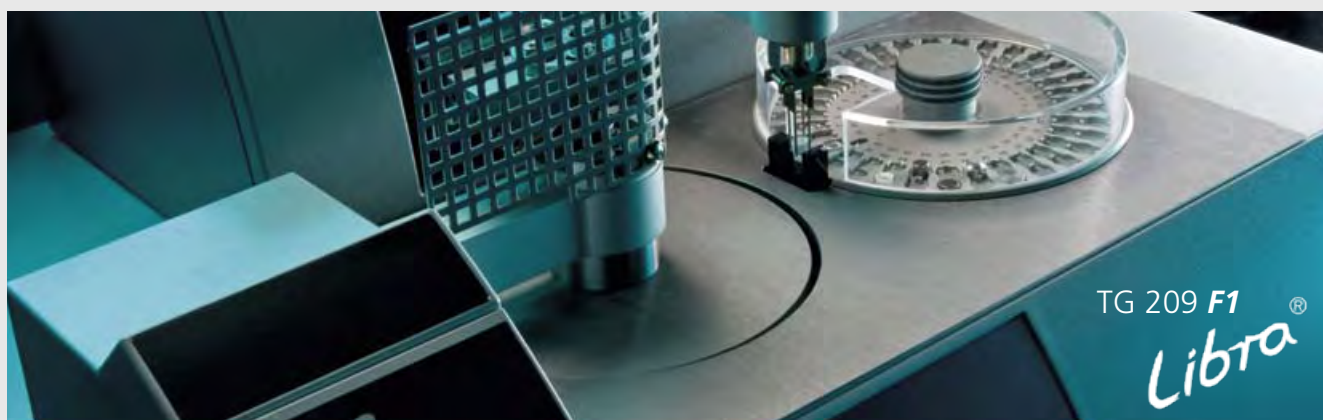


## Термогравиметрический анализ – ТГА

Метод, техника, применение

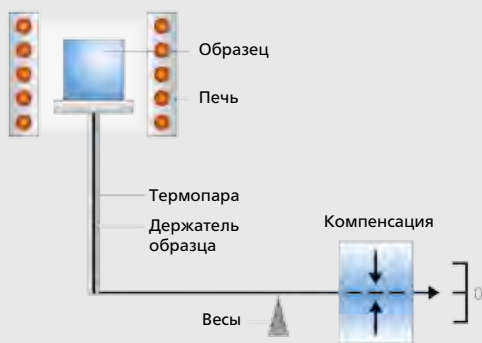


## Метод ТГ

Термогравиметрия (ТГ) или термогравиметрический анализ (ТГА) – хорошо зарекомендовавший себя термоаналитический метод. ТГА используется в исследовании и разработках различных веществ и конструкционных материалов, как жидких, так и твердых, для того, чтобы получить информацию об их термостойкости и составе. В последние десятилетия ТГА все шире использовался для контроля и обеспечения качества как сырья и поступающего товара, так и анализа дефектов в готовых деталях, особенно в полимерной промышленности. Различные международные стандарты описывают общие принципы термогравиметрии полимеров (ISO 11358) или других, более узких областей применения, таких как анализ состава

резин (ASTM D 6370) и потеря массы при испарении смазочных масел (ASTM D 6375).

NETZSCH производит термовесы в течение многих лет. Используемая нами вертикальная с загрузкой сверху конструкция, не только обеспечивает простое использование и загрузку образцов, но и позволяет газам естественно подниматься вверх при нагревании. Анализаторы выделяющихся газов, такие, как масс-спектрометры, Фурье-ИК спектрометры и ГХ/МС (хромато-масс-спектрометры) могут быть подсоединены непосредственно к верхнему выходу прибора. Устройство для автоматической смены образца (ASC) может быть использовано для проведения рутинных измерений круглосуточно.

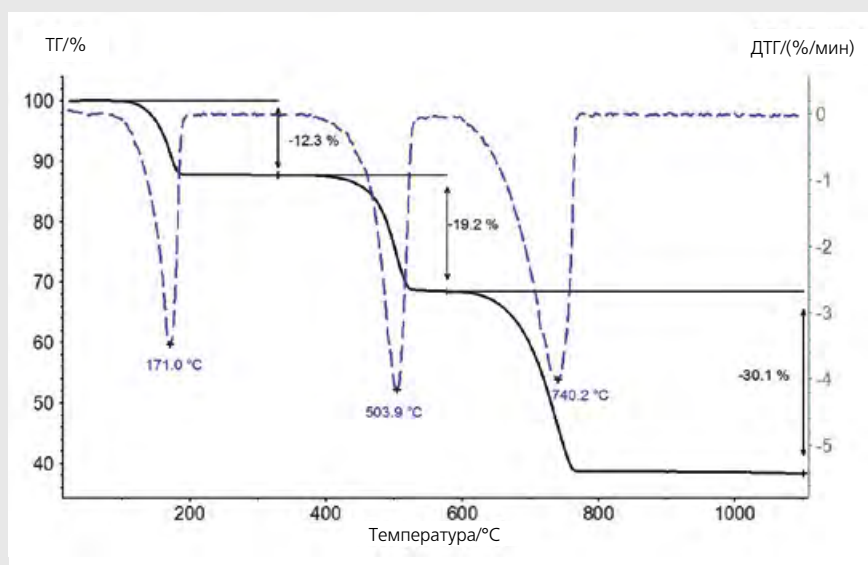


## Принцип измерения

Термовесы используются для измерения изменения массы образца как функции времени или температуры в заданных и контролируемых условиях с заданием скорости нагрева, атмосферы, скорости потока газа, типа тигля и т.п.

## Результаты измерений

Эта ТГ-кривая показывает разложение моногидрата оксалата кальция,  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , на воздухе со скоростью нагрева 10 К/мин. Разложение происходит в три этапа с выделением воды (12,3%), монооксида углерода (19,2%) и диоксида углерода (30,1%). Соответствующая 1-я производная ТГ-кривой, ДТГ, показывает скорость разложения и полезна для точной оценки шагов разложения.



ТГ- и ДТГ-кривые разложения оксалата кальция



TG 209 **F1 Libra**® с устройством автоматической смены образцов

### Возможности

- **BeFlat®**: Позволяет исключить съемку базовой линии
- **c-DTA®**: Показывает тепловые эффекты
- Коррозионно-стойкая керамическая печь
- Герметичная конструкция
- Точные ультра-микровесы
- Вертикальная конструкция с загрузкой сверху
- Подключение к анализаторам выделяющихся газов
- Устройство для автоматической смены образца на 64 тигля
- Встроенный блок подготовки газов с тремя контроллерами потока

## TG 209 **F1** *Libra*<sup>®</sup> – инновационная технология



### **Безопасное и простое использование**

Одним из преимуществ новых TG 209 **F1** *Libra*<sup>®</sup> является их вертикальная конструкция с загрузкой сверху, которая гарантирует свободный и безопасный доступ к тиглю – нет свисающих проводов, которые могут изогнуться, и нет горизонтальных планок, которые могут сломаться. Помещение тигля на держатель образца не влияет на микровесы, так как они отсоединяются от держателя автоматическим поднимающим устройством. Установка образца, таким образом, происходит без сложностей.

