

Was ist *BeFlat*®?

Dr. Elena Moukhina

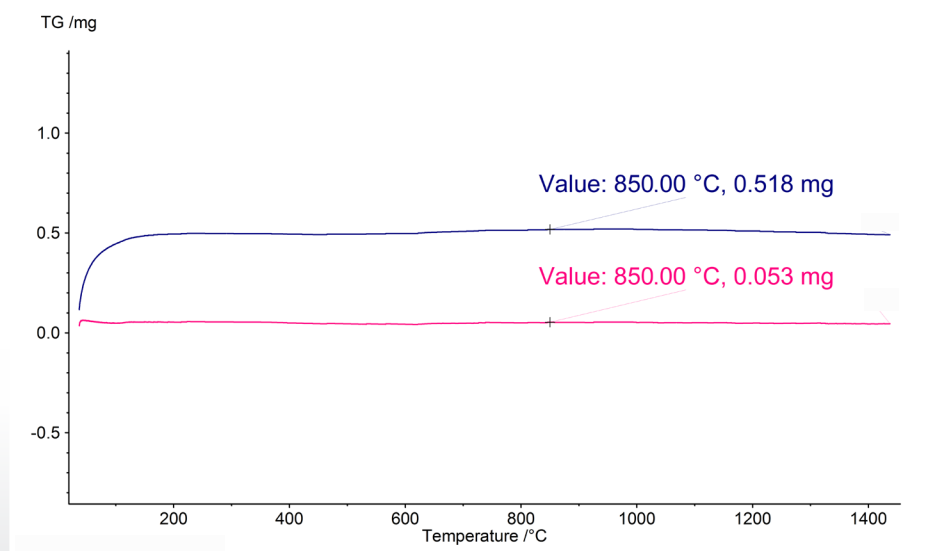
TG-*BeFlat*®

TG-*BeFlat*® ist ein mathematisches Verfahren, mit dem es möglich ist, den Beitrag physikalischer Phänomene, wie Auftriebseffekt und Reibungskraft des vertikal aufsteigenden Gases, von TG-Messungen zu beseitigen, was wiederum Auswirkungen auf den gemessenen TG-Wert hat. Die Reibungskraft hängt vom Gasfluss und der temperaturabhängigen Viskosität des Gases ab. Die Anwendung von TG-*BeFlat*® bedeutet: Wird eine Probe im Gasfluss ohne separate Basislinie gemessen, berechnet die Software die Basislinie und subtrahiert diese von der Probenmessung.

Das herkömmliche Verfahren, diese physikalischen Phänomene zu beseitigen, ist die Messung einer Basislinie und diese von der Probenmessung abzuziehen.

Soll eine Probe jedoch unter Gasflussbedingungen ohne separate Basislinienmessung untersucht werden, muss die Software die Basislinie berechnen und diese von der Probenmessung subtrahieren. Abbildung 1 zeigt die Leistungsfähigkeit von TG-*BeFlat*®. Die Messung wurde mit der STA 449 **F5 Jupiter**® mit leeren Tiegel (ohne Probe und Referenz) mit einer Heizrate von 10 K/min durchgeführt. Die blaue Kurve stellt die gemessenen Daten dar, die die vorher beschriebenen physikalischen Effekte beeinflussen. Die rote Kurve entspricht den mittels *BeFlat*®-korrigierten Daten, wobei die Basislinie berechnet und von der Messkurve abgezogen wird.

Ab sofort ist die Softwarelösung TG-*BeFlat*® fester Bestandteil der *Proteus*®-Software für die TG 209 **F1 Libra**® und STA 449 **F5 Jupiter**®; optional ist sie auch für weitere Apparaturen erhältlich.



1 Beispiel von TG-*BeFlat*® für ein Aufheizsegment (STA 449 **F5**, 10 K/min)

DSC-BeFlat®

DSC-BeFlat® ist ein mathematisches Verfahren, mit dem es möglich ist, den Beitrag physikalischer Phänomene von DSC-Messungen zu beseitigen, was wiederum Auswirkungen auf den gemessenen DSC-Wert hat. Einige dieser Phänomene sind Asymmetrie des DSC-Sensors, variieren der Niveaus des thermischen Kontakts zwischen Sensor und Tiegel für die Proben- und Referenzseite sowie unterschiedliche Tiegelmassen für Probe und Referenz.

Obwohl in der Thermogravimetrie nicht so häufig verwendet, werden gerade hier diese physikalischen Phänomene für gewöhnlich durch Messung der Basislinie und Subtraktion von der Probenmessung eliminiert.

Probenmessungen ohne Basislinienmessung erfordern wiederum eine Software zur Berechnung der Basislinie und deren Subtraktion von der Probenmessung.

