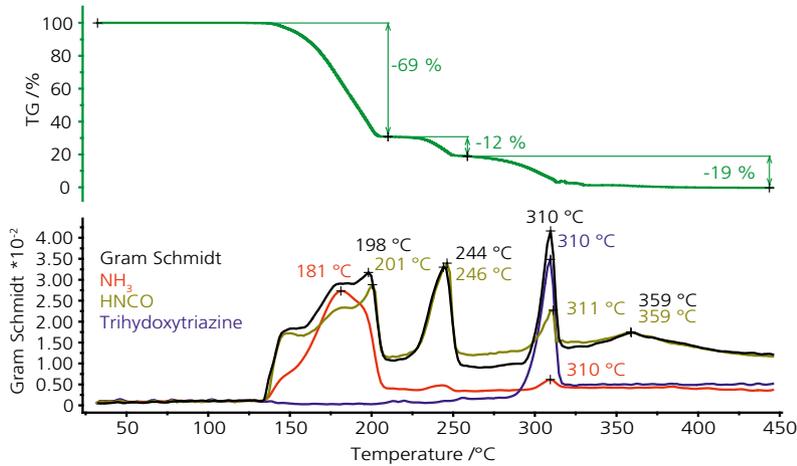
# Simulation von Applikation und

## Harnstoff

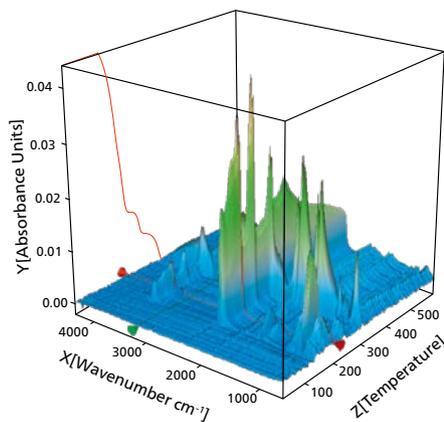
Die Verwendung von Harnstoff reicht von der Melaminherstellung über den Einsatz in Düngemitteln bis hin zu kosmetischen und pharmazeutischen Anwendungen. Die Information über die thermische Stabilität spielt daher eine wichtige Rolle.

Untersuchungen mittels TG-FT-IR zeigen eine dreistufige thermische Zersetzung. Während der ersten Massenverluststufe bilden sich Ammoniak und Fulminsäure (HCNO), die mittels FT-IR nachgewiesen werden. Oberhalb von 200 °C reagiert die Fulminsäure zur Cyanursäure (Trihydroxytriazin), die sich bei Temperaturen über 230 °C wieder zu Fulminsäure zersetzt. In der dritten Massenverluststufe lässt sich die gesamte Cyanursäure in der Gasphase nachweisen. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Literaturdaten.

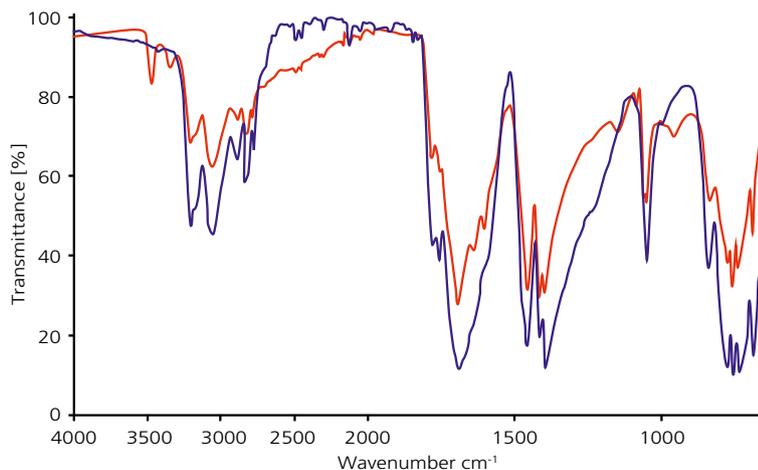
Stopp man die Zersetzung bei 200 °C, kann Cyanursäure mittels ATR-IR nachgewiesen werden (Abbildung unten links).



