

TA-KMS подключение

Анализ выделившихся газов



Термогравиметрия и масс-спектрометрия

Методы термического анализа являются универсальными для исследований теплофизических свойств разнообразных веществ и материалов. Особенно широкое применение находит термогравиметрический анализ, в котором изменение веса образца регистрируется непрерывно во время программируемого нагрева.

Метод позволяет получить информацию о свойствах материала, его составе и стабильности.

Однако, многие продукты, выделяющиеся при процессах разложения, сложно предсказать только с помощью метода термогравиметрии.

Масс-спектрометрия позволяет усилить данный термоаналитический метод и точно дать информацию по продуктам разложения.

Разложение

- дегидратация
- стабильность
- остаточный растворитель
- пиролиз

Реакции твердое тело – газ

- сгорание
- окисление
- коррозия
- адсорбция
- десорбция

Анализ композиционных материалов

- состав полимеров
- технический анализ
- выгорание связующих
- депарафинизация
- зольность

Испарение

- давление паров
- сублимация



Дополнительная информация

Изменения физико-химических свойств, регистрируемые термическим анализом, дополняются данными анализа газов с помощью масс-спектрометра. Таким образом, сопряжение этих методов образует исследовательский комплекс аналитической химии. Концентрация регистрируемых частиц находится в области концентраций - ppm, что значительно превосходит стандартную чувствительность методов термического анализа. Объединение термического анализа с масс-спектрометрией позволяет создать высокоточное оборудование для исследований и характеристики материалов.



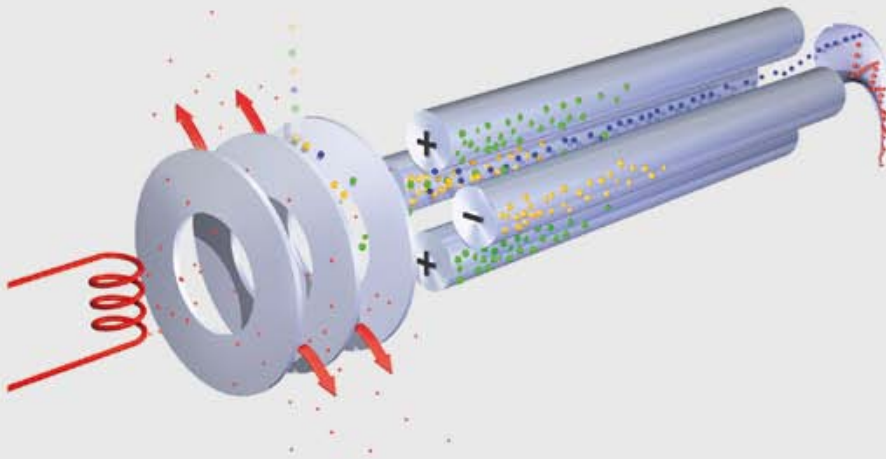
Квадрупольная масс-спектрометрия

Высокая чувствительность и избирательность, быстрота и надежность квадрупольного масс-спектрометра в комбинации с термогравиметрией делают систему идеально подходящей для газового анализа. Дальнейшими ключевыми характеристиками масс-спектрометра, которые обеспечивают оптимальное сопряжение с прибором термического анализа, являются малые размеры квадрупольного масс-фильтра, эффективная и воспроизводимая ионизация газов в источнике ионов, а также высокое разрешение при регистрации атомов, молекул и их фрагментов.

Идентификация

- состава газовых смесей
- по форме спектра («отпечаток пальца»)
- парциального давления
- фрагментов
- реакций газ-твердое тело

Термический Анализ – Квадрупольный Масс-Спектрометр

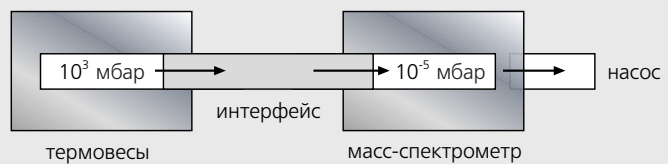


Интерфейс для регулировки давления

Масс-спектрометр, содержащий масс-фильтр, ионный источник электронного удара и ионный детектор, работает только в высоком вакууме. Вследствие этого необходим интерфейс для соединения масс-спектрометра с термовесами, работающими в продувочном газе при атмосферном давлении. Разработаны интерфейсы с различными вариантами понижения давления в зависимости от типа прибора и его области применения.