Die zwei Methoden von Standard BeFlat® und Advanced BeFlat® bewirken allgemein das Gleiche: sie berechnen die Basislinie und subtrahieren diese. Der Unterschied zwischen diesen beiden Methoden ist die Art und Weise der Basislinienberechnung.

Standard-DSC BeFlat®

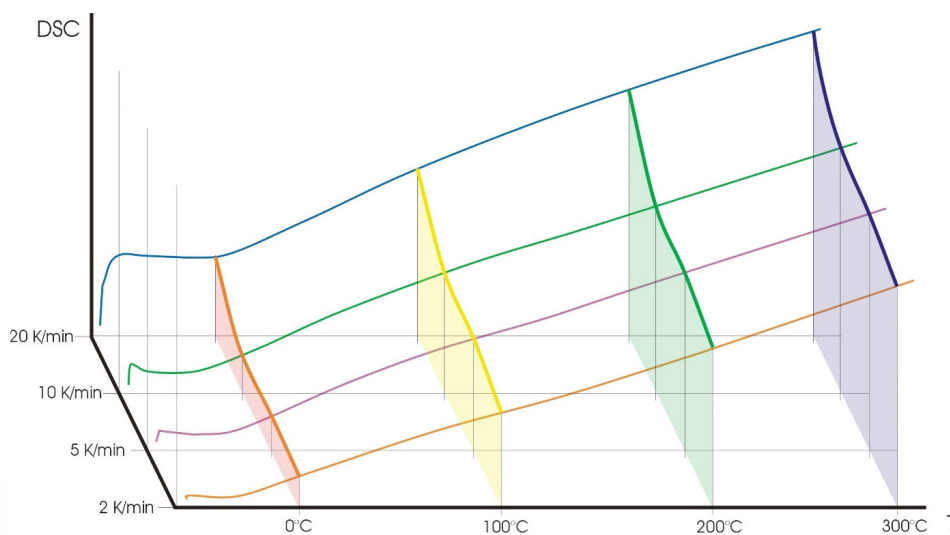
Mathematischer Ansatz:

Die Softwareerweiterung DSC-BeFlat® zur Korrektur temperatur- und heizratenabhängiger Abweichungen der DSC-Basislinie über eine multidimensionale Polynomfunktion wurde entwickelt, um bestmögliche Stabilität der Basislinie mit minimaler Kurvenauftragung über einen großen Temperaturbereich zu erreichen.

Es ist allgemein bekannt, dass eine DSC-Messung abhängig von Temperatur und Heizrate ist. Die häufigste Abhängigkeit kann als Polynom zweier Variablen dargestellt werden: Temperatur (T) und Heizrate (HR).

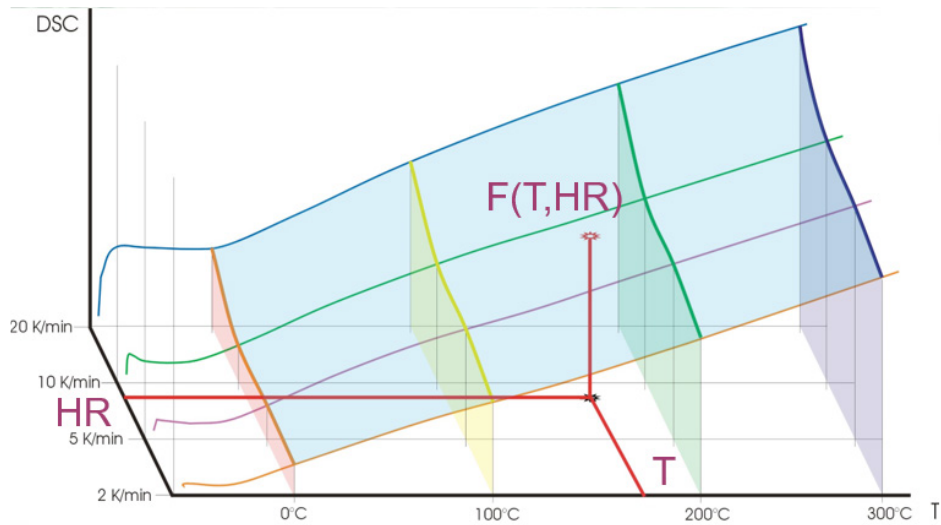
$$Baseline(T, HR) = \sum_{i=0}^n \sum_{k=0}^m a_{i,k} T^i HR^k \quad (1)$$

Um die unbekanntenen Koeffizienten $a_{i,k}$ herauszufinden, ist es notwendig, mehrere Messungen mit unterschiedlichen Heizraten für denselben Temperaturbereich durchzuführen, der mindestens mehrere Hundert K umfassen muss. Abbildung 2 zeigt, dass die Basislinie für jede Temperatur von der Heizrate abhängig ist.



2 Temperaturabhängigkeit von der Heizrate

APPLICATIONNOTE Was ist BeFlat®?