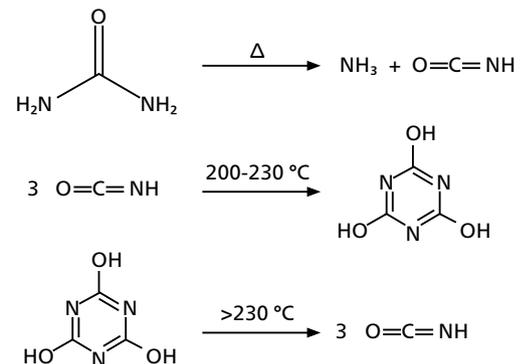
Messparameter: PERSEUS® TG, RT – 450 °C, Atmosphäre: N<sub>2</sub>, Heizrate: 5 K/min, Gasfluss: 40 ml/min



TG-FT-IR-Experiment, 3D-Darstellung der gemessenen FT-IR-Spektren und der TG-Kurve (rot)



ATR-Spektrum des Tiegelrückstands bei 200 °C (rot) im Vergleich mit dem Datenbankspektrum von Trihydroxytriazin (blau)



# Produktionsbedingungen

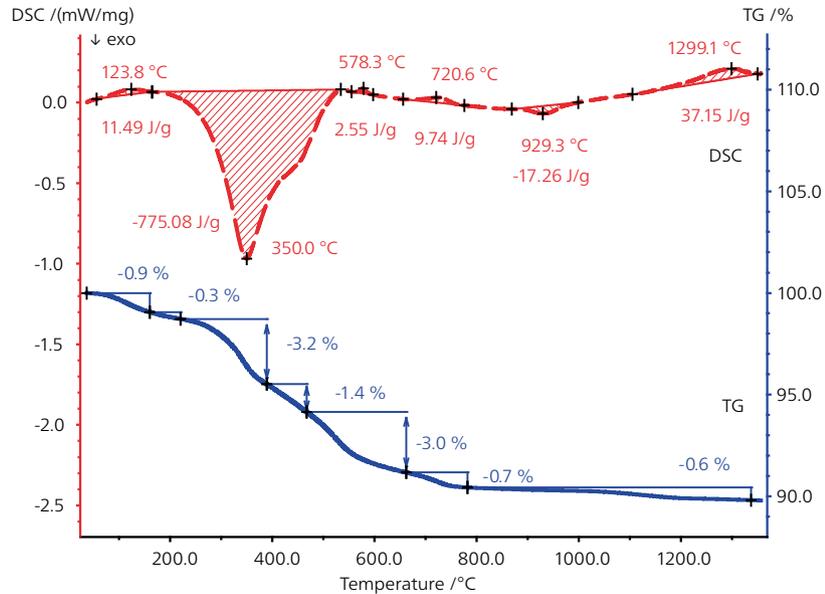
## Brennen von Ton

Zur Energieeinsparung in Gebäuden sollten Wandkonstruktionen eine geringe Wärmeleitfähigkeit aufweisen. Dies kann z. B. durch die Verwendung hochporöser Ziegel erreicht werden. Unterschiedliche organische Produkte werden dem Ton beigemischt, um während des Brennens ein höheres Volumen an Hohlräumen zu bilden.

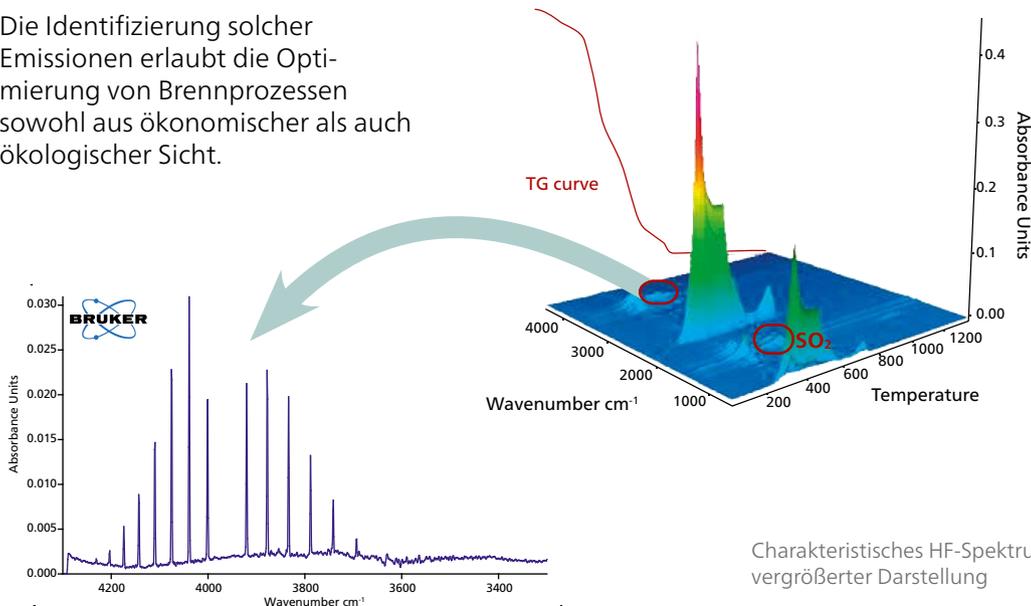
In diesem Beispiel wurden 107,6 mg eines Tongrünkörpers mit einer Heizrate von 10 K/min in Pt/Rh-Tiegeln im Luftstrom (50 ml/min) aufgeheizt. Der dominierende Effekt während des Aufheizens ist das Ausbrennen von Organik zwischen 200 °C und 550 °C, der mit einer hohen Energiefreisetzung (775 J/g) einhergeht.