### **Высокая температура и высокие скорости нагрева в новой керамической печи**

Максимальная температура коррозионно-стойкой микропечи составляет 1100°C (температура образца). Её высокие скорости нагрева до 200 К/мин подходят для идентификации материалов при помощи быстрой проверки

качества. Охлаждаемый водой кожух обеспечивает быстрое охлаждение микропечи, и, соответственно, позволяет проводить съемку большего количества образцов.

### **Высокая стабильность в условиях термостатирования**

Термостатированные точные ультрамикровесы обеспечивают высокое разрешение до 0,1 мкг в большом интервале измерений массы до 2000 мг. Образцы с большой потерей массы могут быть изучены с высоким уровнем точности без необходимости менять диапазон измерения.

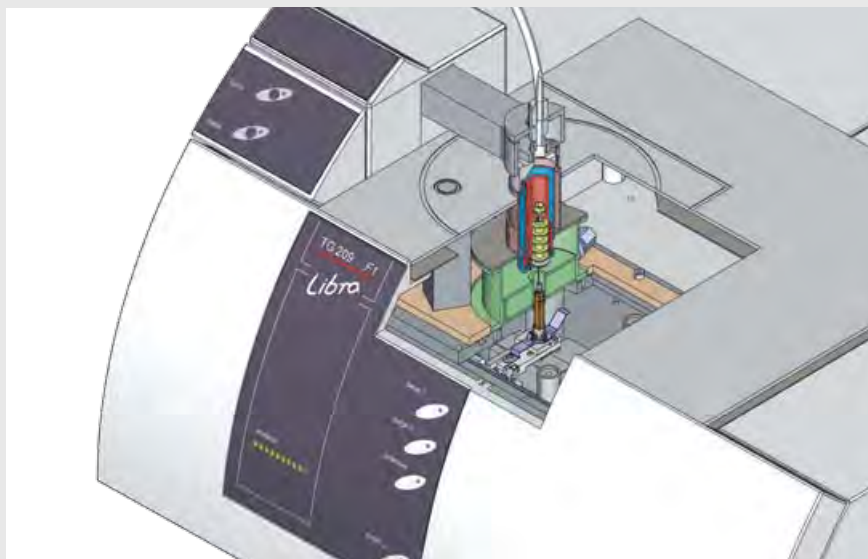
### **c-DTA<sup>®</sup> для дополнительной информации о тепловых эффектах**

Держатель образца типа P (Platinel<sup>®</sup>) обеспечивает наивысшую чувствительность c-DTA<sup>®</sup> сигнала, который служит для записи эндотермических и экзотермических эффектов при помощи вычисленного ДТА аналогично ДСК (дифференциальной сканирующей калориметрии).

## Задание параметров газовой атмосферы для воспроизводимых измерений

Герметичная конструкция позволяет создать атмосферу заданного чистого инертного газа для пиролиза образца. Наложеного окисления остаточным воздухом не происходит.

Встроенный блок подготовки газов с контролерами потока позволяет использовать один защитный и два продувочных газа. Контроллеры потока управляются, проверяются и записывают показания при помощи ПО. Смена атмосферы может быть осуществлена автоматически в воспроизводимых условиях.



Конструкция TG 209 **F1** Libra®

## AutoVac™ и вакуумирование для более точных и воспроизводимых результатов

Опциональная функция *AutoVac™* для программируемой автоматической откачки и заполнения газом обеспечивает однородные условия измерения и тем самым гарантирует воспроизводимые результаты ТГА. При измерении смесей полимеров в вакууме можно использовать падение точки кипения низкомолекулярных летучих компонентов (например, растворителей или пластификаторов). Это позволяет достичь лучшего отделения от стадии разложения компонентов полимерной смеси.

### Технические характеристики

Интервал температур	от (10°C) 20°C до 1100°C
Скорости нагрева и охлаждения	от 0,001 К/мин до 200 К/мин
Время охлаждения (от 110°C до 100°C)	12 мин
Интервал измерения	2000 мг
Разрешение	0,1 мкг
Атмосферы	инертная, окислительная, статическая, динамическая
Герметичность	<10 <sup>-2</sup> мбар
Встроенный блок подготовки газов с тремя контроллерами потока	
Заменяемые держатели образца различных типов с креплением Fast-Fix	
<i>BeFlat®</i> для автоматической компенсации внешних воздействий	
<i>c-DTA®</i> для сигнала вычисленного ДТА	
<i>AutoVac™</i> для автоматической откачки и заполнения (опционально)	
<i>Super-Res®</i> для измерений с контролируемой скоростью потери массы (опционально)	
Устройство автоматической смены образцов для 64 различных тиглей (опционально)	
Подключение к масс-спектрометру, хроматомасс-спектрометру и Фурье-ИК спектрометру для анализа выделяющихся газов (опционально)	

## TG 209 **F1** *Libra*<sup>®</sup> – Устройство автоматической смены образцов (ASC) и аксессуары

Устройство автоматической смены образцов предназначено для проведения рутинных измерений для контроля и обеспечения качества. В барабан можно поместить до 64 образцов, даже если они находятся в тиглях различного типа и различной геометрии. Устройство позволяет безопасно и точно осуществлять замену тиглей в любое время, даже в течение выходных. Это обеспечивает высокую эффективность при низкой стоимости.

Для каждого образца можно использовать свою программу измерения и оценки. Мастер создания макрокоманд содержит простые для понимания поля ввода. Незапланированный анализ можно включить в серию уже запрограммированных измерений в любое время. Для нестабильных веществ или образцов с летучими или чувствительными к кислороду компонентами используется автоматическое устройство, прокалывающее запечатанные алюминиевые тигли непосредственно перед началом измерения.

