

Temperaturmodulierte DSC (TM-DSC)

Die klassische DSC zeigt Phasenumwandlungen, spezifische Wärmen und chemische Reaktionen in Segmenten mit linearen Heiz- und Kühlraten oder in isothermen Temperaturstufen mit hoher Empfindlichkeit und Reproduzierbarkeit an. Durch Variation der Heizraten (Kühlraten) bei aufeinander folgenden Experimenten lassen sich die Nachweisempfindlichkeit für einzelne thermische Effekte und zuweilen auch die Auftrennung überlagerter Effekte beeinflussen.

Im Gegensatz dazu wird bei der temperaturmodulierten DSC die Heizratenvariation durch Überlagerung der zugrunde liegenden linearen Heizrate mit einer sinusförmigen

Temperaturmodulation durchgeführt. Die zu untersuchende Probe befindet sich dabei aufgrund einer meist niedrigen linearen Rate nahezu im Gleichgewicht; thermodynamische Eigenschaften und Übergänge lassen sich so genau erfassen. Gleichzeitig wird die Probe durch die Modulation einer im Vergleich zur linearen Rate verhältnismäßig schnellen, nichtlinearen Temperaturänderung unterworfen. Dadurch lassen sich nicht nur temperatur-, sondern auch zeitabhängige (kinetische) Vorgänge in der Probe mit ausreichender Empfindlichkeit detektieren. Bild 1 zeigt eine typische TM-DSC Messung mit der einfachsten Auswertung, d.h. Bestimmung der totalen Wärme-

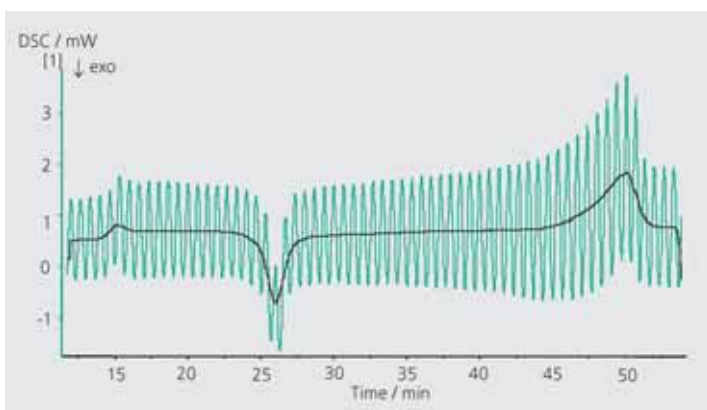


Abb. 1. Moduliertes Signal (grüne Kurve) und Durchschnittswerte (schwarze Kurve: totaler Wärmestrom) an einer PET-Probe

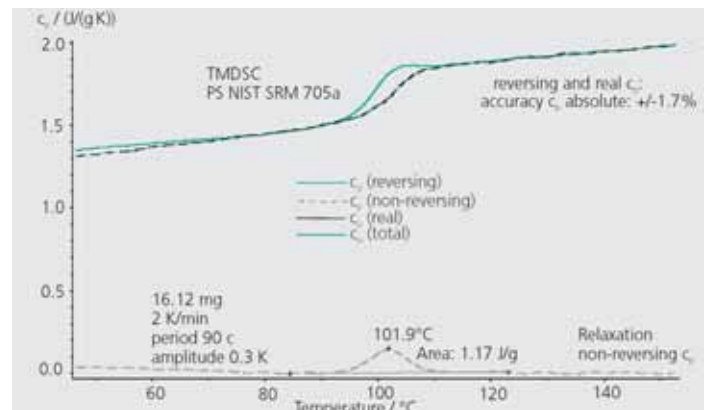


Abb. 2. Bestimmung von c_p - und Relaxationsenthalpie an einer frei abgekühlten ataktischen Polystyrol-Probe (NIST SRM 705 a)

stromkurve als Mittelwert der modulierten Wärmestromdifferenzkurve.

Die Einsatzmöglichkeiten der TM-DSC sind vor allem in der Forschung und Produktentwicklung zu sehen. Insbesondere die Auftrennungsmöglichkeit zwischen Glasübergang und überlagerter Enthalpie-Relaxation oder die Separation zwischen Glasübergang, Schmelze und thermisch induzierter Vernetzung ist ein wissenschaftlich und technologisch interessanter Einsatzbereich.

