

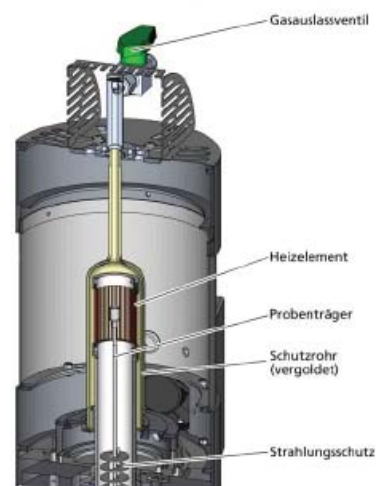
## TG-FT-IR-Kopplung – Verbesserte Empfindlichkeit durch schnelle Heizraten

Dr. Ekkehard Füglein und Sonja Eichholz

### Einleitung

Das Gebiet der Thermischen Analyse umfasst Methoden zur Charakterisierung von physikalischen und chemischen Eigenschaften oder Eigenschaftsänderungen in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Thermogravimetrie erlaubt die Quantifizierung von Massenänderungen, beispielsweise die Freisetzung von Reaktions- oder Zersetzungsgasen. Leitet man diese Gase über beheizte Transferleitungen in eine Durchfluss-Gasmesszelle, so ist auch die Identifizierung der freigesetzten Gase möglich. Die sogenannte TG-FT-IR-Kopplung ist eine in der Praxis bewährte Kombination einer analytischen und einer spektroskopischen Analysemethoden.

Eine noch recht junge Erweiterung der etablierten STA 449 **F1 Jupiter**<sup>®</sup> (Abbildung 1) ist der Hochgeschwindigkeitsofen (Querschnitt in Abbildung 2), der mit Heizraten von bis zu 1000 K/min betrieben werden kann (damit stehen nunmehr Ofensysteme für die verschiedensten Anwendungen und für einen Temperaturbereich von -150 °C bis zu 2400 °C zur Verfügung).



2 Querschnitt des Hochgeschwindigkeitsofens

Im vorliegenden Beitrag wird der Einfluss der Heizrate und der damit verbundenen Freisetzungsrates der Reaktionsgase auf die thermogravimetrischen und spektroskopischen Messergebnisse diskutiert.



1 STA 449 **F1 Jupiter**<sup>®</sup> mit Tensor 27<sup>™</sup>

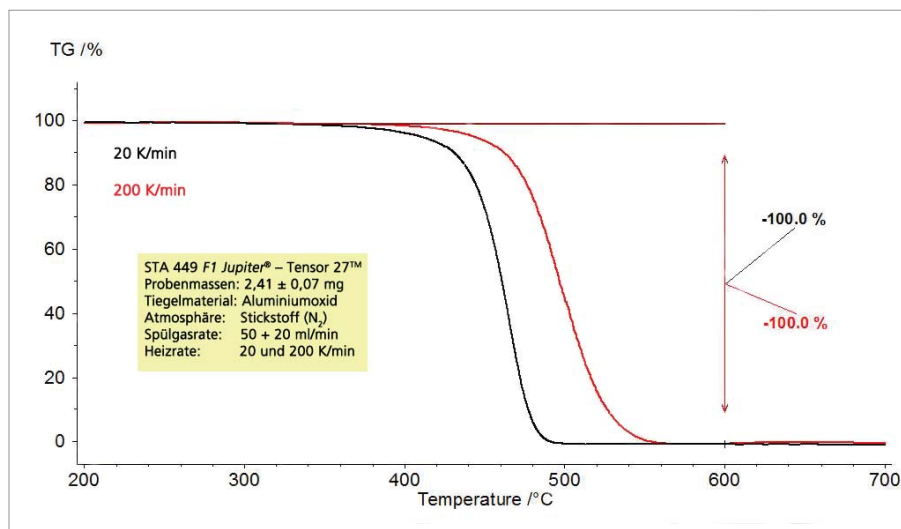
# APPLICATION NOTE TG-FT-IR-Kopplung – Verbesserte Empfindlichkeit durch schnelle Heizraten