### Дополнительная информация

[www.netzsch.com/tg209f1](http://www.netzsch.com/tg209f1)



TG 209 **F1** *Libra*<sup>®</sup> с устройством автоматической смены образцов



## Типы тиглей для различных областей применения<sup>1</sup>

Область применения	Материал	Диаметр/Высота	Объем
Стандартные ТГ-измерения, не для солей и стекол	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,8 мм/4 мм	85 мкл
Стандартные ТГ-измерения, не для солей и стекол, большой объем образца	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,0 мм/8 мм	300 мкл
Стандартные ТГ-измерения, не для солей и стекол, увеличенный объем образца	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,0 мм/7 мм	350 мкл
Специально для с-DTA®, не для металлов	Pt/Rh (80/20)	6,8 мм/2.7 мм	85 мкл
Специально для с-DTA®, большой объем, не для металлов	Pt/Rh (80/20)	6,8 мм/6 мм	190 мкл
Специально для с-DTA®, максимум до 600°C	Al (99,5%)	6,7 мм/2.7 мм	85 мкл

<sup>1</sup>Для специальных измерений доступны тигли и из других материалов

## Типы сменных держателей образца<sup>2</sup>

Область применения	Материал держателя образца	Тип сенсора	Для тиглей размером
Стандартные ТГА-измерения	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Тип Р	6,7 мм до 9 мм диаметром, 85 мкл до 350 мкл
Идеально для с-DTA®	PdPt/Au/AuPd (Platinel®)	Тип Р (диск)	от 6,7 мм до 9 мм диаметром, объем от 85 мкл до 350 мкл
Для коррозионно-активных сред	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Тип Р, защищенный	от 6,7 мм до 9 мм диаметром, объем от 85 мкл до 350 мкл

<sup>2</sup>Для устройства автоматической смены образцов максимальный диаметр тигля 8 мм.



# Proteus® программное обеспечение TG 209 **F1 Libra**® – интуитивно-понятное и универсальное

Прибор TG 209 **F1 Libra**® работает под управлением универсального программного обеспечения Proteus® в операционной системе Windows®. Proteus® включает всё необходимое для выполнения достоверных измерений и оценки полученных результатов и даже для проведения сложного анализа. Программное обеспечение Proteus® лицензируется вместе с прибором и может быть установлено на другие компьютеры. Безопасность данных и конфиденциальность, которое оно обеспечивает – необходимые условия проведения измерений в соответствии с правилами лабораторной практики и правилами контроля качества.

## Основные возможности ПО

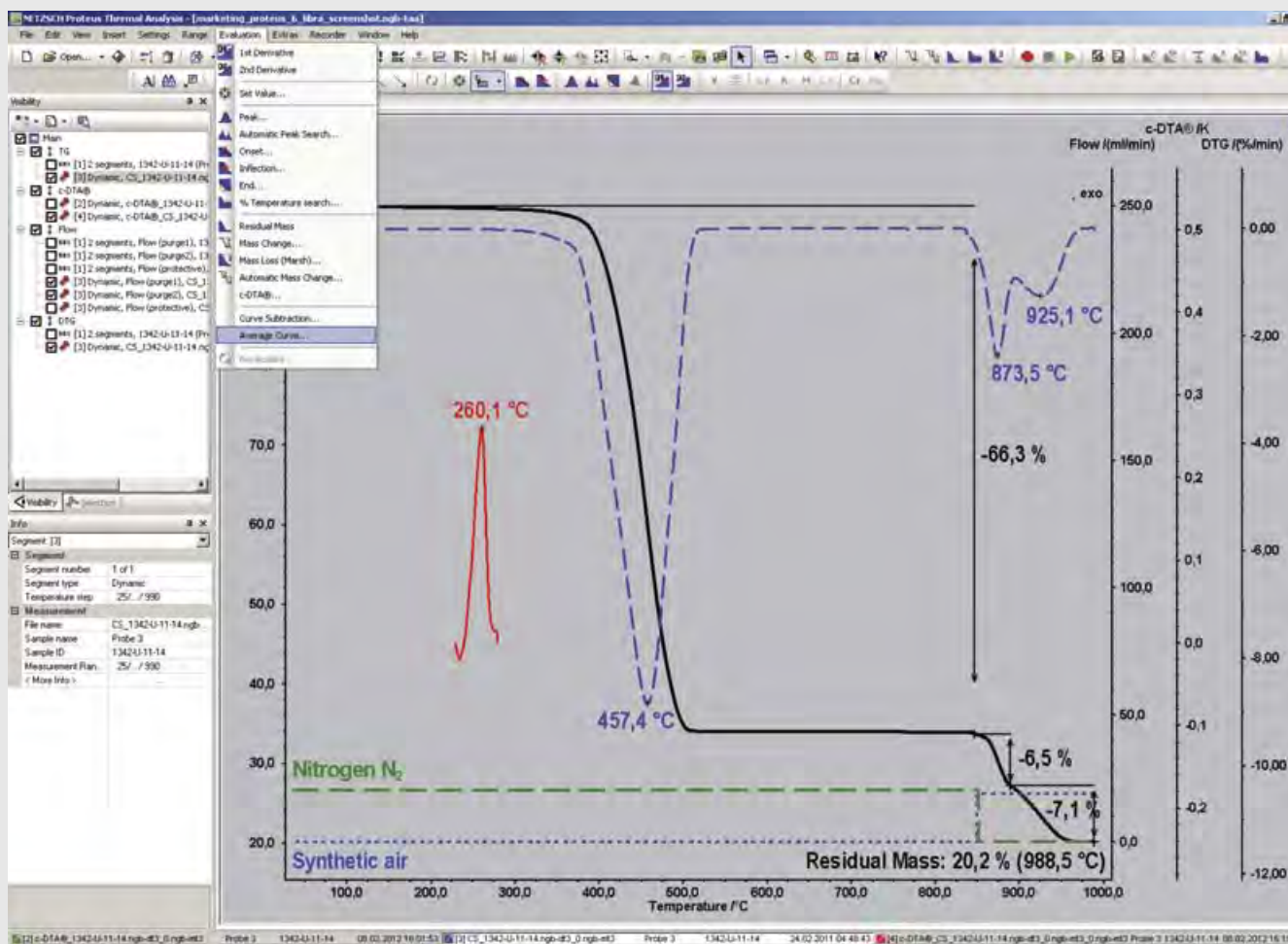
- Для ОС Windows® XP и Windows® 7
- Одновременное измерение и оценка результатов.
- Одновременное использование до 4 приборов.
- Совместный анализ измерений, выполненных несколькими методами для сравнения кривых и оценки разных методов.
- Оценка промежуточных результатов текущего измерения.
- Рисунки картинка-в-картинке (PIP и FLIP).
- Экспорт графиков и данных.
- Сохранение и восстановление результатов анализа.
- Контекстная система помощи.
- Подпрограмма создания макрокоманд (опционально).

