



Application Note AN-RS-053

Berechnung des Aminwerts in Epoxiden mit Raman-Spektroskopie

Ein ergänzender Ansatz zur potentiometrischen Titration

Der Aminwert (AV), der häufig zur Quantifizierung der Menge reaktiver Amingruppen in Härtungsmitteln verwendet wird, ist ein entscheidender Parameter für die Optimierung der Stöchiometrie von Epoxidformulierungen. Ein Epoxidharz-/Härter-System mit optimalem AV gewährleistet eine vollständige Aushärtung, was für das Erreichen der gewünschten Eigenschaften des Endprodukts unerlässlich ist [1].

Die Standardmethode zur Bestimmung des AV ist ASTM D2073, bei der eine Titration mit einer starken Säure durchgeführt wird [2]. Dieses Verfahren ist zwar genau, aber zeitaufwändig, erzeugt gefährliche Abfälle und ist für eine Bewertung mit hohem

Durchsatz nicht ideal. Die Raman-Spektroskopie bietet eine schnelle, zerstörungsfreie und berührungslose Alternative. Durch die Korrelation der Raman-Daten mit den Ergebnissen einer Primärmethode kann die Raman-Spektroskopie als Sekundärmethode zur Abschätzung des Aminwerts eingesetzt werden. Dies unterstützt die Qualitätskontrolle von Epoxidharzen, da eine schnelle qualitative Analyse von Zwischen- und Endprodukten während des Prozesses ermöglicht wird. Diese Proof-of-Concept-Studie untersucht die Machbarkeit der Verwendung der Raman-Spektroskopie zur Vorhersage des AV eines Epoxidhärters durch Korrelation mit der Titration.

EINFÜHRUNG

Der Aminwert wird traditionell mittels Titration mit starker Säure/schwacher Base nach ASTM-Methoden bestimmt [3]. Dieser Ansatz ist zwar präzise, aber arbeitsintensiv und erfordert Chemikalien, Probenvorbereitung und ausreichend Zeit für eine vollständige Titration bis zum Endpunkt. Im Gegensatz dazu bietet die Raman-Spektroskopie eine schnellere, effizientere Alternative und ermöglicht

eine schnelle, zerstörungsfreie und berührungslose Analyse von Härtern, ohne dass eine Probenvorbereitung erforderlich ist. Diese Anwendungsbeschreibung beschreibt die Verwendung der Raman-Spektroskopie zur Bestimmung des AV-Werts eines Härters, wobei die Ergebnisse durch statistischen Vergleich mit herkömmlichen Titrationsmethoden validiert wurden.

PROBENVORBEREITUNG

Obwohl AV mithilfe der Ramanspektroskopie direkt aus einem Material bestimmt werden kann, wurde der Härter zunächst gemäß dem in der Anwendungsbeschreibung AN-T-239 beschriebenen Verfahren in Eisessig (AcOH) gelöst. Dieser Ansatz stellt sicher, dass sowohl die Ramanspektroskopie als auch die potentiometrische Titration (**Abbildung 1**) an identischen Testlösungen durchgeführt wurden, wodurch ein valider Vergleich zwischen den beiden Methoden möglich ist.

Die aus einem handelsüblichen Epoxidharz-Kit hergestellten Proben wurden in Kalibrierungs-, Validierungs- und unbekannte (Blind-)Sätze unterteilt. Der Kalibrierungssatz wurde hergestellt, indem 0 (Blindprobe), 68, 116, 208, 315 und 554 mg des Härters in 25 ml AcOH gelöst wurden. Validierungsproben wurden mit 308 und 514 mg des Härters in derselben Lösungsmittelmenge hergestellt. Zusätzlich wurden fünf Blindproben (A–E) mit unbekannten Härtermengen hergestellt, um die Leistungsfähigkeit des Modells zu bewerten. Alle Proben wurden in 100-ml-Bechern hergestellt.

Der Aminwert wurde auf folgende Weise berechnet:

$$\text{Amine value (mg KOH/g)} = \frac{(V_1 - V_2) \times N \times 56.1}{m}$$

V1 = von der Probe verbrauchte HClO₄-Menge (ml)

V2 = von der Blindprobe verbrauchte HClO₄-Menge (ml)

N = Normalität der HClO₄-Lösung

m = Masse der Probe (g)



Abbildung 1. Metrohm bietet modernste Raman- und Titrationslösungen für alle Ihre Analyseanforderungen.

