

TGA Auswertung

In der Thermogravimetrie werden Gewichtsveränderungen einer Probe als Funktion der

Temperatur oder der Zeit gemessen. Die weitergehende Analyse dieser Gewichtsstufen erfordert Auswertemethoden der Option «TGA-Auswertung».

Zeigt die interessierende Komponente eines Gemisches einen einzelnen, möglichst isolierten Gewichtsverlust, kann dieser vielfach zur quantitativen Bestimmung der Komponente verwendet werden. Dies sind beispielsweise die Wasserabspaltung von Hydraten, Hydroxiden, Kohlehydraten, die Zersetzung von anorganischen oder organischen Verbindungen (Pyrolyse) oder der oxidative Abbau (Verbrennung) organischen Materials. Häufig benutzte physikalische Effekte sind Verdampfen, Verdunsten, Desorbieren und Sublimieren. Am einfachsten ist die Gehaltsbestimmung von Komponenten, welche während der Messung vollständig verschwinden (z.B. Feuchtigkeit, Depolymerisation, Gummianalyse). Neben der Gehaltsbestimmung spielt auch die Umsatzkurve eine wichtige Rolle. Sie wird zum Beispiel bei verschiedenen kinetischen Analysen oder der Stabilitätsbestimmung herangezogen.

Zu den Auswertemöglichkeiten zählen:

- **Gehalt** (wahlweise mit tangentialen oder horizontalen Tangenten)
 - Prozentual
 - Stöchiometrisch
 - Empirisch
- **Umsatz** bezogen auf die Stufe oder die Einwaage (gesamte Gewichtsänderung)

Der prozentuale Gehalt G errechnet sich aus dem Gewichtsverlust Δm und der Einwaage m_0 wie folgt (eine einfache Stufe lässt sich auch mit der Basissoftware auswerten):

$$G = \Delta m / m_0 \cdot 100\%$$

Bei stöchiometrisch verlaufenden Reaktionen mit nur teilweisem Gewichtsverlust wie z.B. bei der Dehydratisierung (Wasserabspaltung) oder der Decarboxilierung (CO₂-Abspaltung) gilt:

$$G = \frac{\Delta m \cdot M}{n \cdot M_{\text{Gas}} \cdot m_0} \cdot 100\%$$

M = Molmasse der Probe, M_{Gas} = Molmasse des abgespaltenen Gases, n = Anzahl der abgespaltenen Moleküle pro Ausgangsmolekül.

Bei der empirischen Gehaltsbestimmung wird der Gewichtsverlust der zu untersuchenden Probe in Relation zum Gewichtsverlust der bekannten, reinen Komponente gesetzt.

$$G = \Delta m / m_0 / G_s \cdot 100\%$$

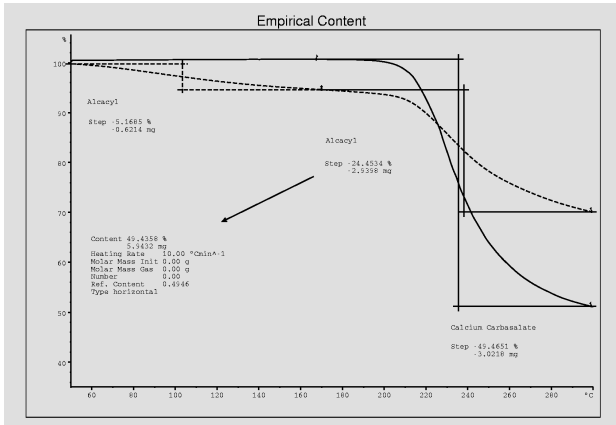
G_s = prozentualer Verlust bei der Referenzsubstanz

Der Umsatz berechnet sich wie folgt:

$$\alpha = \Delta m / \Delta m_{\text{Stufe}} \quad \text{oder} \quad \alpha = \Delta m / m_0$$

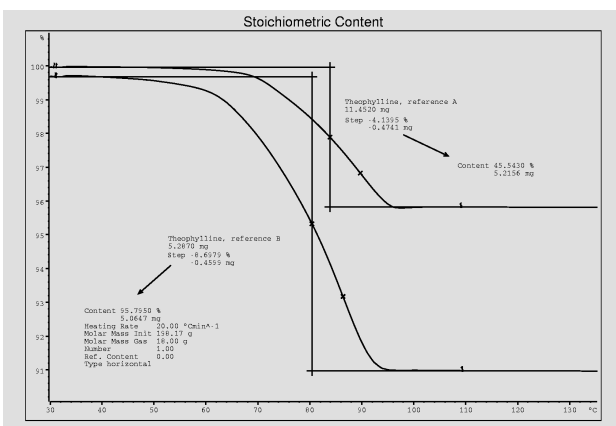
Dabei kann die Berechnung wahlweise auf die Einwaage m_0 oder auf den totalen Gewichtsverlust einer Stufe (der Umsatz geht dann von 0 bis 100%) bezogen werden.

