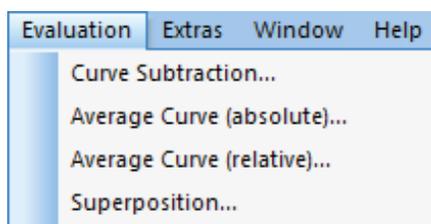


Kurvenmittelung und SuperPosition

Dr. Alexander Schindler

Die in der *Proteus*®-Analyse ab Version 8.0 erhältlichen neuen Funktionen Kurvenmittelung (absolut), Kurvenmittelung (relativ) und *SuperPosition* für DSC-, c_p - und TG-Signaltypen können über das in Abbildung 1 dargestellte Auswertemenu aufgerufen werden.



1 Auswertemenu (Teilansicht) der *Proteus*®-Analyse, Version 8.0

Die Funktionen Kurvenmittelung (absolut) und Kurvenmittelung (relativ) dienen der Mittelung mehrerer Einzelmessungen. Dies führt zu einer Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses und darüberhinaus zu einer Mittelung über das gesamte gemessene Probenmaterial. Die Folge ist ein repräsentativeres Ergebnis bei inhomogenen Materialien.

Zu betonen ist, dass sowohl Kurvenmittelung (absolut) als auch Kurvenmittelung (relativ) nur dann sinnvoll sind, wenn die einzelnen Messungen am selben Probenmaterial unter den gleichen Messbedingungen (Heizrate, Tiegel, Gasatmosphäre) durchgeführt wurden.

Kurvenmittelung (absolut) berechnet zum Beispiel die gemittelte Kurve von n DSC-Signalen mit der Einheit [mW/mg] wie folgt:

$$\langle DSC \left[\frac{mW}{mg} \right] \rangle_{abs} = \frac{\sum_{i=1}^n (DSC \left[\frac{mW}{mg} \right])_i \cdot m_{oi}}{\sum_{i=1}^n m_{oi}} = \frac{\sum_{i=1}^n (DSC[mW])_i}{\sum_{i=1}^n m_{oi}} \quad (1)$$

Im Fall von Kurvenmittelung (absolut) tragen Proben mit höherer Ausgangsmasse m_{oi} einen größeren Beitrag zur resultierenden Durchschnittskurve (in relativen Einheiten) bei als Proben mit geringerer Ausgangsmasse. Kurvenmittelung (absolut) wird für inhomogene Proben und sehr kleine Probenausgangsmassen empfohlen, bei denen die Basislinie einen signifikanten Einfluss hat.

Kurvenmittelung (relativ) berechnet zum Beispiel die gemittelte Kurve von n DSC-Signalen mit der Einheit [mW/mg] wie folgt:

$$\langle DSC \left[\frac{mW}{mg} \right] \rangle_{rel} = \frac{\sum_{i=1}^n (DSC \left[\frac{mW}{mg} \right])_i}{n} \quad (2)$$

Bei Kurvenmittelung (relativ) trägt jede einzelne Kurve gleich viel zur gemittelten Kurve (in relativen Einheiten) bei.

Unter der Voraussetzung, dass alle Ausgangsprobennmassen m_{oi} identisch sind, sind die Formeln (1) und (2) für Kurvenmittelung (absolut) und Kurvenmittelung (relativ) exakt gleich.

SuperPosition von z.B. n DSC-Signalen mit der Einheit [mW/mg] wird gemäß folgender Gleichung berechnet

$$\langle DSC \left[\frac{mW}{mg} \right] \rangle_{sup} = \sum_{i=1}^n (DSC \left[\frac{mW}{mg} \right])_i \cdot r_i \quad (3)$$

wobei r_i die vom Anwender zu definierenden Massenanteile (in Prozent) jeder Kurve zur *SuperPosition* sind und $r_i = 0 \dots 100\%$ sowie $\sum_{i=1}^n r_i = 100\%$ gilt.