Wie Abbildung 2 zeigt, ist im Falle von Polystyrol (NIST-Standard-Referenzmaterial 705 a) nach Kalibrierung des Wärmestromsignals mittels synthetischem Saphir die

genaue c_p -Bestimmung möglich. Der Realteil des komplexen c_p sowie das Reversing c_p zeigen den Absolutwert der spezifischen Wärme. Die Relaxationsenthalpie ergibt sich aus dem Non-Reversing-Signal (oder dem Imaginäranteil der komplexen Wärmekapazität).

Die Software-Erweiterung für Temperaturmodulierte DSC steht für alle DSC 204 F1 Phoenix®-Geräte für Europa, Asien (außer Japan), Australien, Lateinamerika, Südamerika, Afrika sowie den Nahen und Mittleren Osten ab sofort zur Verfügung. Für nähere Informationen wenden Sie sich bitte an Ihren NETZSCH-Kundenberater.

Erwin Kaisersberger

STA-MS - mit Volldampf voraus!

Geräte zur Simultanen Thermischen Analyse (STA), d.h. zur gleichzeitigen Messung von TG- und DSC-Signalen an einer Probe, spielen eine führende Rolle in vielen Thermoanalyse-Laboratorien. So lassen sich z.B. die Temperaturstabilitäten in verschiedenen Gasatmosphären oder Phasenübergänge untersuchen. Eine gleichzeitige Detektion der von der Probe entweichenden Gase (z.B. durch Massenspektrometrie) ermöglicht zusätzlich eine chemische Analyse und schließlich ein besseres Verständnis der Reaktionsabläufe.

Diese STA-MS-Kopplung ist nun auch für feuchte Probenatmosphären, also in Kombination mit Wasserdampf, erhältlich. Typische Anwendungsgebiete dieser Kopplung sind Korrosions- und Verzunderungsprozesse an Stählen, wobei hier die

Entkohlung durch den Wasserdampf besonders wichtig ist. Gleiches gilt für das Studium von Sinterprozessen in Keramikbauteilen sowie die Wasservergasung von Petrolkoks. Bei Letzterem interessiert vor allem die Erzeugung von Wasserstoff. Auch anorganische Baumaterialien, wie Zement, werden häufig in feuchter Atmosphäre untersucht.

Das Herzstück der in Abbildung 1 gezeigten Anordnung, der so genannte Wasserdampf-ofen mit einer Maximaltemperatur von 1300°C, ist für die NETZSCH STA 409 PG, 409 CD oder 449 C lieferbar. Wasserdampf, dessen Massenflussrate elektronisch geregelt wird, gelangt vom Wasserdampfgenerator über eine beheizte Transferleitung - optional zusammen mit einem Trägergas - in den

Probenraum der STA. Am Gasauslass des Wasserdampf-ofens befindet sich die ebenfalls beheizte Transferleitung hin zum NETZSCH

Effekten begleitet werden. Die Massenspektrometer-signale (mit verschiedenen Skalierungen aufgetragen)

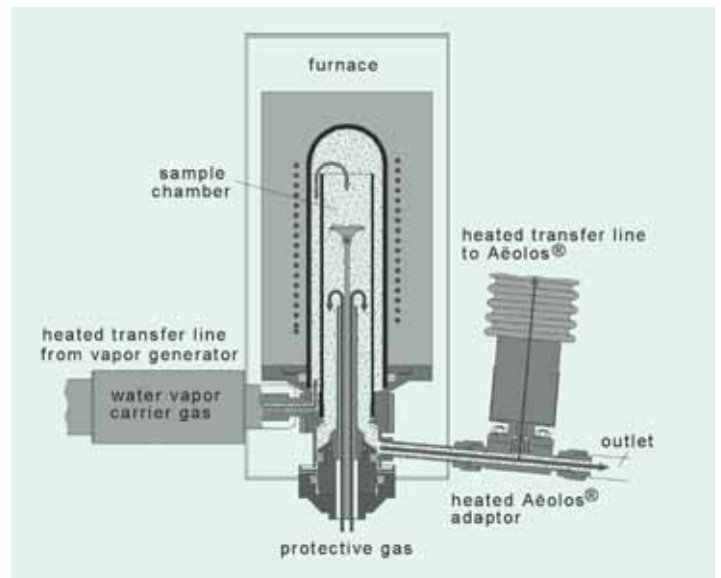


Abb. 1. STA-MS mit Wasserdampf-atmosphäre (schematischer Aufbau)