Applikationsbeispiele



Empirische Gehaltsbestimmung

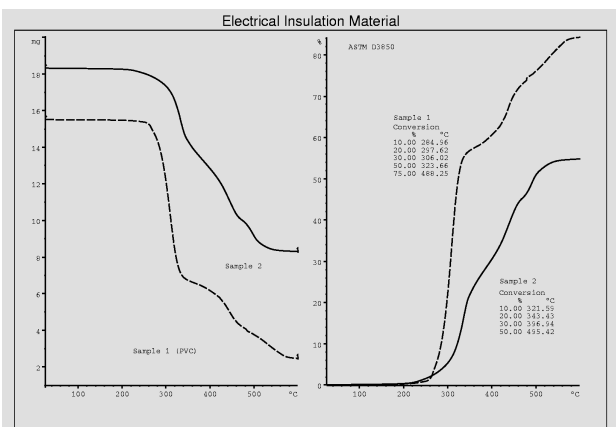
Nebenstehendes Beispiel zeigt die Zersetzungskurven eines reinen pharmazeutischen Wirkstoffes (Calcium Carbassalate) sowie eines Präparates (Alcacyl), das diesen Wirkstoff enthält. Der reine Wirkstoff zeigt ab 210 °C einen zersetzungsbedingten Gewichtsverlust von 49.46%. Das unter gleichen Messbedingungen untersuchte Präparat zeigt neben einem Feuchtigkeitsverlust von etwa 5% zusätzlich noch eine Stufe von 24.45%. Letztere ist der Zersetzung des Wirkstoffes zuzuschreiben. Dieser Wert von 24.45% wird durch die gemessene Zersetzungsstufe des reinen Wirkstoffes (49.46% = 0.4946) dividiert. Daraus folgt ein Wirkstoffgehalt des Präparates von 49.44% (Content).



Stöchiometrischer Gehalt

Viele vor allem in der Pharmazie eingesetzten Stoffe können Hydrate bilden. Diese sind je nach Substanz und Lagerbedingungen mehr oder weniger stabil. Bevor eine solche Substanz in Präparaten eingesetzt wird, muß daher der Hydratanteil bestimmt werden. Das Beispiel zeigt die TGA-Kurven zweier Theophyllinproben, einer Substanz, die ein Monohydrat bildet. Beim Aufheizen erfolgt die Abspaltung des Hydratwassers, ein Vorgang, der hier bereits bei 110 °C abgeschlossen ist. Aus stöchiometrischen Gründen müsste sich im Falle eines reinen Theophyllinmonohydrates (Molmasse 198.2 g/mol) eine Stufe von 9.1% ergeben. Die hier untersuchten Theophylline haben aber bereits Hydratwasser verloren; sie besitzen noch 95.79%

(reference B: Step = 8.69%) bzw. 45.54% (reference A: Step = 4.13%) des theoretischen Gehaltes (Content). Ausserdem hat Probe B bereits zwischen der Einwaage und dem Messbeginn an Gewicht verloren («Deviation»; die Kurve beginnt bei 99.7% und nicht bei 100%). Dies wird in der Auswertung mitberücksichtigt, indem die Stufenberechnung auf der Basis der ursprünglichen Einwaage m_0 erfolgt.



Kabelisolationmaterial

Die Untersuchung der thermischen Stabilität von elektrischen Isolationsmaterialien (in der Regel Kunststoffe) kann mit Hilfe der Thermogravimetrie erfolgen. Die ASTM Norm D3850 dient zur Bestimmung der thermischen Stabilität und des Gehaltes an flüchtigen Bestandteilen. Sie schreibt in diesem Zusammenhang vor, den Gewichtsverlust des Isolationsmaterials unter Luftatmosphäre bei einer Heizrate von 5 K/min zu untersuchen. Ausgewertet werden die Temperaturen, bei denen 10, 20, 30, 50 und ggf. 75% Gewichtsverlust vorliegen. Das nebenstehende Diagramm zeigt die TGA-Kurven zweier verschiedener Kabelisolationmaterialien (Sample 1 und 2). Beide zeigen eine in mehreren Stufen verlaufende Zersetzung sowie einen Rückstand.

Zur Auswertung gemäss ASTM D3850 werden die beiden Umsatzkurven der ganzen Zersetzung berechnet und die geforderten Werte tabellarisch dargestellt. Die so erhaltenen Temperaturen für die betreffenden Gewichtsverluste lassen sich als Qualitätskontrollmerkmal oder zur Identifikation heranziehen.