

# NETZSCH

Proven Excellence.



## Термический анализ – масс-спектрометр с капиллярным подключением

Анализ выделенного газа  
Метод, прибор и применение

Анализ и тестирование

# Термический анализ и анализ выделенного газа

## Термоаналитические методы

Термоаналитические методы являются универсальными инструментами для характеристики твердых и жидких веществ с точки зрения их термического поведения. Термогравиметрия и синхронный термический анализ (STA, TGA-DTA / DSC) находят широкое применение в тестировании изменений массы образца во время запрограммированной термообработки. Это дает множество информации о свойствах материала, составе и стабильности.

Однако химическая и аналитическая информация о продуктах, вызывающих изменение веса образца, часто отсутствует. Анализ выделенных газов (EGA) с помощью такого метода, как квадрупольная масс-спектрометрия, может предоставить эту дополнительную информацию.

## Области применения для термического анализа в сочетании с масс-спектрометрией



QMS 403 Aeolos Quadro

### Разложение

- Стабильность
- Дегидратация
- Остаточный растворитель
- Пиролиз

### Реакции твердое тело-газ

- Горение
- Окисление
- Адсорбция
- Десорбция
- Катализ

### Композиционный анализ

- Содержание полимера
- Экспресс-анализ
- Выгорание связующего
- Депарафинизация
- Зольность

### Идентификация

- Состав газа
- Поиск в базе данных
- Парциальное давление
- Фрагментация
- Взаимодействие твердое тело-газ

### Испарение

- Давление газа
- Возгонка

# Причины для подключения термоанализатора к масс-спектрометру

## Дополнительная информация

Изменения массы, обнаруженные термическим анализатором, можно объяснить с помощью результатов газового анализа масс-спектрометрии; таким образом, подключение создает рабочую станцию для аналитической химии.

Выделяющиеся газы обнаруживаются вплоть до уровня ppm в масс-спектрометре, который превышает стандартную чувствительность методов термического анализа.

Таким образом, их сочетание позволяет проводить первоклассные исследования и получать надежные характеристики материалов.

## Квадрупольная масс-спектрометрия (QMS)

Чувствительность, селективность, скорость и производительность квадрупольного масс-спектрометра при непрерывной работе делают систему идеально подходящей для анализа выделенного газа в сочетании с термическими анализаторами, в частности, с термогравиметрией (TGA) и синхронным термическим анализом (STA, TGA-DTA / DSC).

Такая связь с термоанализаторами оптимизирована благодаря небольшим размерам квадрупольного масс-фильтра, эффективной и воспроизводимой ионизации газов в источнике ионов электронным ударом и разрешающей способности при обнаружении молекул, атомов и фрагментов.



# СОЕДИНЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗАТОРА И АНАЛИЗАТОРА ВЫДЕЛИВШЕГОСЯ ГАЗА



STA 449 **F1** Jupiter, связанный с QMS 403 Aëolos Quadro; другие термоанализаторы, такие как TG 209 **F1** Libra, также могут быть подключены к МС

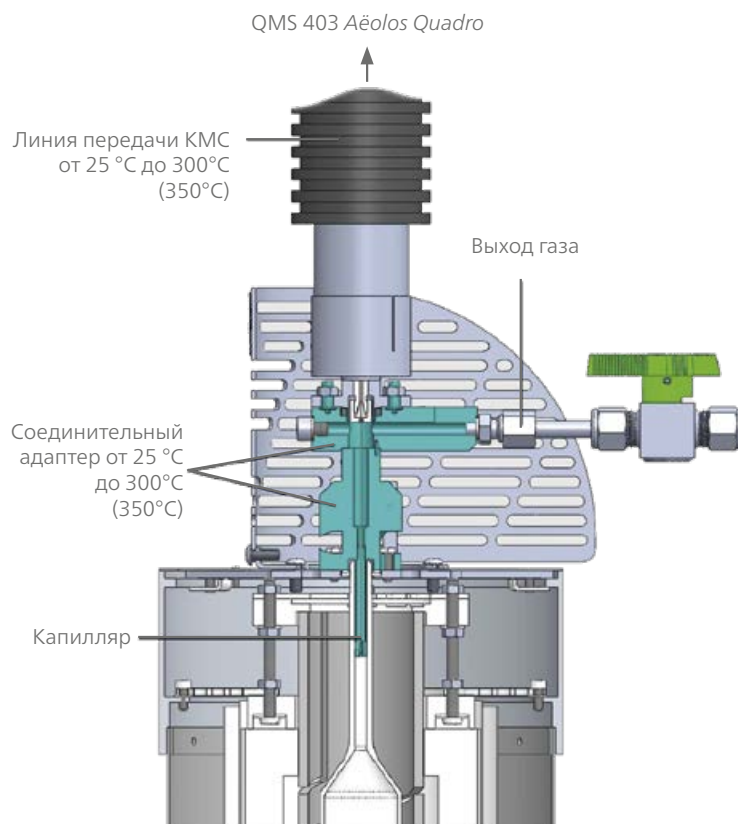
## Идеальные условия потока газа обеспечивают передачу всех газообразных компонентов

Целью сопряжения является передача всех выделяющихся газов из образца в источник ионов масс-спектрометра для точного качественного и количественного анализа. Это достигается только благодаря идеальным условиям потока газа в термическом анализаторе, интерфейсе подключения и входе газа в масс-спектрометр. Поскольку для анализа требуется только небольшое количество газа, на газовом выходе термовесов используется байпас для избыточного потока продувочного газа; т.е. для потока, не проходящего через интерфейс подключения. Затем его можно использовать для второго газоанализатора, такого как FT-IR.