Der berechnete AV-Wert ist unabhängig von der Menge des Härters in der Lösung, da die Formel auf der Grundlage der Probenmasse normalisiert wird. Daher wurde für alle AV-Messungen eine Standardprobenmasse von 0,5 g angenommen.

Die Raman-Spektren wurden erfasst, indem die Sonde an der Außenwand des Bechers mit den Testproben positioniert wurde. Dieser kontaktlose Ansatz minimiert Kontaminationen und gewährleistet reproduzierbare Messungen. Die Spezifikationen der Geräte und Zubehörteile sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1. Für die Studie verwendete Raman- und Titrationssysteme.

Raman-System	
Laseranregung	785 nm (bevorzugt)
Zubehör	BAC102 Fasersonde
Software	SpecSuite
Titrationssystem	
Titrator	907 Titrando
Bürette	Dosino (50 mL)
Elektrode	Solvotrode
Software	OMNIS

ERGEBNISSE

Titration

Gemäß der Titration betragen die AVs des Kalibriersatzes 30,8, 54,9, 95,2, 147,7, 196,0 und 258,7 mg KOH/g. Das auf dem Titrationsvolumen basierende Kalibrierungsmodell ergab eine nahezu perfekte lineare Korrelation mit $R^2 = 1,0000$ und einem RMSEC (quadratischer Mittelwertfehler der Kalibrierung) von 0,018 (**Abbildung 2**). Die vorhergesagten AVs für die Validierungsproben betrugen 144,1 und 241,9 mg KOH/g für die 308- und 514-mg-Proben, was einer Abweichung von $\pm 0,2\%$ von den gemessenen Werten entspricht.

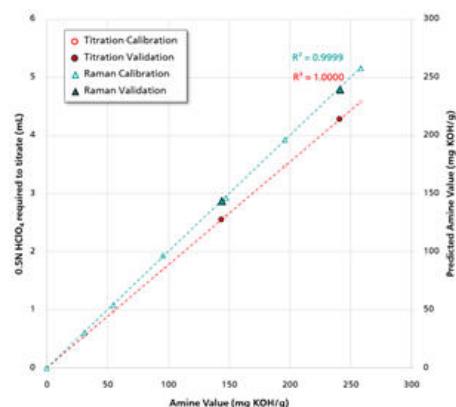


Abbildung 2. Kalibrierungs- und Validierungsdaten für die Raman-basierte Vorhersage (grün) und Titration (rot) der Aminkonzentration.

Raman-Spektren des Härters und des Lösungsmittels

Der Härtner zeigte einen starken Raman-Peak bei 1002 cm^{-1} , was mit aromatischen Aminen wie Anilin und Phenylendiamin übereinstimmt (**Abbildung 3**). Eisessig zeigte einen signifikanten Peak, der auf C–C-Schwingungen bei 893 cm^{-1} zurückzuführen ist. Die Bereiche 650 – 850 , 930 – 1270 und 1550 – 1630 cm^{-1} wiesen nur minimale spektrale Überlappungen zwischen dem Härtner und AcOH auf, sodass sie sich als Schwingungsbanden für die quantitative Analyse von AV eignen.

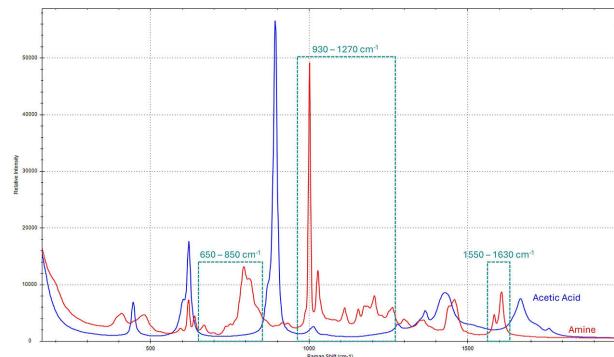


Abbildung 3. Raman-Spektren des Härters und von AcOH. Die für die chemometrische Analyse verwendeten Spektralbereiche sind in grünen Feldern hervorgehoben.

