

## Tau-R Mode for Advanced DSC Analysis

Applications Newsletter 1/2009



7/09, Dr. Stefan Schmölder

# Tau-R Mode for Advanced DSC Analysis

## Warum ist eine Korrektur von DSC Messungen sinnvoll?

Bei der dynamischen Differenzkalorimetrie wird die Temperaturänderung von einer Referenz (leerer Tiegel) zu einer Probe (Probe im Tiegel) beim Aufheizen gemessen. Der Wärmestrom wird aus dieser Temperaturdifferenzkurve berechnet. Für den Fall, dass die Probe und Referenz gleich sind, fließen gleich große Wärmeströme durch die Referenz und die Probe, somit ist die Wärmestromdifferenz gleich null.

Kommt es nun in Folge einer Aufheizung (oder auch Abkühlung) zu einer Veränderung der Probe (z.B. Schmelzen, Verdampfen, Kristallisieren etc.) wird dies als Unterschied in der Temperatur detektiert und die DSC-Kurve zeigt eine Differenz im Wärmestrom. Ein Beispiel für ein solches DSC Signal ist das Schmelzen einer Probe, welches in Abbildung 1 dargestellt ist. Für das Schmelzen kann ein endothermer Effekt gemessen werden.

Bei genauer Betrachtung der gemessenen DSC-Daten kann man erkennen, dass der Kurvenverlauf nicht exakt den Wärmefluss widerspiegelt, welcher bei einer Phasenumwandlung der Probe auftritt. Die Onset-Temperatur stellt den Beginn des Schmelzens der Probe dar, bei der Peak-Temperatur ist die Probe vollständig geschmolzen. Die Peak-Temperatur entspricht nicht der Schmelztemperatur der Probe,

obwohl die Proben temperatur gleich der Schmelztemperatur sein sollte. Eine weitere Diskrepanz zwischen dem Kurvenverlauf und der Realität ist, dass nach dem Erreichen der Peak-Position das Signal nicht unverzüglich wieder auf null abfällt. Dies sollte jedoch der Fall sein, da an dieser Stelle die Probe bereits komplett geschmolzen ist und keine weitere Energie mehr benötigt wird.

Daher enthält die DSC-Kurve offensichtlich nicht nur Informationen über die Probe, sondern auch Informationen der Apparatur.

Um diese Diskrepanz zu beheben wurde die tau-R-Correction entwickelt. Diese Korrekturmethode basiert auf den zwei essentiellen Korrekturfaktoren, dem thermischen Widerstand R und der Zeitkonstante tau.

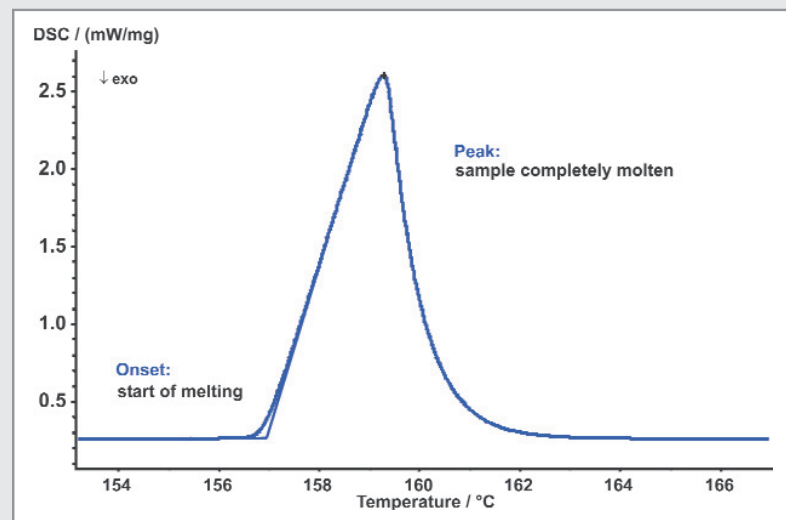


Abb. 1: Endothermer Effekt für Schmelzvorgang

# Tau-R Correction

Die folgende Abbildung verdeutlicht den Einfluss des thermischen Widerstandes R auf das DSC-Signal.