## Одноступенчатое снижение давления

Масс-спектрометры, состоящие из масс-фильтра, источника ионов с ионизацией электронным пучком и детектора ионов, работают только в высоком вакууме. Следовательно, требуется интерфейс для подключения термовесов к масс-спектрометру, который работает с потоком продувочного газа при атмосферном давлении.

Одноступенчатое снижение давления осуществляется с помощью капилляра малого внутреннего диаметра, который соединяет выход газа в печи термовесов с газовым входом на масс-спектрометре. Давление падает от атмосферного до высокого вакуума за один цикл.



Капиллярное подключение

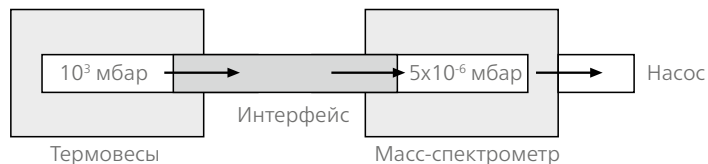


Схема интерфейса для снижения давления, обеспечиваемого капиллярным подключением



# Подключение TA-QMS 403 Aëolos

## Надежное капиллярное подключение – постоянный нагрев и одноступенчатое снижение давления

Квадрупольный масс-спектрометр QMS 403 Aëolos Quadro имеет усовершенствованную конструкцию для капиллярного подключения с термоанализаторами NETZSCH (например, синхронным ТГА-ДСК или СТА). Летучие материалы образцов при контролируемой температурной обработке непосредственно переносятся в источник ионов с ионизацией электронным пучком МС через капилляр из плавленного кварца (опционально капилляр из нержавеющей стали).

### Система гиперболических стержней

Система гиперболических стержней обеспечивает улучшенную пропускную способность и разделение пиков и точно соответствует теоретическим расчетам (уравнениям движения) в квадруполе.

- Высокая пропускная способность в широком диапазоне масс
- Улучшенная чувствительность в диапазоне низких масс ( $H_2$ , He)
- Уменьшение загрязнения квадрупольной системы с помощью оптимизированного предварительного фильтра для направления ионного пучка

### Капиллярное подключение разработано для оптимальных условий потока газа и универсальности

- Минимизация холодных мест на линии переноса
- Благодаря постоянному и равномерному распределению температуры 300°C (дополнительно 350°C) минимизируются тепловые потери по всей газотранспортной системе от выхода печи к капилляру до входа газа МС
- Универсальность, позволяющая проводить стандартные термоаналитические измерения, а также одновременные измерения ТГА, МС (ГХ-МС) и МС-ИК-Фурье
- Очень прочный и удобный в обслуживании, сохраняющий при этом высокую чувствительность (обнаруживаемая потеря массы в мкг-диапазоне)
- Позволяет проводить измерения ТГА-МС во влажной атмосфере
- Позволяет модернизировать существующие термические анализаторы

### QMS 403 Aëolos Quadro - сопряженный или автономный, идеальный КМС для обнаружения газа до 300 а.е.м. (Опционально 512 а.е.м.)

- Высокая стабильность пиков во всем диапазоне масс
- Гиперболическая квадрупольная система с предварительным фильтром ВЭУ (вторично-электронный усилитель) с дискретными диодами и встроенным цилиндром Фарадея для большого динамического диапазона и длительного срока службы
- Источник электронов с двумя нитями с покрытием  $Y_2O_3$
- Трехмерное представление данных МС и термического анализа
- Температура всей системы переноса (включая адаптер) 300°C/350°C
- Внутренний эталон для настройки масштаба во всем диапазоне масс
- Управление и обработка данных с помощью программного обеспечения *Proteus*
- Система QMS также может быть использована независимо, для анализа других источников газа

# Quadro



Изолированный капилляр из инертного кварцевого стекла с контролируемым нагревом до 300 °С (опционально 350 °С) для передачи газа без потерь в КМС

Камера с подогревом для простоты использования и точной регулировки капиллярного входа в КМС



## Возможности капиллярного подключения для QMS 403 Aëolos Quadro

### Системы ТГА-ДСК/ДТА

- STA 449 **F1** Jupiter: от -150°C до 2000°C
- STA 449 **F3** Jupiter: от -150°C до 2400°C
- STA 449 **F5** Jupiter: от КТ до 1600°C

### Системы ТГА

- TG 209 **F1** Libra: от КТ до 1100°C

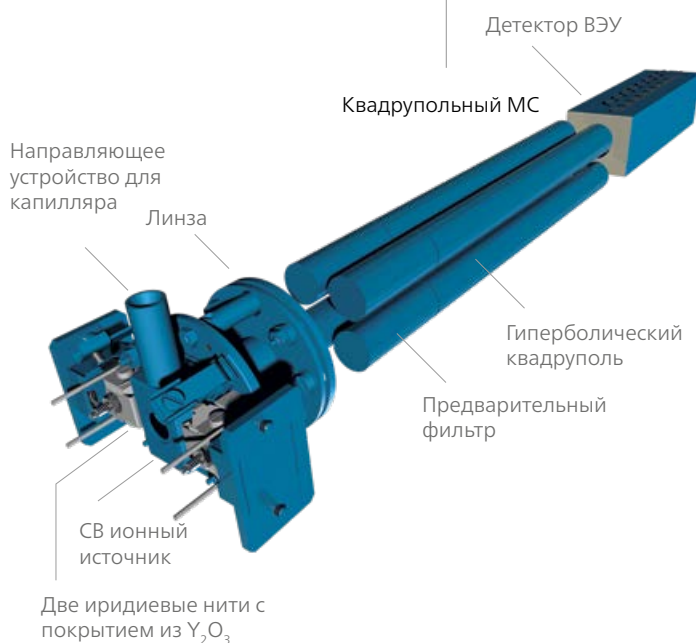
### Дилатометр / Термомеханический анализатор