Die flüchtigen Bestandteile bestehen hauptsächlich aus Wasser und Kohlendioxid. Daneben treten aus dem Tonmaterial auch HF (um 4000  $\text{cm}^{-1}$ ) und  $\text{SO}_2$  (um 1300 bis 1400  $\text{cm}^{-1}$ ) aus.

Die Identifizierung solcher Emissionen erlaubt die Optimierung von Brennprozessen sowohl aus ökonomischer als auch ökologischer Sicht.



Massenänderungen und energetische Änderungen einer Tonprobe zur Herstellung poröser Ziegel; Darstellung der TG-Kurve (blau) und der entsprechenden DSC-Kurve (rot)

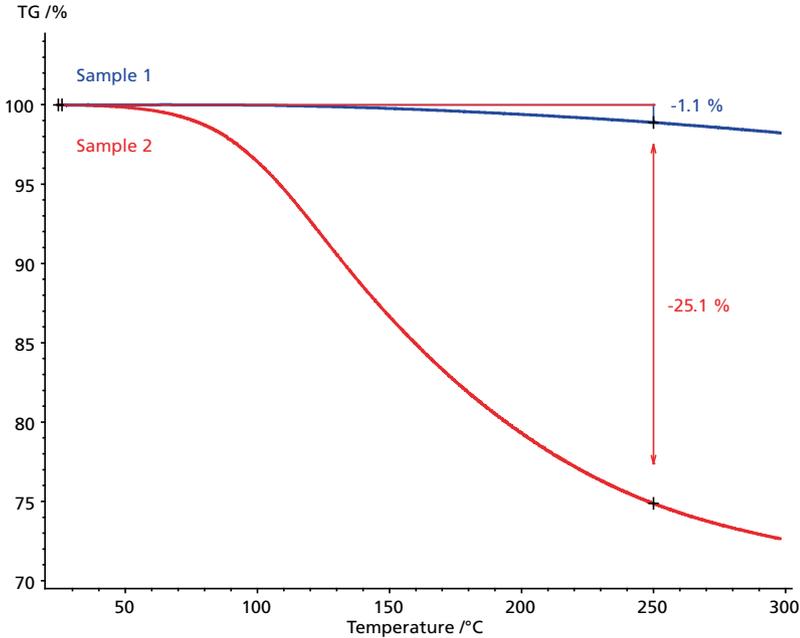


Charakteristisches HF-Spektrum in vergrößerter Darstellung



Die TG-FT-IR-Kopplung unterstützt bei der Feststellung von Fehlerursachen während der Polymerverarbeitung

# Prozessoptimierung



Vergleich zweier TG-FT-IR-Experimente; Probeneinwaagen: 24,5 mg und 26,3 mg, Tiegelmaterial: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Heizrate: 10 K/min, Atmosphäre: N<sub>2</sub>