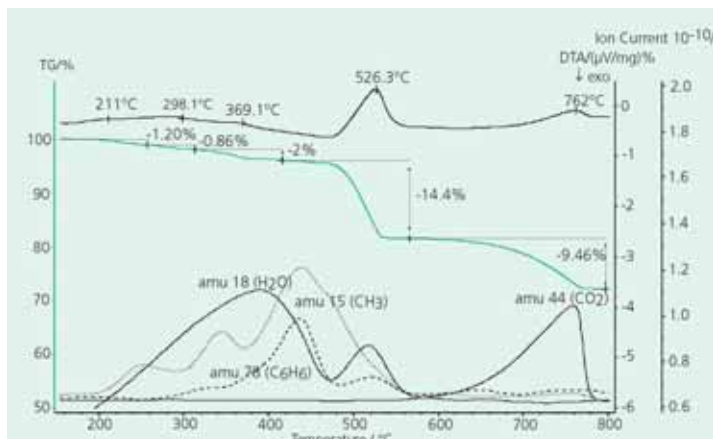


Abb. 2. Massenänderung (TG), DTA-Signale und Massenspektrometersignale einer keramischen Probe in Abhängigkeit von der Temperatur

Massenspektrometer QMS 403 C Aëolos®.

In Abbildung 2 sind exemplarische STA-MS-Ergebnisse an einer keramischen Pulverprobe dargestellt. Die Messung wurde bei einer absoluten Wasserdampfkonzentration von 34 % und mit einer Heizrate von 10 K/min durchgeführt. Es wurden Argon als Trägergas und eine Probeneinwaage von 92.80 mg verwendet. Man erkennt im gesamten Temperaturbereich mehrere Massenverluststufen, die von endothermen

ermöglichen eine Interpretation der Massenverluste: Im Temperaturbereich unterhalb ~550°C erfolgt überlagernd und in mehreren Schritten die Abgabe von Wasser (m/e=18) sowie die Freisetzung von CH₃ (m/e=15)- und C₆H₆ (m/e=78)-Fragmenten. Zwischen ~550°C und ~780°C wird CO₂ (m/e=44) detektiert, das durch die Zersetzung eines CaCO₃-Anteils in der Probe entsteht.

Dr. Alexander Schindler

Perfekt kombiniert!

Die Kombinationen von Thermogravimetrie mit spektroskopischen Methoden wie Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) oder Massenspektrometrie (MS) sind seit vielen Jahren etabliert. Die freigesetzten Gase werden über eine beheizte Transferleitung in das Spektrometer überführt. Durch diese Kombination kann nicht nur bestimmt werden, welche Massenänderung der Probe bei welcher Temperatur auftritt, sondern die freigesetzten Verbindungen lassen sich auch identifizieren. Es ist dieser vergleichsweise leichte Zugang zu umfangreichen Informationen, der den Kopplungsmethoden zu ihrem heutigen Stellenwert in der modernen Analytik verholfen hat.

Nicht zuletzt deshalb gibt es zahlreiche Möglichkeiten, Thermische Analysegeräte mit spektroskopischen Methoden zu kombinieren, wie TG-FTIR, TG-MS, TG-FTIR-MS, STA-MS, STA-FTIR und STA-FTIR-MS. Diese Gerätefamilie wurde jetzt um drei weitere Mitglieder erweitert: DSC-

FTIR, DSC-MS und DSC-FTIR-MS. Steht bei den Kopplungen von Thermogravimetrie und den spektroskopischen Methoden das Zersetzungsverhalten der Proben im Vordergrund, so werden die Temperaturprogramme bei der Untersuchung mit der DSC in der Regel so gestaltet, dass der thermische Abbau der Probe vermieden wird. Das Hauptinteresse gilt z.B. dem Vergleich des Probenverhaltens während der ersten und zweiten Aufheizung (Thermoplaste), der Untersuchung des Schmelzens und Kristallisierens oder der Bestimmung von strukturellen Änderungen wie Phasenumwandlungen (Morphologie). Aber auch bei diesen Untersuchungen können gasförmige Substanzen wie adsorbierte Feuchtigkeit, Kristallwasser oder Lösemittel entweichen, deren Charak-

terisierung mit Hilfe von FTIR oder MS gelingt.