Одноступенчатое понижение давления

Капилляр с малым внутренним диаметром соединяет выход газа у печи термовесов с входом газа в масс-спектрометр. Давление понижается непрерывно от атмосферного до высокого вакуума за одну ступень.

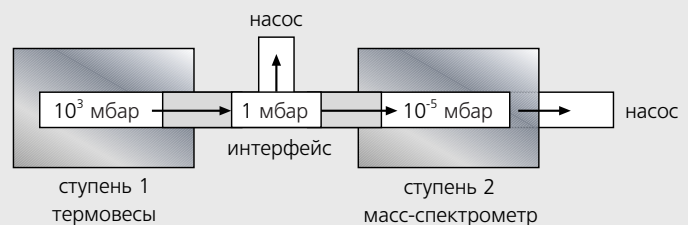


Капиллярное сопряжение

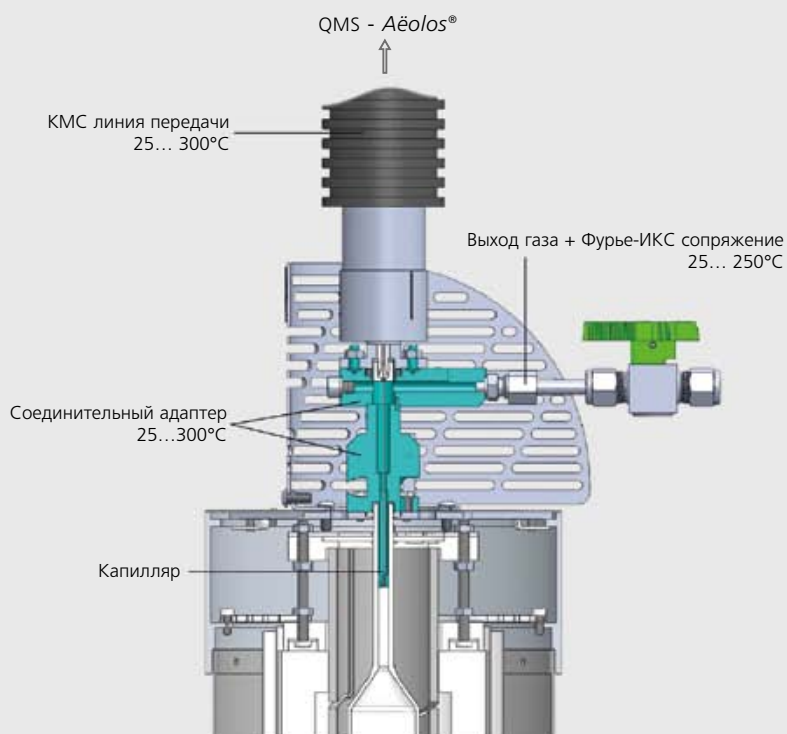
Двухступенчатое понижение давления

На первой ступени понижения давления в интервале от 10 мбар до 10^{-1} мбар используются различные системы, такие как капилляр ламинарного потока, сопло или отверстие. Для откачки на первой ступени применяют форвакуумный насос (мембранный или ротационный). На второй стадии применяют турбомолекулярный насос для создания более глубокого вакуума.

Во второй ступени используют диафрагму с отверстием или Skimmer (Скиммер) в качестве источника молекулярного пучка в глубокий вакуум приемного устройства масс-спектрометра.



Skimmer (Скиммерное) сопряжение

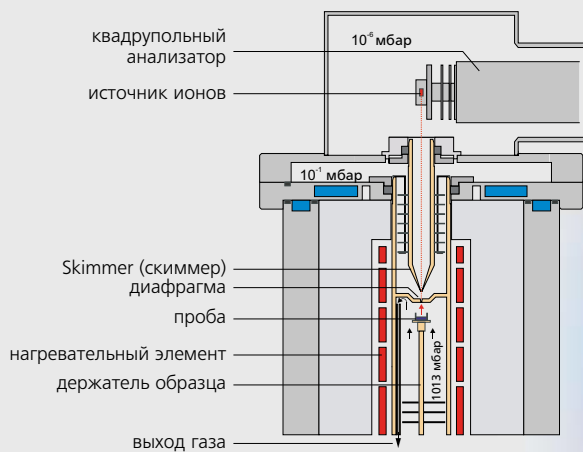


Идеальные условия газового потока

Точный качественный и количественный анализ возможен, если сопряжение выполняет свою задачу – доставить все газы и пары, выделяющиеся из образца, до ионного источника спектрометра. Это достигается только при определенных условиях газового потока в термоанализаторе, соединительном интерфейсе и газовом входе спектрометра. Поскольку для анализа требуется малое количество газа, на выходе термовесов используется дополнительный канал отвода газа. Излишний продувочный газ не попадает в соединительный интерфейс.