## Основные возможности ТГА

- Изменение массы в % или мг.
- Автоматическое нахождение стадий потери массы и характеристических температур.
- Экстраполяция точек начала и конца.
- Температуры пиков и вычисление первой и второй производных.
- Температурная калибровка по нескольким точкам с использованием *c-DTA*®.
- *c-DTA*® для оценки экзо- и эндотермических эффектов.

Автоматическая коррекция «выталкивания» сенсора и дрейфа базовой линии для быстрых ТГА-измерений.





## Основные расширенные функции программного обеспечения

Функция	Возможность	Преимущество
<i>c-DTA®</i>	Расчетный ДТА сигнал для экзотермических и эндотермических эффектов	Лучшая интерпретация кривой при помощи ДСК-подобного сигнала
<i>Super-Res®</i>	Изменение массы с контролируемой скоростью	Лучшее разрешение и лучшее разделение перекрывающихся стадий потери массы
<i>Peak Separation</i>	Разделение ДТГ-пиков, находящихся в непосредственной близости друг от друга	Лучшее количественное определение перекрывающихся стадий потери массы
<i>Thermokinetics</i>	Точные предсказания процессов, таких, как срок жизни и поведение при разложении с использованием нелинейной регрессии	Оптимизация процессов при помощи моделирования произвольно выбираемых температурных программ экономит время и деньги

# TG 209 **F1 Libra**<sup>®</sup> – уникальные возможности

## **BeFlat**<sup>®</sup> для быстрого получения результатов измерений

### Больше не требуется измерение базовой линии

Для того, чтобы гарантировать получение правильных значений потери массы, обычно проводится измерение базовой линии в условиях, идентичных условиям измерения, таким, как скорость нагрева, тип газа, скорость потока газа, тип тигля, геометрия и т.п. Базовая линия затем вычитается из измерения образца. Базовая линия учитывает эффект «выталкивания» сенсора.

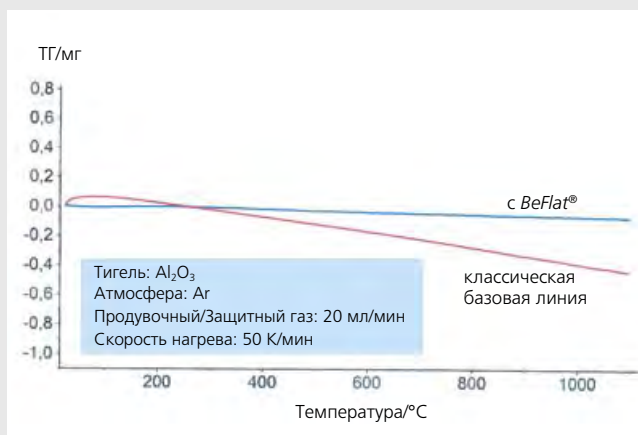


Рис. 1: Стабильная базовая линия (синяя) при автоматической коррекции внешних влияний.

### Умный ТГА – автоматическая коррекция внешних воздействий

В отличие от обычных моделей, TG 209 **F1 Libra**<sup>®</sup> в общем больше не требует проведения измерения базовой линии. Это значительно упрощает рутинные измерения, особенно для контроля качества в промышленности.

**Libra**<sup>®</sup> учитывает физику процессов, стоящих за внешними влияниями, и автоматически корректирует эти эффекты (см. рис. 1). Программное обеспечение сохраняет как данные **BeFlat**<sup>®</sup>, так и исходные данные.

На рис. 2 изображена потеря образцом воды в интервале

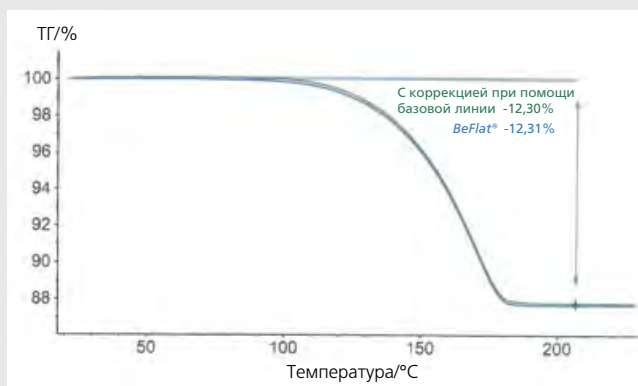


Рис. 2: Потеря воды в образце.

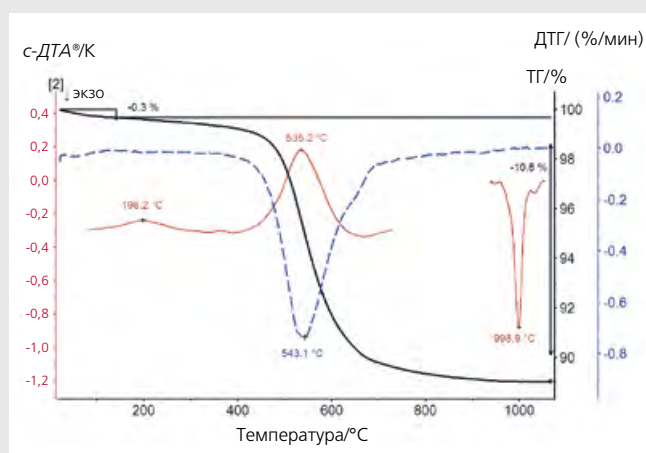
температур от 50°C до 250°C. Зеленая кривая изображает данные, полученные с использованием Синяя кривая отображает данные,

полученные с использованием корректировки **BeFlat**<sup>®</sup>, и результаты показывают очень хорошую сходимость.

## Расчетный ДТА для экзотермических и эндотермических эффектов

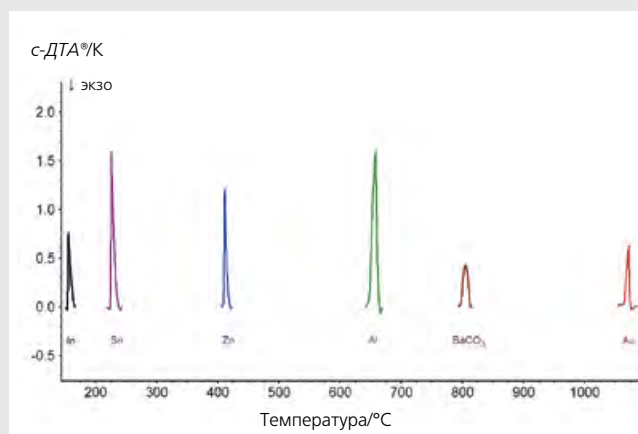
### Больше информации с учетом тепловых эффектов

В дополнение к ТГ и ДТГ-кривым график отображает эндо- и экзотермические эффекты, определенные с использованием расчетного сигнала ДТА.