Als Beispiel sind in Abbildung 2 die Ergebnisse der DSC-FTIR-Analyse von Citronensäure-Monohydrat ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) dargestellt. Zwischen 30°C und 100°C lässt sich die Überlagerung zweier endo-

thermer Effekte überlagert. Der endotherme Peak mit einer Peaktemperatur von 156°C ist auf das Schmelzen der wasserfreien Citronensäure zurück zu führen. Unmittelbar im Anschluss beginnt die Zersetzung, was sich in einer starken Intensitätszunahme der detektierten IR-Absorptionsbanden (Gram-Schmidt Signal, grüne Kurve) widerspiegelt.



Abb. 1. DSC 204 F1 Phoenix® mit BRUKER TENSOR™ 27

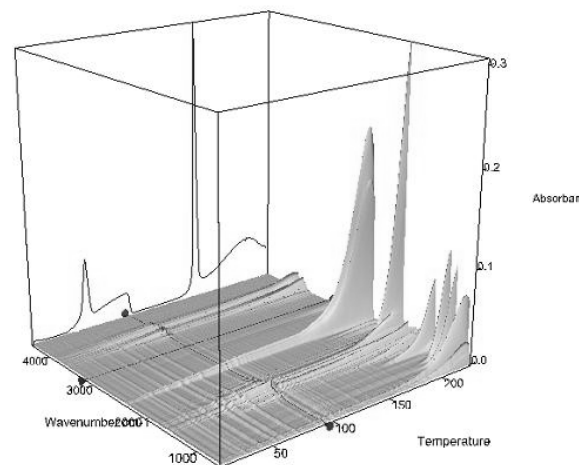


Abb. 3. Temperaturabhängige Darstellung aller IR-Spektren (DSC-Kurve in der vertikalen Z-Ebene)

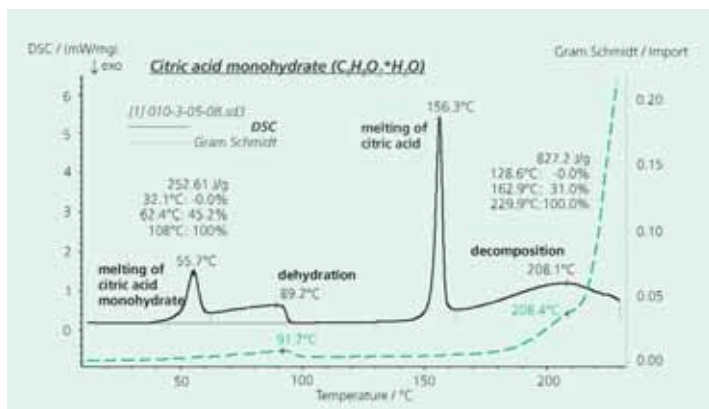


Abb. 2. Ergebnisse der DSC-FTIR-Analyse von Citronensäure-Monohydrat

thermer Effekte in der DSC-Kurve (schwarze Linie) erkennen. Laut Literatur wird das Schmelzen des Citronensäure-Monohydrats von der Freisetzung des Kristallwassers begleitet. Die experimentellen Ergebnisse zeigen, dass sich die Zusammensetzung während des Schmelzens nicht ändert. Erst gegen Ende des Schmelzpeaks steigt die Intensität der detektierten IR-Signale lang-

Peak mit einer Peaktemperatur von 156°C ist auf das Schmelzen der wasserfreien Citronensäure zurück zu führen. Unmittelbar im Anschluss beginnt die Zersetzung, was sich in einer starken Intensitätszunahme der detektierten IR-Absorptionsbanden (Gram-Schmidt Signal, grüne Kurve) widerspiegelt.