- DIL 402 *Expedis Supreme*\*: от КТ до 1600°C
- DIL 402 *Expedis Select*: от КТ до 1600°C
- TMA 402 **F1/F3** Hyperion: от -150°C до 1550°C

### Системы ДСК

- DSC 404 **F1/F3** Pegasus: от -150°C до 2000°C

\* Общий температурный диапазон зависит от печи



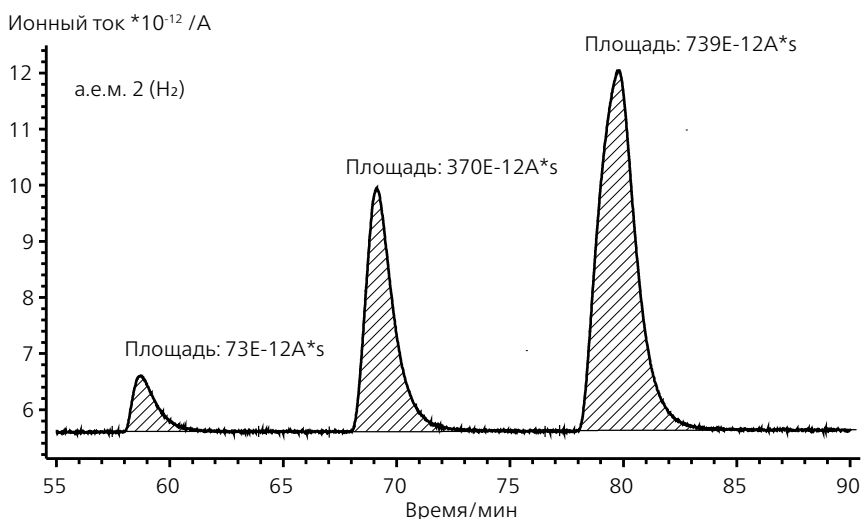
# Высокая чувствительность обнаружения от низкого до большого

## Водород и ксенон, обнаруженные с помощью QMS 403 *Aëolos Quadro*

### Чувствительность обнаружения для водорода

Для демонстрации чувствительности обнаружения в диапазоне малых масс в продувочный газ аргон подавали небольшие порции водорода с использованием NETZSCH *PulseTA*. Объем импульсов был эквивалентен 1 мкг, 5 мкг и 10 мкг водорода.

Для  $m/z$  2, использовалось время интегрирования 1 с. Благодаря высокой производительности МС малые количества водорода могут быть обнаружены с высокой точностью. Отличная линейность обеспечивает количественную оценку в широком диапазоне концентраций.

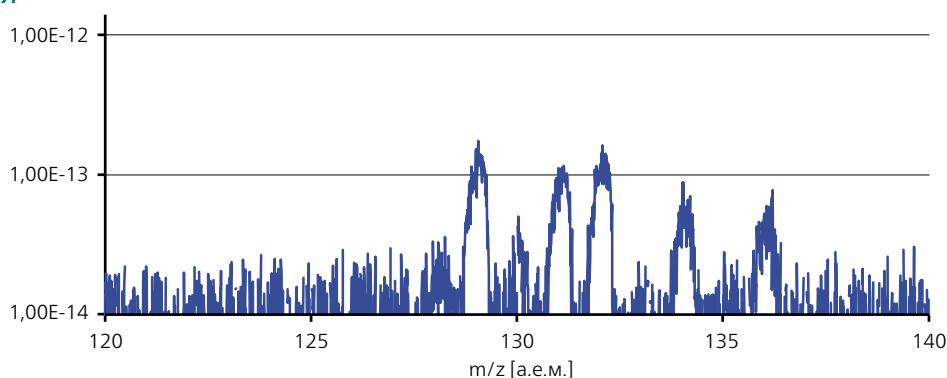


СТА-МС измерение водородных импульсов при постоянной температуре

### Чувствительность обнаружения ксенона в воздухе

Ксенон - это газ входящий в состав земной атмосферы и содержащийся примерно в 1 части на 11,5 миллиона. Встречающийся в природе ксенон состоит из восьми стабильных изотопов. Этот график измерений четко показывает 30 ppb (частей на миллиард) ксенона со стабильными изотопами Xe:

- <sup>129</sup>Xe (доля: 26,401%)
- <sup>131</sup>Xe (доля: 21,231%)
- <sup>132</sup>Xe (доля: 26,909%)
- <sup>134</sup>Xe (доля: 10,436%)
- <sup>136</sup>Xe (доля: 8,857%).

