

## Basislinienkorrektur von DSC-Signalen mit *BeFlat+*

### Einleitung

Würde man einen leeren Referenztiegel und einen gleich schweren, leeren Proben Tiegel in einem DSC-Gerät mit perfekt symmetrischem Sensor und Probenraum messen, wäre kein DSC-Signal zu erwarten. Die sogenannte Basislinie als Funktion der Temperatur wäre eine flache Linie bei einem Wert von Null. In der Realität ist ein DSC-Gerät jedoch nicht perfekt symmetrisch und die Tiegelmassen leicht unterschiedlich, was zu einer von Null verschiedenen Basislinie führt. Für viele DSC-Anwendungen ist das nicht störend, weil das DSC-Signal, das von der Probe herrührt, sehr viel größer ist als die Basislinie. Für kleine DSC-Signale von der Probe ist allerdings eine Basislinienkorrektur zu empfehlen. Für die Auswertung der spezifischen Wärmekapazität aus DSC-Signalen ist eine Basislinienkorrektur sogar obligatorisch [1-3].

Eine Subtraktion des mit leeren Referenz- und Proben-tiegeln gemessenen DSC-Signals ist in den meisten Fällen die ideale Basislinienkorrektur für DSC-Messungen, wenn diese immer mit demselben Temperaturprogramm und denselben Tiegeln gemessen werden.

Eine flexiblere Alternative ist die DSC-Basislinienkorrektur mit der NETZSCH Software-Lösung *BeFlat+*, die ab *Proteus*® Version 9.0 zur Verfügung steht. Eine Basislinie mit zwei leeren Tiegeln, die zwei Heizraten und zwei Kühlraten beinhaltet, muss nur einmal gemessen werden, um eine Kalibrierung der Basislinie nach folgender Gleichung zu erzeugen:

$$DSC_{Basisline}(T, \beta) = Offset(T) + \beta \cdot [K_{Sensor}(T) + c_p^{Tiegel}(T) \cdot (m_{Probe}^{Tiegel} - m_{Referenz}^{Tiegel}) \cdot Empf.(T)]$$

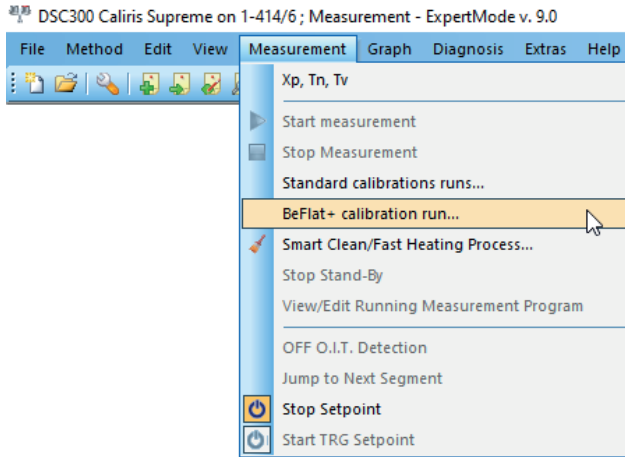
wobei  $\beta$  die Heizrate ist,  $c_p^{Tiegel}$  die spezifische Wärmekapazität des Tiegelmaterials,  $m_{Probe}^{Tiegel}$  und  $m_{Referenz}^{Tiegel}$  die Massen des Proben- und des Referenztiegels sind, und  $Empf.(T)$  die temperaturabhängige kalorimetrische Empfindlichkeit des DSC-Sensors. Da die berechnete Basislinie bei *BeFlat+* die aktuelle Heizrate und beide Tiegelmassen berücksichtigt, kann sie für DSC-Messungen (innerhalb des kalibrierten Temperaturbereichs) und mit unterschiedlichen Tiegeln des gleichen Typs verwendet werden.

Die Basislinie nach unten stehender Gleichung hat einen heizratenunabhängigen Teil  $Offset(T)$ , der von der endlichen Asymmetrie der thermischen Widerstände zwischen Proben- und Referenzseite und von der endlichen Asymmetrie des Temperaturprofils im DSC-Probenraums herrührt. Der heizratenabhängige Teil hat seinen Ursprung in der endlichen Asymmetrie der Wärmekapazität des DSC-Sensors, was durch  $K_{Sensor}(T)$  ausgedrückt wird, und in unterschiedlichen Massen des Proben- und des Referenztiegels.