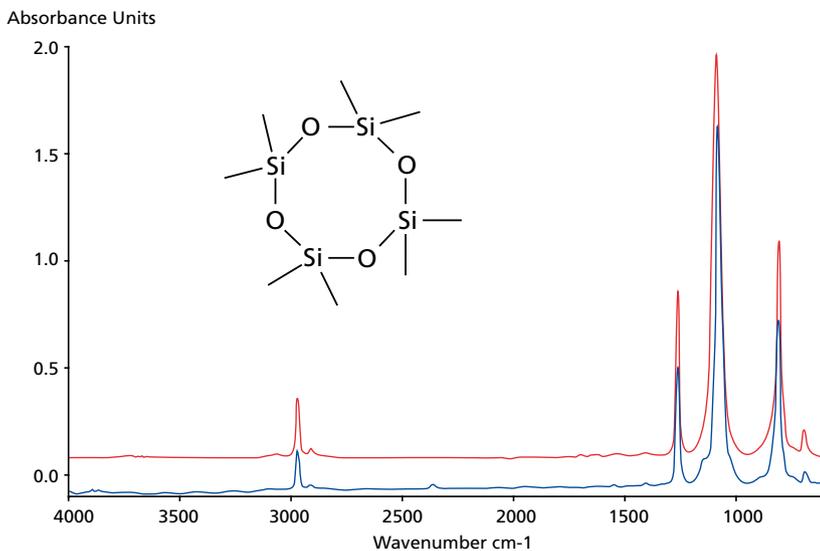
## Herstellung von Silikonen

Dieses Beispiel beschreibt TG-Messungen an zwei Silikonstichproben, wobei Probe 2 Probleme bei der Fertigung aufwies. Die TG-Kurven zeigen signifikante Unterschiede im thermischen Verhalten. Probe 2 verliert ca. 25 % ihres Gewichts, wobei der Massenverlust für Probe 1 bis 250 °C nur ca. 1 % beträgt.

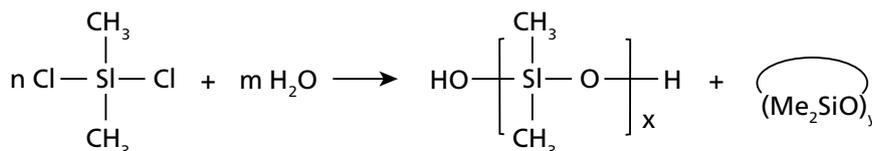
Zur Identifizierung der austretenden Gase wurde ein Einzelspektrum bei maximaler IR-Intensität und maximaler Massenverlustrate (ca. 126 °C; DTG-Kurve hier nicht dargestellt) extrahiert. Ein Bibliotheksvergleich schlägt in perfekter Übereinstimmung des Bandenmusters mit dem extrahierten Spektrum Cyclo-Octamethyltetrasiloxan vor.

Der Polymerisierungsmechanismus für die Herstellung von Silikon findet oftmals über Cyclosiloxan als Zwischenprodukt statt. Organochlorsilane wie Dimethylchlorsilan (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> werden hydrolysiert und bilden Silanole, die bei höheren Temperaturen im Beisein von Katalysatoren zum gewünschten Endprodukt reagieren.

Im vorliegenden Fall tragen weder Wasser noch das Edukt Dimethylchlorsilan zum beobachteten Massenverlust bei. Dies führt zu dem Schluss, dass die Reaktion im Fall von Probe 2 teilweise beim Zwischenprodukt zum Stillstand kam.



Vergleich des gemessenen Spektrums bei 126 °C mit den Ergebnissen der Bibliothekssuche (Cyclooctamethyltetrasiloxan)