Dr. Ekkehard Füglein

MESSEN, SYMPOSIEN 2005

Wir stellen aus:

ACerS	13.-14. April, Baltimore (MD)
Analytica Expo 2005	19.-22. April, Moskau
3. Int. Duroplast-tagung Iserlohn	21.-22. April, Iserlohn
European Coatings Show	26.-28. April, Nürnberg
Eurofillers 2005	09.-12. Mai, Brügge
Ceramics China 2005	15.-18. Mai, Guangzhou
CTAS	17.-18. Mai, Montreal
EXPO ARPIA 2005	01.-03. Juni, Buenos Aires
21th ESAT	01.-05. Juni, Jurata, Polen
IX. ECerS	19.-23. Juni, Portoroz, Slowenien
ITCC/ITES	26.-29. Juni, St. Andrews, New Brunswick
15. Int. Conference on Solid State Ionics	17.-22. Juli, Baden-Baden
17th ECTP 2005	05.-08. September, Bratislava
Chemistry-2005	05.-09. September, Moskau
BIWIC 2005	07.-09. September, Halle/Saale
Pharma India 2005	16.-18. September, Hyderabad
NATAS	18.-20. September, Universal City (LA)

Neuer Vertriebsleiter "Europa"



Walter H. Neumann

Seit dem 1.4.2005 ist Walter H. Neumann (42) für den

Vertrieb/Europa bei NETZSCH-Gerätebau GmbH verantwortlich.

Mit seinem Background in Chemieverfahrenstechnik und internationaler Betriebswirtschaftslehre, zusammen mit einer langjährigen Management-Erfahrung in der Sparte Labor- und Online-Instrumente bringt er beste Voraussetzungen dafür mit.

Sie erreichen Herrn Neumann und sein Team unter w.neumann@ngb.netzsch.com.

by the way

...veranstalten wir im Rahmen der European Coatings Show in Nürnberg am 27.4.2005 im Raum "Helsinki" im CCN Ost (CongressCenter Nürnberg) ein Anwenderseminar zum Thema "Thermische Analyse für die Lack- und Klebstoff-technik". Zu dieser kostenlosen Veranstaltung sind Sie herzlich eingeladen!

Namhafte Referenten geben Ihnen einen Einblick in Gerätetechnik und Applikation. Das ausführliche Programm entnehmen Sie bitte unserer Homepage unter der Rubrik AKTUELLES/Veranstaltungskalender. Für Rückfragen und weitere Informationen erreichen Sie Melanie Schmidt unter me.schmidt@ngb.netzsch.com.

Besuchen Sie auch unseren Messestand! Sie finden uns zusammen mit unserer Schwesterfirma NETZSCH Feinmahltechnik auf dem Stand Nr. 221 in Halle 5. Dort erwarten Sie alle wichtigen Geräte zur Bestimmung der Eigenschaften von Lacken und Klebstoffen. Neben den klassischen Vertretern DMA 242 C, TG 209 F1 Iris® und DSC 204 F1 Phoenix® mit automatischem Probenwechsler ist dies vor allem die DEA 230, mit der reaktive Systeme nicht nur im Labormaßstab, sondern auch direkt im Fertigungsprozess untersucht werden können.

Wir freuen uns auf Ihr Kommen!

Neu im Vertrieb Polen



Dr. Krzysztof Hodor

Seit Oktober 2004 ist Dr. Krzysztof Hodor bei NETZSCH Instrumenty Sp.z.o.o., Krakau für den Vertrieb von Produkten der NETZSCH-Gerätebau GmbH in Polen zuständig.

1972 in Krakau geboren, studierte er Technische Physik an der Bergakademie Krakau und promovierte dort im Oktober 2002. Im Anschluss an sein Studium wechselte er in den Vertrieb eines Herstellers von Medizintechnik, bis er zu NETZSCH kam.

Dr. Hodor steht Ihnen gerne in Polen mit Rat und Tat zur Seite. Sie erreichen ihn unter k.hodor@netzsch.com.pl.

Impressum

04/05

Herausgeber:
NETZSCH-Gerätebau GmbH
Wittelsbacherstr. 42
D-95100 Selb/Bayern
Telefon: 09287 881-0
Telefax: 09287 881-144
e-mail: at@ngb.netzsch.com
www.ngb.netzsch.com

Redaktion:
Dagmar Dittmann
Dr. Gabriele Kaiser
Doris Steidl

Copyright by NETZSCH-Gerätebau GmbH 04/05
Printed in Germany (9500)

**NETZSCH -
die präzise Lösung**