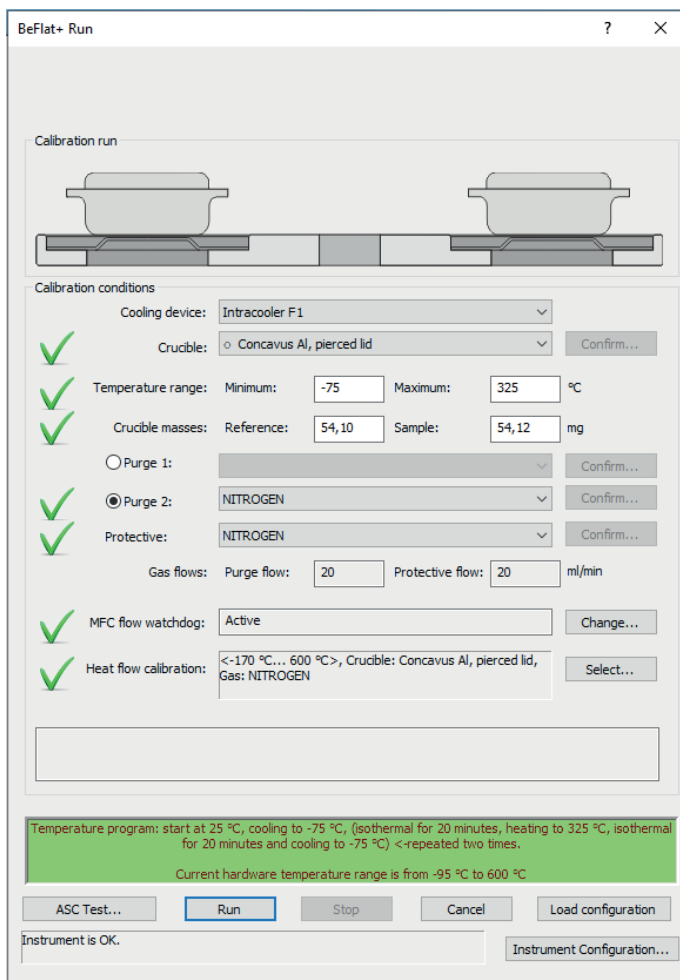
### Kalibrierprozedur für *BeFlat+*

Die Kalibrierprozedur kann über die *Proteus*®-Messsoftware gestartet werden (siehe Abbildung 1). Bevor die Kalibriermessung beginnen kann, müssen folgende

Punkte angewählt oder ausgefüllt werden, wie in Abbildung 2 gezeigt: Das Gerät zur Kühlung, die verwendete Tiegelart, der Temperaturbereich, die Tiegelmassen, die Spülgase, der MFC-Gasfluss-Wächter und die DSC-Empfindlichkeitskalibrierung.



1 *BeFlat+* Kalibriermessung, zugänglich über die *Proteus*®-Messsoftware (*ExpertMode*).



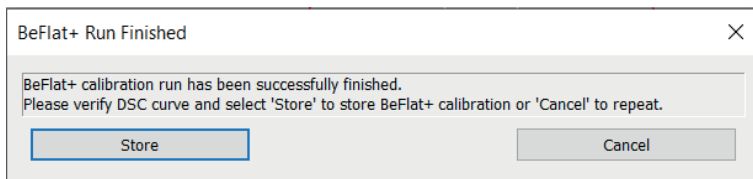
2 *BeFlat+* Kalibrierdialog zur Definition