Капиллярное соединение (сопряжение)

Капиллярное сопряжение STA 449 *F1/F3 Jupiter*® / DSC 404 *F1/F3 Pegasus*® / DIL 402 C – КМС подробное описание стр. 6-7, синхронное Фурье-ИК сопряжение и капиллярное сопряжение с другим адаптером для DSC 204 *F1* и TG 209 *F1* (подробно на стр. 6).



Skimmer подключение

Skimmer подключение STA 409 CD - КМС подробное описание на стр. 8-9.



Сопряжение TA-QMS 403 C Aëolos®

Капиллярное сопряжение

С разработкой квадрупольного масс-спектрометра QMS 403 Aëolos® реализована новая концепция капиллярного сопряжения с термовесами (ТГ) и приборами синхронного термического анализа (СТА – одновременное измерение ТГ и ДСК).

Летучие продукты, выделяющиеся из образца, при контролируемой температурной программе поступают через обогреваемый до 300°C капилляр из кварцевого стекла непосредственно в ионный источник масс-спектрометра.

Оптимизация капиллярного сопряжения достигнута за счет:

- минимальных потерь на конденсацию путем нагрева до 300°C всей системы транспорта газа: от выхода печи, вдоль капилляра и до входа в масс-спектрометр;
- одноступенчатого понижения давления с целью исключения засорения отверстия диафрагмы;
- гибкости сопряжения, позволяющей проводить как стандартные измерения ТГ, так и одновременные измерения ТГ, масс-спектрометра, (или газового хроматографа и масс-спектрометра) и Фурье-ИК спектрометра.

Масс-спектрометр QMS Aëolos® может также использоваться самостоятельно для анализа других источников газа.

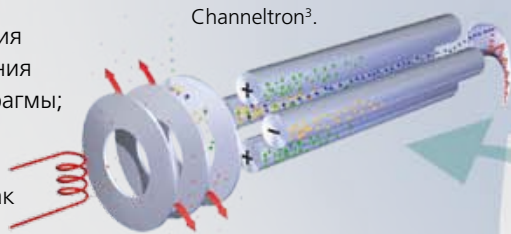


Капилляр из кварцевого стекла с регулируемым нагревом до 300°C обеспечивает транспорт газов от измерительной ячейки до квадрупольного масс-спектрометра без потерь.



Обогреваемая промежуточная камера, легкий монтаж, точная юстировка входа капилляра в масс-спектрометр.

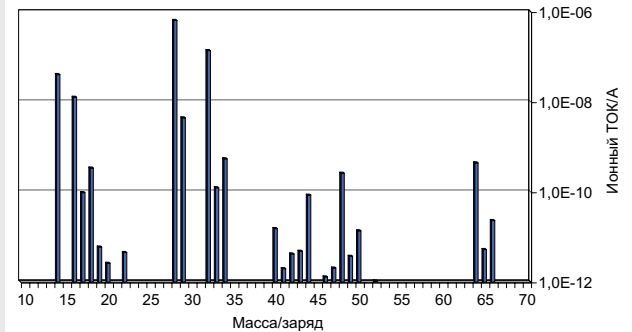
Квадрупольный масс-спектрометр с катодом, системой линз, фильтром масс и каналным умножителем Channeltron®.