Sinn und Zweck von *SuperPosition* ist die Berechnung einer synthetischen Kurve, die eine Messung an einer Mischung der einzelnen Proben simuliert. Dies setzt voraus, dass die einzelnen Proben nicht miteinander reagieren, so dass eine echte Messung an der Mischung auch wirklich wie eine Überlagerung der einzelnen Kurven ist. Andererseits sind Unterschiede zwischen den Kurven der echten Messung an einer physikalischen Mischung und des Ergebnisses von *SuperPosition* ein Anzeichen für eine Wechselwirkung zwischen den Komponenten der Mischung (z.B. zwischen Wirk- und Hilfsstoff in einer pharmazeutischen Formulierung).

Die obigen für DSC gültigen Formeln (1), (2) und (3) lassen sich einfach auf die Thermogravimetrie übertragen, wobei Massenänderungen Δm in den Einheiten [%] und [mg] betrachtet werden:

$$\langle \Delta m [\%] \rangle_{abs} = \frac{\sum_{i=1}^n (\Delta m [\%])_i \cdot m_{oi}}{\sum_{i=1}^n m_{oi}} = \frac{\sum_{i=1}^n (\Delta m [mg])_i}{\sum_{i=1}^n m_{oi}} \quad (4)$$

$$\langle \Delta m [\%] \rangle_{rel} = \frac{\sum_{i=1}^n (\Delta m [\%])_i}{n} \quad (5)$$

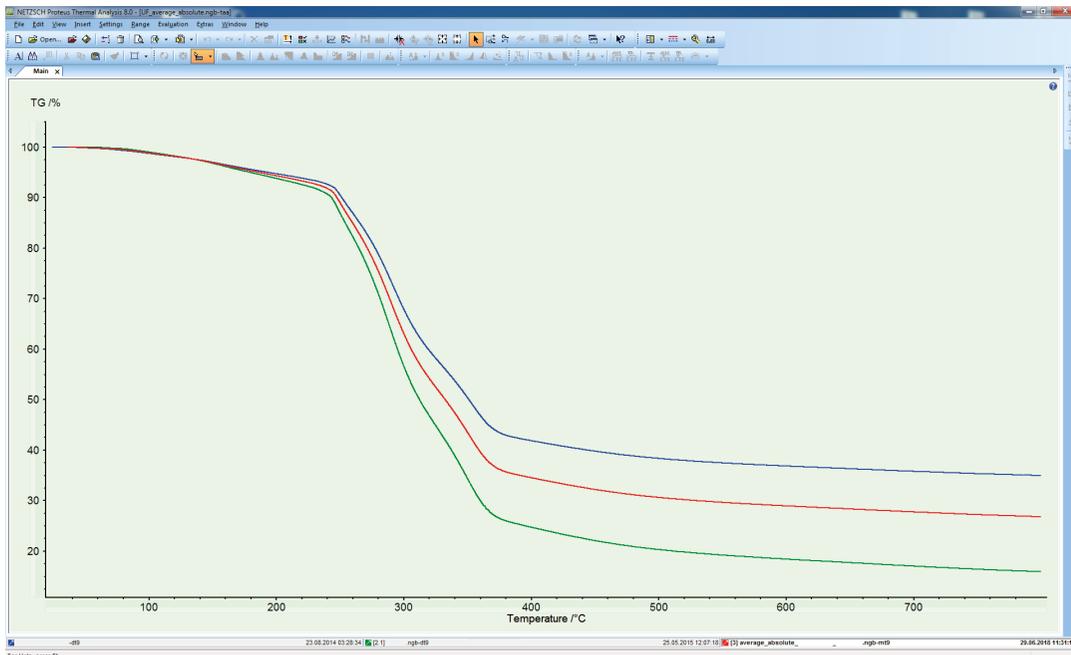
$$\langle \Delta m [\%] \rangle_{sup} = \sum_{i=1}^n (\Delta m [\%])_i \cdot r_i \quad (6)$$