### Простая и надежная калибровка по температуре

Температурная калибровка по нескольким точкам, проведенная при помощи с-DТА® соответствует стандартным методам, и таким образом, может быть легко подтверждена. Температуры начала пиков плавления высокочистых металлических эталонов берут в широком диапазоне температур. Этот график показывает плавление In, Sn, Zn, Al и Au при скорости нагрева 10 K/мин.



# TG 209 *F1 Libra*<sup>®</sup> – Расширенное программное обеспечение

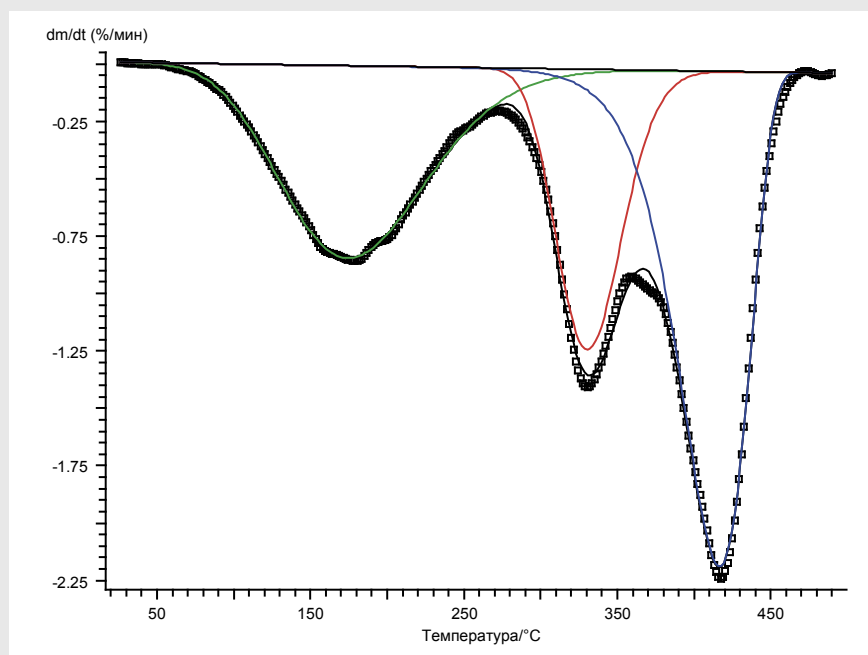
## *Super-Res*<sup>®</sup> для процесс-ТГА

Обычно образец нагревается с постоянной скоростью для того, чтобы изучить его поведение при разложении. *Super-Res*<sup>®</sup> предлагает нагрев с постоянной скоростью разложения в соответствии с граничными

условиями, наложенными на скорость потери массы (ДТГ-кривая) оператором. Это часто позволяет лучше разделить перекрывающиеся стадии потери массы.

## *Peak Separation* для лучшей точности определения стадий потери массы

Применив *Peak Separation* к ДТГ-пикам, можно гораздо четче разделить количественно стадии потери массы при разложении материала. Данный рисунок показывает результат ТГА смеси каучуков (НК/СБК) для шин, измеренной под вакуумом (около  $10^{-2}$  мбар). Символы показывают измеренные данные, цветные линии – разделенные пики, а сплошная линия является суммой цветных. Три разделенных ступени потери массы составили 34,1%, 22,3% и 43,6%.



## Программное обеспечение «Термокинетика» для оптимизации любого процесса

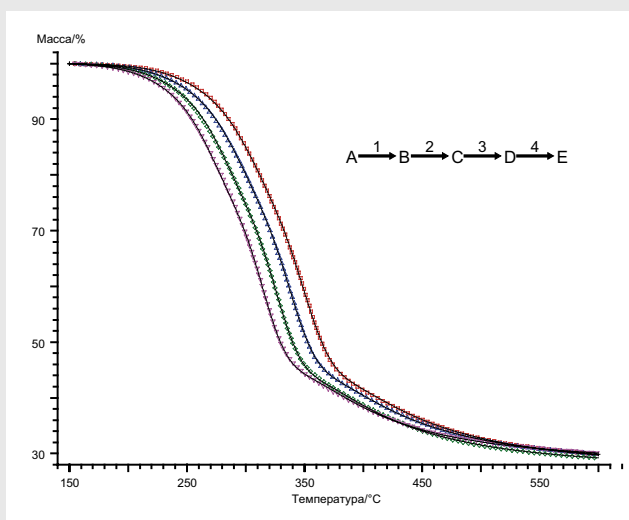


Рис. 1: Сравнение экспериментальных ТГА-данных (символы) и расчетных кривых (сплошные линии), полученных на основе четырехстадийной модели.

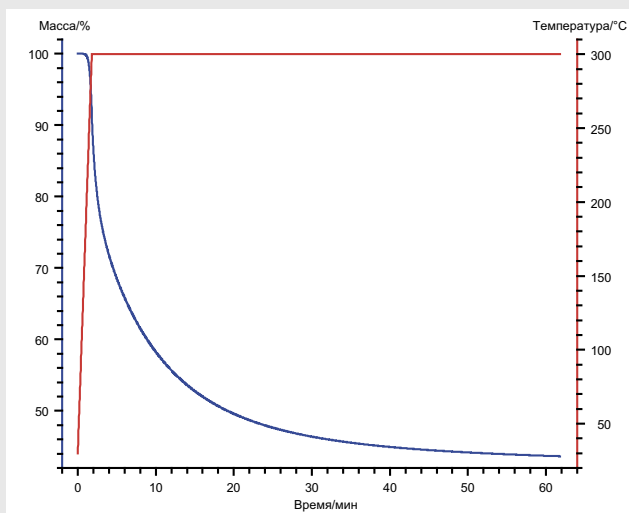


Рис. 2: Предсказание изменения массы для температурной программы, включающей нагрев со скоростью 150 К/мин до 300°C с последующим изотермическим шагом (60 минут).

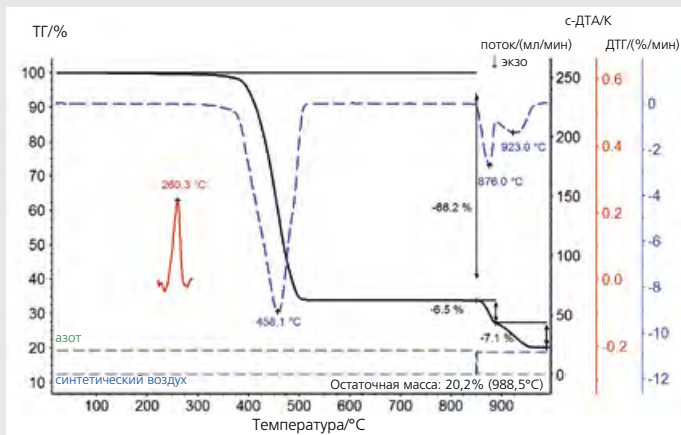
С уникальным программным обеспечением NETZSCH *Thermokinetics* можно смоделировать любой процесс. Можно определить кинетические параметры, такие, как энергия активации, предэкспоненциальный множитель и порядок реакции.