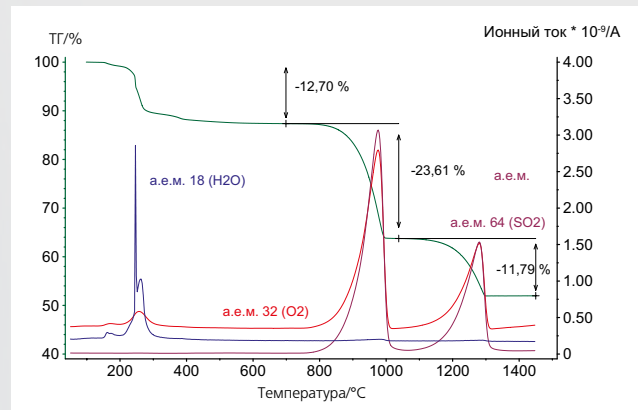
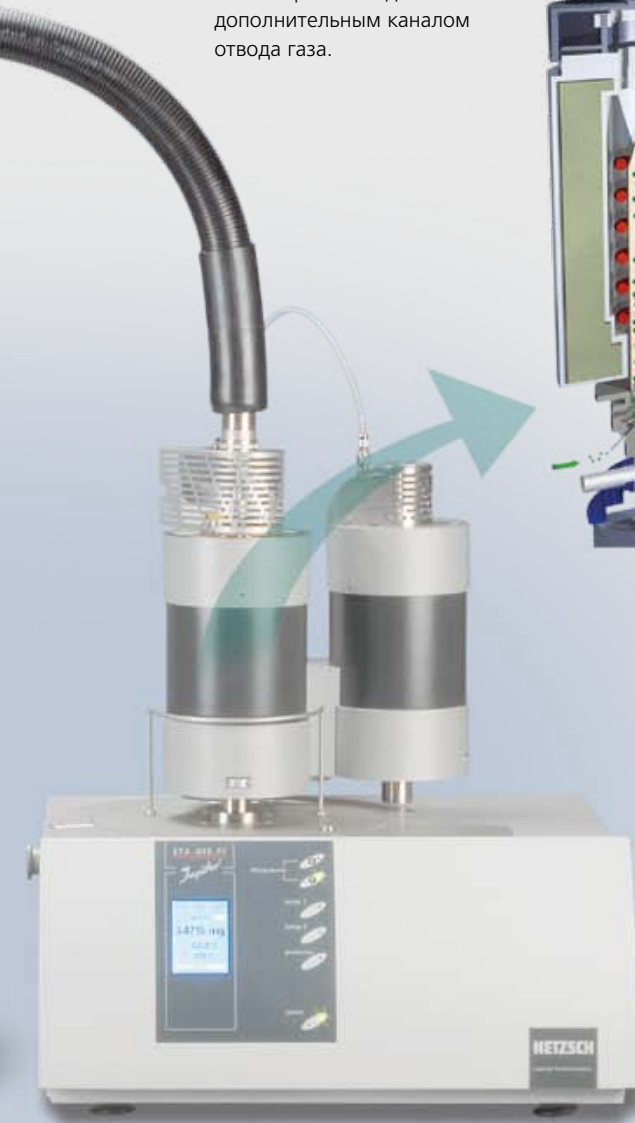
Характеристики QMS 403 C Aëolos®:

Диапазон атомных масс 300 (а.е.м.)	Разрешение > 0.5 а.е.м.	Scan, Scan-Bargraph, MID
Ионизация электронным ударом	25 эВ до 100 эВ	2 иридиевых катода
Канальный умножитель Channeltron	порог регистрации > 2 · 10 ⁻¹⁴ мбар	> 1 ppm

Вертикальный газовый поток проходит через печь СТА к подогреваемому адаптеру с капиллярным входом и дополнительным каналом отвода газа.



Очень часто масс-спектр Scan-Bargraph¹ является основой для полного анализа летучих продуктов пробы и позволяет ввод в программное обеспечение Proteus[®] данных о регистрируемых массовых числах либо всех, либо выборочно, в виде кривых MID². Здесь показан масс-спектр, выделяющихся газов из образца $Nd_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$, измеренный в атмосфере воздуха при 950°C.



Образец $Nd_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$ (29,53 г) нагревался со скоростью 10 К/мин до 1400°C в потоке азота. Кривые MID, непосредственно полученные из спектрометра Aëolos[®], показывают хорошо разделенные процессы выделения воды, кислорода и двуокиси серы и хорошо согласуются со ступенями кривой ТГ.