## Ergebnisse

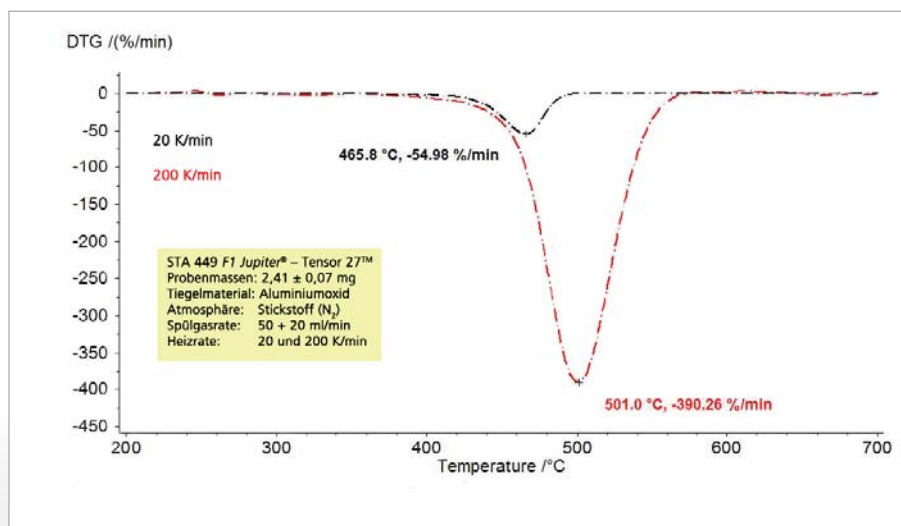
### a) Polypropylen PP

Variiert man bei thermoanalytischen Experimenten die Heizrate, so werden die detektierten Effekte mit steigenden Raten zu höheren Temperaturen verschoben (Abbildung 3). Dieser Sachverhalt ist hinreichend bekannt und kann für kinetische Auswertungen herangezogen werden.

Mit steigender Freisetzungstemperatur nimmt auch die Freisetzungsrates erheblich zu (Abbildung 4). Damit steigt auch die Konzentration der zu analysierenden Probengase im konstanten Trägergasstrom an und erleichtert deren Detektion. Die Massenverluststufen selbst sind hingegen heizratenunabhängig.



3 TG-Ergebnisse für Polypropylen (PP)



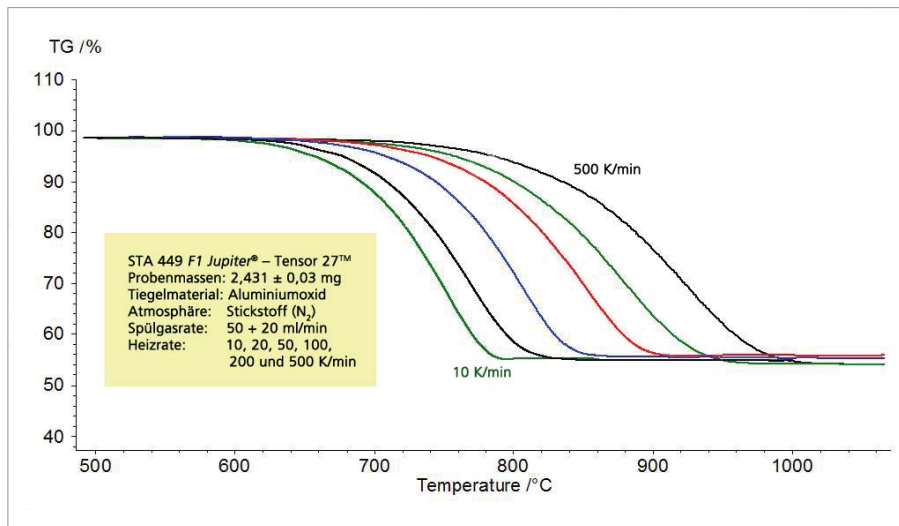
4 DTG-Ergebnisse für Polypropylen (PP)