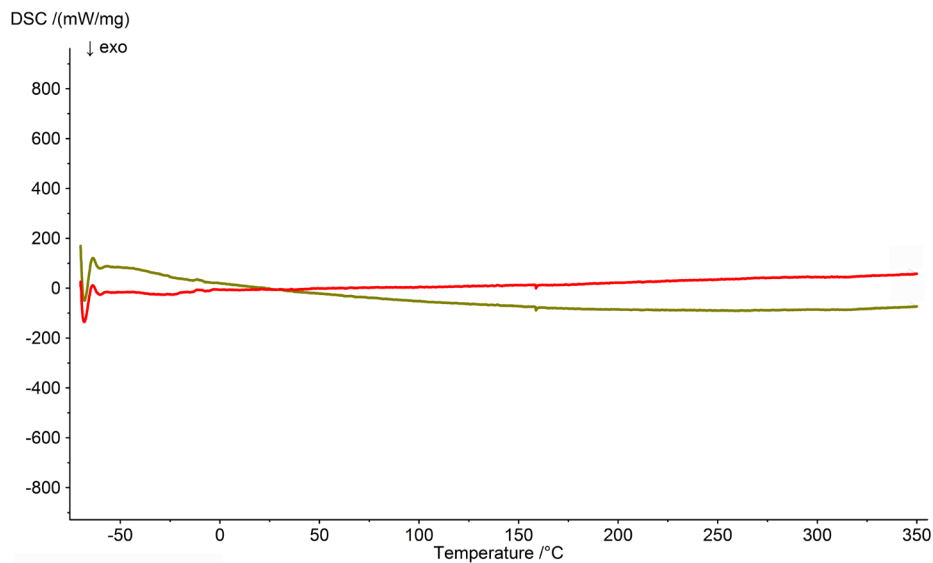


- 3 Die blaue Fläche ist die zweidimensionale Funktion (1), mit der es möglich ist, den Basislinienwert für jede Temperatur und Heizrate innerhalb des abgedeckten Bereichs von Temperatur und Heizrate zu bestimmen.

Gleichung (1) erstellt eine zweidimensionale Fläche in Abhängigkeit von der Temperatur und Heizrate. Diese Fläche ist in Abbildung 3 blau markiert. Diese Funktion lässt sich nur im Bereich der gemessenen Temperaturen und Heizraten realisieren: Hier bei Temperaturen von 0 bis 300 °C und Heizrate von bis zu 2 K/min.

Je nach Abhängigkeit von der Apparatur kann Standard *BeFlat*® entweder mehrere Aufheizsegmente in einer Messung (DSC) oder mehreren unabhängigen Messungen, wie im Falle von STA, erfordern.

APPLICATIONNOTE Was ist BeFlat®?



4 Beispiel von Advanced DSC-BeFlat® für ein Aufheizsegment (DSC 214, 10 K/min, Leermessung). Grün: Originalmessdaten vor der Korrektur; rot: nach Anwendung von Advanced BeFlat®

Advanced BeFlat®

Physikalischer Ansatz:

Das physikalische Modell für den Wärmestrom wird mathematisch für das System einschließlich Ofen, Sensor mit zwei Positionen und zwei Tiegel beschrieben. Die Werte des thermischen Widerstands im Sensor und der thermischen Widerstände zwischen Tiegel und Sensor sind nicht bekannt. Der Beitrag des Massenunterschiedes zwischen Proben- und Referenztiegel ist proportional zur Heizrate, der Proportionalitätsfaktor ist ebenfalls nicht bekannt. Um diese temperaturabhängigen, unbekannt Parameter herauszufinden, ist es notwendig, zwei Kalibriermessungen durchzuführen: eine erste Aufheizung mit nur einem leeren Tiegel auf der Referenzseite (und ohne Tiegel auf der Probenseite) und eine zweite Messung mit zwei leeren Tiegel.

Aus diesen beiden Messungen können alle unbekannt Parameter in Abhängigkeit von der Temperatur gefunden werden.

Abbildung 4 zeigt ein Beispiel von Advanced DSC-BeFlat® für ein Aufheizsegment (zwei leere Tiegel, keine Probe); die grüne Kurve stellt die gemessenen Daten dar. Die rote Kurve zeigt die BeFlat®-korrigierten Daten mit Berechnung und Subtraktion der Basislinie.

Zusammenfassung

BeFlat® and Advanced DSC-BeFlat® sind fester Bestandteil der Proteus®-Software ab Version 7.0 bzw. 7.1. Beide Features erlauben effektive und genaue Messungen, ohne der Notwendigkeit zusätzliche Basislinienmessungen durchführen zu müssen.

Diese Software-Erweiterung ist erhältlich für die TG Libra, STA F5 Jupiter® und alle DSC-Systeme der Serie 200.