ТА спецификации:

STA 449 F1 Jupiter [®]	-150°C ... 2400°C
STA 449 F3 Jupiter [®]	-150°C ... 2400°C
DSC 404 F1 Pegasus [®]	-150°C ... 2400°C
DSC 404 F3 Pegasus [®]	-150°C ... 2400°C
DIL 402 C	-180°C ... 2000°C
TG 209 F1 Iris [®]	10°C ... 1000°C
DSC 204 F1 Phoenix [®]	-180°C ... 700°C

макс. 5 г,	разрешение ТГ 0,025 мкг,	ДСК < 0,1 мкВт
макс. 35 г,	разрешение ТГ 1 мкг,	ДСК < 0,1 мкВт
	разрешение	ДСК < 0,1 мкВт
	разрешение	ДСК < 0,1 мкВт
макс. 5000 мкм,	разрешение 1,25 нм, длина образца > 0... 50 мм	
макс. 2 г,	разрешение ТГ 0,1 мкг	
	разрешение ДСК < 0,1 мкВт	

STA 409 CD со Skimmer сопряжением QMS 403/5

Уникальное решение транспорта газа

В Скиммерном сопряжении выделяющиеся продукты проходят наиболее короткий путь от пробы до масс-спектрометра. Из зоны бочкообразной формы за расширяющимся соплом с помощью аэродинамической насадки Skimmer (Скиммера), вырезается интенсивный, параллельный молекулярный пучок. Понижение давления продувочного газа при атмосферном давлении до высокого давления за Skimmer (Скиммером) происходит на расстоянии менее чем 20 мм. Все компоненты Skimmer (Скиммерного) сопряжения нагреваются до температуры пробы, поэтому конденсация летучих продуктов пробы исключена. С помощью Skimmer (Скиммерного) сопряжения возможна регистрация даже паров металлов, что невозможно при других видах сопряжения.

Характеристики Skimmer (Скиммерного) сопряжения:

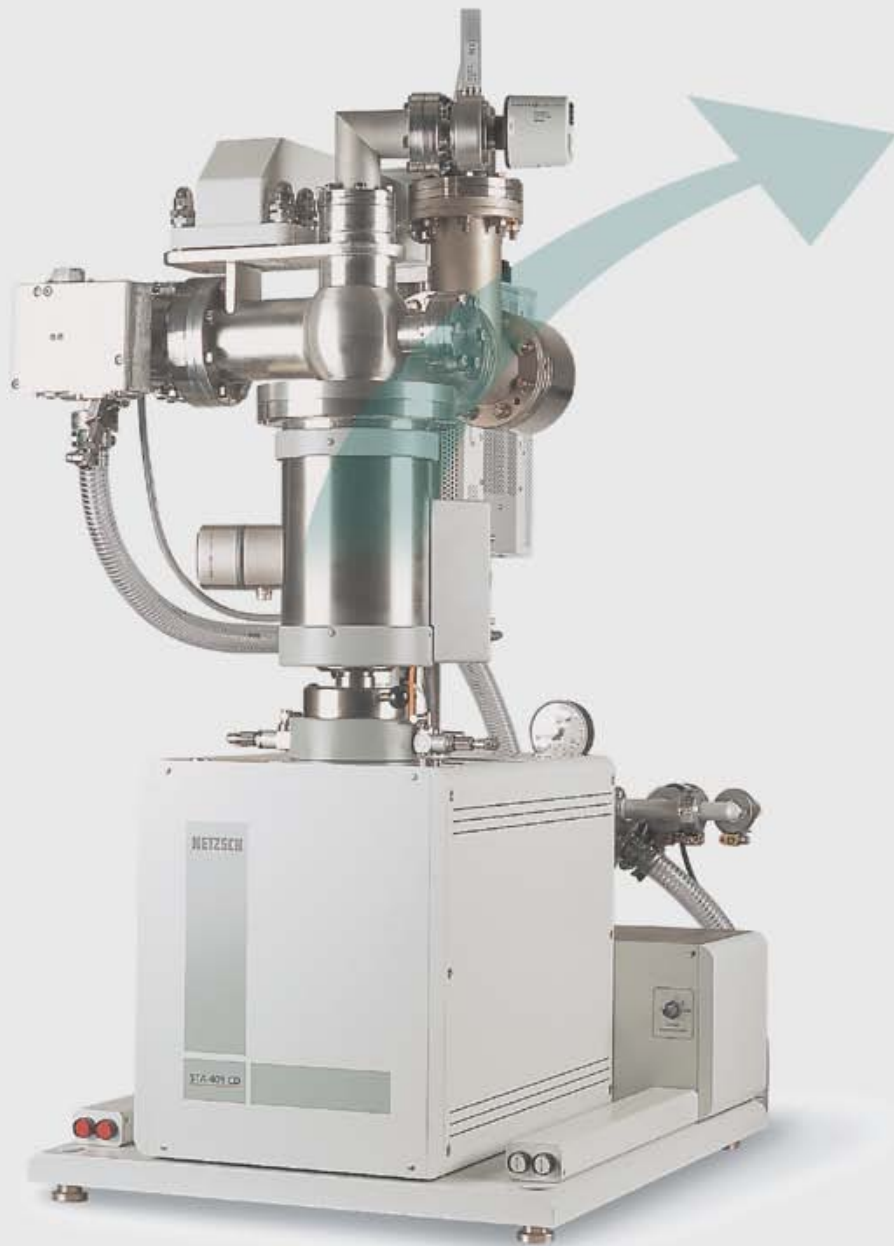
STA 409 CD
-150 – 2000°C макс. 15 г
Разрешение ТГ < 2 мкг
ДСК < 0,1 мкВт