SOFTWARE INNOVATION Kurvenmittelung und SuperPosition

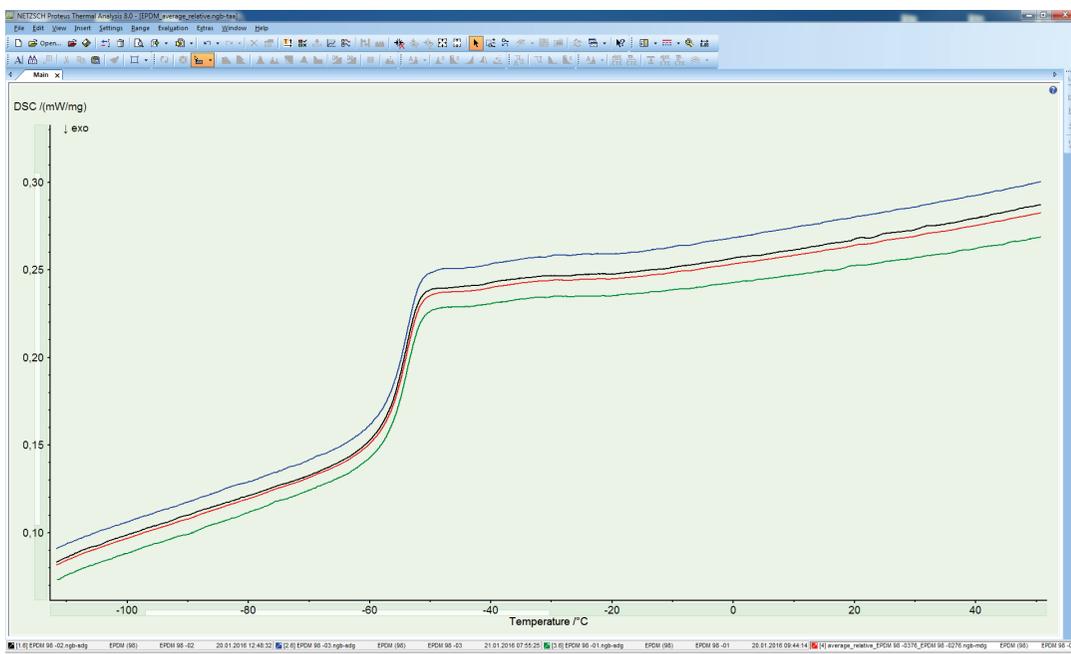
Abbildung 2 zeigt ein Anwendungsbeispiel von Kurvenmittelung (absolut): Eine thermogravimetrische Analyse an zwei Proben des gleichen Verbundmaterials. Aufgrund der Inhomogenität des Probenmaterials weisen die resultierenden TG-Kurven signifikante Unterschiede auf. Die gemittelte Kurve (absolut) liegt nicht genau in der Mitte der zwei gemessenen Kurven, sondern etwas näher an der Kurve

mit höherer Ausgangsmasse, wie vorher bereits erläutert.

In Abbildung 3 sind drei DSC-Messungen an EPDM (2. Aufheizkurven) zusammen mit der gemittelten Kurve (relativ) dargestellt. Dieses Beispiel verdeutlicht, dass Kurvenmittelung ein besseres Signal-Rausch-Verhalten bewirkt.