## APPLICATIONNOTE TG-FT-IR-Kopplung – Verbesserte Empfindlichkeit durch schnelle Heizraten

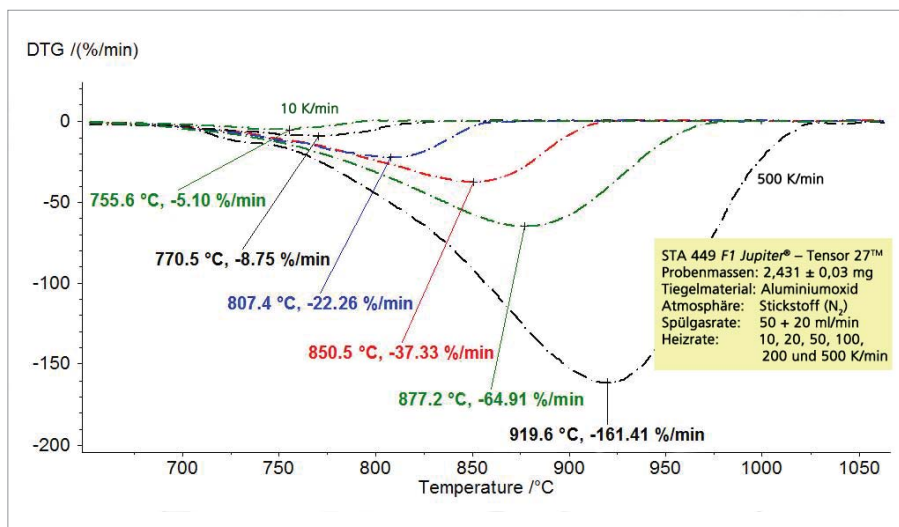
### b) CaCO<sub>3</sub>

Der für die Pyrolyse von Polypropylen diskutierte Zusammenhang zwischen Heizrate und Zersetzungstemperatur bei gleichbleibender Stufenhöhe zeigt sich beim thermischen

Abbau von Calciumcarbonat zu Calciumoxid und Kohlendioxid ebenfalls (Abbildungen 5 und 6).