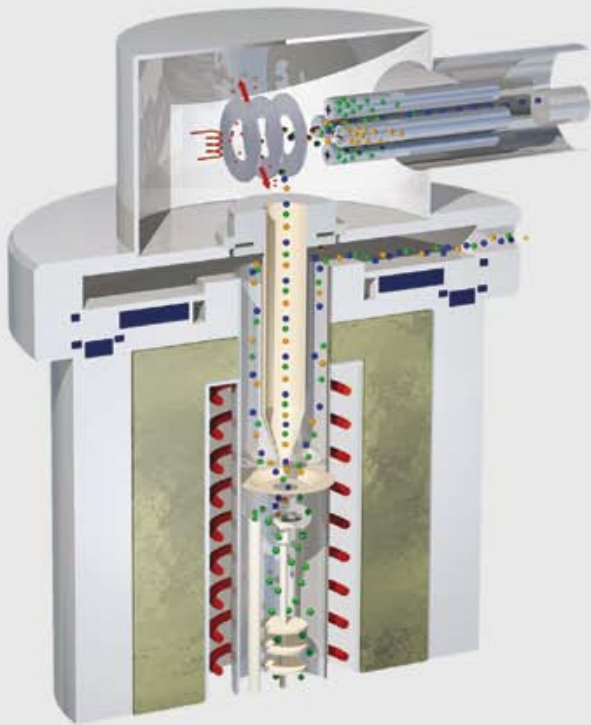
Диапазон масс-спектрометра
512/1024 а.е.м.
Разрешение 0,5 а.е.м.
Scan, Scan-Bargraph, MID

Ионизация электронным ударом
25 – 100 эВ, с помощью 2 –х вольфрамовых катодов

Off-ось SEM
Предел регистрации
> 10^{-15} мбар
> 100 ppb

SKIMMER
K

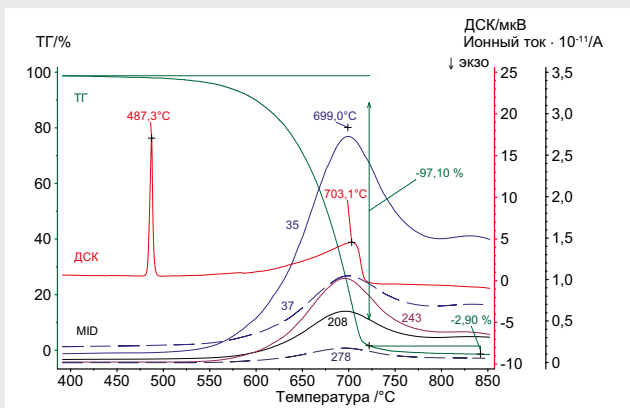




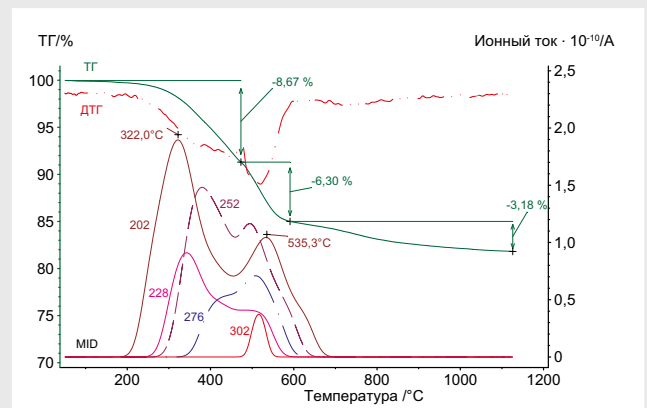
Кратчайшее возможное соединение между отверстием *Skimmer* (Скиммера) и ионным источником квадрупольного масс-спектрометра при идеальных условиях газового потока.



