

TG-Messungen mit *BeFlat*[®]-Korrektur

Dr. Ekkehard Füglein und Dr. Stefan Schmörlzer

Einleitung

Vergleicht man die Messaufgabe einer Analysenwaage und einer Thermowaage, so sind zwei grundlegende Unterschiede festzustellen. Bei einer Analysenwaage, wie sie im Rahmen der Probenvorbereitung in einem Labor verwendet wird, sorgen einerseits verschleißbare Scheiben dafür, dass kein Luftzug das Wägesignal stören kann und andererseits dauert ein Wägevorgang üblicherweise nicht länger als 10 bis 30 Sekunden. Bei einer Thermowaage hingegen wird einerseits der Probenraum kontinuierlich von einem Trägergasstrom durchspült und andererseits dauert beispielsweise eine Messung von Raumtemperatur bis 1100 °C bei einer Aufheizrate von 10 K/min fast zwei Stunden. Die Ansprüche, die an die Resistenz gegenüber Störungen und insbesondere an die Langzeitstabilität des Messsignals im Fall von Thermowaagen gestellt sind, sind folglich wesentlich höher.

Bei allen analytischen Verfahren erfolgt vor der Probenuntersuchung eine Justierung und eine Kalibrierung des Messgeräts. Anschließend wird häufig ein sogenannter Blindwert bestimmt, der alle Einflüsse erfasst, die nicht der Probe zuzuschreiben sind. Die Mess- und Auswertesoftware erlaubt typischerweise eine Korrektur der Messwerte mit dem Blindwert. Systematische Abweichungen, Einflüsse des Messgeräts selbst oder der gewählten Messbedingungen können somit bestimmt und eliminiert werden.

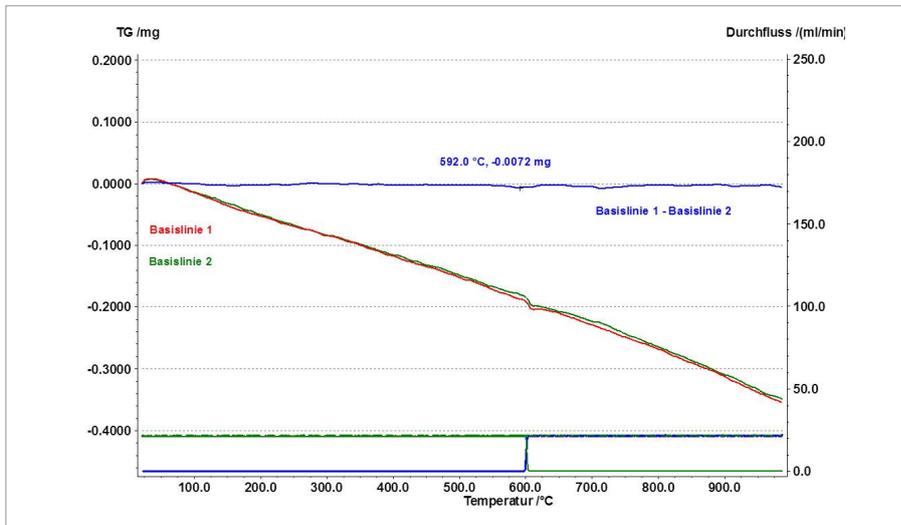
Blindwerterfassung mit Hilfe von Korrekturmessungen

Auch bei Thermowaagen erfolgt die Korrektur der Messsignale mit einem Blindwert. Üblicherweise wird dieser mit einem leeren Tiegel und identischen Messbedingungen bestimmt, wie sie auch für die zu untersuchende Probe zum Einsatz kommen sollen. Diese Korrekturmessung wird als unabhängiger Datensatz in der Software hinterlegt. So besteht für den Anwender nach einer Probenmessung die Möglichkeit, in der Auswertesoftware die Messergebnisse mit und ohne die temperaturabhängige Korrektur per Knopfdruck zu vergleichen.