Polymerisierungsmechanismus von Silikone

# Technische Spezifikationen

## Charakteristische Daten für alle erhältlichen FT-IR-Kopplungssysteme

| Kopplungssystem   | TG 309 <i>Libra</i> ®<br><i>Select/Supreme</i> | STA 509 <i>Jupiter</i> ®<br><i>Classic/Select/Supreme</i> ;<br>DSC 404 <b>F1/F3</b><br><i>Pegasus</i> ®;<br>STA 2500 <i>Regulus</i> | PERSEUS®<br>STA 509 <i>Jupiter</i> ®;<br>PERSEUS®<br>TG 309 <i>Libra</i> ®<br><i>Select/Supreme</i> | TMA 402 <b>F1/F3</b> ;<br>DIL 402 <i>Expedis</i><br><i>Select/Supreme</i> | DSC 300<br><i>Caliris</i> ® <i>Supreme</i> |
|---|--|---|---|---|--|
| Temperaturbereich <sup>1</sup>                          | 10 °C (RT)-1100 °C                             | RT-1600 °C<br>( <i>Regulus, Classic</i> )<br>-150 °C-2000 °C<br>( <i>Supreme/Select</i> )   | RT-2000 °C (STA)<br>RT-1100 °C (TG)   | RT-1550 °C (TMA)<br>RT-2000 °C (DIL)                                      | RT-700 °C                                  |
| Zusätzlicher ASC-Betrieb <sup>2</sup>                   | Ja   | Ja (DSC 404,<br>STA 509)<br>Nein ( <i>Regulus</i> )   | Ja  | Nein  | Ja   |
| Geeignete Bruker FT-IR Spektrometertypen <sup>3</sup>   | INVENIO  | INVENIO   | ALPHA   | INVENIO   | INVENIO                                    |
| Einzelbetrieb des FT-IR                                 | Ja   | Ja  | Ja  | Ja  | Ja   |
| Weitere Kopplungsmöglichkeiten                          | MS oder GC-MS                                  | MS oder GC-MS   | MS oder GC-MS   | MS oder GC-MS   | MS oder GC-MS                              |
| T <sub>max</sub> Transferleitung/<br>-rohr, Adapterkopf | 400 °C   | 400 °C  | 250 °C  | 230 °C/300 °C   | 400 °C                                     |
| Aufbau der Gaszelle                                     | Intern oder extern                             | Intern oder extern  | Intern  | Intern oder extern  | Intern oder extern                         |
| Material der Gaszelle                                   | Edelstahl                                      | Edelstahl   | Nickelbeschichtetes Aluminium   | Edelstahl   | Edelstahl                                  |
| Gaszelle – Weglänge                                     | 123 mm   | 123 mm  | 70 mm   | 123 mm  | 123 mm                                     |
| Gaszelle – Volumen                                      | 11,8 ml  | 11,8 ml   | 5,8 ml  | 11,8 ml   | 11,8 ml                                    |
| Detektor <sup>4</sup>                                   | DLaTGS<br>oder MCT                             | DLaTGS<br>oder MCT  | DLaTGS  | DLaTGS<br>oder MCT  | DLaTGS<br>oder MCT                         |

1 Für die meisten Geräte werden variable Öfen benötigt, um den genannten Temperaturbereich abzudecken

2 Für den MCT-Detektor wird ein größerer Dewar-Behälter empfohlen

3 Für die Kopplung mit FT-IR-Spektrometern von anderen Herstellern wenden Sie sich bitte an Ihren zuständigen NETZSCH-Verkaufsberater

4 Der MCT-Detektor benötigt LN<sub>2</sub>-Kühlung

Eine Kopplung zu bestehenden NETZSCH-Geräten der Geräteserien TG, DSC, STA, DIL und TMA ist möglich. Bitte kontaktieren Sie für Details Ihren zuständigen NETZSCH-Vertriebskontakt.

Die NETZSCH Gruppe ist ein inhabergeführtes, international tätiges Technologieunternehmen mit Hauptsitz in Deutschland. Die Geschäftsbereiche Analysieren & Prüfen, Mahlen & Dispergieren sowie Pumpen & Systeme stehen für individuelle Lösungen auf höchstem Niveau. Ein weltweites Vertriebs- und Servicenetz gewährleisten Kundennähe und kompetenten Service.

Dabei ist unser Leistungsanspruch hoch. Wir versprechen unseren Kunden Proven Excellence – herausragende Leistungen in allen Bereichen. Dass wir das können, beweisen wir immer wieder seit 1873.

NETZSCH Technologie ist weltweit führend im Bereich der Thermischen Charakterisierung von annähernd allen Werkstoffen. Wir bieten Komplettlösungen für die Thermische Analyse, die Kalorimetrie (adiabatische und Reaktionskalorimetrie), die Bestimmung thermophysikalischer Eigenschaften, die Rheologie und die Brandprüfung. Basierend auf mehr als 60 Jahren Applikationserfahrung, einer breiten Produktpalette auf dem neuesten Stand der Technik und umfassenden Serviceleistungen erarbeiten wir für Sie Lösungen und Gerätekonfigurationen, die Ihren täglichen Anforderungen mehr als gerecht werden.

# Proven Excellence. ■

NETZSCH-Gerätebau GmbH  
Wittelsbacherstraße 42  
95100 Selb, Deutschland  
Tel.: +49 9287 881-0  
Fax: +49 9287 881-505  
at@netzsch.com  
[www.analyzing-testing.netzsch.com](http://www.analyzing-testing.netzsch.com)



**NETZSCH**®

[www.netzsch.com](http://www.netzsch.com)