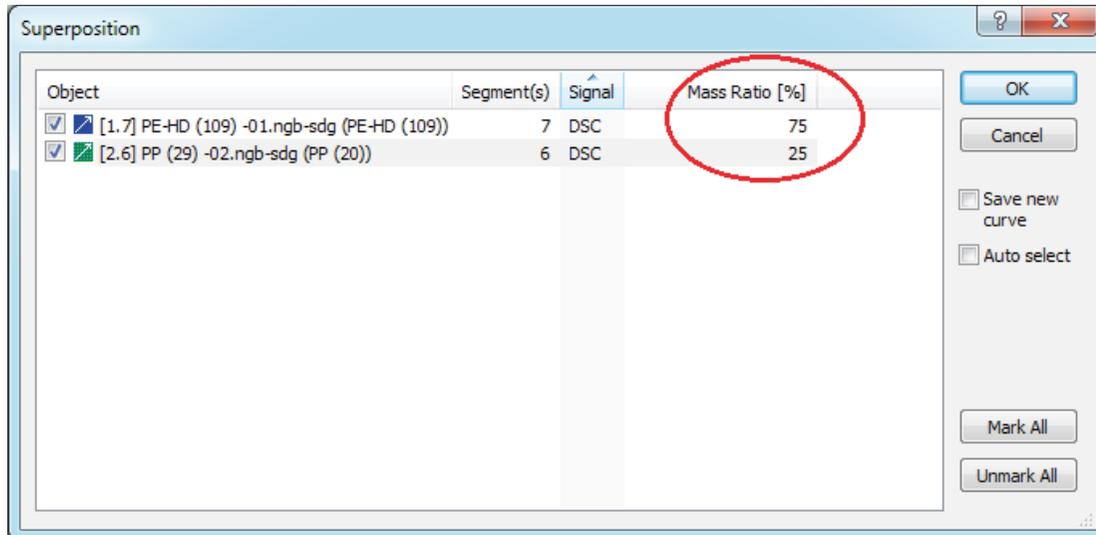
2 Zwei TG-Messungen und gemittelte Kurve (absolut) eines inhomogenen Verbundmaterials. Eine Probe hatte eine Ausgangsmasse von 13,73 mg (blaue Kurve) und die zweite Probe von 10,29 mg (grüne Kurve); die gemittelte Kurve (absolut) ist in rot dargestellt.



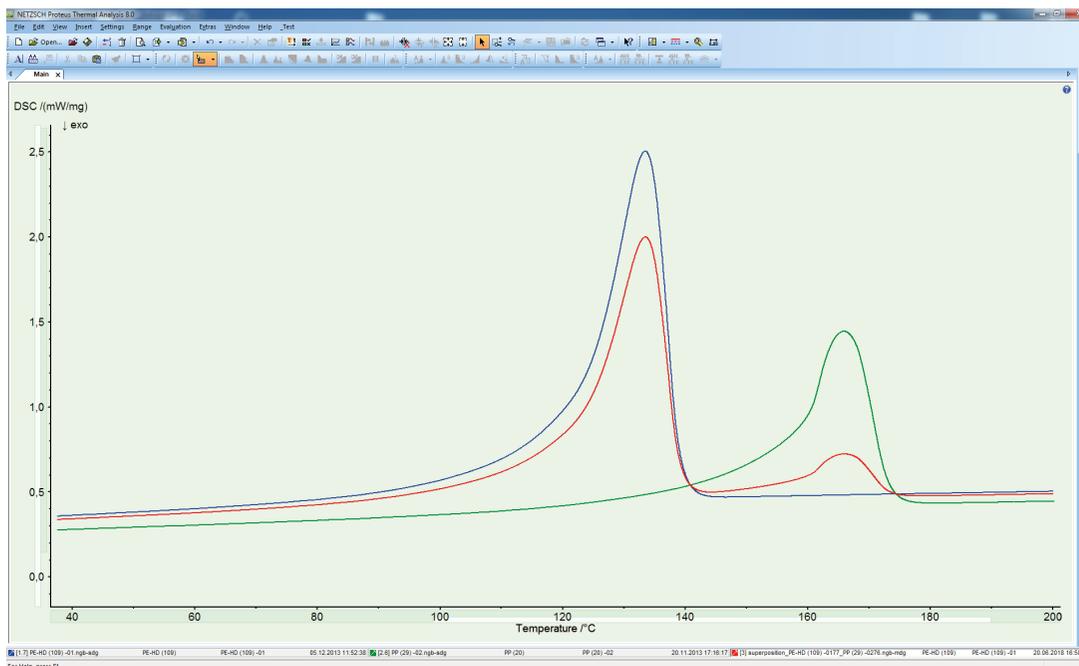
3 Drei DSC-Messungen (blau, schwarz und grün) an EPDM mit Ausgangsprobenmassen von ca. 10,3 mg (2. Aufheizkurven); die gemittelte Kurve (relativ) ist in rot dargestellt.