5 TG-Ergebnisse für Calciumcarbonat (CaCO<sub>3</sub>)

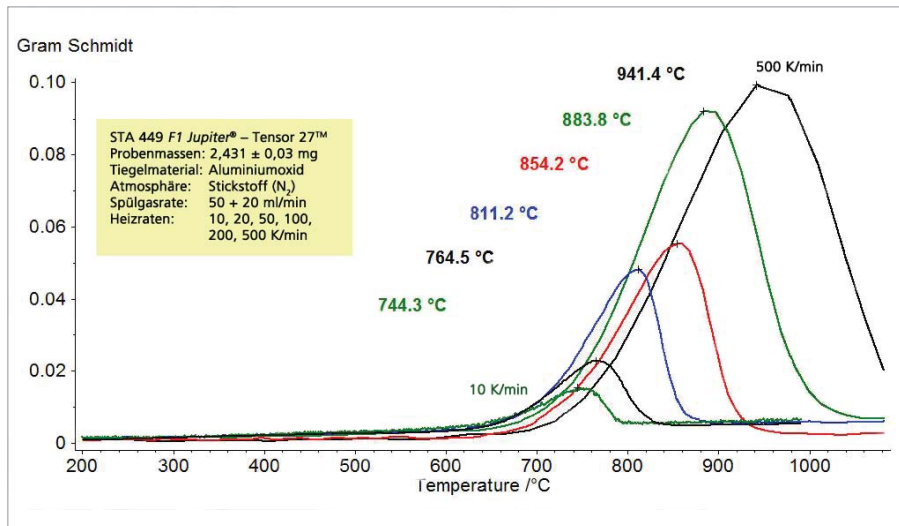


6 DTG-Ergebnisse für Calciumcarbonat (CaCO<sub>3</sub>)

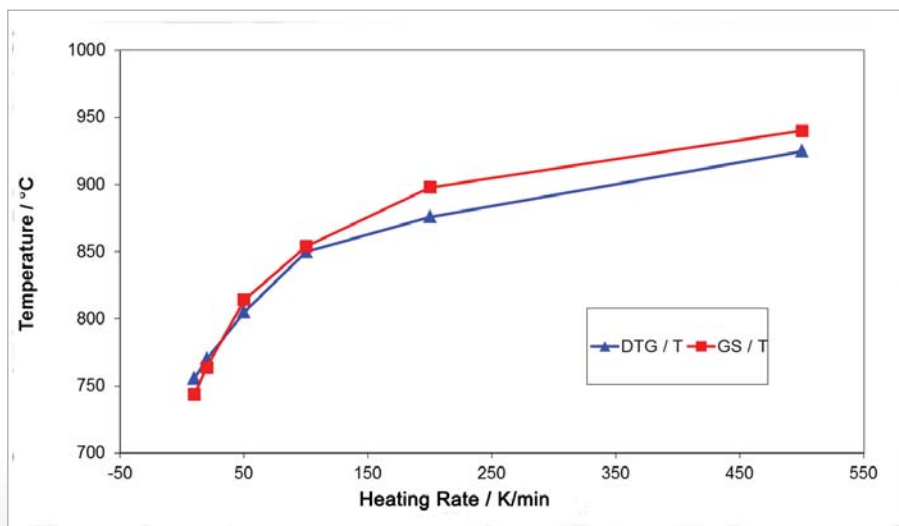
## APPLICATIONNOTE TG-FT-IR-Kopplung – Verbesserte Empfindlichkeit durch schnelle Heizraten

Abbildung 7 gibt die mit steigender Heizrate zu erwartende Zunahme der Absorptionsintensität der entsprechenden Gram-Schmidt-Spuren wieder. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, dass der Transport der freigesetzten

Probengase in die IR-Gasmesszelle durch die schnellen Heizraten kaum verzögert wird. Das wird durch den Vergleich der maximalen Freisetzungsrates (DTG) mit der maximalen IR-Intensität (GS) in Abbildung 8 deutlich.



7 Gram-Schmidt-Ergebnisse, Calciumcarbonat (CaCO<sub>3</sub>)



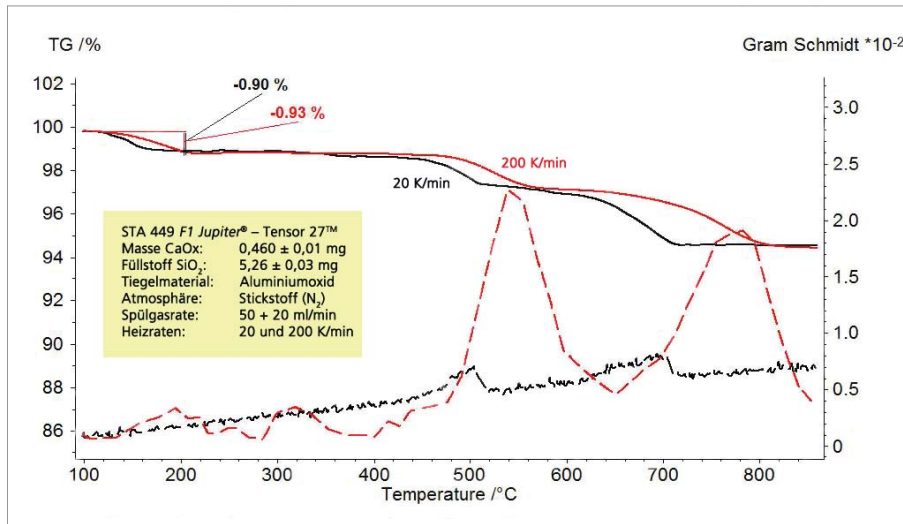
8 Vergleich der DTG-Temperatur mit der IR-Intensität