Байпас-капилляр, сопло и *Skimmer* (Скиммер) нагреваются вместе с пробой.



Измерение хлорида свинца (масса навески 7,92 мг) в потоке аргона 150 мл/мин показывает, что испарение начинается уже в области плавления (487°C). Молекулярный ион (PbCl_2 , m/e 278) и фрагменты ионов, образующиеся в результате диссоциации и ионизации (PbCl m/e 243, Pb m/e 208, Cl m/e 37, Cl m/e 35) могут быть четко зарегистрированы при температурах ниже точки кипения вещества.



Каменноугольная смола (навеска 55,2 мг) разлагается в потоке азота (50 мл/мин) до 600°C на ароматические компоненты с высоким молекулярным весом. Здесь представлены только выборочно кривые MID пирена (m/e 202), трифенилена (m/e 228), бенз(а)пирена (m/e 252), бензо(ghi)перилена, (m/e 276) и дибензопирена (m/e 302).

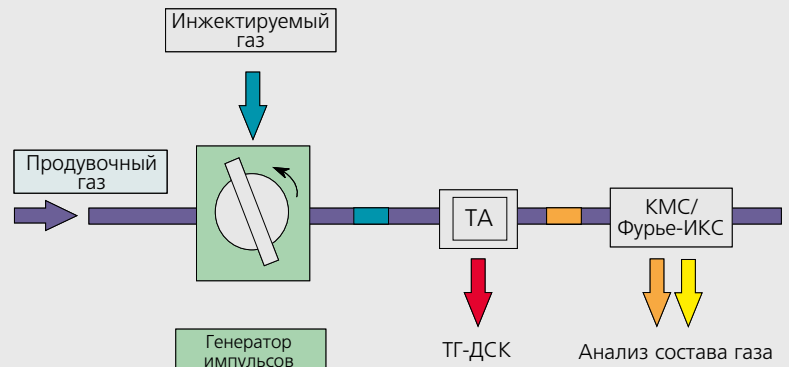
Количественный газовый анализ

Программное обеспечение

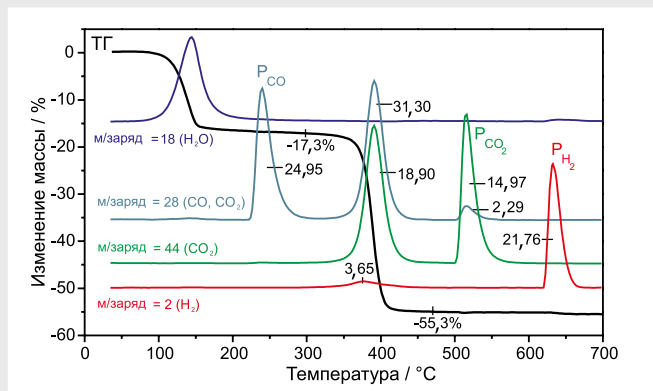
Калибровка / Количественный расчет

Количественный расчет сигнала анализатора газов требует калибровки всей системы. Для этого к прибору через устройство *PulseTA*[®] подводится известное количество газа или жидкости. Уникальный метод импульсного термического анализа (*PulseTA*[®]) является идеальным инструментом для количественного газового анализа при калибровке системы или в режиме реального времени. Определенное количество известного газа вводится в поток элюата (продувочного газа с компонентами образца) системы ТА-КМС, и затем полученный сигнал является суммарным сигналом компонентов образца и введенного газа. Использование импульсного термического