Рис. 1 показывает ТГА-кривые образца биомассы, измеренные при 4 разных скоростях нагрева – от 5 К/мин до 40 К/мин – в атмосфере инертного газа. Чем больше скорость нагрева, тем к более высоким температурам сдвигаются кривые. Это типичное поведение эффектов, вызванных кинетическими процессами. Имеется отличное совпадение между экспериментальными ТГА-данными (символы) и расчетными кривыми (сплошные линии). Использована формальная модель четырех последовательных реакций. Для первой был выбран тип трехмерной диффузии, для остальных – реакции  $n$ -го порядка.

На основании этой модели было вычислено поведение образца: начало при 30°C, нагрев до 300°C со скоростью 150 К/мин, а затем выдержка при 300°C в течение 1 часа дает синюю кривую потери массы, показанную на рис. 2. Расчет предсказывает остаток 45% через 62 минуты.

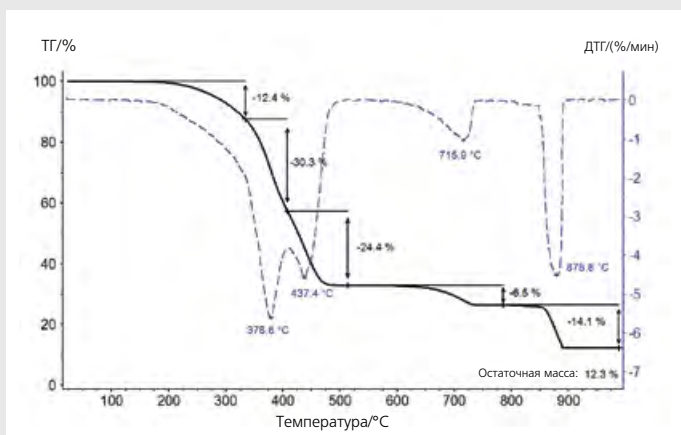


# TG 209 *F1 Libra*<sup>®</sup> для различных применений



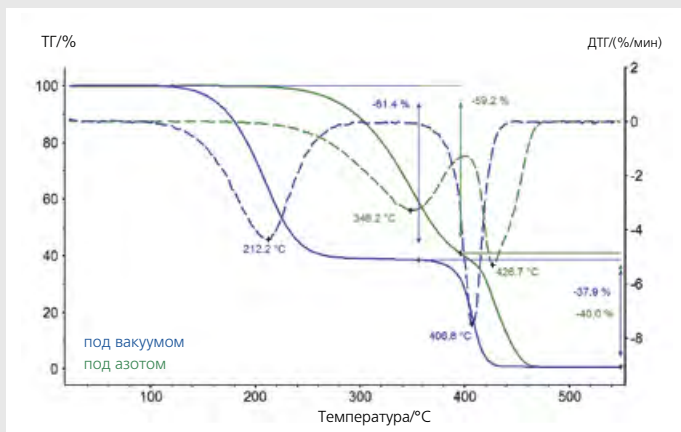
## Полиамид

Полиамид 66 – термопластичный полимер, используемый в различных технических деталях. Жесткость PA66 может быть увеличена с использованием подходящих волокон, например, стеклянных. Использование ТГА позволяет не только определить разложение полимера, но найти точное содержание стекловолна. ТГА-кривая также показывает содержание пиролитического остатка и добавленной углеродной сажи.



## Резина из НК/СБК

ТГ анализ резин – стандартный аналитический метод определения содержания пластификатора и компонентов резины. Пример показывает смесь НК/СБК, в которой содержание пластификатора составляет 12,4 %. Две стадии разложения резины (НК и СБК) могут быть очень точно разделены. Этот состав также содержит мел в качестве неорганического наполнителя. Переключение на окисляющую атмосферу при 850°C позволяет наблюдать выгорание углеродной сажи.

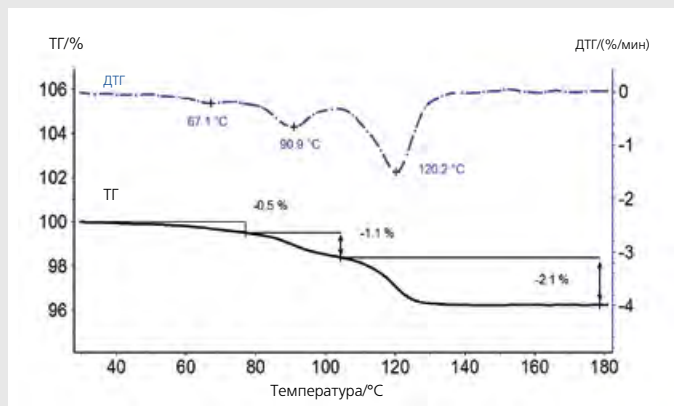


## СЭБС+ПП

Термопластичные эластомеры – класс сополимеров или смесей полимеров с термопластичными и эластическими свойствами. Они могут быть легко использованы в промышленных процессах, например, для литья под давлением. Для определения содержания пластификатора (синие кривые) преимущество проведения ТГ исследования в вакууме очевидно. При уменьшении давления пара пластификатора, две ступени потери массы легко разделяются.

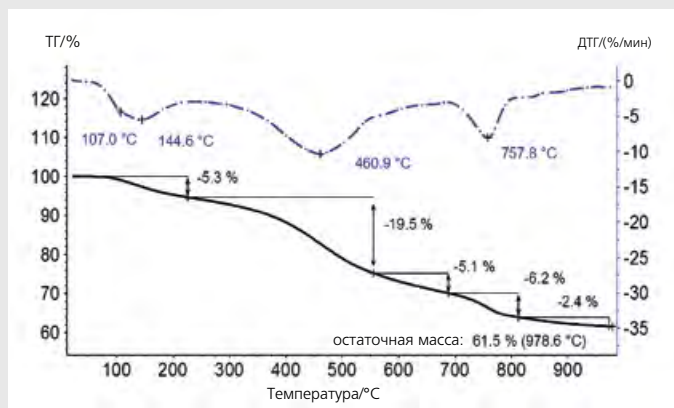
## Стеарат магния

Коммерчески доступный стеарат магния, широко используемый инертный наполнитель в фармацевтике, является смесью солей различных насыщенных жирных кислот, которые могут различаться в пропорции. Стеарат магния, использованный в данном исследовании, показывает три стадии потери массы в 0,5%, 1,1% и 2,1% в интервале температур до 180°C. В соответствующем ТГ/Фурье-ИК эксперименте (здесь не показан) можно было идентифицировать все выделяющиеся компоненты, такие как вода.