Amin-Quantifizierung mit Raman

Die Intensität des Raman-Peaks bei 1003 cm^{-1} stieg proportional zum AV an und zeigte eine starke lineare Korrelation (**Abbildung 4**). Eine einfache lineare Regression ergab $R^2 = 0,9965$, auch ohne fortgeschrittene chemometrische Techniken. Dieses Ergebnis unterstreicht die intrinsischen quantitativen Fähigkeiten der Raman-Spektroskopie durch die direkte Korrelation zwischen Peakintensität und Konzentration.

Ein umfassenderes Kalibrierungsmodell, das wichtige Schwingungsbanden einbezog, verbesserte die Leistung weiter und erzielte $R^2 = 0,9999$ und $\text{RMSEC} = 0,79$. Dieses Modell sagte den AV-Wert der Validierungsproben mit einer Abweichung von $\pm 0,5\%$ von den Messwerten genau voraus (**Abbildung 2**). Die Raman-basierten Ergebnisse stimmten in hohem Maße mit denen überein, die durch Titration erzielt wurden. Diese Ergebnisse sprechen für den Einsatz der Raman-Spektroskopie als zuverlässige sekundäre Technik zur schnellen, zerstörungsfreien Schätzung des AV in Epoxidformulierungen.

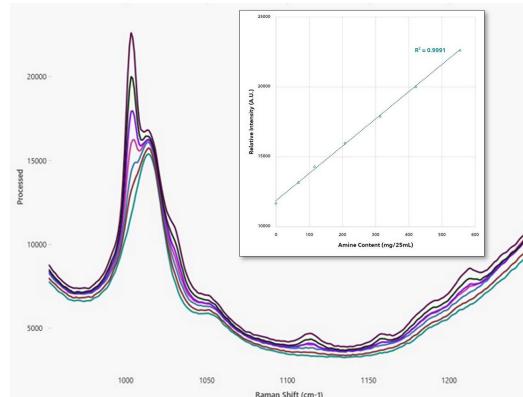


Abbildung 4. Raman-Spektren von Kalibrierstandards und einfache lineare Regression der Raman-Intensität gegenüber AV.

Bewertung unbekannter Proben

Der AV-Wert der Blindproben wurde anhand des Raman-Kalibrierungsmodells vorhergesagt und mit den Titrationsergebnissen verglichen (**Tabelle 2**). Die durch Raman vorhergesagten AV-Werte stimmten weitgehend mit den durch Titration ermittelten

Werten überein, wobei die Abweichung zwischen $0,10$ und $4,4\%$ lag und der $\text{RMSE} = 2,53$ betrug. Dies zeigt, dass die Raman-Spektroskopie eine zuverlässige sekundäre Methode zur AV-Bestimmung ist. Die Titration in dieser Studie weist eine inhärente

Fehlerquote von etwa $\pm 2\%$ auf. Da die Raman-Spektroskopie eine sekundäre Methode ist, unterliegt sie naturgemäß der Unsicherheit der primären Methode, einschließlich der Variabilität bei der Probenvorbereitung. Daher wird der Gesamtfehler bei den durch Raman vorhergesagten AVs in der Regel den der Titration übersteigen, es sei denn, Raman wird unabhängig als primäre Methode validiert. Der tatsächliche Fehler, der allein auf die Raman-Technik

zurückzuführen ist, dürfte geringer sein als der beobachtete Gesamtfehler, der die aus der Titrationsreferenz resultierende Unsicherheit beinhaltet. Darüber hinaus ist zu erwarten, dass sich die Genauigkeit und Robustheit des Raman-Kalibrierungsmodells durch die Einbeziehung eines größeren und vielfältigeren Datensatzes verbessern wird.

Tabelle 2. Vergleich der vorhergesagten AV in Blindproben unter Verwendung von Raman-Spektroskopie und Titration.