## SOFTWARE INNOVATION Basislinienkorrektur von DSC-Signalen mit *BeFlat+*

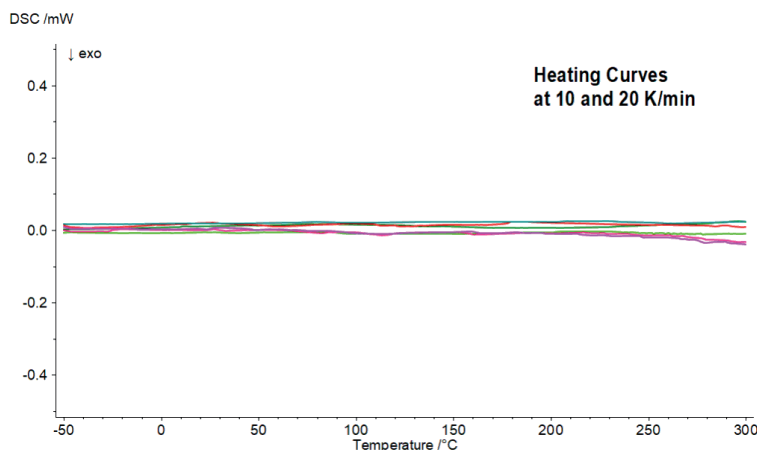
Wie bereits erwähnt, beinhaltet die *BeFlat+* Kalibrierung zwei Heizsegmente mit Heizraten von 10 K/min und 20 K/min und zwei Kühlsegmente mit -5 K/min und -10 K/min. Zwischen diesen dynamischen Segmenten gibt es isotherme Segmente zur Stabilisierung des DSC-Signals. Es ist zu erwähnen, dass für die *BeFlat+* Kalibrierung das sogenannte *AutoCooling* verwendet wird. Das bedeutet, dass die Kühlsysteme so eingesetzt werden, dass sie automatisch das vorgegebene Temperaturprogramm möglichst präzise realisieren.

Nach Ende der *BeFlat+* Kalibrierung muss die DSC-Kurve visuell geprüft und gespeichert werden (siehe Abb. 3).

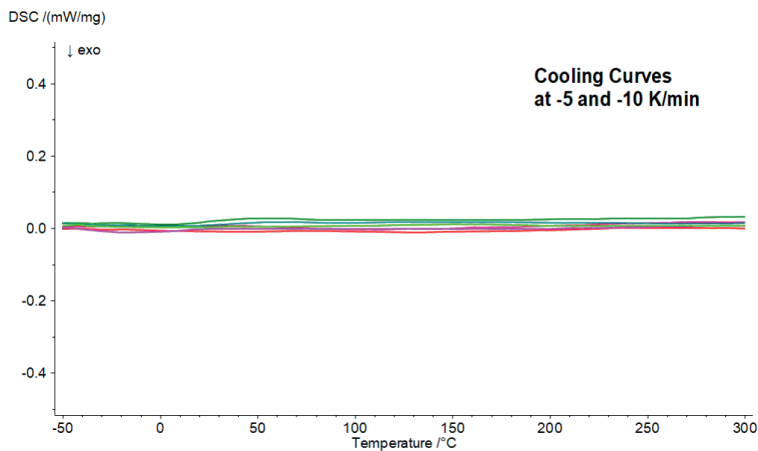
Die Abbildungen 4 und 5 zeigen typische DSC-Basislinien mit *BeFlat+* Korrektur. Diese Messungen stellen Wiederholbarkeitstests mit zwei leeren, verschlossenen *Concavus*-Tiegeln mit gelochten Deckeln dar, durchgeführt mit einer DSC 300 *Caliris*®, ausgestattet mit H-Modul und Intracooler. Es wurden wie bei der *BeFlat+* Kalibrierung Heizraten von 10 und 20 K/min sowie Kühlraten von -5 und -10 K/min verwendet, weshalb diese Messungen als Überprüfung der Kalibrierung betrachtet werden können. Die *BeFlat+* Basislinien sind flach und zeigen eine typische Wiederholbarkeit von  $\pm 20 \mu\text{W}$ .