Eine exemplarische Anwendung der Funktion *SuperPosition* ist in den Abbildungen 4a und 4b gezeigt, in denen zwei DSC-Messungen an zwei unterschiedlichen Polymeren, reinem PE-HD und reinem PP, zur Berechnung einer Über-

lagerung (75 % PE-HD + 25 % PP) herangezogen wurden. Im Allgemeinen ist die Anzahl der einzelnen Messkurven selbstverständlich nicht auf zwei beschränkt.



4a Softwaredialog für *SuperPosition*. In diesem Beispiel hat der Anwender 75 % als gewünschten Massenanteil von PE-HD manuell eingegeben; die Software hat den PP-Gehalt automatisch auf 25 % (rot markiert) angepasst.



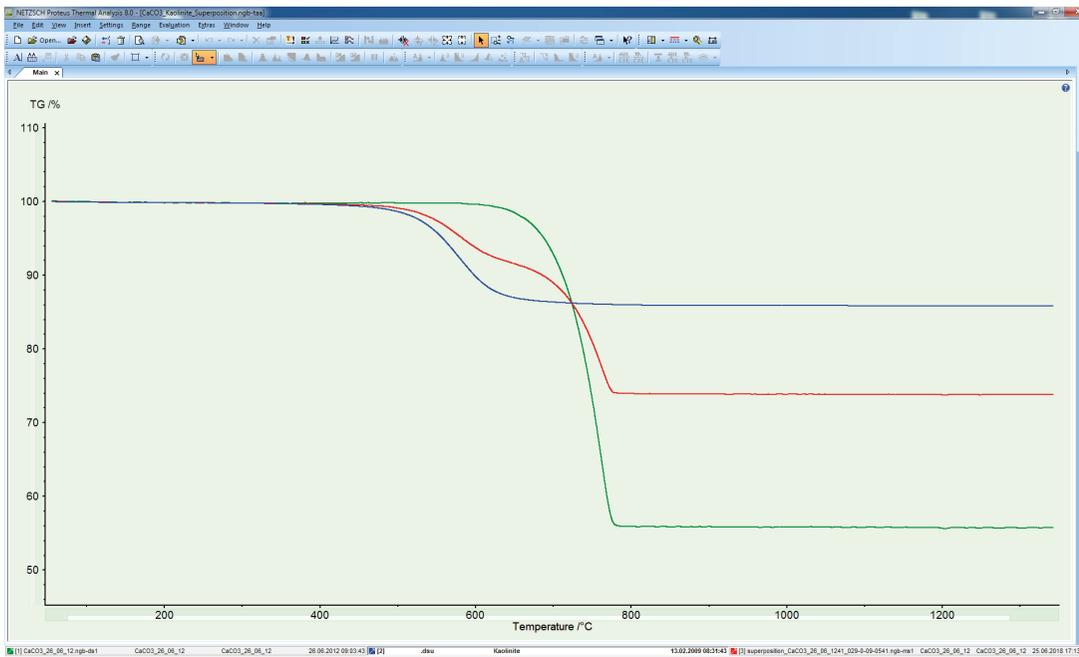
4b DSC-Kurven an reinem PE-HD (blau), reinem PP (grün) und die berechnete Superposition (75 % PE-HD + 25 % PP, rot).

Abbildung 5 zeigt eine Anwendung der Funktion *SuperPosition* an zwei TG-Kurven (60 % Kaolinit + 40 % CaCO_3).

Abschließend sollte festgehalten werden, dass die mit den Funktionen Kurvenmittelung und *SuperPosition* berechneten Kurven sowohl

- mittels der *Proteus*®-Analysefunktionen, auch mit *AutoEvaluation*, ausgewertet werden können.

- für *Identify* verwendet werden können – zum Beispiel einer Anwenderbibliothek hinzugefügt werden. Dies erlaubt einen einfachen Vergleich von zum Beispiel einer echten Messung an einer Mischung mit den mittels *SuperPosition* berechneten Kurven und den Kurven der reinen Substanzen mittels *Identify* (Ähnlichkeiten und Überlagerung von Kurven).



5 TG-Kurven von Kaolinit (blau), reinem CaCO_3 (grün) und der berechneten Superposition (60 % Kaolinit + 40% CaCO_3 , rot).