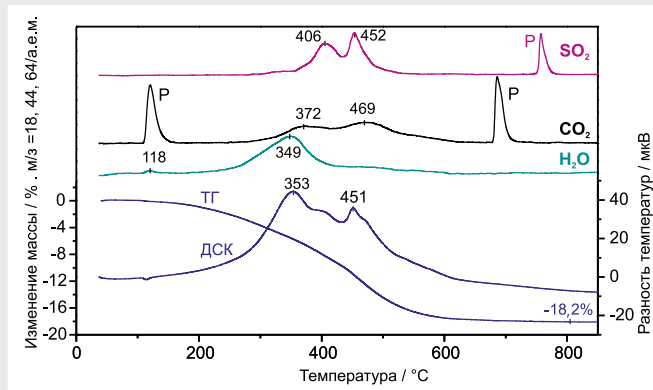
анализа приводит к повышению чувствительности измерений, позволяет детальнее изучить реакции газ-твердое тело, поскольку они протекают только во время импульса реагирующего газа. Кроме того существует возможность наблюдения процессов адсорбции и десорбции, вызванных импульсом газа.



Термическое разложение $ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ в атмосфере гелия (50 мл/мин). С помощью соответствующего количественного введения CO и CO_2 , обозначенных буквой P, возможен количественный расчет выделяющихся газов даже при наложении пиков CO (м/заряд 28) и фрагментов CO_2 . Реакция CO_2 со следами воды показана сигналом H_2 и рассчитана с помощью импульса H_2 (P).



Определение содержания углерода и серы в битуминозном (горючем) сланце. Калибрируя систему с помощью CO_2 и SO_2 можно точно рассчитать их содержание при проведении измерений в атмосфере воздуха, даже если процесс обезвоживания сопровождается значительной потерей веса.



Объединенное ТА-КМС программное обеспечение

Управление и контроль измерениями сопряженной системы ТГ-КМС выполняются программным обеспечением *Proteus*[®]. После введения параметров измерения, проверки давления и работы ионного источника, пользователь может запустить все системы одним нажатием кнопки. Одновременный сбор данных следует в реальном времени в темпе поступления информации (онлайн) и синхронизируется триггерным устройством для обеспечения точной временной и температурной корреляции

между всеми сигналами, поступающими из измерительной системы. В объединенном программном обеспечении сохранены все возможности отдельных пакетов. Таким образом, возможен отдельный анализ различных измерительных сигналов в любое время. Графический пользовательский интерфейс позволяет просто провести эксперимент и эффективен при обмене данными во время сбора и обработки данных, что делает его действительно единым функциональным блоком.

Быстрый ввод параметров при рутинных исследованиях:

- быстрый ввод заданных атомных масс (до 8 значений – MID)
- быстрое задание диапазона атомных масс в режиме Scan-Bargraphs

Разнообразные возможности программирования эксперимента:

- выбор до 64 массовых чисел (MID)
- выбор до 64 аналоговых сигналов в режиме Scan
- выбор оптимальной скорости и чувствительности в режиме Scan-Bargraph

Регистрация температуры образца совместно с данными масс-спектрометра

Совместная оценка данных в программном обеспечении *Proteus*[®]:

- ТГ-ДСК/ДТА-MID кривые: характеристические температуры, площади пиков
- ТГ-ДСК/ДТА- гистограммы: характеристические температуры, площади пиков
- ТГ-ДСК/ДТА полный ионный ток
- Расчет МС спектра
- Экспорт МС данных в NIST-библиотечный стандартный формат



Группа NETZSCH является частной компанией, ведущей свою деятельность по всему миру, со штаб-квартирой в Германии.

Три компании - "Анализ и тестирование", "Измельчение и диспергирование" и "Насосы и системы" предлагают высокотехнологичные решения для наших пользователей. Более 2300 сотрудников в 130 подразделениях по производству и продажам более чем в 23 странах мира гарантируют всестороннюю и квалифицированную сервисную поддержку наших заказчиков.

Если Вам необходим термический анализ или адиабатическая реакционная калориметрия, или определение теплофизических свойств – обращайтесь в NETZSCH. Более 50 лет опыта в прикладных исследованиях, современное высокотехнологичное собственное производство гарантируют, что наши технические решения не только смогут соответствовать Вашим требованиям, но и превзойдут Ваши ожидания.

NETZSCH-Gerätebau GmbH
Wittelsbacherstraße 42
95100 Selb
Germany
Tel.: +49 9287 881-0
Fax: +49 9287 881-505
at@netsch.com

www.netsch.com