Die größten Einflüsse auf das Messsignal, die es im Rahmen einer solchen Blindwerterfassung zu korrigieren gilt, sind jedoch nicht auf das Messgerät selbst zurückzuführen, sondern liegen vielmehr in den Messbedingungen begründet. Der permanente Spülgasstrom und die Temperaturänderung im Probenraum sind für die temperaturabhängige Änderung der Strömungsverhältnisse sowie der Dichte des Spülgases verantwortlich. Damit ändert sich der Auftrieb, den die Probenhalterung und damit auch die Probe selbst erfahren.

Eine gute Thermowaage zeichnet sich durch eine gute Wiederholbarkeit der Messergebnisse aus. Diese zeugt von stabilen Messbedingungen, die die oben beschriebenen, rein physikalischen Einflüsse auf das Messergebnis in immer gleicher Weise registrieren und somit für eine gute Korrektur der Probenresultate sorgen.

In Abbildung 1 ist ein Vergleich zweier Blindwertbestimmungen (rot und grün) gezeigt, die diese gute Wiederholbarkeit für die TG 209 **F1 Libra**[®] belegen. Führt man eine Subtraktion dieser beiden Blindwerte durch, so erhält man als Ergebnis über den gesamten Temperaturbereich einen fast idealen Nullwert (blau). Sehr häufig wird bei thermogravimetrischen Messungen die Probenatmosphäre von einem Inertgasstrom (meist Stickstoff) auf oxidierende Bedingungen (meist synthetische Luft oder Sauerstoff) gewechselt, um nach einer Pyrolyse eine gezielte Verbrennung, z.B. des Pyrolyserußes anzuschließen. Ein solcher Gaswechsel und die zwischenzeitlich damit verbundene Änderung des Gasflusses, stellt eine große Störung für das Wägesignal dar. Selbst diese Störung kann im Rahmen der Korrektur nahezu vollständig kompensiert werden, was den Mass Flow Controllern (MFC) und der damit verbundenen sehr guten Reproduzierbarkeit der Änderungen der Messbedingungen zu verdanken ist. Die Messunsicherheit beträgt während des Gaswechsels bei 600 °C 0,007 mg, was bei einer durchaus üblichen Probenmasse von 10 mg einer Messunsicherheit von $\pm 0.07\%$ entspricht.



1 Vergleich zweier Blindwertbestimmungen (Korrekturmessungen, rot und grün) mit dem Resultat der Korrektur via Kurvensubtraktion (blau)

Durch die Blindwerterfassung und die dadurch mögliche Korrektur der Messwerte sind äußerst genaue Messergebnisse der zu untersuchenden Proben selbst bei geringen Probenmengen von 10 mg und den beschriebenen physikalischen Gegebenheiten möglich.

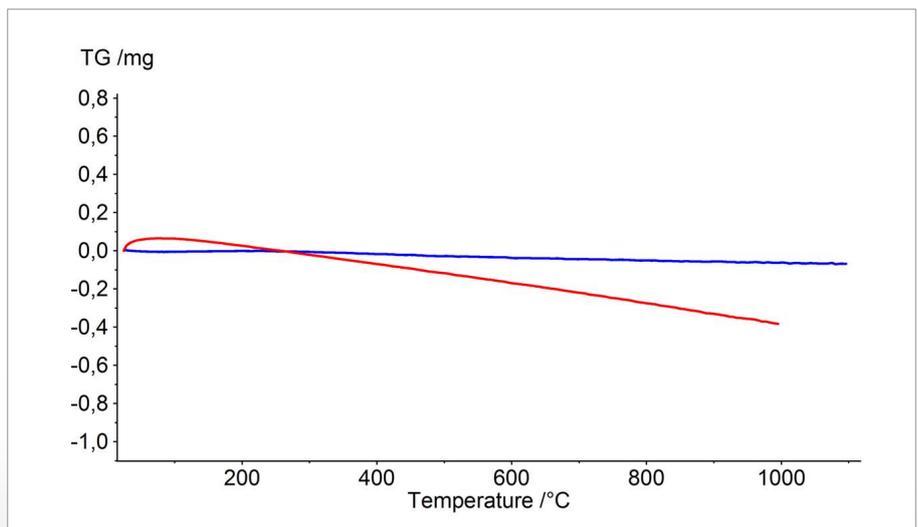
Korrektur *BeFlat*®

Wenngleich die beschriebene Erfassung von Blindwerten und die daraus resultierende Korrektur sehr gut funktioniert, so stellt sie dennoch einen erhöhten Messaufwand dar. Denn die Variation der Messbedingungen wie das Tiegelmaterial und dessen Form, die Art des Spülgases, die Spülgasrate und die Heizrate gehen zu unterschiedlichen Anteilen in die Messergebnisse ein. Das war bisher nur zu korrigieren, indem man für jede Messserie mit wechselnden Messbedingungen die entsprechenden Korrekturmessungen mit eben diesen Bedingungen durchgeführt hat.