## APPLICATIONNOTE TG-FT-IR-Kopplung – Verbesserte Empfindlichkeit durch schnelle Heizraten

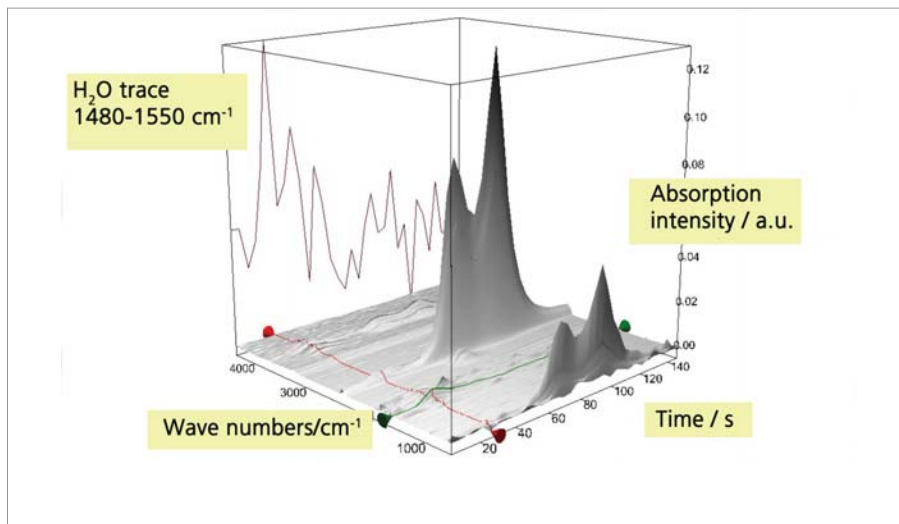
c)  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \times \text{H}_2\text{O}$  gemischt mit  $\text{SiO}_2$

Zur Untersuchung der Nachweisgrenze wurde eine Mischung aus Calciumoxalat-Monohydrat ( $\text{CaC}_2\text{O}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ ) und Quarzsand ( $\text{SiO}_2$ ) hergestellt. Das Mischungsverhältnis wurde mit 1:10 so gewählt, dass die zu erwartende Freisetzung von Wasser etwa 1 % der Einwaage entsprach.

Die thermische Freisetzung von etwa 1 % Wasser aus dieser Mischung ist mit einer Heizrate von 20 K/min nicht, mit einer Heizrate von 200 K/min jedoch gut nachweisbar (Abbildungen 9 bis 11).

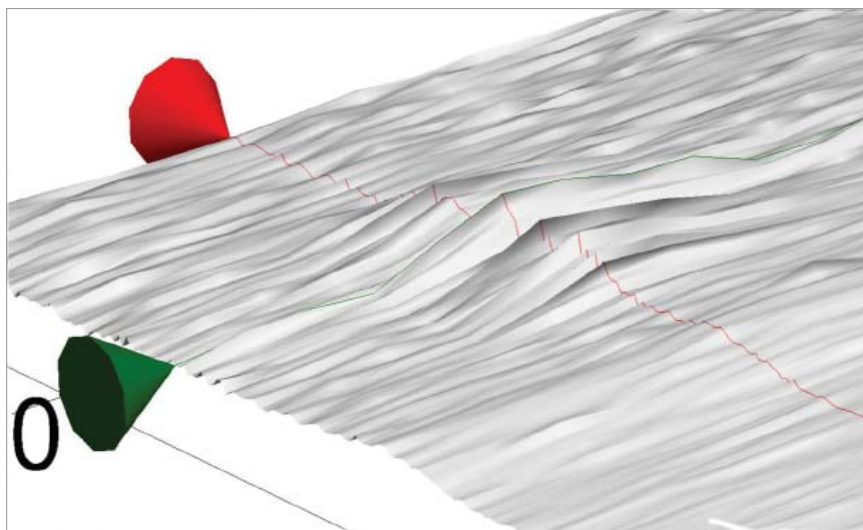


9 TG-Ergebnisse und Gram-Schmidt-Spur einer Probe aus Calciumoxalat-Monohydrat und  $\text{SiO}_2$  als inerte Matrix



10 Darstellung aller IR-Spektren mit einer Heizrate von 200 K/min

## APPLICATIONNOTE TG-FT-IR-Kopplung – Verbesserte Empfindlichkeit durch schnelle Heizraten



11 Vergrößerte Darstellung aus Abbildung 11 mit den Absorptionsbanden für Wasser

### Zusammenfassung

Durch schnelle Heizraten von bis zu 500 K/min können die Freisetzungsraten von gasförmigen Produkten aus einer Probe erheblich gesteigert werden. Damit steigt auch deren

Konzentration im Vergleich zum Trägergas an, wodurch die Nachweisgrenze einer TG-FT-IR-Kopplung signifikant verbessert werden kann.