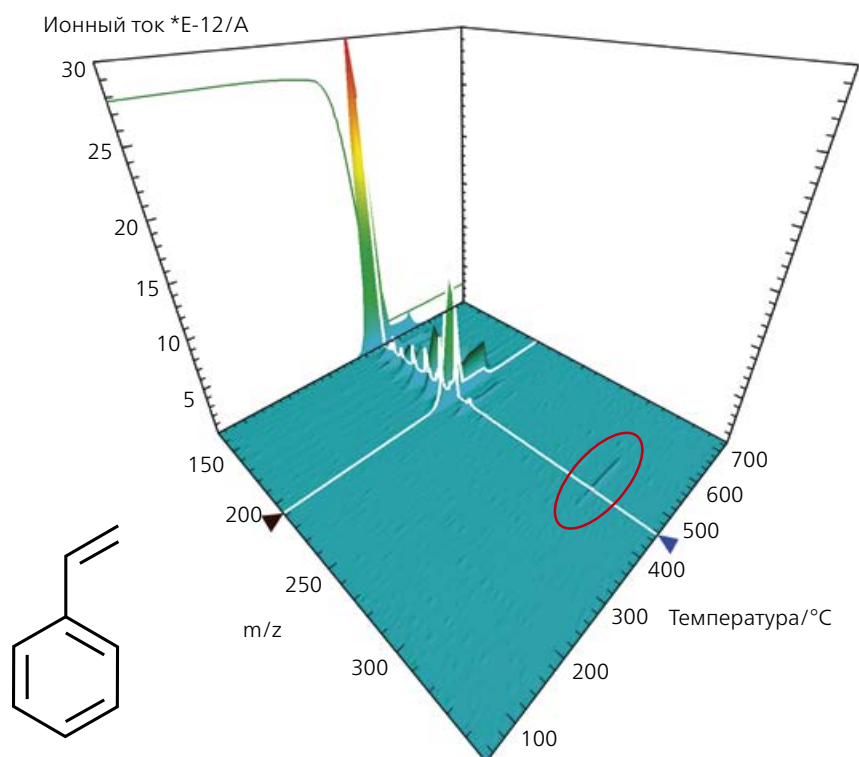


Определение Xe в воздухе; SEM 950 В, сканирование от 0 до 140 а.е.м., StW 0,01, ST 20 мс, IT 100 мс. Для этого измерения QMS 403 *Aëolos Quadro* использовался в качестве автономного прибора и не был связан с термоанализатором.



# диапазона масс

Непрерывный нагрев всей линии газопереноса снижает риск конденсации, так что могут быть обнаружены даже крупные молекулы.



**Высокая чувствительность обнаружения даже для больших массовых чисел**

Это измерение TGA-QMS Aëolos Quadro на полистироле (PS, гранулят) показывает одну ступень потери массы между 300 °C и 560 °C. График показывает стирол ( $m/z$  104) и его димер, обнаруженный при  $m/z$  208.

Высокая чувствительность обнаружения QMS Aëolos Quadro подтверждается обнаружением тримера при  $m/z$  312 (см. красный кружок).

# Proteus

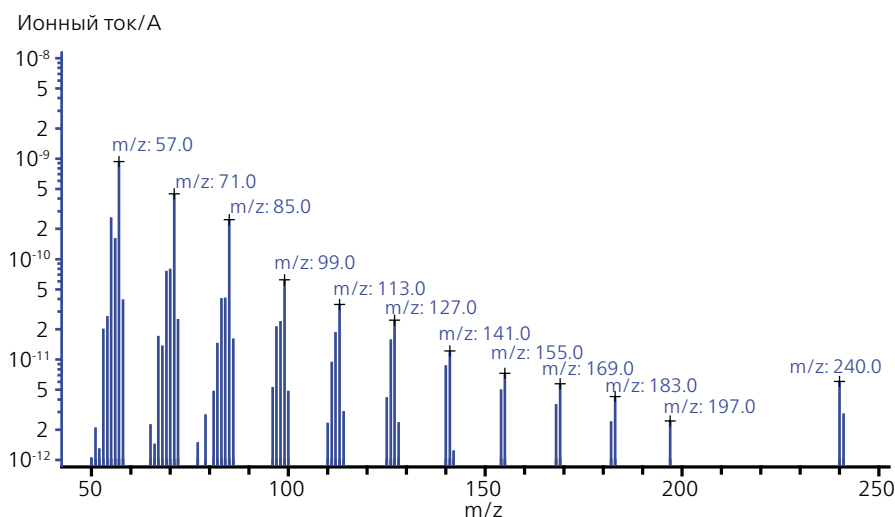
## Программное обеспечение для проведения одновременных измерений с использованием термического анализа в сочетании с QMS 403 Aëolos Quadro