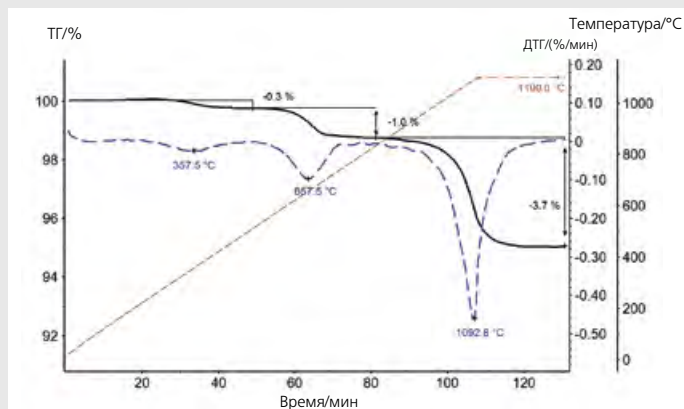
## Уголь

Пиролиз угля – сложный процесс, включающий большое количество химических реакций. При нагреве образуются в основном летучие соединения (газы и смолы) и твердый углерод (кокс). 10 мг угля были измерены в атмосфере азота со скоростью нагрева 100 К/мин. Первая потеря массы (ниже 210°C) наиболее вероятно относится к выделению влаги; в то время как другие стадии, в основном, относятся к потере органических летучих веществ.



## Слюда

ТГ анализ слюды показывает ступени потери массы из-за дегидратации и дегидроксилирования материала. Дополнительно, при 1093°C наблюдается характерная потеря массы. Именно новая керамическая печь TG 209 **F1 Libra**®, позволяющая нагревать образцы до 1100°C, делает возможным наблюдение этой стадии потери массы экспериментально.



# TG 209 **F1 Libra**<sup>®</sup> с анализом выделяющихся газов

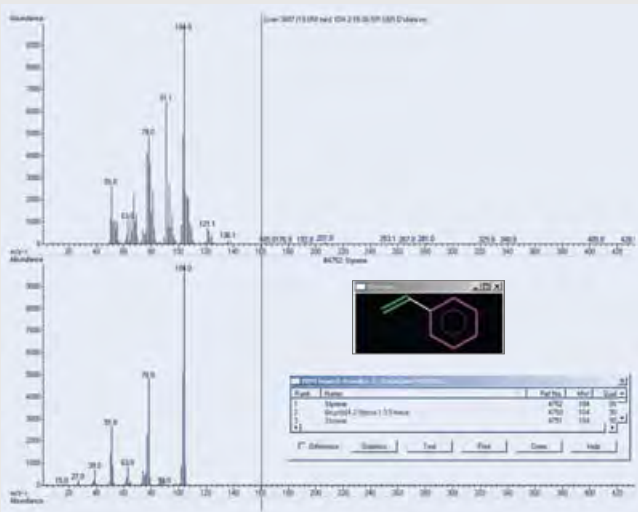
## Разные методы

Подключив TG 209 **F1 Libra**<sup>®</sup> к анализатору газов, такому как Фурье-ИК спектрометр, масс-спектрометр или хромато-масс-спектрометр, можно получить информацию о типе выделяющихся газов как функции температуры или времени, что позволяет получить «отпечаток пальцев» анализируемого материала.

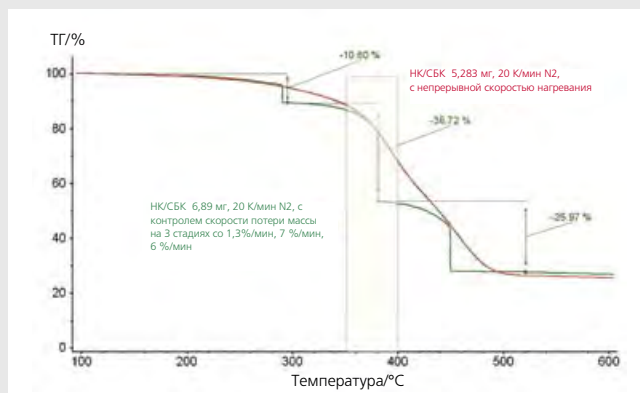
## Подключение к хроматомасс-спектрометру

Газовая хроматография – высокоэффективный метод разделения летучих и полунлетучих соединений. Смеси газов разделяются на основе различия распределения компонентов между твердой фазой (например, внутренним покрытием капилляра) и мобильной фазой (продуваемый газ). Это приводит к различным временным задержкам или временам удержания для разных компонентов газовой смеси.

Масс-спектропия применяется как высокочувствительный детектор на выходе газоразделительной колонки и будет регистрировать распределение по времени разделенных компонентов газового потока, продуваемого через колонку. Хромато-масс-спектропия позволяет получить детализированную информацию о структуре большинства соединений на основе точной идентификации компонентов газовой смеси.