Im Falle eines schlechten thermischen Kontaktes (Abb. 2a) wird eine längere Zeit für das Schmelzen benötigt. Daraus resultierend zeigt die DSC-Kurve gegen die Referenztemperatur aufgetragen einen breiten und in der Höhe niedrigen Peak. Bei einem guten thermischen Kontakt (Abb. 2b) hingegen liefert die dynamische Differenzkalorimetrie einen scharfen Peak. Somit hängt die Steigung der gemessenen Signale vom thermischen Widerstand ab. Die Fläche unter den Kurven ist dagegen in beiden Fällen gleich und entspricht der Schmelzenthalpie.

Für die DSC-Korrektur wird berücksichtigt, dass während des Schmelz-

vorganges die Probentemperatur konstant bleibt. Betrachtet man nun das korrigierte DSC-Signal aufgetragen gegen die Probentemperatur, so zeigt sich z. B. für das Schmelzen ein vertikaler Anstieg des DSC-Signals, welches dem erwarteten Verlauf für einen Schmelzvorgang entspricht.

Der zweite Parameter für die tau-R-Korrektur, ist die Korrektur nach der Zeitkonstanten tau. Auch hierbei handelt es sich um eine gerätespezifische Korrekturgröße. Der theoretische Hintergrund stellt sich wie folgt dar.

Das mit der DSC gemessene Wärmestromsignal zeigt nicht nur die von der Probe freigesetzte (oder verbrauchte) Wärme. Der Wärmestrom ist daneben auch noch von der

Wärmeübertragung als Funktion der Apparatur abhängig. Als mathematische Funktion kann man das gemessene Signal F(t) folgend darstellen:

$$F(t) = \int_0^t f(t') \cdot g(t-t') dt'$$

wobei f(t) den Anteil an freigesetzter Wärme der Probe liefert.

g(t) ist der Wärmefluss als Funktion des Gerätes und kann mit Hilfe einer Exponentialfunktion der Form  $g(t) = \exp(-t/\tau)$  beschrieben werden.

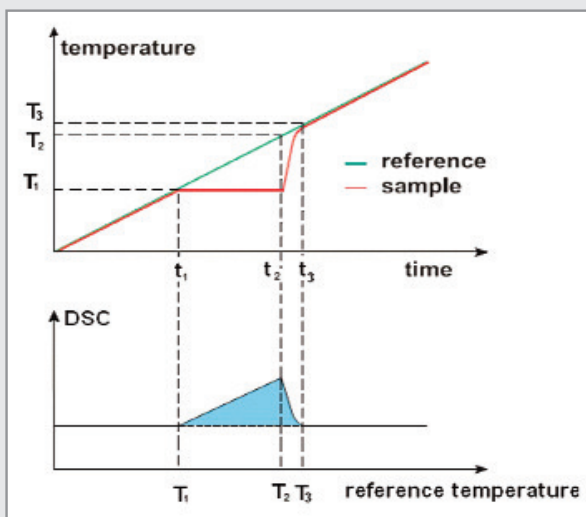
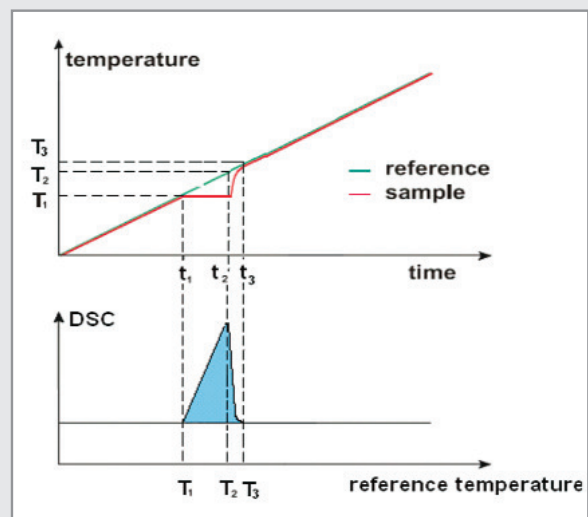