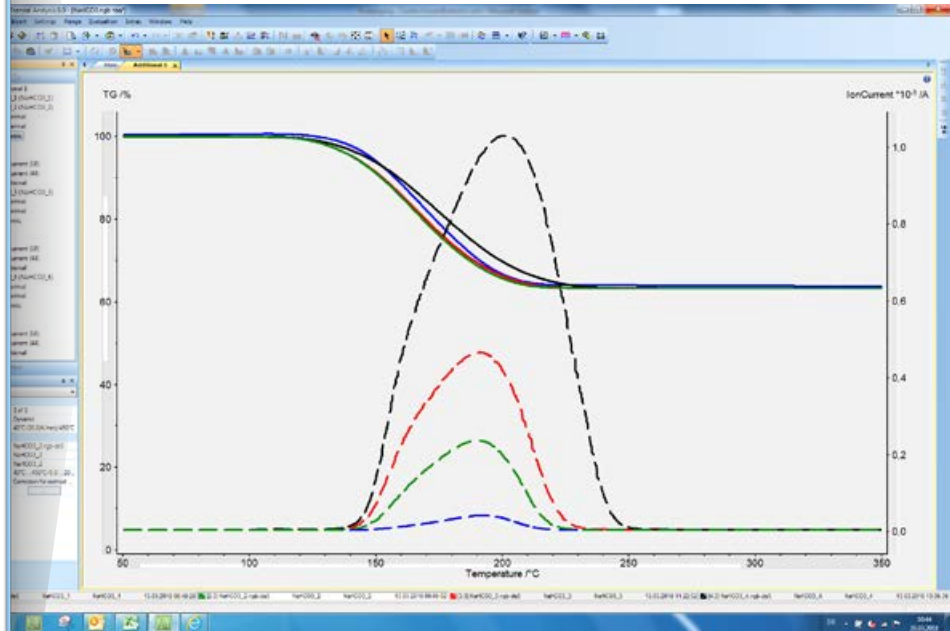
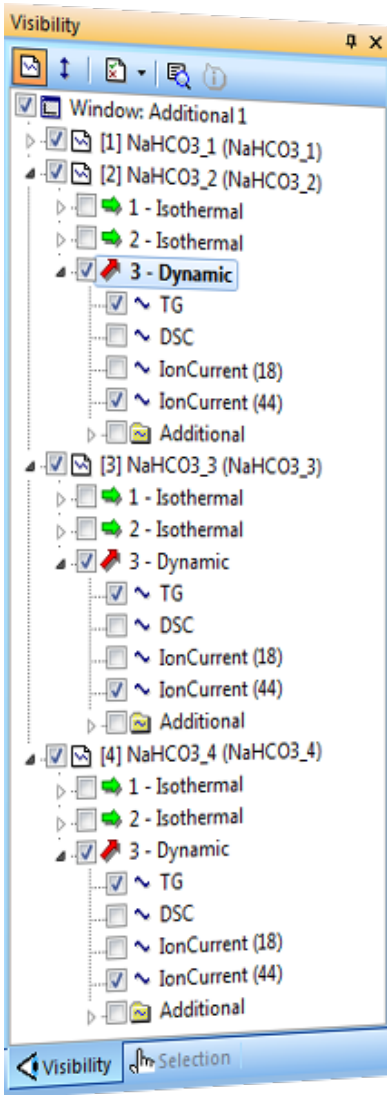
Измерения с использованием приборов СТА/ТГА/ДСК/ДИЛ, подключенных к QMS 403 Aëolos Quadro, могут полностью контролироваться с помощью программного обеспечения Proteus, которое объединяет программы для измерения и анализа двух связанных методов в одном приложении для управления и сбора данных. Proteus позволяет индивидуально определять любые параметры, относящиеся к термическому анализу (например, температурная программа, скорость нагрева и т. д.), а также любые параметры, относящиеся к масс-спектрометру (например, диапазоны масс, скорость сканирования и т. д.). Для комбинированных измерений, две системы (СТА/ТГА/ДСК/ДИЛ и QMS 403 Aëolos Quadro) запускаются и останавливаются одновременно.

Во время измерения термоаналитические и МС данные отображаются на общем графике и сохраняются в файле измерений. Затем он используется в программном обеспечении Proteus analysis для совместного представления и обработки. Больше нет необходимости в сложном импорте данных или переключении между различными приложениями.

### Полная информация с помощью Scan-Bargraph

Режим Scan-Bargraph часто является основой для отображения исчерпывающей информации обо всех выделяющихся компонентах образца; он позволяет отображать выборку всех массовых чисел или только отдельных, представляющих интерес, в программном обеспечении Proteus, в виде непрерывных кривых MID. Здесь показано одно из повторных сканирований для гептадекана, измеренного в аргоне.

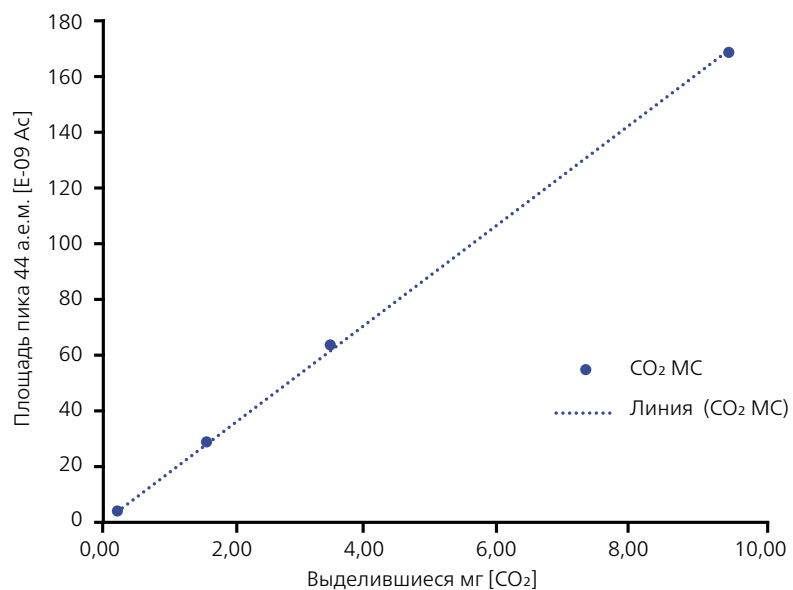




Отличная корреляция между площадью сигнала МС и уменьшением массы образца

## Линейная корреляция между потерей массы и выделенным газом с помощью кривых MID

Некоторые измерения ТГА для пищевой соды с уменьшением массы образца (график сверху, сплошные кривые) в сравнении с графиком MID выделения  $\text{CO}_2$  ( $m/z$  44, пунктирные линии) показывают линейную зависимость между массой образца и  $\text{CO}_2$  (см. график ниже). Это поведение демонстрирует очень хорошую линейность масс-спектрометра *Aëolos* Quadro.