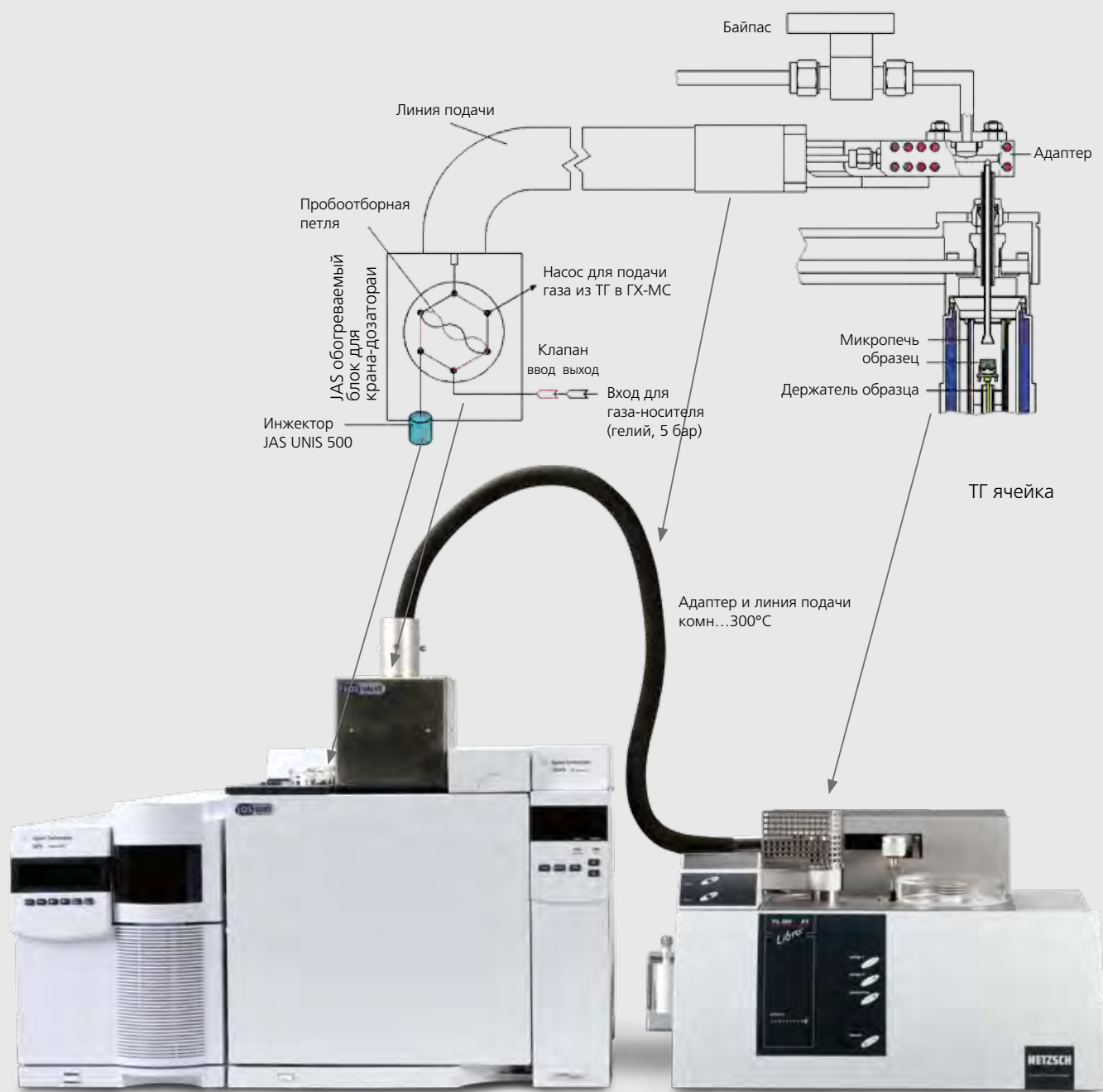
Оценка ГХ-МС-ТIC – хроматограмм



Контролируемое ТГ-ГХ-МС измерение НК/СБК по сравнению с непрерывным нагревом

Дополнительная информация

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



Масс-детектор,  
от 1,6 и до 1050 и

Газовый хроматограф,  
от 35°C до 425°C

TG 209 **F1 Libra**<sup>®</sup>  
от 10°C до 1100°C, 0,1 мкг

Детализированная диаграмма функциональных элементов ТГ-ГХ-МС – сопряжения.

## TG 209 **F1 Libra**<sup>®</sup> с анализом выделяющихся газов

### Сопряжение с масс-спектрометром

Высокий уровень исследований и характеристики материалов может быть достигнут путем подключения TG 209 **F1 Libra**<sup>®</sup> к нашему квадрупольному масс-спектрометру QMS 403 *Aëolos*<sup>®</sup>. Все выделившиеся газы поступают сразу в ионный источник с электронным пучком масс-спектрометра по кварцевому капилляру, нагретому до 300°C.

### Сопряжение с Фурье-ИКС

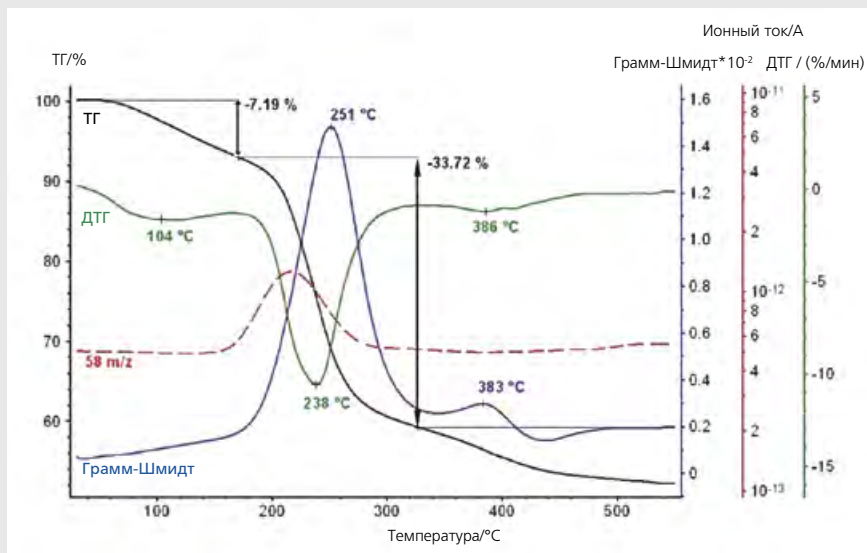
“Больше, чем просто сумма частей” – это девиз для нашей полноценной сопряженной системой, включающей Фурье-ИК спектрометр, произведенный нашим партнером Bruker Optics. Продувочный газ, проходящий через ТГА, переносит все выделившиеся летучие продукты через короткий нагреваемый канал в герметичную газовую ячейку Фурье-ИК спектрометра. Все выделившиеся газы с изменяющимся дипольным моментом идентифицируются по их типичному ИК-спектру поглощения, а сложные смеси газов могут быть разделены спектроскопически.





## Одновременное сопряжение ТГ-МС-Фурье-ИК и *PulseTA*®

Уникальный нагреваемый адаптер сопряжения позволяет проводить одновременные ТГ-МС-Фурье-ИК измерения, даже когда используется устройство для автоматической смены образца. Для проведения ТГ-МС-Фурье-ИК измерений нужно только одно программное обеспечение, установленное только на одном компьютере. Полные данные всех трех приборов могут быть отображены на одном графике. Калибровка и количественная оценка компонентов выделяющихся



Комплексные данные: ТГА, ДТГ, Фурье-ИК (Грамм-Шмидт), и КМС (u) в зависимости от температуры.

газов может быть достигнута использованием комплексной методики *PulseTA*®.

Воспользуйтесь преимуществами почти 40-летнего опыта работы с сопряженными системами и спросите отдельные брошюры, посвященные сопряженным измерениям.



Сопряжение Tensor 27 с внешней газовой ячейкой с TG 209 *F1 Libra*® и QMS 403 C *Aëolos*®

Дополнительная информация

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

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 2500 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.

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

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