Die *BeFlat*®-Korrektur hat die Temperaturabhängigkeit für die Messeinflüsse der Heizraten, der verschiedenen Spülgase (wie Argon, Luft und Stickstoff) sowie die der Gasflussraten hinterlegt und kann daher für die jeweils angewählten Messbedingungen die passende Korrektur zur Verfügung stellen, ohne eine Blindwertbestimmung in Form einer Korrekturmessung durchführen zu müssen. Für etwa 98 % aller möglichen Kombinationen von Messeinflüssen ist die zugehörige temperaturabhängige Korrektur somit bereits vorhanden und jederzeit abrufbar. Natürlich kann auch diese Korrektur in der Auswertesoftware aktiviert und deaktiviert werden,

der Datensatz der eigentlichen Probenmessung bleibt in jedem Fall unverändert.

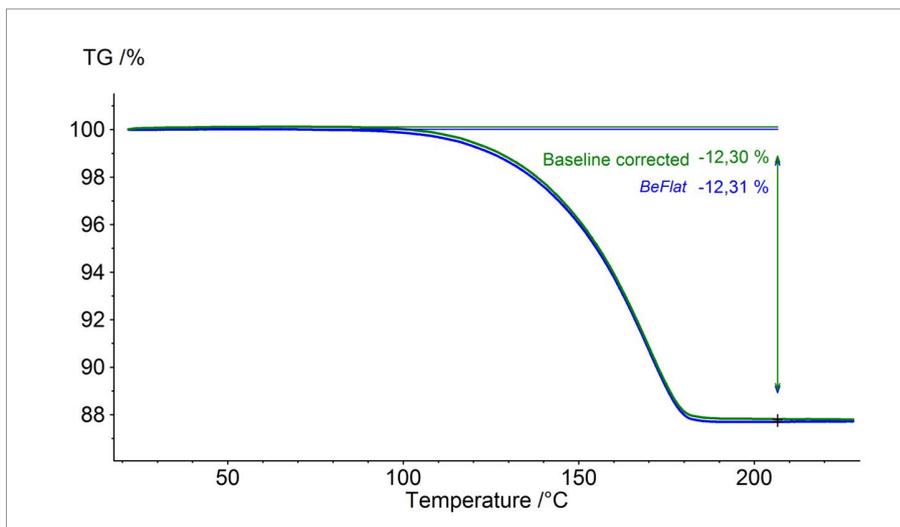
Abbildung 2 zeigt den Unterschied zweier Messungen mit leeren Tiegelrn unter identischen Messbedingungen mit *BeFlat*®-Korrektur (blau) und ohne *BeFlat*®-Korrektur (rot).



2 Unterschied der Blindwertbestimmung mit *BeFlat*®-Korrektur (blau) und ohne Korrektur (rot)

Ein Beispiel für die Anwendung der *BeFlat*[®]-Korrektur auf die Untersuchung einer thermischen Entwässerungsreaktion ist in Abbildung 3 gezeigt. Dabei wird offensichtlich, dass die Anwendung der *BeFlat*[®]-Korrektur (blau) in sehr guter Übereinstimmung steht mit dem Ergebnis der

herkömmlichen Korrektur mit Hilfe einer Korrekturmessung (grün). Bei vergleichbarer Qualität der Korrektur resultiert für den Anwender durch die Nutzung der *BeFlat*[®]-Korrektur eine enorme Zeitersparnis durch den Wegfall von zusätzlichen Korrekturmessungen.



3 Vergleich der Resultate der Bildung von Calciumoxalat und Wasser aus Calciumoxalat-Monohydrat unter Verwendung der *BeFlat*[®]-Korrektur (blau) mit den Resultaten der Verwendung einer Korrekturmessung (grün)