Выделение  $\text{CO}_2$  из пищевой соды ( $\text{NaHCO}_3$ )



# Основные характеристики программного обеспечения

## Измерение

- Полная интеграция программного обеспечения для термического анализа и КМС в *Proteus*
- Измерение и оценка на основе методов
- Одновременный запуск / остановка связанных измерений
- Три разных режима сканирования: аналоговое сканирование, сканирование гистограммы, MID
- Выбор разных диапазонов сканирования гистограммы одновременно
- Выбор гистограммы или аналогового сканирования с оптимизированной скоростью и чувствительностью в разных каналах
- Индивидуальные параметры МС для каждой позиции автосемплера

## Анализ

- Оценка результатов МС в *Proteus*
- Оценка результатов, точно совпадающих по времени и температуре
- Представление сигналов МС (ТА кривой и индивидуальных массовых чисел) вместе с термоаналитической кривой
- Трехмерное представление данных спектров вместе с температурой, кривыми ТГА и/или ДСК и кривыми отдельного массового числа, включая определение пиков, различные цветовые схемы и виды поверхности
- Простое извлечение 2-D данных МС из 3-D графика для сравнения с базой данных
- Экспорт спектров в формате NIST для идентификации в базе данных NIST



## Сопряженный QMS 403 *Aëolos Quadro*

### Характеристики квадрупольного масс-спектрометра

Диапазон массовых чисел*	от 1 до 300 а.е.м. (опционально до 512); включает автонастройку с использованием PFTVA для калибровки оси шкалы массы
Масс-фильтр	Квадруполь с гиперболическими стержнями и предварительным фильтром (запатентовано)
Источник ионов	Источник ионов с пересекающимся электронным пучком
Катоды/филаменты	Два иридиевых катода с $Y_2O_3$ покрытием
Энергия электронов	от 25 эВ до 150 эВ
Ток эмиссии	от 0,1 мА до 2 мА
Детектор	SEM с дискретными динодами и встроенной чашей Фарадея
Динамический диапазон (электронный)	9 разрядов
Предел обнаружения	< 100 ppb (зависит от газа)
Разрешение	от 0,5 а.е.м. до 1,5 а.е.м.
Вакуумная система	Турбомолекулярный насос с 4-х ступенчатым мембранным насосом (без масла)
ВЧ генератор	Высоко-стабильный цифровой генератор ВЧ
Режимы измерений	Аналоговый спектр, столбчатый спектр, MID
Скорость сканирования (электронная)	> 100 а.е.м./с (столбчатый спектр) → возможно с пониженной динамикой (от 10 до 100 а.е.м., фиксированный диапазон измерений $1E-7$ , малое время стабилизации и интегрирования; при достаточной чувствительности для поиска в библиотеке)
Возможность использования как самостоятельного прибора	Да
Электрическое подключение	115 - 230 В / 50 - 60 Гц
Потребляемая мощность	≈ 800 Вт

### Система переноса от термоанализатора к МС

Система адаптеров (STA/TGA/DSC/DIL и капилляр для системы впуска газа МС)	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ Нагреваемые адаптер и транспортная линия</li> <li>■ Температура регулируется до <math>T_{max} 300^{\circ}C</math> (опционально <math>T_{max} 350^{\circ}C</math>)</li> <li>■ Одностадийное понижение давления, без отверстия</li> </ul>
Полностью изолированный капилляр	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ Изготовлен из плавленного кварца, <math>max. 300^{\circ}C</math>, длина ≈ 3 м, Ø 60 мкм (Опционально изготовленный из нержавеющей стали, <math>max. 350^{\circ}C</math>, длина » 2,5 м)</li> <li>■ Дополнительные витки капилляра внутри печи за кожухом МС</li> <li>■ Простая замена, может быть проведена самостоятельно</li> </ul>
Вакуум-плотное соединение между термоанализатором и МС	Да
Снижение давления от термоанализатора к МС	Одностадийное понижение давления от 1 бар до $5 \times 10^{-5}$ мбар