Abb. 2: a) schlechter thermischer Kontakt



b) guter thermischer Kontakt

## Anwendung der tau-R Korrektur

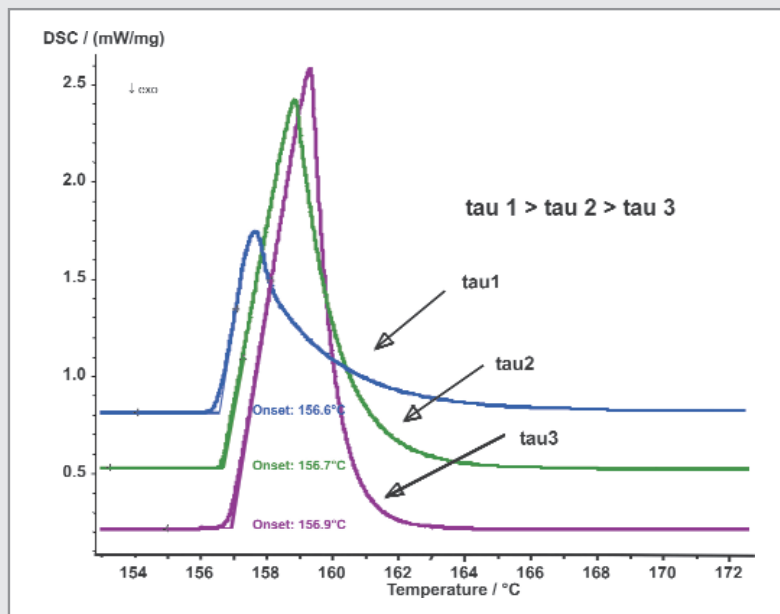


Abb. 3: Einfluss der Zeitkonstanten tau auf DSC-Signale

Zur Veranschaulichung des Einflusses der Zeitkonstanten tau auf ein DSC-Signal einer Probe zeigt die Abbildung 3 gemessene DSC-Signale mit unterschiedlich großen Zeitkonstanten tau.

Für eine korrigierte Messkurve sollte das Signal rechts von der Peak-Position gleich null sein, d.h. es wird keine Wärme mehr freigesetzt oder verbraucht. Das Ergebnis einer derartigen Korrektur ist, dass der Einfluss des Messgerätes auf die Peakform entfernt wird und man somit nur noch Informationen über die Probe und die am Phasenübergang ablaufenden Prozesse erhält.

Die rote Kurve in Abbildung 4 stellt eine unkorrigierte DSC-Messkurve für einen Schmelzvorgang dar. Der Kurvenverlauf zeigt ab Beginn des Schmelzens einen langsamen An-

stieg im Wärmeflussignal. Das Maximum ist dann erreicht, wenn die Probe vollständig geschmolzen ist. Danach fällt das DSC-Signal exponentiell wieder auf null ab, abhängig von der Zeitkonstanten der Apparatur.

Korrigiert man nun dieses DSC-Signal nach der Zeitkonstanten tau so erhält man ein Signal, welches unmittelbar nach Erreichen des Peaks wieder auf null abfällt (schwarze Kurve). Zieht man nun noch die Korrektur nach dem thermischen Widerstand R mit in Betracht (blaue Kurve), so erhält man für den Schmelzvorgang einen scharfen Peak, welcher an der linken Flanke einen steilen Anstieg und an der rechten Flanke einen steilen Abfall aufweist. Somit sind die Einflüsse durch die Apparatur auf die Form des Schmelzpeaks entfernt worden.