Aminzahl (mg KOH/g)		
Probe	Titration	Raman-Vorhersage
A	245.3	245.5
B	193.0	190.8
C	101.9	97.7
D	96.3	93.9
E	63.5	61.8
RMSE		2.53

FAZIT

Die Raman-Spektroskopie dient als schnelle und zuverlässige sekundäre Methode zur Abschätzung des AV von Epoxidhärtern. Raman-Vorhersagen unter Verwendung eines Kalibrierungsmodells auf der Grundlage charakteristischer Schwingungsbanden zeigten eine hervorragende Übereinstimmung mit der standardmäßigen potentiometrischen Titration, mit Abweichungen innerhalb von $\pm 3\%$. Die Validierung

mit Blindproben bestätigte die Genauigkeit zusätzlich. Während die Titration nach wie vor die primäre Methode zur Bestimmung der AV ist, bietet die Raman-Spektroskopie aufgrund ihrer Schnelligkeit, Einfachheit und zerstörungsfreien Natur erhebliche Vorteile und eignet sich daher gut für den ergänzenden Einsatz in der Qualitätskontrolle und Prozessüberwachung von Epoxidharzsystemen.

REFERENZEN

1. Sukanto, H.; Raharjo, W. W.; Ariawan, D.; et al. Epoxy Resins Thermosetting for Mechanical Engineering. *Open Engineering* **2021**, 11 (1), 797–814. <https://doi.org/10.1515/eng-2021-0078>.
2. Standard Test Methods for Total, Primary, Secondary, and Tertiary Amine Values of Fatty Amines by Alternative Indicator Method. <https://store.astm.org/d2074-07r19.html> (accessed 2025-06-17).
3. Izumi, A.; Shudo, Y.; Shibayama, M. Network Structure Evolution of a Hexamethylenetetramine-Cured Phenolic Resin. *Polym J* **2019**, 51 (2), 155–160. <https://doi.org/10.1038/s41428-018-0133-8>.

CONTACT

Metrohm Inula
Shuttleworthstraße 25
1210 Wien

office@metrohm.at

KONFIGURATION



i-Raman NxG 785H

Das i-Raman NxG 785H ist ideal für die routinemässige Qualitätskontrolle und Prozessüberwachung, insbesondere dort, wo Geschwindigkeit, Stabilität und Zuverlässigkeit von entscheidender Bedeutung sind. Es bietet eine ausgewogene Kombination aus Leistung und Effizienz zur Messung der Raman-Streuung von 100 - 2800 cm⁻¹.

Dieses flexible System ist auf einen hohen Signaldurchsatz ausgelegt und eignet sich ideal für die Überwachung von chemischen und Polymerreaktionen, die Prozessoptimierung und die Prüfung der Gleichförmigkeit des Wirkstoffgehalts pharmazeutischer Tabletten. Das i-Raman NxG 785H kann mit Leichtigkeit für Messungen durch (selbst undurchsichtige) Verpackungen angepasst werden, was es umso vielseitiger macht.

Das i-Raman NxG 785H ist die erste Wahl für Teams, die zuverlässige Raman-Analysen in anspruchsvollen Arbeitsumgebungen benötigen.

Erfahren Sie, warum das i-Raman NxG perfekt geeignet ist, um die Kontrolle über Ihre Qualitätskontrollmessungen zu übernehmen:

- Hochempfindliche Spektrometer liefern Resultate in Sekundenschnelle und können selbst die schwächsten Raman-Signale erfassen.
- Flexible Lichtleitersonde, die mit einer breiten Palette an Zubehör kompatibel ist, einschliesslich Vialhalter, Küvettenhalter, Transflexionssonde und See-Through-Adapter.
- Leistungsstarke SpecSuite Software für die einfache Erfassung von Raman-Daten sowie die quantitative Modellentwicklung, die Identifizierung mit Spektrenbibliotheken und die Routineanalytik.

Kompakt und stapelbar für Platzersparnis auf der Arbeitsfläche.



Raman-Sonde in Laborqualität für hohen Durchsatz
(785 nm)

Faseroptische Raman-Sonde in Laborqualität für
hohen Durchsatz mit Auslösetaste. 1.5 Meter
Faserlänge.

Kompatibel mit den Modellen i-Raman NxG 785S
und 785H.



SpecSuite Softwarelizenz - Basislizenz
Basislizenz für SpecSuite Software

SpecSuite

SPECTROSCOPY SOFTWARE