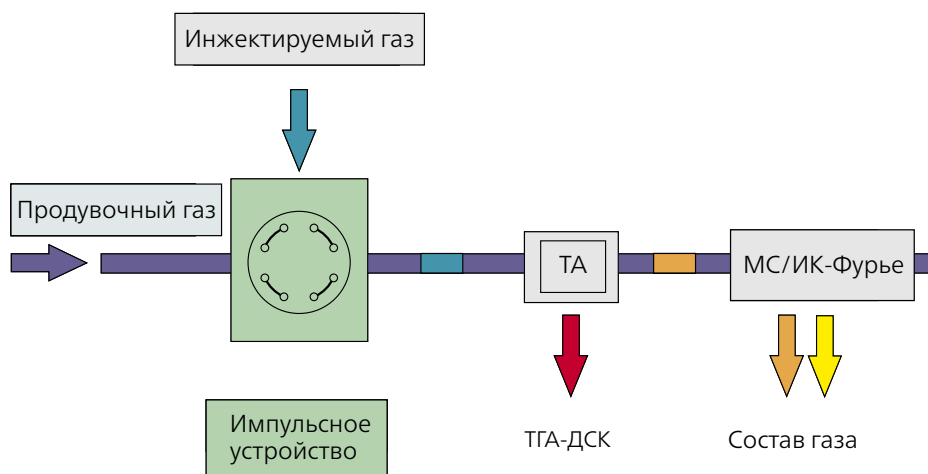
## Ключевые технические характеристики



# PulseTA

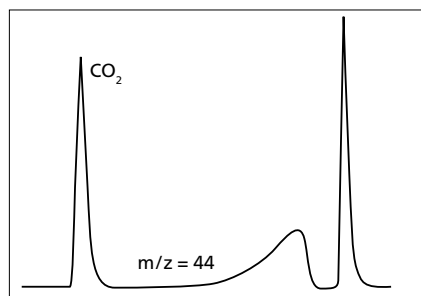
## Калибровка / Количественное определение

Количественное определение сигналов МС требует калибровки всей связанной системы с известным типом и количеством газа или растворителя, чтобы контролировать зависящие от температуры свойства потока. *PulseTA* является идеальным инструментом для количественного определения газа в отдельных калибровочных экспериментах или даже в режиме онлайн во время измерения пробы. Известное количество газа впрыскивается в поток газовой пробы, и интегрируется зарегистрированный сигнал результирующего импульса. Применение *PulseTA* также позволяет изучать реакции газ/твердое вещество со ступенчатым управлением процессом посредством впрыска химически активного газа, а также упрощает эксперименты по адсорбции/десорбции и исследования каталитических реакций. Клапан полностью контролируется программным обеспечением NETSZCH *Proteus*. Больше нет необходимости управлять впрыском газа вручную.



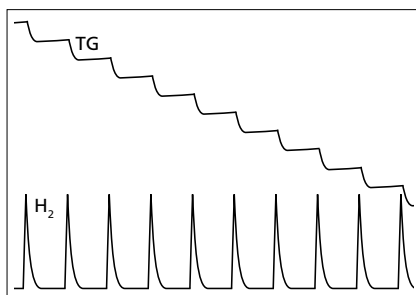
### Инертный газ

CO<sub>2</sub> импульсы для калибровки разложения карбоната



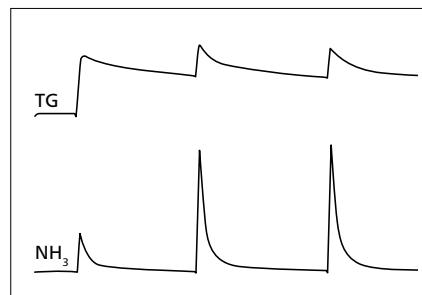
### Реактивный газ (реакция газ-твердое вещество)