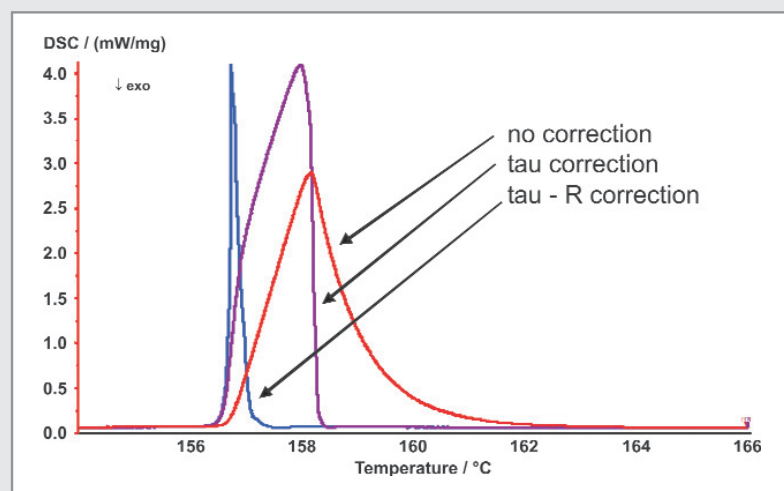


Abb. 4: Anwendung der tau-R-Korrektur

## Durchführung einer tau-R-Korrektur

Für die Bestimmung der Korrekturparameter tau (Zeitkonstante) und R (thermischer Widerstand) ist es notwendig den Schmelzvorgang von Reinetallen zu messen. Aus der erhaltenen Messkurve können in der Analyse mit der NETZSCH Proteus<sup>fi</sup> Software unter „Evaluation“ -> „Time Const. And Therm. Resistance“ die Parameter berechnet werden. Diese Parameter werden von mehreren Metallen bestimmt

und gespeichert. Entsprechend der Temperatur- und Empfindlichkeitskalibrierung können die dort verwendeten Kalibriersets auch für die tau-R Kalibrierung benützt werden. Unter dem Menü Punkt „Extras“ -> „tau-R Calibration“ wird nun eine Tabelle geöffnet, in welche diese Parameter eingetragen und als Korrekturdatei gespeichert werden. Mit Hilfe dieser Korrekturdatei können Messungen korrigiert werden,

welche unter den gleichen Bedingungen durchgeführt wurden, diese Bedingungen sind z. B. Gerätetyp, Ofen-Typ, Sensor-Typ, Tiegelart, Atmosphäre und Spülgas.

Die Bestimmung und Erstellung einer Korrekturdatei ist nur einmal für das verwendete Instrument notwendig, sofern die oben genannten Parameter konstant gehalten werden.