3 *BeFlat+* Kalibrierdialog zur Bestätigung



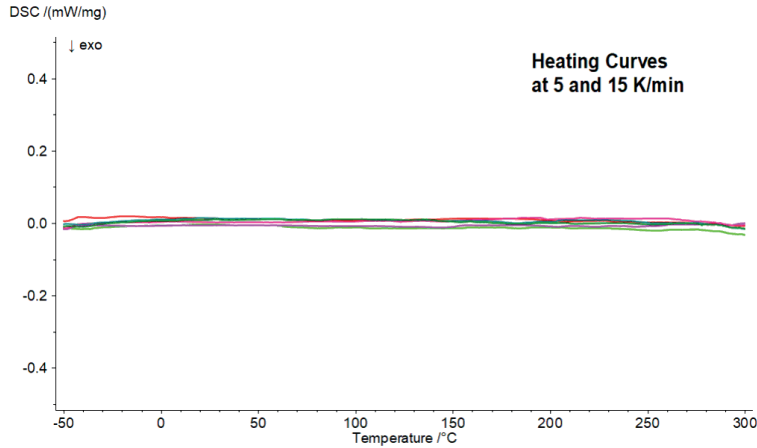
4 *BeFlat+* korrigierte DSC-Basislinien in Abhängigkeit von der Temperatur. Gezeigt sind drei Aufheizkurven gemessen mit 10 K/min (grün) und drei Aufheizkurven gemessen mit 20 K/min (rot/pink).



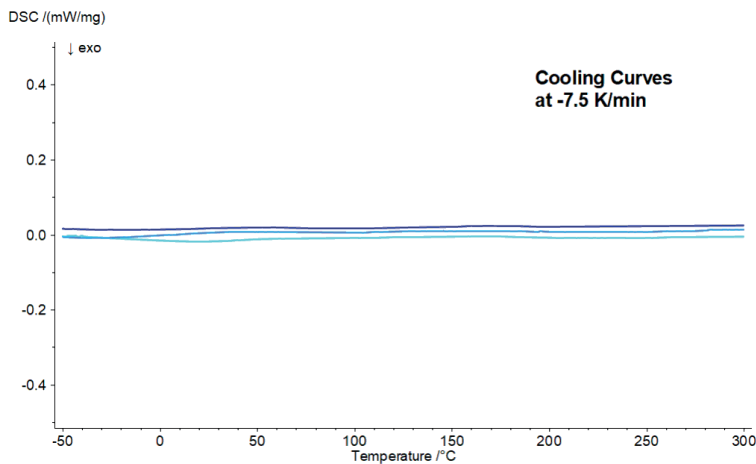
5 *BeFlat+* korrigierte DSC-Basislinien in Abhängigkeit von der Temperatur. Gezeigt sind drei Abkühlkurven gemessen mit -5 K/min (grün) und drei Abkühlkurven gemessen mit -10 K/min (rot/pink).

Weitere *BeFlat+* korrigierte DSC-Basislinien wurden mit den Heizraten von 5 und 15 K/min und der Kühlrate von -7.5 K/min gemessen. Diese Heizraten bzw. die Kühlrate wurden nicht während der Kalibrierung verwendet. Dennoch sind die erzielten *BeFlat+* Basislinien ebenfalls

flach und liegen innerhalb etwa  $\pm 20 \mu\text{W}$ , wie in den Abbildungen 6 und 7 zu erkennen ist. Dies demonstriert sowohl die korrekte Modellierung der heizratenabhängigen DSC-Basislinie gemäß obiger Formel als auch eine sehr gute Wiederholbarkeit.



6 *BeFlat+* korrigierte DSC-Basislinien in Abhängigkeit von der Temperatur. Gezeigt sind drei Aufheizkurven, gemessen mit 5 K/min (grün) und drei Aufheizkurven gemessen mit 15 K/min (rot/pink).



7 *BeFlat+* korrigierte DSC-Basislinien in Abhängigkeit von der Temperatur. Gezeigt sind drei Abkühlkurven, gemessen mit -7.5 K/min (blau, türkis).

## Zusammenfassung

Die *BeFlat+* Basislinienkorrektur für DSC-Messungen ist eine flexible und effiziente Lösung, da sie für vielfältige Temperaturprogramme innerhalb des von der *BeFlat+* Kalibrierung abgedeckten Temperaturbereichs und für unterschiedliche Tiegel gleichen Typs verwendet werden kann.

## Literatur

- [1] DIN 51007:2019-04: Thermische Analyse (TA) – Differenz-Thermoanalyse (DTA) und Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) – Allgemeine Grundlagen.
- [2] ASTM E1269-11: Standard Test Method for Determining Specific Heat Capacity by Differential Scanning Calorimetry.
- [3] DIN EN ISO 11357-4:2021-05: Plastics – Differential scanning calorimetry (DSC) – Part 4: Determination of specific heat capacity.