Восстановление оксида металла импульсами H<sub>2</sub>



### Реактивный газ (адсорбция)

Адсорбция NH<sub>3</sub> образцом цеолита



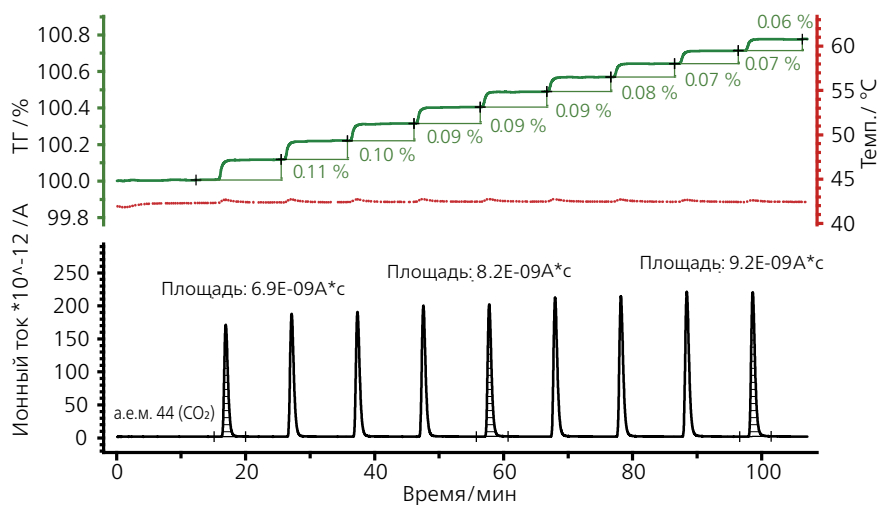


## Реакция твердое тело - газ в обожженной извести с углекислым газом

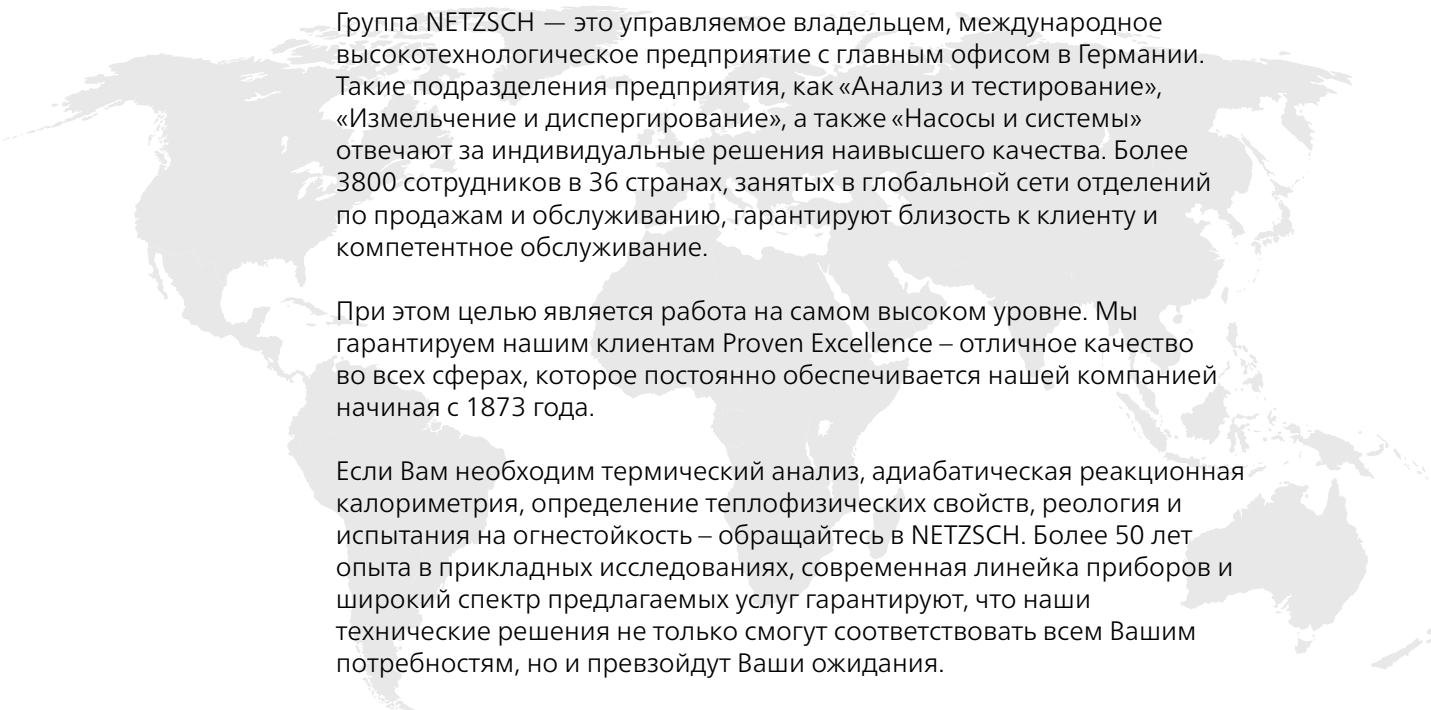
В этом примере оксид кальция (CaO, обожженная известь) обрабатывали определенными инъекциями CO<sub>2</sub> при 43 °С. Объем каждого вводимого импульса составлял 250 мкл.

Каждая порция газа вызывает реакцию твердого CaO с химически активным газом CO<sub>2</sub>, что можно наблюдать по ступенчатому увеличению массы образца. Однако с каждой последующей поглощенной порцией газа высота нового шага уменьшается.

Эта реакция может продолжаться до тех пор, пока не будет достигнуто плато в сигнале ТГА. Одновременно можно оценить площадь пика сигнала МС для m/z 44 (относительно CO<sub>2</sub>). Площадь пика увеличивается с уменьшением степени конверсии CaO. Чем выше уровень насыщения CO<sub>2</sub>, тем ниже расход импульсного газа.



Изотермическая обработка CaO (177,8 мг) на сетчатом Pt носителе для образцов при 43 °С в атмосфере сухого аргона с импульсами 250 мкл CO<sub>2</sub>



Группа NETZSCH — это управляемое владельцем, международное высокотехнологическое предприятие с главным офисом в Германии. Такие подразделения предприятия, как «Анализ и тестирование», «Измельчение и диспергирование», а также «Насосы и системы» отвечают за индивидуальные решения наивысшего качества. Более 3800 сотрудников в 36 странах, занятых в глобальной сети отделений по продажам и обслуживанию, гарантируют близость к клиенту и компетентное обслуживание.

При этом целью является работа на самом высоком уровне. Мы гарантируем нашим клиентам Proven Excellence – отличное качество во всех сферах, которое постоянно обеспечивается нашей компанией начиная с 1873 года.

Если Вам необходим термический анализ, адиабатическая реакционная калориметрия, определение теплофизических свойств, реология и испытания на огнестойкость – обращайтесь в NETZSCH. Более 50 лет опыта в прикладных исследованиях, современная линейка приборов и широкий спектр предлагаемых услуг гарантируют, что наши технические решения не только смогут соответствовать всем Вашим потребностям, но и превзойдут Ваши ожидания.

## Proven Excellence.

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

NETZSCH-Gerätebau GmbH  
Филиал в России  
Ленинский пр-т, 113/1, D413  
Москва, Россия  
Тел.: +7 499 272 05 32  
ngb-ru@netsch.com  
ngb@netsch.ru

**NETZSCH**<sup>®</sup>

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