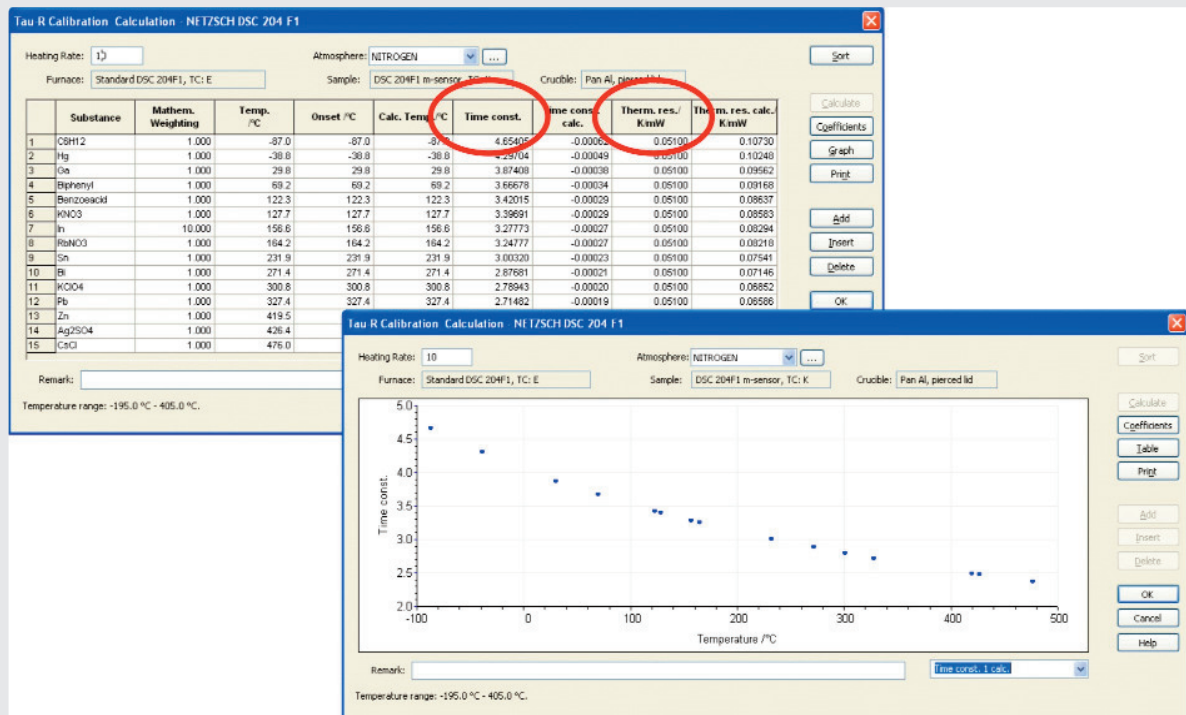


Abb. 5: Erstellung einer tau-R-Korrekturdatei

# Beispiele für die Anwendung der tau-R-Korrektur

## 1. Pharmazeutische Industrie

Ibuprofen ist ein Arzneistoff aus der Gruppe der nichtsteroidalen Antirheumatika, der zur Behandlung von Schmerzen, Entzündungen und Fieber eingesetzt wird.

Zur Charakterisierung von Arzneimitteln ist die DSC eine unerlässliche Messmethode, die tau-R-Korrektur liefert hier höchste Präzision und richtige Kennwerte.

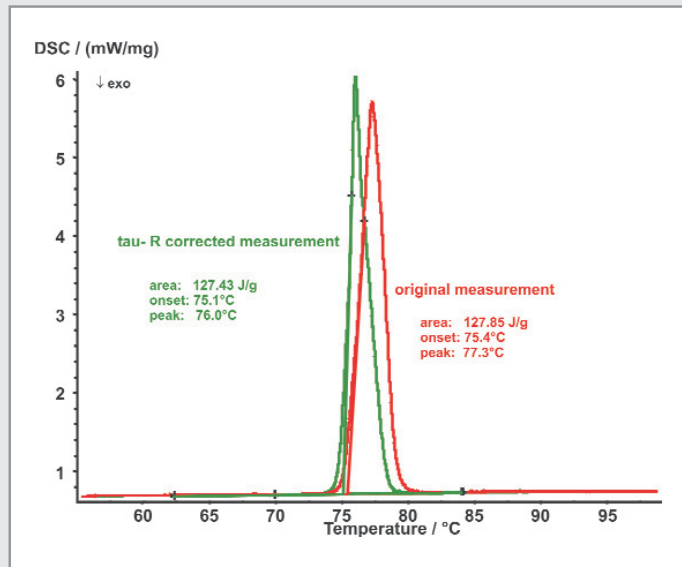


Abb. 6: DSC-Kurve von Ibuprofen

## 2. Chemische Industrie

Die dynamische Differenzkalorimetrie wird in allen Bereichen eingesetzt, wo es um die genaue und exakte Charakterisierung von Substanzen und Materialien geht.

Abbildung 7 zeigt anhand der DSC-Kurve, dass selbst kleine und überlagerte Effekte, wie das Schmelzen von Hexatriacontan aufgelöst werden können. Die tau-R-Korrektur liefert hierbei noch exaktere Aussagen und die richtigen Werte zur Materialcharakterisierung.

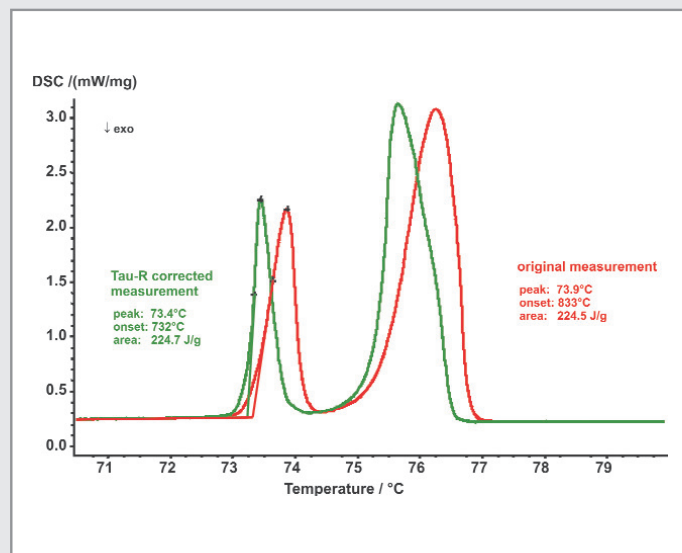


Abb. 7: DSC-Kurve von Hexatriacontan